

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE  
DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR  
AMADOU DIOP

EXTRACTION, DEPOLYMERISATION ET VALORISATION DE LA LIGNINE  
KRAFT DE LA LIQUEUR NOIRE

Mars 2014

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES****DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX  
LIGNOCELLULOSIQUES (PH. D.)**

Programme offert par l'Université du QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**EXTRACTION, DEPOLYMERISATION ET VALORISATION DE LA LIGNINE  
KRAFT DE LA LIQUEUR NOIRE.**

PAR

Amadou Diop

Daniel MONTPLAISIR

Directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières  
Département de chimie et de physiqueBruno CHABOT

Président du jury

Université du Québec à Trois-Rivières  
Département de génie chimiqueClaude DANEULT

Co-directeur de recherche

Université du Québec à Trois-Rivières  
Département de chimie et de physiqueTatjana STEVANOVIC

Évaluateur externe

Université Laval  
Département de la ForesterieÉric LORANGER

Évaluateur

Université du Québec à Trois-Rivières  
Département de génie chimique

## Avant-propos

L'industrie papetière canadienne connaît une crise majeure depuis plusieurs années. Cette crise est accentuée par : l'augmentation des coûts énergétiques (par exemple, Hydro-Québec continue d'appliquer sa politique d'augmentation de tarifs additionnels) et l'éloignement des matières premières. Quant à la hausse du dollar canadien, elle pénalise les exportations en détruisant l'avantage fragile que détenaient les producteurs canadiens exportant à plus de 80% aux États-Unis.

Face à cette situation, les industries papetières sont dans l'obligation de trouver des solutions alternatives susceptibles de donner un second souffle à leur industrie. Parmi ces solutions, la recherche et développement apparaît comme la plus prometteuse pour développer des produits innovants. Toutes les avenues qui peuvent se greffer aux pâtes et papiers sont actuellement explorées. Il faut noter que de nombreux programmes de développement ou d'évaluation sont subventionnés chaque année. Malgré tous ces efforts consentis, l'industrialisation à grande échelle des produits à valeur ajoutée de la biomasse n'a toujours pas démarré. Les nouveaux produits se succèdent sans qu'aucune ne franchisse l'état de prototype à quelques rares exceptions près.

C'est dans ce contexte que ce projet de valorisation de la lignine issue de la liqueur noire Kraft a été développé. L'objectif est d'extraire 20% de la lignine contenue dans la liqueur noire afin de développer des pistes de valorisation. Actuellement, diverses méthodes classiques sont utilisées pour la valorisation de la lignine. Néanmoins, le développement de technologies adaptées et rentables est de plus en plus souhaité.

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, M. Daniel Montplaisir, et mon codirecteur M. Claude Daneault, de m'avoir confié ce travail. Je leur suis très reconnaissant pour la qualité de leurs nombreux conseils, leur grande disponibilité et leur aide indispensable qui ont rendu ces 3 années de travail très enrichissantes.

Je remercie également tous les employés du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML). Plus particulièrement, je tiens à remercier Agnès Lejeune, Céline Leduc, Isabelle Boulan, Khalil Jradi et Houssein Awada, qui à un moment ou un autre de ces 3 années, m'ont prodigué des conseils scientifiques et fourni une aide matérielle et technique.

Je remercie très sincèrement M. Yves Bédard de l'Université Laval et Mme Fanny Monteil Rivera de l'Institut de recherche en biotechnologie du Conseil national de recherches du Canada de m'avoir apporté leurs compétences sans lesquelles ce travail ne serait pas le même.

J'aimerais également remercier mes amis et amies, de Thies, de Khombole, de Montpellier et de Gatineau sans oublier mes amis de Montréal qui par leur amitié, m'ont permis de m'évader de temps en temps de mes préoccupations de chimiste et de passer de très bons moments en leur compagnie.

Je ne saurais terminer sans remercier profondément mes parents, sans qui je ne serai jamais arrivé là, entre autres, par leurs encouragements et leur soutien sans faille, ainsi que mon épouse Ndeye Mbéne Loum qui était toujours là pour me remonter le moral quand la lignine ne voulait pas me livrer ses secrets.

## Table des Matières

|   |       |
|---|-------|
| Avant-propos.....                                       | iii   |
| Remerciements.....                                      | iv    |
| Table des Matières .....                                | v     |
| Liste des Figures .....                                 | xii   |
| Liste des Tableaux.....                                 | xvi   |
| Liste des équations .....                               | xviii |
| Liste des Abréviations.....                             | xix   |
| Résumé.....   | xxi   |
| Chapitre 1 - Introduction.....                          | 1     |
| Chapitre 2 - Les objectifs du projet.....               | 4     |
| Chapitre 3 - Revue de la littérature .....              | 6     |
| 3.1    Composition chimique du bois .....               | 6     |
| 3.1.1    La cellulose.....                              | 6     |
| 3.1.2    Les hémicelluloses.....                        | 8     |
| 3.1.3    Les lignines.....                              | 9     |
| 3.1.3.1    Structure de la lignine .....                | 9     |
| 3.1.3.2    La lignine de bois .....                     | 11    |
| 3.1.3.3    La lignine agricole.....                     | 12    |
| 3.2    Procédé de mise en pâte Kraft .....              | 14    |
| 3.2.1    Réactions de délignification .....             | 15    |
| 3.3    Caractérisation de la lignine .....              | 17    |
| 3.4    Propriétés physico-chimiques de la lignine ..... | 23    |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 3.5     | Complexe Lignine-métal .....                                     | 27 |
| 3.6     | Solvants de délignification.....                                 | 27 |
| 3.6.1   | Solubilité de la lignine précipitée .....                        | 28 |
| 3.6.1.1 | Solubilisation de la lignine dans les liquides<br>ioniques ..... | 29 |
| 3.6.1.2 | Effet des ions sur l'efficacité des liquides<br>ioniques .....   | 30 |
| 3.7     | Liqueur noire Kraft .....  | 31 |
| 3.7.1   | Composition chimique de la liqueur noire.....                    | 31 |
| 3.7.2   | Précipitation de la lignine de la liqueur noire.....             | 33 |
| 3.7.2.1 | Méthode électrochimique.....                                     | 33 |
| 3.7.2.2 | Extraction par cation métallique .....                           | 33 |
| 3.7.2.3 | Précipitation à l'acide.....                                     | 34 |
| 3.7.2.4 | Précipitation au CO <sub>2</sub> .....                           | 35 |
| 3.8     | Les liquides ioniques .....                                      | 36 |
| 3.8.1   | Définition.....  | 37 |
| 3.8.2   | Historique .....   | 37 |
| 3.8.3   | Synthèse.....  | 38 |
| 3.8.3.1 | Synthèse par quaternisation.....                                 | 38 |
| 3.8.3.2 | Échange d'anion.....   | 40 |
| 3.8.3.3 | Résine échangeuse d'ions .....                                   | 40 |
| 3.8.3.4 | Traitement acide.....  | 41 |
| 3.8.3.5 | Métathèse anionique: .....                                       | 41 |
| 3.8.4   | Purification .....   | 41 |
| 3.8.4.1 | Les impuretés volatiles.....                                     | 42 |
| 3.8.4.2 | Les impuretés non volatiles.....                                 | 42 |
| 3.8.5   | Nomenclature des liquides ioniques .....                         | 43 |
| 3.8.6   | Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques .....         | 43 |
| 3.8.6.1 | Point de fusion.....   | 44 |
| 3.8.6.2 | Stabilité thermique .....  | 45 |
| 3.8.6.3 | Densité.....   | 46 |
| 3.8.6.4 | Viscosité.....   | 47 |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 3.8.6.5                                 | Toxicité .....  | 48 |
| 3.8.7                                   | Solubilité des composés organiques dans les liquides ioniques.....            | 50 |
| 3.8.8                                   | Calcul du coefficient d'activité à dilution infinie ( $\gamma^\infty$ ).....  | 50 |
| 3.8.9                                   | Domaine d'application des liquides ioniques.....                              | 52 |
| 3.8.10                                  | Les liquides ioniques comme solvant d'extraction.....                         | 52 |
| 3.8.11                                  | Détermination du paramètre de solubilité ( $\delta$ ).....                    | 53 |
| 3.8.12                                  | Approches et stratégies de synthèse des liquides ioniques.....                | 55 |
| 3.8.13                                  | Dépolymérisation de la lignine en milieu liquide ionique.....                 | 58 |
| 3.9                                     | Les composites.....   | 59 |
| 3.9.1                                   | Les composites polyéthylène/Lignine .....                                     | 59 |
| 3.9.1.1                                 | Le polyéthylène.....  | 60 |
| 3.9.2                                   | Les composites PVA/Lignine.....   | 61 |
| 3.9.2.1                                 | Le polyvinylalcool .....  | 62 |
| 3.9.3                                   | Stratégie d'élaboration de composite Polyéthylène/Lignine et PVA/Lignine..... | 62 |
| Chapitre 4 - Matériel et Méthodes ..... |   | 64 |
| 4.1                                     | Matériel.....   | 64 |
| 4.2                                     | Techniques d'extraction de la lignine de la liqueur noire.....                | 64 |
| 4.3                                     | Méthodes de caractérisation de la lignine.....                                | 65 |
| 4.3.1                                   | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....                 | 65 |
| 4.3.2                                   | Spectroscopie RMN du $^{31}\text{P}$ de la lignine .....                      | 66 |
| 4.3.3                                   | Analyse thermogravimétrique (ATG).....  | 66 |
| 4.3.4                                   | Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....                 | 67 |
| 4.3.4.1                                 | Définition et fonctionnement de l'appareil DSC .....                          | 67 |
| 4.3.4.2                                 | Analyse théorique de la mesure thermique .....                                | 68 |
| 4.3.5                                   | Spectroscopie de photoélectron X (XPS).....                                   | 71 |
| 4.3.6                                   | Détermination de la teneur de lignine insoluble dans l'acide.....             | 72 |
| 4.4                                     | Synthèse et analyse des liquides ioniques.....                                | 72 |
| 4.4.1                                   | Purification des liquides ioniques.....                                       | 73 |
| 4.4.2                                   | Méthodes de caractérisation des liquides ioniques.....                        | 73 |

|  |  |    |
|--|--|----|
| 4.4.2.1                                    | Résonnance Magnétique Nucléaire du proton ( $^1\text{H}$ RMN) .....                              | 73 |
| 4.4.2.2                                    | Détermination de la température de fusion des liquides ioniques.....                             | 74 |
| 4.5  | Élaboration et caractérisation des composites .....  | 74 |
| 4.5.1                                      | Élaboration des composites .....   | 74 |
| 4.5.2                                      | Essais de traction .....   | 75 |
| 4.5.3                                      | Morphologie des matériaux.....   | 75 |
| Chapitre 5 - Résultats et Discussion ..... |  | 76 |
| 5.1  | Extraction, purification et caractérisation de la lignine de la liqueur noire.....               | 76 |
| 5.1.1                                      | Extraction de la lignine de la liqueur noire.....  | 76 |
| 5.1.2                                      | Purification de la lignine extraite.....   | 76 |
| 5.1.3                                      | Quantification des OH de la lignine par spectroscopie RMN du $^{31}\text{P}$ de la Lignine. .... | 80 |
| 5.1.4                                      | Caractérisation thermique de la lignine .....  | 80 |
| 5.1.4.1                                    | Thermogravimétrie (ATG) de la lignine .....  | 80 |
| 5.1.4.2                                    | Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la lignine.....                                  | 81 |
| 5.1.5                                      | Structure de la lignine précipitée .....   | 82 |
| 5.2  | Synthèse des liquides ioniques ciblés .....  | 83 |
| 5.2.1                                      | Synthèse de la première série de liquides ioniques ciblés .....                                  | 83 |
| 5.2.2                                      | Synthèse de la deuxième série de liquides ioniques ciblés.....                                   | 84 |
| 5.3  | Dissolution de la lignine dans les liquides ioniques .....                                       | 86 |
| 5.4  | Mécanisme de dissolution de la lignine dans le liquide ionique.....                              | 87 |
| 5.5  | Récupération du liquide ionique et dissolution de la lignine.....                                | 88 |
| 5.6  | Étude de dépolymérisation de la lignine Kraft en milieu $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ .....   | 89 |
| 5.6.1                                      | Détermination des fonctions avant et après dépolymérisation par $^{31}\text{P}$ RMN .....        | 89 |
| 5.7  | Élaboration d'un composite Polyéthylène basse densité (LDPE)/Kraft lignine.....                  | 90 |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| 5.7.1                                     | Influence de la lignine sur les propriétés mécaniques des composites. ....  | 90  |
| 5.7.2                                     | Influence de l'agent de couplage MAPE sur les propriétés mécaniques .....   | 92  |
| 5.7.3                                     | Morphologie des composites avec ou sans MAPE.....   | 93  |
| 5.7.4                                     | Effet de CuSO <sub>4</sub> sur la dispersion de la lignine dans la matrice LDPE. ....   | 95  |
| 5.7.5                                     | Effet du CuSO <sub>4</sub> sur les propriétés mécaniques des composites .....   | 96  |
| Chapitre 6 - Article scientifique 1 ..... |   | 98  |
| 6.1                                       | Avant-Propos .....  | 98  |
| 6.2                                       | Résumé.....   | 99  |
| 6.3                                       | Abstract.....   | 99  |
| 6.4                                       | Introduction.....   | 100 |
| 6.5                                       | Experimental.....   | 102 |
| 6.5.1                                     | Materials .....   | 102 |
| 6.5.2                                     | Methods .....   | 102 |
| 6.5.2.1                                   | Extraction of lignin from Kraft black liquor .....  | 102 |
| 6.5.2.2                                   | Synthesis of [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] and [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]..... | 102 |
| 6.5.2.3                                   | Dissolving the lignin precipitated from the Kraft black liquor in the ionic liquids.....  | 103 |
| 6.5.3                                     | Analytical Methods.....   | 103 |
| 6.5.3.1                                   | Spectroscopy NMR <sup>31</sup> P and <sup>1</sup> H .....   | 103 |
| 6.5.3.2                                   | Spectroscopy FTIR.....  | 104 |
| 6.5.3.3                                   | Thermogravimetry and DSC.....   | 104 |
| 6.5.3.4                                   | Karl Fischer .....  | 104 |
| 6.5.3.5                                   | GPC analysis .....  | 104 |
| 6.6                                       | Results and Discussion .....  | 105 |
| 6.6.1                                     | Extraction of the Lignin of the Kraft Black Liquor.....   | 105 |
| 6.6.2                                     | Synthesis and Properties of Ionic Liquids .....   | 107 |

|                                     |   |     |
|-------------------------------------|---|-----|
| 6.6.3                               | Dissolving the Lignin-CO <sub>2</sub> in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], and [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] | 110 |
| 6.7                                 | Conclusions   | 114 |
| 6.8                                 | Acknowledgments   | 115 |
| 6.9                                 | References cited  | 115 |
| Chapitre 7 - Article scientifique 2 |   | 119 |
| 7.1                                 | Avant-Propos  | 119 |
| 7.2                                 | Résumé  | 120 |
| 7.3                                 | Abstract  | 121 |
| 7.4                                 | Introduction  | 121 |
| 7.5                                 | Experimental  | 123 |
| 7.5.1                               | Materials   | 123 |
| 7.5.2                               | Methods   | 124 |
| 7.5.2.1                             | Isolation of lignin from Kraft black liquor   | 124 |
| 7.5.2.2                             | Synthesis of ionic liquid [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]  | 124 |
| 7.5.2.3                             | Thermal treatment of lignin precipitated in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]  | 124 |
| 7.5.3                               | Analytical Methods  | 126 |
| 7.5.3.1                             | Fourier transform infrared spectrometry (FTIR)  | 126 |
| 7.5.3.2                             | Spectroscopy NMR <sup>31</sup> P and <sup>1</sup> H   | 126 |
| 7.5.3.3                             | Thermogravimetric analysis (TGA)  | 126 |
| 7.5.3.4                             | Gel permeation chromatography (GPC)   | 127 |
| 7.6                                 | Results and discussion  | 127 |
| 7.6.1                               | Extraction of Lignin from the Kraft Black Liquor  | 127 |
| 7.6.2                               | Total hydroxyl content  | 128 |
| 7.6.3                               | Synthesis of [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]   | 130 |
| 7.6.4                               | Thermal Stability of [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] at 250°C and different time   | 130 |
| 7.6.5                               | FTIR analysis of lignin after thermal treatment in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] at 150°C, 200°C and 250°C   | 131 |
| 7.6.6                               | Thermogravimetric analysis of lignin after treatment at 150, 200 and 250°C in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] at different times   | 134 |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| 7.6.7                                     | The average $M_n$ and $M_w$ of heat-treated lignin .....  | 138 |
| 7.7                                       | 140   |     |
| 7.8                                       | Conclusion .....  | 140 |
| Chapitre 8 - Article scientifique 3 ..... |   | 146 |
| 8.1                                       | Avant-Propos .....  | 146 |
| 8.2                                       | Résumé.....   | 147 |
| 8.3                                       | Abstract.....   | 147 |
| 8.4                                       | Introduction.....   | 148 |
| 8.5                                       | Material and Methods .....                                | 149 |
| 8.5.1                                     | Materials .....   | 149 |
| 8.5.2                                     | Methods .....   | 150 |
| 8.5.2.1                                   | Kraft lignin precipitation.....                           | 150 |
| 8.5.2.2                                   | Kraft Cu-lignin complex preparation .....                 | 150 |
| 8.5.2.3                                   | Membrane preparation .....                                | 150 |
| 8.5.2.4                                   | Analytical Methods .....                                  | 151 |
| 8.6                                       | Results and discussions.....                              | 152 |
| 8.6.1                                     | Kraft lignin precipitation .....                          | 152 |
| 8.6.2                                     | Cu-lignin complex preparation.....                        | 154 |
| 8.6.3                                     | Membrane preparation.....                                 | 157 |
| 8.6.4                                     | Water adsorption and resistance of the membranes .....    | 158 |
| 8.6.5                                     | Optical microscopy characterization of the membranes..... | 159 |
| 8.6.6                                     | Mechanical properties of the membranes .....              | 160 |
| 8.7                                       | Conclusions.....  | 161 |
| 8.8                                       | Acknowledgments .....                                     | 162 |
| Synthèse et conclusion .....              |   | 165 |
| Bibliographie.....                        |   | 169 |

## Liste des Figures

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 2-1  | Représentation schématique des travaux.....  | 5  |
| Figure 3-1  | Représentation de la chaîne de cellulose.....  | 6  |
| Figure 3-2  | Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....   | 7  |
| Figure 3-3  | Structure d'un type de galactoglucomannane.....  | 8  |
| Figure 3-4  | Les précurseurs de la lignine.....   | 9  |
| Figure 3-5  | Structure de la lignine proposée par Adler en 1977.....  | 10 |
| Figure 3-6  | Principales liaisons carbone-carbone rencontrées dans les lignines.....  | 11 |
| Figure 3-7  | Position de la lignine dans le bois.....   | 12 |
| Figure 3-8  | Comparaison des lignines de : maïs, lin, chanvre, blé et triticale [21].....   | 13 |
| Figure 3-9  | Lessiveur de type Kamyr à fonctionnement continu.....  | 15 |
| Figure 3-10 | Exemple de coupure de liaisons $\alpha$ -O-4 et $\beta$ -O-4 de la lignine.....  | 16 |
| Figure 3-11 | Réaction de condensation d'unités phénoliques.....   | 17 |
| Figure 3-12 | Réaction d'acétylation de la lignine.....  | 26 |
| Figure 3-13 | FTIR de la lignine Kraft avant et après acétylation.....   | 26 |
| Figure 3-14 | Théorie de la double couche des particules chargées.....   | 34 |
| Figure 3-15 | Schéma du procédé LignoBoost d'extraction de la lignine de la liqueur noire kraft.....   | 35 |
| Figure 3-16 | Exemples de réaction de quaternisation de l'imidazole (A et B) et du DBU (C et D).....   | 39 |
| Figure 3-17 | Synthèse du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium par quaternisation.....  | 39 |
| Figure 3-18 | Échange d'un ion chlorure avec un carboxylate.....   | 40 |
| Figure 3-19 | Échange d'un chlorure avec un ion métallique.....  | 41 |
| Figure 3-20 | Échange d'anion par métathèse.....   | 41 |
| Figure 3-21 | Cation imidazolium.....  | 43 |
| Figure 3-22 | Comparaison de l'état de l'eau et des liquides ioniques.....   | 44 |
| Figure 3-23 | Les liquides ioniques ciblés:[DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] et [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]..... | 57 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 3-24 | Liquides ioniques après changement de l'ion $\text{Cl}^-$ en $\text{BF}_4^-$ .....   | 58 |
| Figure 3-25 | Dépolymérisation d'un modèle de lignine en milieu liquide ionique [152].....   | 59 |
| Figure 3-26 | Structures des différents polyéthylènes: (a) PEHD, (b) LDPE, (c) LLDPE .....   | 61 |
| Figure 4-1  | Montage pour l'extraction de la lignine provenant de la liqueur noire Kraft.....   | 65 |
| Figure 4-2  | Réaction de dérivatisation de la lignine.....  | 66 |
| Figure 4-3  | Exemple de thermogramme d'un matériau .....  | 69 |
| Figure 4-4  | Principe de fonctionnement d'un XPS.....   | 71 |
| Figure 5-1  | Composition chimique de la surface de lignine Kraft précipitée par le $\text{CO}_2$ avant purification établie par XPS.....  | 78 |
| Figure 5-2  | Composition chimique de la surface de la lignine Kraft précipitée par le $\text{CO}_2$ et purifiée par acide sulfurique établie par XPS.....   | 79 |
| Figure 5-3  | Thermogravimétrie de la lignine Kraft extraite à l'acide sulfurique et au $\text{CO}_2$ à pH 9.8.....  | 81 |
| Figure 5-4  | DSC de la lignine Kraft extraite à l'acide sulfurique et au $\text{CO}_2$ .....  | 82 |
| Figure 5-5  | Réaction du dibenzylamine avec le chlorobutane.....  | 84 |
| Figure 5-6  | Réaction du Ethylbenzylamine avec le chlorobutane.....   | 84 |
| Figure 5-7  | Mécanisme de réaction de la synthèse des liquides ioniques à base de DBU.....  | 85 |
| Figure 5-8  | Microscope optique de a) la lignine Kraft + $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ (mélange initial), b) Lignine Kraft + $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ après 10H c) Lignine Kraft + $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ après 20H d) Lignine Kraft + $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ après 30H..... | 86 |
| Figure 5-9  | Les unités condensées de la lignine Kraft de Kruger.....   | 90 |
| Figure 5-10 | Propriétés mécaniques des composites en fonction du % de lignine (w/w).....  | 92 |
| Figure 5-11 | Mécanisme de réaction entre la lignine et l'anhydride du MAPE.....   | 92 |
| Figure 5-12 | Propriétés mécaniques des composites en fonction du taux de MAPE.....  | 93 |
| Figure 5-13 | Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine sans MAPE.....   | 94 |
| Figure 5-14 | Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine et 3%(w/w) de MAPE.....  | 94 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figure 5-15 | Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine, 3% (w/w) de MAPE et 3%(w/w) de CuSO <sub>4</sub> .  | 95  |
| Figure 5-16 | Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine, 3% (w/w) de MAPE et 6% (w/w) de CuSO <sub>4</sub> .   | 96  |
| Figure 5-17 | Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine, 3%(w/w) de MAPE et 10%(w/w) de CuSO <sub>4</sub> .  | 96  |
| Figure 5-18 | Influence du CuSO <sub>4</sub> et du MAPE sur les propriétés mécaniques des composites à un taux de 20% de lignine.  | 97  |
| Figure 6-1  | FTIR spectra for the lignin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and lignin-CO <sub>2</sub>  | 105 |
| Figure 6-2  | NMR <sup>31</sup> P spectra of samples of lignin extracted with sulfuric acid and CO <sub>2</sub> after phosphorylation with TMDP (solvent: pyridine/CDCl <sub>3</sub> )   | 106 |
| Figure 6-3  | Structure of [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].   | 107 |
| Figure 6-4  | Structure of [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].   | 107 |
| Figure 6-5  | Structure of [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].   | 107 |
| Figure 6-6  | Curves of the first derivatives (DTG) of the thermograms of [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], and [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] | 108 |
| Figure 6-7  | DSC Analysis of the ionic liquids [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], and [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].                          | 109 |
| Figure 6-8  | (a) 4% of Lignin-CO <sub>2</sub> solubilized in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], (b): Ionic Liquid ([DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]) alone.  | 111 |
| Figure 6-9  | Interactions between ionic liquid and lignin-CO <sub>2</sub> .   | 112 |
| Figure 6-10 | DTG of Kraft lignin-CO <sub>2</sub> and Kraft lignin-CO <sub>2</sub> dissolved in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] and then regenerated  | 113 |
| Figure 6-11 | Distribution of the molecular weight of the reference lignin and the reference lignin dissolved in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] and then regenerated   | 113 |
| Figure 7-1  | Chemical structures of lignin precursors.  | 122 |
| Figure 7-2  | Dissolution of lignin Kraft in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] after 30 min at different temperatures: a) 25°C, b) 150°C, c) 200°C and d) 250°C.  | 125 |
| Figure 7-3  | FTIR spectra for the Kraft lignin-CO <sub>2</sub> .  | 128 |
| Figure 7-4  | FTIR spectra of lignin before and after thermal treatment at 150, 200 and 250°C for 24H in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].   | 129 |
| Figure 7-5  | TGA curves for the [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] treated at 250°C for 3 H or 24H.   | 130 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Figure 7-6  | Lignin and lignin with and without NaOH treatment.....  | 132 |
| Figure 7-7  | Decarboxylation mechanism of lignin in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].....                        | 132 |
| Figure 7-8  | FTIR of lignin treated at 150, 200 and 250°C for 3H/6H/24H in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]..... | 133 |
| Figure 7-9  | Proposed mechanism for lignin degradation via β-O-4 alkyl aryl ether scission.....                                      | 134 |
| Figure 7-10 | Thermogravimetric curves for the lignin samples treated at 150, 200 and 250°C at different time under nitrogen.....     | 135 |
| Figure 7-11 | Participation of hydroxyl groups during lignin condensation.....  | 136 |
| Figure 7-12 | Thermogravimetric curves obtained for the lignin samples treated at 150°C in ionic liquids at different times.....      | 137 |
| Figure 7-13 | FTIR spectra of the acetylated lignin samples.....  | 138 |
| Figure 8-1  | Experimental measurement of adsorption isotherms at 23°C.....   | 152 |
| Figure 8-2  | FTIR spectra for Kraft lignin-CO <sub>2</sub> .....   | 153 |
| Figure 8-3  | FTIR spectra of Cu-lignin at pH 4.5, 7 and 9.5.....   | 155 |
| Figure 8-4  | SEM/EDS micrographs of the surfaces of lignin and Kraft Cu-lignin at pH 4.5, 7 and 9.5.....                             | 156 |
| Figure 8-5  | PVA/Kraft Cu-lignin membranes at different pH levels.....   | 157 |
| Figure 8-6  | Water absorption of the membranes at 23°C.....  | 158 |
| Figure 8-7  | Optical microscopy images of PVA/30% lignin, PVA/20% Cu-lignin / 2% BA% PVA/30 and Cu-lignin / 2% BA.....               | 160 |

## Liste des Tableaux

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Tableau 3-1   | Composition d'une liqueur blanche industrielle .....  | 14 |
| Tableau 3-2   | Principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de<br>100 unités C <sub>9</sub> [31] .....  | 18 |
| Tableau 3-3   | Principales valeurs des bandes de lignine observées en infrarouge<br>[44, 45]. .....  | 22 |
| Tableau 3-4   | Zones d'intégrations de chaque type d'hydroxyle en RMN <sup>31</sup> P<br>[50]. .....   | 23 |
| Tableau 3-5   | Tg de différentes sources de lignine .....  | 25 |
| Tableau 3-6   | Distribution du poids moléculaire de quelques types de lignine<br>[54]. .....   | 25 |
| Tableau 3-7   | Matières organiques dans les liqueurs noires Kraft de pin .....   | 32 |
| Tableau 3-8   | Pourcentage de solide et de lignine dans la liqueur noire Kraft de<br>Kruger. ....  | 33 |
| Tableau 3-9   | Influence de la taille et de la nature des ions sur le point de fusion<br>des LIs imidazoliums. ....  | 45 |
| Tableau 3-10  | Influence de la taille et de la nature des ions sur la densité des LIs<br>imidazoliums. ....  | 47 |
| Tableau 3-11: | Influence de la taille et de la nature des ions sur la viscosité des<br>LIs imidazoliums. ....  | 48 |
| Tableau 3-12  | La toxicité (EC <sub>50</sub> ) de quelques solvants usuels et liquides<br>ioniques. ....   | 50 |
| Tableau 3-13  | Constantes d'attraction molaire à 25°C (exprimées en<br>(cal.cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> / mol). ....  | 55 |
| Tableau 3-14  | Réactifs ciblés pour la synthèse de liquides ioniques .....   | 56 |
| Tableau 5-1   | Température de transition vitreuse de la lignine Kraft extraite à<br>l'acide sulfurique et au CO <sub>2</sub> . ....  | 81 |
| Tableau 5-2   | Résultats de la dissolution de la lignine dans le liquide ionique<br>[DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]. ....  | 87 |
| Tableau 5-3   | Résultats de la dissolution à 105°C de 5% (w/w) et 20% (w/w) de<br>lignine Kraft dans les liquides ioniques [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ],<br>[DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] récupérés. .... | 88 |
| Tableau 5-4   | Détermination des hydroxyles en mmol/g de la lignine Kraft<br>avant et après dépolymérisation dans le liquide ionique<br>[DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]. ....   | 89 |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| Table 6-1  | Concentration of Aliphatic OH, Phenolic OH, and COOH Groups Present in the Samples of Lignin-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and Lignin-CO <sub>2</sub> by NMR <sup>31</sup> P.....                           | 106 |
| Table 6-2  | Water Content of the Ionic Liquids [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ], and [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]..... | 110 |
| Table 6-3  | Dissolving Lignin-CO <sub>2</sub> in [bmim] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ].....   | 111 |
| Table 6-4  | Comparison of the Distribution of the Molecular Weight of the Reference Lignin and the Reference Lignin Dissolved in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] and then Regenerated.....          | 114 |
| Table 7-1  | Concentrations of the aliphatic OH, phenolic OH, and COOH groups revealed in the lignin-CO <sub>2</sub> samples by <sup>31</sup> P NMR.....  | 128 |
| Table 7-2  | TGA data from the lignin samples after thermal treatment at 150, 200 and 250°C for 6H and 24H. ....  | 137 |
| Table 7-3  | Molecular weights of the heat-treated lignin (150°C in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]) at different times.....   | 139 |
| Table 7-4  | Molecular weights of the heat-treated lignin (200° C in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]) at different times.....  | 139 |
| Table 7-5  | Molecular weights of the heat-treated lignin (250°C in [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]) at different times.....   | 140 |
| Tablea 8-1 | Content (w/w) of the elements in lignin and Cu-lignin at pH 4.5, 7 and 9.5.....  | 157 |
| Table 8-2  | Water resistance test results of the membranes at 23°C.....  | 159 |
| Table 8-3  | Mechanical properties of the membranes (the values presented are the average of eight measurements).....   | 161 |

## Liste des équations

|   |                    |    |
|---|--------------------|----|
| $S_{i,j}^{\infty} = \frac{\gamma_i^{\infty}}{\gamma_j^{\infty}} > 1$ i.e. $\gamma_i^{\infty} > \gamma_j^{\infty}$ | Équation 3-1 ..... | 53 |
| $k_i^{\infty} = \frac{1}{\gamma_i^{\infty}}$  | Équation 3-2.....  | 53 |
| $\Delta G_m$ (Énergie libre) = $\Delta H_m - T\Delta S_m$   | Équation 3-3.....  | 53 |
| $\Delta H_m$ (Enthalpie) = $K(\delta_1 - \delta_2)$   | Équation 3-4.....  | 53 |
| $\delta = (\Delta H_{\text{vap}} - RT)^{1/2} / (M/\rho)$  | Équation 3-5.....  | 54 |
| $\delta p = (\rho \Sigma G)/M$  | Équation 3-6.....  | 54 |
| $T = T_0 + \beta t$   | Équation 4-1.....  | 68 |
| $dT_E / dt = dT_R / dt = dT_P / dt = v$ (vitesse de chauffage)  | Équation 4-2.....  | 68 |
| $dQ_E / dt = 1/R * (T_P - T_E)$   | Équation 4-3.....  | 68 |
| $dQ_E / dt = (C_D + C_C + C_E) * v$   | Équation 4-4.....  | 68 |
| $dQ_E / dt = 1/R * (T_P - T_E) = (C_D + C_C + C_E) * v$   | Équation 4-5.....  | 68 |
| $dQ_R / dt = 1/R * (T_P - T_R) = (C_D + C_C + C_R) * v$   | Équation 4-6.....  | 68 |
| $dQ_E / dt - dQ_R / dt = 1 / R * (T_R - T_E)$   | Équation 4-7.....  | 68 |
| $dQ / dt = 1/R * (T_R - T_E) = (C_E - C_R) * v$   | Équation 4-8.....  | 69 |
| $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_E dT$  | Équation 4-9.....  | 70 |
| $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} R * \frac{dQ}{dt} * \frac{1}{v} dT$  | Équation 4-10..... | 70 |
| $\Delta H = \frac{R}{v} * \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{dt} dT$  | Équation 4-11..... | 70 |
| <i>Lignine insoluble</i> (%) = $A_{m2} * 100$   | Équation 4-12..... | 72 |

### Liste des Abréviations

ATG: Analyse thermogravimétrique

ATR : Réflexion totale atténuée

BNL : Brauns native lignine

$[C_2C_1im]^+[AlCl_4^-]$ : 1-Éthyl-3-méthylimidazolium tétrachloroaluminate

$[C_4C_1im]^+[Cl^-]$ : Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

$[C_4C_1im]^+[AlCl_4^-]$ : 1-Butyl-3-méthylimidazoliumtétrachloroaluminate

$[C_4C_1im]^+[PF_6^-]$ : Hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

$[C_4C_1im]^+[BF_4^-]$ : Tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

DBU: 1,8-DiazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-ène

$DBUC_4]^+[Cl^-]$ : Chlorure de butyl-1,8-DiazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-énium

$[DBUC_6]^+[Cl^-]$ : Chlorure d'hexyl-1,8-DiazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-énium

$[DBUC_8]^+[Cl^-]$ : Chlorure d'octyl-1,8-DiazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-énium

DCA : Dicyanamide

DPM : Diphénylméthylène

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GC: Chromatographie gazeuse

GC-FID: Chromatographie gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme.

HLPC: Chromatographie liquide haute performance

<sup>1</sup>H RMN: Résonance magnétique nucléaire du proton

LCC: Lignin Carbohydrate Complex

LDPE: Polyéthylène à basse densité

MAPE: Polyéthylène maléaté

MWL : Lignine de Björkman

NCC: Nanocellulose cristalline

NFC: Nanofibre de cellulose

PVA: Alcool polyvinylique

PDI: Indice de polydispersité

$^{31}\text{P}$  RMN: Résonance magnétique nucléaire du phosphore

SCN<sup>-</sup> : Thiocyanate

SEC: Chromatographie d'exclusion stérique

Tg: Température de transition vitreuse

Td: Température de dégradation

XPS: Spectroscopie de photoélectrons à rayons X

$\Delta G$ = Variation de l'énergie libre de Gibbs

TMP: pâte thermomécanique

## Résumé

Dans un contexte de raréfaction des ressources fossiles et de préservation de l'environnement, une attention toute particulière a été portée ces dernières années au développement de procédés plus respectueux de la nature ainsi qu'à la valorisation des ressources renouvelables. Les polymères lignocellulosiques (cellulose, lignine, hémicellulose) constituent une source «inépuisable» de matière issue de la biomasse. Principalement exploités dans le domaine de l'industrie papetière, ces polymères possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes et présentent un potentiel de développement important. Afin d'élargir le champ d'applications de ces bioressources, il est fortement désirable de leur conférer de nouvelles propriétés en les modifiant chimiquement. Actuellement, l'innovation dans l'industrie papetière est orientée vers l'exploitation rationnelle de la cellulose et de la lignine.

Selon un rapport interne de l'entreprise Kruger à Trois-Rivières, il est possible d'extraire 20% de la lignine contenue dans la liqueur noire Kraft sans toucher l'autonomie énergétique de l'entreprise. Dans ce travail, nous cherchons à extraire d'une manière verte 20% de la liqueur noire Kraft et de la dépolymérisée en milieu liquide ionique. La lignine dépolymérisée et/ou non dépolymérisée sera incorporée dans les matrices de polyéthylène à basse densité (LDPE) ou de polyvinyle alcool (PVA). La lignine a été extraite au CO<sub>2</sub> et comparée à la lignine précipitée à l'acide. Une étude a été effectuée concernant la caractérisation structurale de la lignine, la quantification des groupements chimiques, une évaluation des propriétés thermiques et une distribution du poids moléculaire. Les résultats obtenus ont été confrontés avec la littérature et leurs fiabilités ont été évaluées. Nous avons synthétisé trois liquides ioniques à base de 1,8-diazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-ène (DBU) avec deux contre ions (Cl<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). Le traitement thermique de la lignine dans ces liquides ioniques a permis de baisser son poids moléculaire de trois fois. La synthèse des liquides ioniques a été effectuée sans solvant et la dépolymérisation a été faite sans catalyseur, ce qui montre clairement une connotation de chimie verte. À cause d'une incapacité de produire une quantité

suffisante de lignine dépolymérisée, nous avons utilisé la lignine non dépolymérisée dans les matrices de LDPE ou de PVA pour fabriquer des composites. Pour la matrice LDPE, l'accent a été mis sur l'amélioration de l'interface LDPE-lignine et sur l'effet du  $\text{CuSO}_4$  sur la dispersion de la lignine dans la matrice. L'étude de différentes formulations nous a permis de montrer que seulement 3% de  $\text{CuSO}_4$  permet d'avoir une bonne dispersion de la lignine dans la matrice. Les composites à matrice PVA ont été élaborés dans le but de fabriquer une membrane. Dans un premier temps, nous avons optimisé la synthèse d'un complexe lignine- $\text{Cu}^{2+}$ . Dans un deuxième temps, nous avons mélangé ce complexe avec le PVA pour fabriquer une membrane. Les propriétés thermomécaniques des produits préparés ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les interfaces matrices-lignine ont été caractérisées par microscope à balayage. Les deux composites ont donné des résultats prometteurs. Ils ont donné des propriétés similaires à celles des matériaux conventionnels (matrice vierge), ce qui présente une option viable d'une valorisation rationnelle de la lignine de la liqueur noire.

Mots Clés: Liqueur noire, Lignine Kraft, liquide ionique, Catalyse, Chimie verte, Composites.

## Chapitre 1 - Introduction

La liqueur noire est le principal produit secondaire d'une usine de pâte chimique. Elle est obtenue lors du procédé de la délignification du bois. Elle est constituée essentiellement de fragments de lignine, de produits de dégradation de la cellulose, d'hémicelluloses et de produits chimiques utilisés lors de la cuisson des copeaux de bois. Depuis des décennies, la liqueur noire est utilisée comme source d'énergie secondaire des entreprises en pâtes et papiers. On estime qu'environ  $63.10^4$  millions de tonnes/an de lignine [1] sont produites dans le monde. La plus grande partie de cette lignine résiduelle est brûlée pour générer de l'énergie pour les usines de fabrication de pâte. Cette application répond à un besoin des industriels en autonomie d'énergie, mais ne correspond plus aux enjeux actuels de l'industrie papetière qui est à la recherche de produits à haute valeur ajoutée.

Sur la base de ses fonctionnalités et de ses propriétés intrinsèques, la lignine offre des possibilités d'applications à haute valeur ajoutée dans le domaine des matériaux. Grâce à une meilleure compréhension de ses propriétés, il est aujourd'hui possible de l'exploiter d'une manière plus rationnelle qu'il y a vingt ans.

Il est possible de modifier chimiquement la lignine afin de lui conférer de nouvelles propriétés. Il est par contre essentiel de modifier ses groupes fonctionnels ou de diminuer son poids moléculaire. Ces modifications requièrent souvent une certaine dispersion et solubilisation de la lignine dans un solvant approprié. Beaucoup de solvants organiques qui ont fait le succès de la chimie de la lignine sont aujourd'hui considérés comme des polluants et ne sont pas rentables. En effet, la plupart de ces solvants organiques sont inflammables, très volatils, toxiques et non-réutilisables. C'est pour ces raisons que l'industrie chimique est très souvent montrée du doigt pour sa participation à la pollution et à l'effet de serre. Grâce à la recherche, le secteur de la chimie peut maintenant proposer de nouvelles solutions pour limiter les problèmes environnementaux. Une des solutions viables est la synthèse de solvants verts de type «liquide ionique». Ces liquides possèdent des propriétés attrayantes, sans les inconvénients des solvants organiques usuels. Du fait de leur nature ionique, leur

pression de vapeur saturante est très faible, ils ne sont donc pas volatils, ce qui fait d'eux des liquides très résistants à la température. Ils sont ininflammables et présentent en général de bonnes stabilités chimiques et électrochimiques, qui dépendent de la nature de l'anion et du cation. Ces propriétés permettent une récupération aisée des produits en milieu liquide ionique, sans dégradation, ni perte du solvant par évaporation et par conséquent un taux de recyclage élevé du solvant.

Beaucoup de liquides ioniques sont aujourd'hui utilisés dans le prétraitement de la biomasse [2,3,4]. Comparativement aux petites molécules de soluté, la taille des macromolécules de la biomasse est un élément défavorable à leur solubilisation, à la fois pour des raisons thermodynamiques, mais également cinétiques. Il arrive en effet qu'une possibilité thermodynamique ( $\Delta G < 0$ ) soit contrecarrée par une difficulté voire une impossibilité cinétique. Une forme compacte des chaînes de polymères limite la diffusion des molécules de solvant. En plus de cette barrière physique liée à la structure des polymères, la grande viscosité des liquides ioniques rend difficile leur dissolution. C'est pour ces raisons que les liquides ioniques font aujourd'hui l'objet de plusieurs recherches afin d'améliorer la dissolution des polymères en général et la biomasse en particulier.

Le manuscrit présenté ici est divisé en huit chapitres:

Chapitre 1: Introduction

Chapitre 2: Le contexte et les objectifs du projet sont décrits dans ce chapitre:

Chapitre 3: Ce chapitre regroupe l'essentiel de la bibliographie

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique traitant de la lignine, des méthodes d'extraction de la lignine Kraft issue de la liqueur noire, de sa solubilisation et des avantages ainsi que des limites associées à chaque technique.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la partie innovante de notre travail de recherche qui est la synthèse et la caractérisation de nouveaux liquides ioniques pouvant dissoudre la lignine Kraft. Deux séries de liquides ioniques ont été synthétisées: la

première série est une application de la théorie des solutions et la seconde concerne la synthèse de liquides ioniques à partir de catalyseurs basiques pour la dépolymérisation des modèles de lignine.

La troisième partie résume l'essentiel de la bibliographie concernant l'utilisation de la lignine dans les composites à matrice LDPE et PVA.

Chapitre 4: Ce chapitre est consacré aux matériels et méthodes utilisés pour la synthèse et la caractérisation des liquides ioniques. Les techniques de précipitation et de caractérisation de la lignine Kraft sont aussi décrites. Une étude systématique a été réalisée en ce qui concerne la caractérisation structurale et la quantification des groupes fonctionnels de la lignine, ainsi que ses propriétés thermiques. Par ailleurs, une étude comparative concernant la détermination des poids moléculaires a été réalisée en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Le microscope électronique à balayage (SEM) et des tests mécaniques ont été utilisés pour valider les composites.

Chapitre 5: Ce chapitre présente tous les résultats qui ne sont pas discutés dans les articles scientifiques. Ces derniers sont décrits dans les chapitres 6, 7 et 8.

Chapitre 6: Le chapitre 6 présente l'article scientifique #1 qui traite de la synthèse de trois liquides ioniques, les tests de dissolution de la lignine ainsi que la réduction de son poids moléculaire dans ces liquides à une température relativement basse ( $105^{\circ}\text{C} < T_g$  de la lignine).

Chapitre 7: Ce chapitre est consacré à l'étude de la dépolymérisation statique de la lignine Kraft à  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$  et  $250^{\circ}\text{C}$  dans le meilleur liquide ionique en terme de temps de dissolution de la lignine décrit dans l'article scientifique #1. Les résultats de cette étude sont présentés dans l'article scientifique #2.

Chapitre 8: Cette partie donne les résultats de l'article scientifique #3. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux conditions de synthèse et d'isolement d'un complexe Lignine-Cu à partir de la lignine et du sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ). Ce complexe est ensuite incorporé dans une matrice de PVA pour fabriquer une membrane PVA/lignine-Cu.

## Chapitre 2 - Les objectifs du projet

Les préoccupations économiques et environnementales actuelles nous imposent de développer de nouveaux matériaux dérivés de produits naturels renouvelables. Nous passerons bientôt du désir au devoir de fabrication de produits biodégradables. Les polymères comme la lignine représentent une ressource quasi inépuisable de matériaux naturels. Son usage et sa transformation présentent plusieurs contraintes principalement liées à sa structure morphologique et chimique très spécifique. Bien qu'utilisée comme énergie depuis des années dans l'industrie papetière, la lignine fait toujours l'objet de nombreuses études scientifiques [5,6,7,8,9,10] visant à améliorer, à diversifier et à simplifier son utilisation. Cependant, sa structure complexe n'offre pas beaucoup de possibilités. De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre comment modifier cette structure pour diversifier ces applications. Actuellement, elle est peu oxydable, non fermentescible et ne peut être fondue comme la plupart des polymères. Sa valorisation nécessite donc une transformation préalable.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la lignine provenant de la liqueur noire du procédé Kraft. Des études préalables menées au sein de l'entreprise Kruger de Trois-Rivières ont démontré qu'il est possible d'extraire 20% (w/w) de la lignine de la liqueur noire Kraft sans affecter l'autonomie énergétique de l'entreprise. Les objectifs de ce travail sont donc d'extraire 20% (w/w) de la lignine de la liqueur noire Kraft et de la dépolymériser. Il faut noter qu'une étude de valorisation de la lignine Kraft non dépolymérisée a également été effectuée. C'est ainsi que:

- ✓ La première partie porte sur la synthèse de nouveaux liquides ioniques pouvant dissoudre la lignine et servir de milieu de dépolymérisation à haute température.
- ✓ La dernière partie de cette étude est consacrée à la fabrication de composites à matrice polyéthylène basse densité (LDPE) ou polyvinylique alcool (PVA) en utilisant la lignine comme renfort.

Les objectifs de ce projet sont représentés à l'intérieur de la Figure 2-1

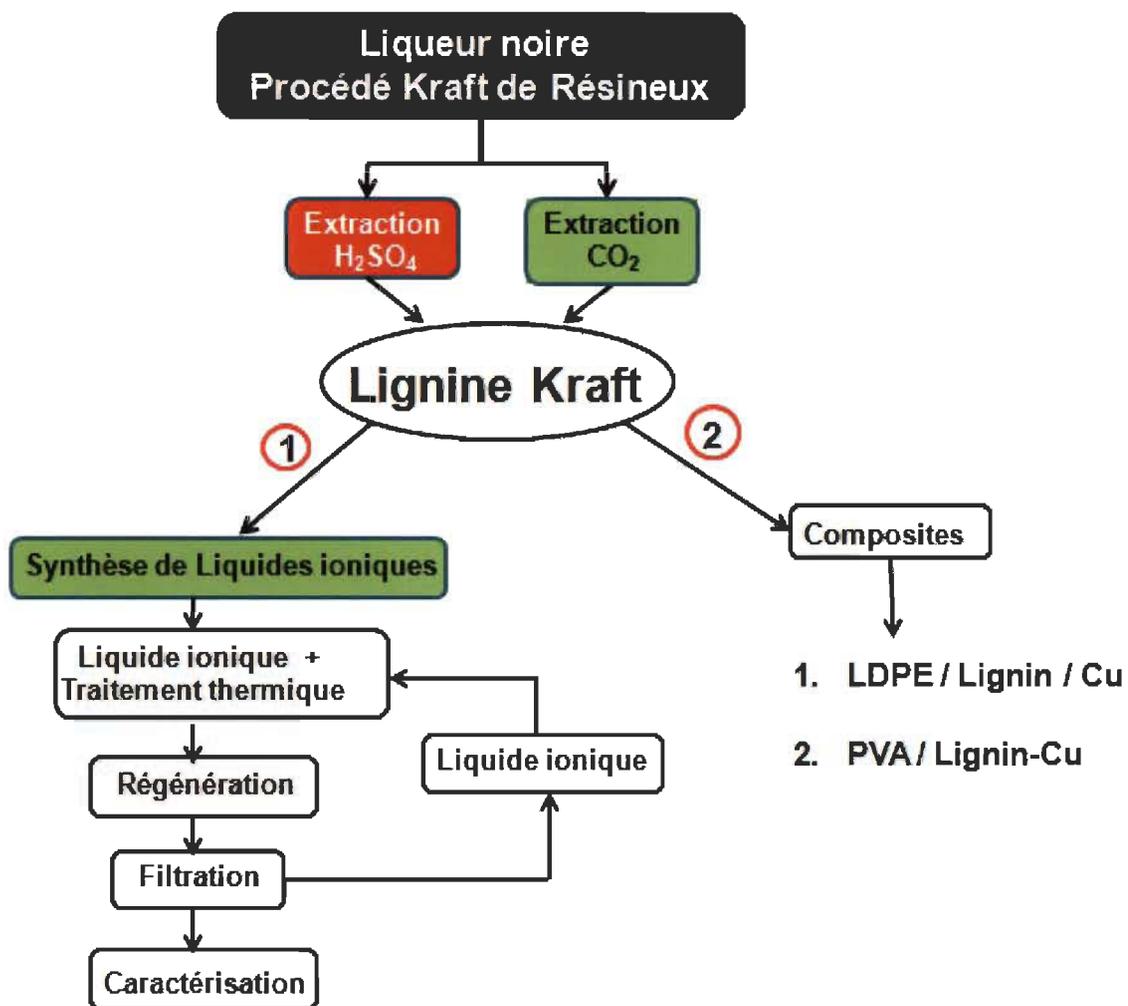


Figure 2-1 Représentation schématique des travaux.

## Chapitre 3 - Revue de la littérature

### 3.1 Composition chimique du bois

Le bois peut être divisé en deux grandes familles, les bois feuillus (hardwood) et les bois résineux (softwood), différenciés par les types de cellules dont ils sont formés. Dans les deux cas, les cellules sont hétérogènes chimiquement et sont développées à partir d'une matrice polymérique formée de polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et de lignines. Les constituants non structuraux (extractibles) qui représentent une fraction mineure, sont composés majoritairement de substances de bas poids moléculaires (terpènes, acides gras, tannins, etc.) et sont présents à l'extérieur des parois cellulaires. Nous nous proposons dans cette partie de passer en revue les différents composants structuraux (cellulose, hémicellulose, lignine) du bois.

#### 3.1.1 La cellulose

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois cellulaires du bois. Ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale d'environ 40 à 45% pour les bois de résineux (mous) à 40 à 50% dans les bois de feuillus (durs). La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités D-glucopyranose reliées par des liaisons  $\beta$  (1-4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose. Ce dernier est constitué de deux motifs de glucose relié par la liaison glycosidique  $C_1-O-C_4$  (Figure 3-1) [11].

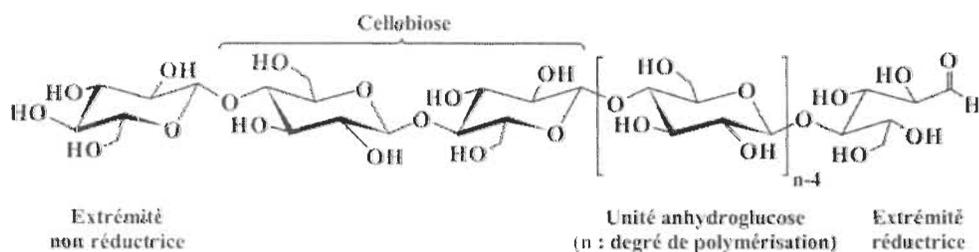
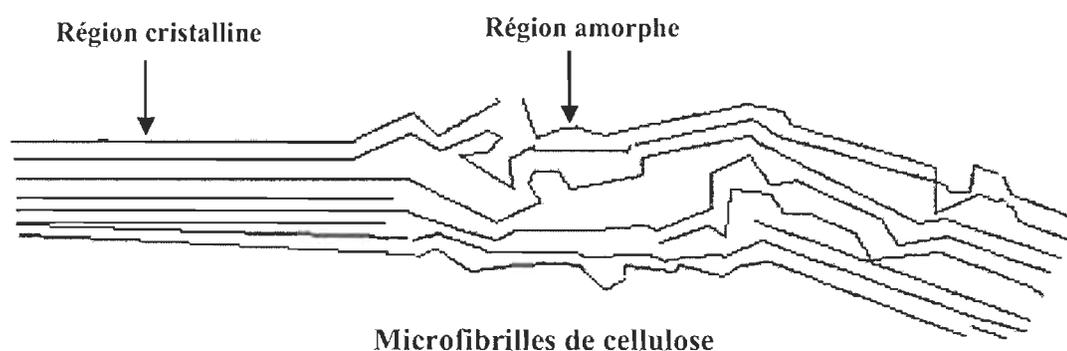


Figure 3-1 Représentation de la chaîne de cellulose

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyde est libre. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi, car le groupement hydroxyle est engagé dans une liaison osidique. Le degré de polymérisation de la cellulose varie, suivant l'origine des fibres et les procédés d'isolation, de plus de 3000 pour les linters ou le coton à environ 1500 pour les pâtes de bois obtenues avec le minimum de dégradation. Dans la fibre, les macromolécules de cellulose sont assemblées en microfibrilles dont l'enchevêtrement constitue la fibre. Dans ces structures, ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et des zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées (Figure 3-2) [12].



**Figure 3-2** Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.

La fraction amorphe est la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques, elle est très réactive. Un pourcentage élevé de cellulose amorphe dans les pâtes est favorable aux réactions chimiques. La cellulose peut être dégradée par hydrolyse et oxydation, dans des conditions alcalines sévères et à des températures supérieures à 150°C, elle subit alors une réaction de dépolymérisation.

Nous décrivons plus précisément le procédé alcalin qui a servi à la séparation de la cellulose et de la lignine à la section 3.2.



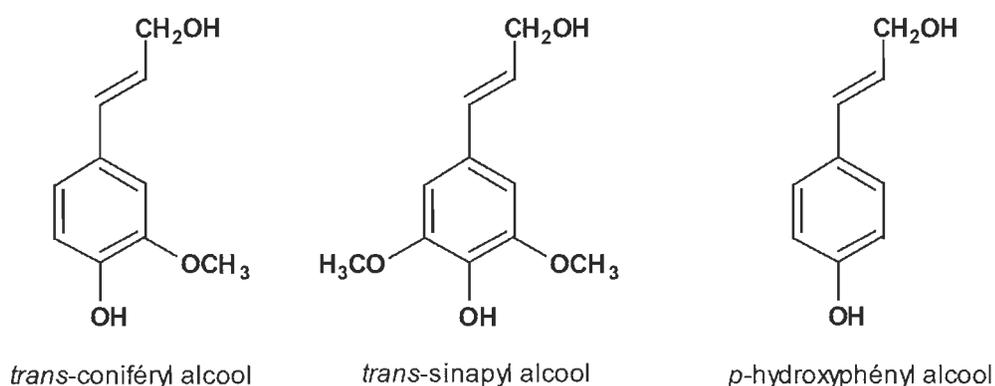
### 3.1.3 Les lignines.

En 1838, le chimiste français PAYEN a été le premier à démontrer que le bois est un mélange hétérogène de divers composés chimiques. Afin d'isoler la cellulose, il devait éliminer une substance à fort pourcentage de carbone qu'il appela «matière incrustante» car, pour lui, cette matière paraissait entourer complètement la cellulose. En confirmant cette «hypothèse d'incrustation», SCHULZE, en 1844, emploie pour la première fois le terme de «lignine», il confirme que la lignine forme un complexe avec les autres composés de type hydrate de carbone (LCC: Lignin Carbohydrate Complex).

#### 3.1.3.1 Structure de la lignine

La structure de la lignine est certes complexe, mais un pétrole brut l'est aussi. Ce n'est pas seulement dans sa forme structurale native que résident tous les obstacles à la détermination de sa structure. Une bonne part de ces obstacles prend corps dans les procédés industriels de destruction des fibres végétales qui ont comme finalité essentielle la production de cellulose.

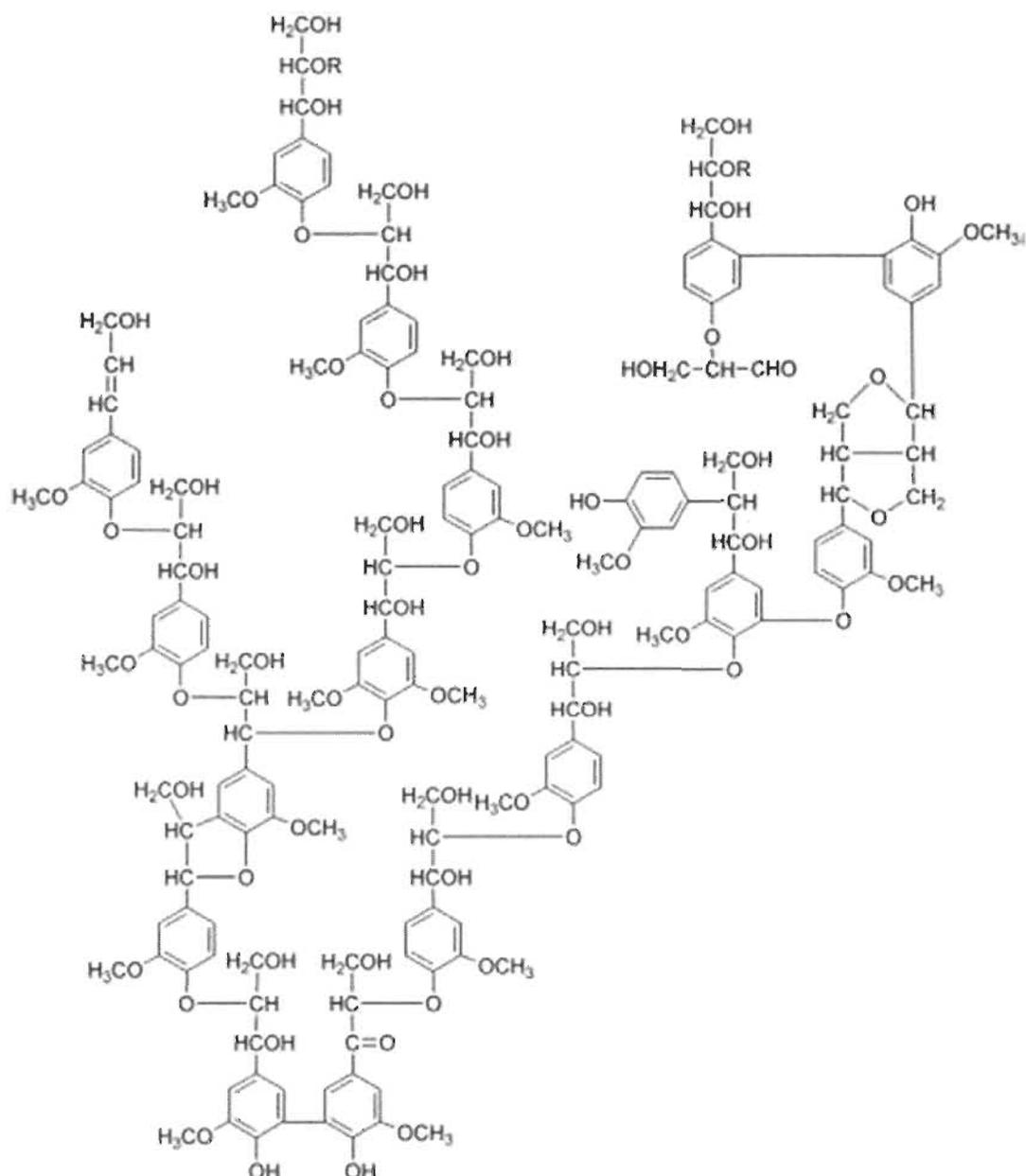
D'un point de vue chimique on peut définir la lignine comme un polymère tridimensionnel formé à partir de trois unités monomères phénoliques qui sont: l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool *p*-coumarylique (Figure 3-4).



**Figure 3-4** Les précurseurs de la lignine.

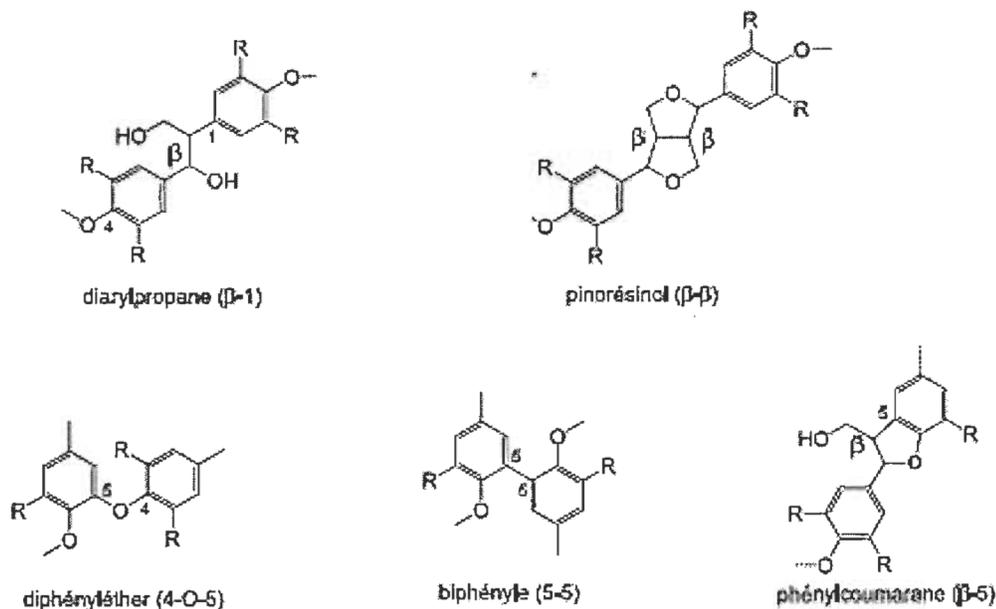
Les unités aromatiques respectives de ces alcools dans la lignine sont le *p*-hydroxyphényl (H), le guaiacyl (2-méthoxyphényl) (G), et le syringyle (2,6-diméthoxyphényl) (S). Ces unités phénoliques sont liées d'une manière covalente par différents types de

liaisons d'éther et de carbone-carbone. Une des structures admises actuellement est celle proposée par Adler en 1977 (Figure 3-5) [15].



**Figure 3-5** Structure de la lignine proposée par Adler en 1977

La présence des liaisons carbone-carbone entre les unités rend la dégradation de la lignine en fragments de petites masses molaires difficile car ces liaisons sont stables et difficiles à couper. Les liaisons carbone-carbone les plus importantes sont représentées dans la Figure 3-6.

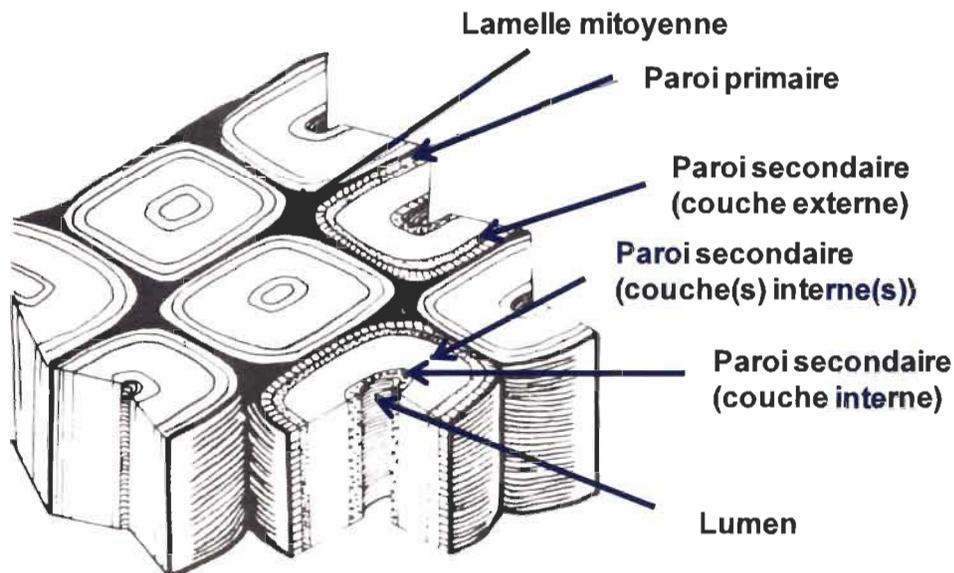


**Figure 3-6 Principales liaisons carbone-carbone rencontrées dans les lignines[16].**

Il est difficile de mesurer le degré de polymérisation de la lignine car elle est toujours fragmentée lors de l'extraction et se compose de plusieurs types de structures qui se répètent d'une manière aléatoire. Les structures des monomères dans la lignine sont constituées du même squelette phénylpropénoïde, mais diffèrent par le degré de substitution de l'oxygène sur le cycle phényle. En fait, il est difficile de donner une définition et une structure exacte de la lignine car le terme paraît couvrir un mélange de plusieurs composés chimiques. Il serait donc beaucoup plus juste de parler, non de la lignine, mais des lignines.

### 3.1.3.2 La lignine de bois

Le bois peut être divisé en deux grandes familles, les bois feuillus (hardwood) et les bois résineux (softwood), différenciés par les types de lignines dont ils sont formés. Ils sont constitués essentiellement des groupements G et S. Les lignines résineuses sont du type guaiacyl (G) tandis que celles des feuillus sont du type Syringyl (S). La majeure partie de la lignine est localisée dans la paroi secondaire, avec une concentration plus importante à la lamelle mitoyenne (Figure 3-7) [17]. La nature chimique de cette lignine est également différente de la nature de la lignine de la lamelle mitoyenne.

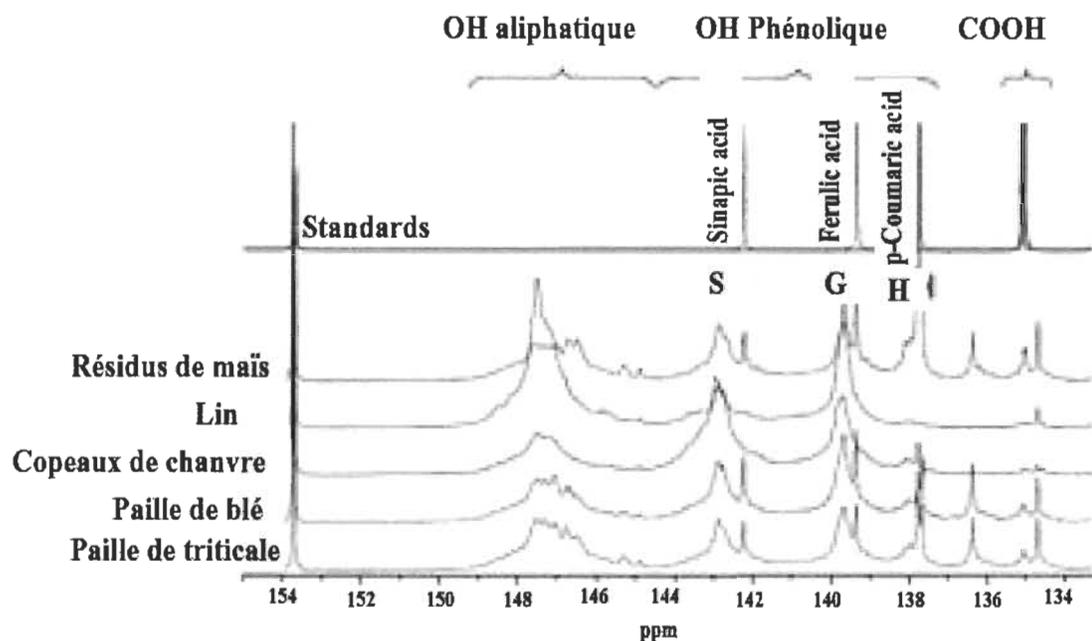


**Figure 3-7** Position de la lignine dans le bois.

### 3.1.3.3 La lignine agricole

La lignine forestière a été plus particulièrement étudiée et est aujourd'hui disponible commercialement. Or, la lignine agricole est une source potentiellement abondante qui présente des caractéristiques différentes de la lignine forestière. La structure chimique de la lignine agricole présente une grande variabilité d'une espèce à une autre et même au sein de la même espèce. Comme dans le bois, la lignine agricole est souvent liée aux carbohydrates par des liaisons covalentes pour former des complexes. En plus de la lignine et des carbohydrates, il y a d'autres composés chimiques comme les acides féruliques, les liguanes, les férulates, etc. [18] dont la présence complique la structure du complexe formé par la lignine et les carbohydrates. Plusieurs études ont tenté d'approfondir la nature et la structure des liaisons dans le complexe Lignine carbohydrate [19,20]. Il en ressort que les lignines issues des cultures herbacées montrent des compositions différentes de celles des lignines issues du bois (résineux ou feuillus). En effet les lignines agricoles contiennent les trois sous unités de p-hydroxyphényle propane (H), guaïacyle (G) et syringyle (S) alors que les lignines du bois contiennent essentiellement les sous unités G et S avec une faible proportion de p-Hydroxyphényle propane (H). La composition des lignines agricoles est aussi variable. Par exemple, les lignines de résidus de culture du maïs, du lin ou de chanvre, et de paille de blé ou de triticales ont cinq structures différentes [21]. La répartition des groupes

phénoliques dans ces cinq lignines extraites en utilisant des conditions organosolv est différente d'une lignine à l'autre (Figure 3-8).



**Figure 3-8 Comparaison des lignines de : maïs, lin, chanvre, blé et triticale [21]**

La lignine est également très sensible aux divers agents chimiques et la plupart des moyens d'extraction en modifient également la structure. L'extraction de la lignine à partir de matières lignocellulosiques est effectuée dans des conditions où la lignine est décomposée en fragments de poids moléculaire inférieur au poids moléculaire de la lignine native. Cette fragmentation entraîne des changements de propriétés physico-chimiques de la lignine. Ainsi, en plus de la source de la lignine, la méthode d'extraction aura une influence importante sur la composition et les propriétés de la lignine. La majorité des procédés de délignification entraîne des coupures des liaisons éthers de la lignine. Les mécanismes de coupure de ces liaisons ont été étudiés par Gratzl et Chen [22]. La structure des lignines dépend donc du procédé d'extraction et sont nécessairement différentes de la lignine «in situ» également appelée «protolignine» ou encore «lignine native».

La description simplifiée qui suit est celle du procédé Kraft puisque nous utilisons la lignine extraite de ce procédé pour évaluer l'efficacité des liquides ioniques à la solubiliser.

### 3.2 Procédé de mise en pâte Kraft

Pour la préparation de la pâte Kraft, on emploie une solution alcaline appelée «liqueur blanche» pour délignifier le bois et le réduire en pâte. Le rapport liqueur de cuisson sur bois sec est compris entre 3,2 et 3,5. À titre d'exemple, la composition d'une liqueur blanche industrielle est présentée au Tableau 3-1.

**Tableau 3-1 Composition d'une liqueur blanche industrielle [23].**

| Composition                                   | Concentration (g/L) | % Total |
|---|---------------------|---------|
| NaOH  | 95                  | 53      |
| Na <sub>2</sub> S                             | 38                  | 21      |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 9.1                 | 5       |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 26                  | 15      |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.0                 | 3       |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>               | 4.8                 | 3       |

Le carbonate, le sulfate et le thiosulfate peuvent être considérés comme inertes dans la cuisson puisqu'ils ne forment pas de produits de réaction. La cuisson peut se faire en continu ou en discontinu. Quand elle est en continu, formule retenue dans la majorité des usines, les copeaux sont préchauffés dans un autoclave avant d'être introduits dans le lessiveur. Cette opération permet de chasser l'air, les gaz non condensables et les substances volatiles comme les terpènes. Une fois dans le lessiveur, les copeaux sont imprégnés de liqueur à une température choisie pour assurer l'imprégnation uniforme des copeaux. Cette étape franchie, la température est portée pendant environ une heure à

une température de cuisson d'environ 170°C par chauffage indirect de la liqueur qu'on fait circuler. La pâte est ensuite ramenée à environ 125°C avec la liqueur de lavage. Dans la plupart des cas, on pratique un lavage au diffuseur dans le bas du lessiveur, ce qui permet d'extraire une forte proportion des agents chimiques épuisés. La température de lavage dans cette zone est de 80 à 85°C, ce qui permet de purger les fibres sans trop les endommager. La Figure 3-9 présente le schéma d'un lessiveur de type Kamyr à fonctionnement continu [24].

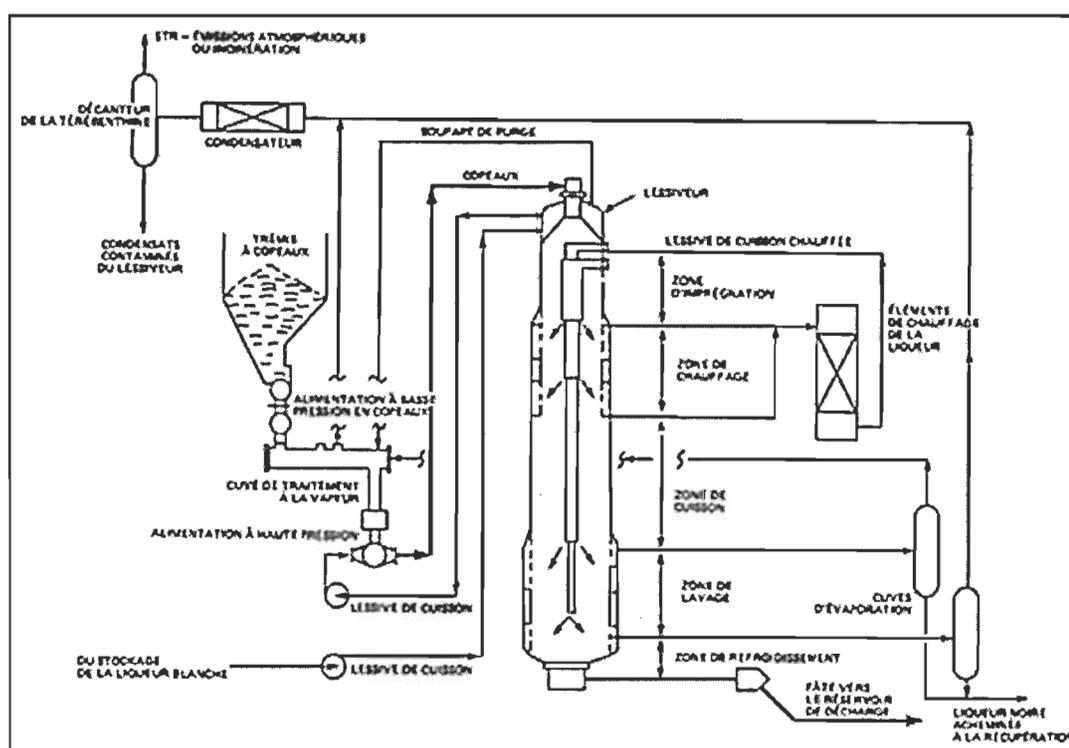
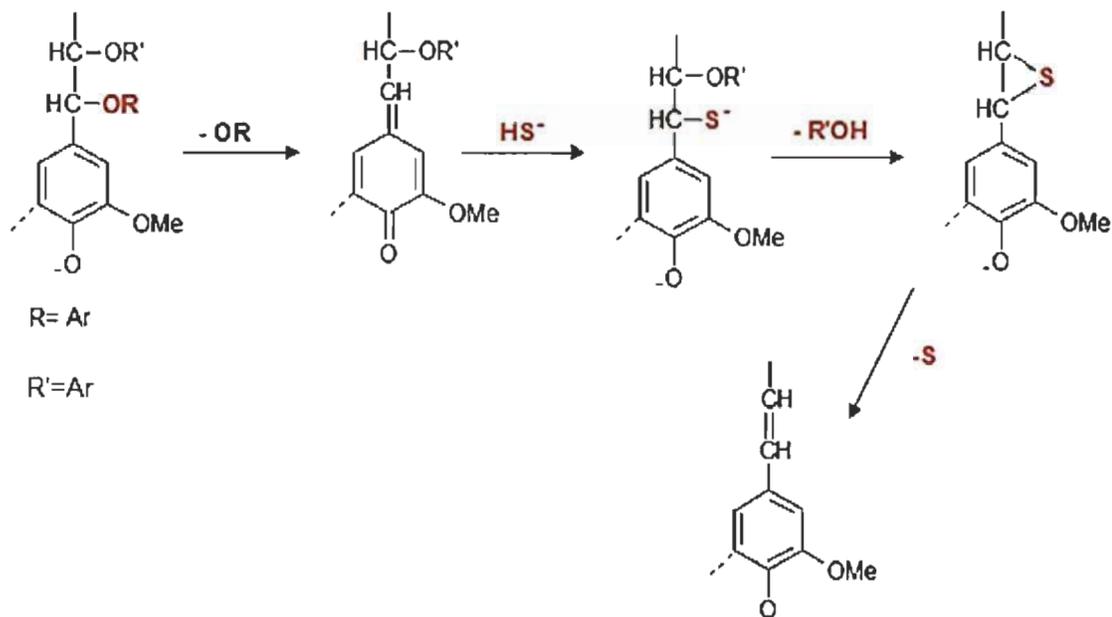


Figure 3-9 Lessiveur de type Kamyr à fonctionnement continu

### 3.2.1 Réactions de délignification

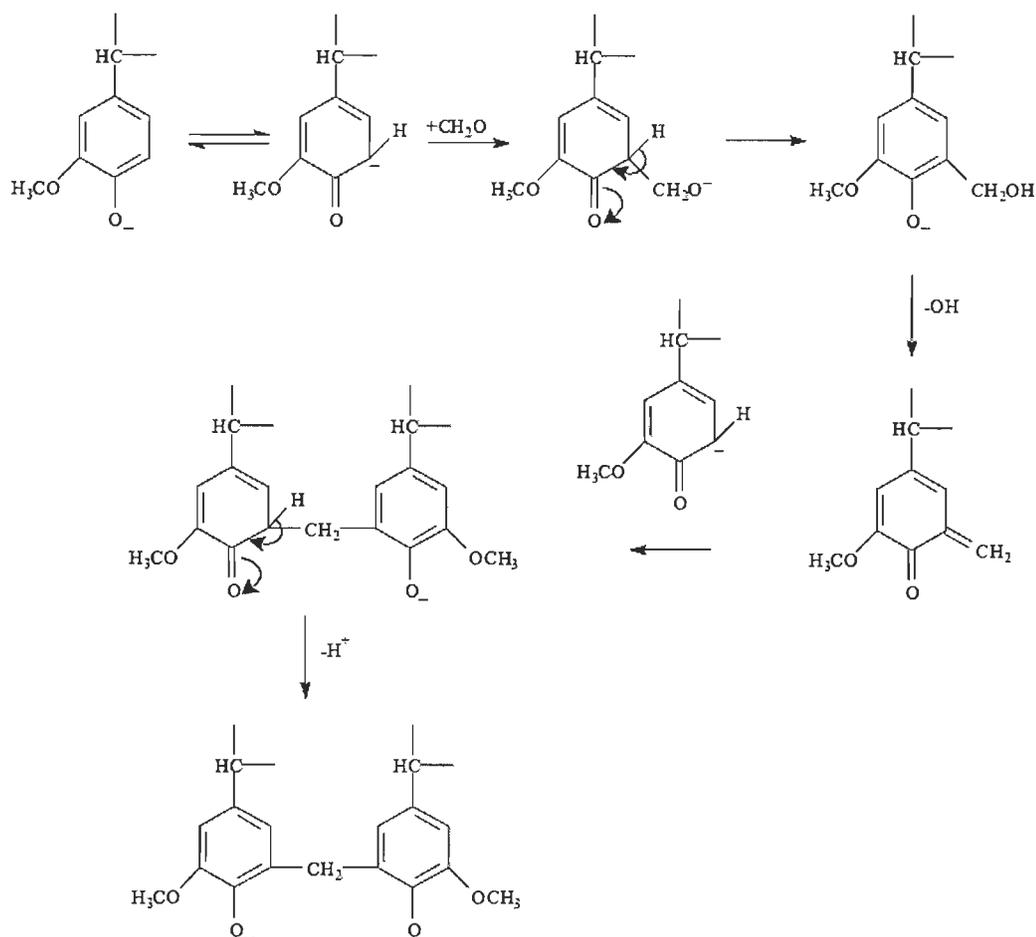
Au cours du processus de fabrication de pâte kraft, des copeaux de bois sont traités dans une liqueur blanche contenant deux ions actifs: le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) et de l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ). Ces deux ions actifs réagissent avec la lignine lors du traitement, provoquant ainsi des fragments de lignine soluble. Le procédé kraft passe donc par une hydrolyse alcaline dans laquelle les liaisons entre la cellulose et la lignine sont coupées. Les liaisons  $\alpha$ -aryle éther et  $\beta$ -aryl éther de la lignine sont aussi coupées[25]. Des exemples de coupure de liaison sont donnés dans la Figure 3-10.



**Figure 3-10 Exemple de coupure de liaisons  $\alpha$ -O-4 et  $\beta$ -O-4 de la lignine [26].**

En plus des réactions de coupure de la lignine, il existe des réactions de recombinaison de plusieurs fragments. Les réactions de condensation dépendent des types de structures initiales de la lignine. Si une structure contient de bons groupes partants à la position  $\beta$ , les réactions de coupures des liaisons  $\beta$ -aryle éther vont prédominer sur les réactions de condensation [27]. Une des condensations les plus étudiées est celle provoquée par le formaldéhyde formé au cours de la cuisson (Figure 3-11).

Les réactions de condensation dans la pâte kraft ont fait l'objet de beaucoup d'études. Axegard et Wiken [28] ont étudié la participation du formaldéhyde sur la condensation entre les unités de la lignine. Axegard et al [28] ont testé cette hypothèse en faisant tremper des copeaux de bois dans le formol. Leurs résultats indiquent que la lignine résiduelle n'est pas causée par la condensation du formaldéhyde. Des études menées par Gellerstedt et Lindfors [29] ont montré l'existence de réactions de transfert d'électrons entre la lignine résiduelle et les phénols dissous dans la liqueur. Les auteurs ont conclu que ces réactions peuvent augmenter la masse moléculaire de la lignine résiduelle.



**Figure 3-11 Réaction de condensation d'unités phénoliques.**

### 3.3 Caractérisation de la lignine

Il n'a toujours pas encore été possible d'isoler complètement toutes les parties de la lignine des tissus végétaux sans provoquer des modifications structurales. Ces difficultés compliquent énormément l'élucidation de la structure chimique de la lignine. Les propriétés de la lignine sont gouvernées d'une part par ses différentes fonctions chimiques à savoir l'hydroxyle, le méthoxyle, le carbonyle et le carboxyle et d'autre part par l'agencement de ses unités (guaiacyle, syringyle et p-hydroxyphényle) [30]. Les données quantitatives des différents groupements fonctionnels et types de liaison dans les lignines sont essentielles à la compréhension de la structure chimique de la lignine. La liste des principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités  $\text{C}_9$  est présentée dans le Tableau 3-2 [31]

**Tableau 3-2 Principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C<sub>9</sub>[31]**

| Groupements                     | Épinette | Bouleau   |
|---------------------------------|----------|-----------|
| Méthoxyle: - OCH <sub>3</sub>   | 92 - 96  | 139 - 158 |
| Phénolique libre: φ-OH          | 15 - 30  | 9 - 13    |
| Alcool benzylique               | 15 - 20  |           |
| Éther cyclique                  | 3 - 5    |           |
| Éther non cyclique type benzyle | 7 - 9    |           |
| Liens éthyléniques: C=C         | 7        |           |
| Carbonyle: C=O                  | 20       |           |

La présence de groupements méthoxyles est un caractère commun à toutes les lignines. Il est même possible de dire qu'une substance non méthoxylée ne peut être une lignine. Les groupes méthoxyles de la lignine n'étant pas facilement éliminés, on en conclut qu'ils forment des liaisons éther de préférence à ester.

Les groupements hydroxyles sont présent sous plusieurs formes, soit les hydroxyles à caractère acide, dont l'hydrogène est plus ou moins labile, soit les hydroxyles à caractère alcool. Les premiers sont déterminés par acidimétrie, la méthode le plus souvent utilisée est la conductimétrie. Ces méthodes mettent en évidence des acides très faibles de caractère phénolique, par contre, la présence de groupements carboxyliques est beaucoup plus sujette à discussion. Il n'est pas certain que de tels groupes existent dans la lignine native du bois appelée protolignine. La présence de groupements carbonyles dépend du mode d'extraction. Les fonctions benzyle alcools et éthers sont les plus importantes dans la molécule de lignine en ce qui concerne les diverses réactions impliquant les procédés de réduction en pâte.

De tous les polymères naturels à haut poids moléculaire, la lignine est l'une des plus complexes, et l'élucidation de sa structure chimique reste difficile et une tâche en perpétuelle évolution. La difficulté est attribuable au fait que les liens entre les unités phénylpropanes dans la lignine consistent en plusieurs types d'éther et de liaisons carbone-carbone qui sont répartis aléatoirement dans les molécules de lignine, et de la difficulté dans l'isolation de la lignine pure (protolignine) du bois sans altération de sa

structure chimique. Jusqu'à présent, la plupart des caractéristiques importantes de la structure de la lignine sont bien connues et nous sommes capables de traiter en détail de la structure chimique de la lignine sur la base des résultats de réactions chimiques spécifiques et d'analyses spectroscopiques.

À cause du grand nombre de combinaisons possibles, plusieurs méthodes analytiques sont requises pour caractériser la lignine. La spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire (RMN) et en particulier lorsqu'elles sont utilisées en combinaison avec des modifications chimiques, ont contribué à l'estimation des groupements fonctionnels et des types de liaison.

La dégradation chimique de la molécule est la voie la plus utilisée pour déterminer la structure de la lignine. Parmi ces méthodes l'acidolyse [32,33,34], le thioacidolyse [35] et l'oxydation [36,37] peuvent être cités. Ces méthodes consistent à dégrader la structure de la lignine en des molécules de faibles poids moléculaires avant de procéder à leur identification.

À titre d'exemple, au cours de l'acidolyse, on assiste au clivage de la liaison d'éther  $\beta$ -O-4 de la lignine qui conduit à la formation d'arylpropanones et des fragments secondaires [38]. L'acidolyse des lignines de résineux donne des monomères guaiacylpropane alors que celles des lignines de feuillus conduisent aux groupements syringylpropane [39]. Généralement, ces composés de faible poids moléculaire sont traités par le triméthylsilyle pour augmenter leur caractère volatil afin de les identifier par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID). Une approche d'identification des produits de dégradation par chromatographie à haute performance (HPLC) a été proposée par Monties et al. [40]. L'apparition de certaines réactions secondaires ainsi qu'un faible rendement des produits de dégradation constituent les principaux inconvénients de cette méthode. Pour contrer à ces difficultés, le groupe de recherche de Monties a développé une méthode de thioacidolyse en utilisant une combinaison d'acide de Lewis fort, d'éthérate de trifluorure de bore, et un nucléophile faible comme éthanethiol. Cette méthode est décrite dans la littérature comme la plus efficace pour la dépolymérisation de la lignine. Plus récemment, Rakass [41] a amélioré les performances de la thioacidolyse de la lignine en utilisant le méthaneethiol comme

nucléophile. Cette méthode conduit à un rendement deux fois plus important que celui obtenu avec l'éthanethiol. Les résultats de dégradation montrent que 65-70% des unités de lignine sont engagées dans des liaisons  $\beta$ -aryl-éthers. Rakass [41] a pu améliorer l'étape de désulfuration consécutive à la thioacidolyse-MeSH en utilisant un réactif homogène, le chlorure de nickel/borohydrure de sodium. Le principal avantage de cette méthode réside dans la rapidité et la facilité de mise en œuvre du protocole. Önnnerud [42] a confirmé les résultats de cette méthode.

Plusieurs oxydants sont proposés dans la littérature pour la dépolymérisation de la lignine. La méthode d'oxydation au permanganate a été appliquée sur plusieurs composés organiques pour obtenir des informations concernant leur structure chimique. En 1936, Freudenberg et al. [43] ont été les premiers à l'utiliser pour étudier la structure chimique de la lignine. Cette méthode apporte des informations non seulement sur le type de noyau aromatique, mais aussi la nature des liaisons entre les monomères. La méthode telle que connue aujourd'hui comporte quatre parties.

La première étape consiste à protéger les hydroxyles phénoliques de l'oxydation en y fixant des groupes alkyles. Une fois cette protection effectuée, les hydroxyles résiduels de la lignine sont oxydés successivement par le permanganate de potassium et par le peroxyde d'hydrogène. Les acides carboxyliques résultant de cette oxydation sont alkylés puis analysés par GC. Au cours de l'oxydation par le permanganate seul les fragments de lignine contenant des groupes hydroxyles phénoliques libres (condensé ou non) et ceux protégés par alkylation sont identifiables. Ainsi, les informations obtenues ne couvrent qu'une fraction de sa structure. Malgré cette insuffisance, cette méthode fournit des informations précieuses sur les unités phénoliques de la lignine.

La spectroscopie infrarouge (ATR et FTIR) est largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels de la lignine. Elle permet d'identifier les fonctions de la lignine dans la région proche infrarouge ( $4000-600\text{ cm}^{-1}$ ). Le Tableau 3-3 montre quelques longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels de la lignine [44,45].

Une norme internationale relative à la détermination de l'indice d'hydroxyle des polyols a été décrite par l'organisation internationale de normalisation [46]. Cette méthode est de plus en plus utilisée pour déterminer la quantité d'hydroxyle de la lignine [47,48]. Elle consiste à l'acétyler d'abord et ensuite titrer l'excès de réactif. Selon Fanny et al. [49], les différents types d'hydroxyles de la lignine peuvent être quantifiés en utilisant la spectroscopie RMN du  $^{31}\text{P}$ . Cette méthode repose sur une phosphorylation complète des hydroxyles de la lignine. Le cholestérol, le cyclohexanole ou l'hydroxynaphtalimide sont les étalons internes les plus utilisés pour l'évaluation quantitative des différents groupes d'hydroxyle de la lignine. Cateto [50] en utilisant le N-hydroxynaphtalimide comme étalon interne a réparti les zones d'intégrations de chaque type d'hydroxyle tel que au Tableau 3-4.

**Tableau 3-3 Principales valeurs des bandes de lignine observées en infrarouge [44, 45].**

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

**Tableau 3-4 Zones d'intégrations de chaque type d'hydroxyle en RMN  $^{31}\text{P}$  [50].**

| Fonction chimique                        | Déplacement (ppm) |
|--|-------------------|
| Hydroxyles aliphatiques                  | 149,1 - 144,6     |
| Hydroxyles des condensés                 | 144.3 à 141.3     |
| Hydroxyles phénoliques du syringyl (S)   | 143,3 - 141.9     |
| Hydroxyles phénoliques du guaiacyl (G)   | 140,6 - 138,6     |
| Hydroxyles du p-hydroxyphénylpropane (H) | 138,4 - 137,2     |
| Hydroxyles des acides carboxyliques      | 135,3 - 134,4     |

Dans le domaine de la caractérisation de la lignine l'analyse thermique est largement utilisée. Les principales techniques sont:

- L'analyse thermique différentielle (DTA)
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- La thermogravimétrie (TGA)
- L'analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sont les techniques les plus utilisés pour évaluer les propriétés thermiques (température de transition vitreuse, la stabilité thermique, capacité calorifique) de la lignine. Une description plus détaillée de ces deux méthodes est donnée au chapitre 5.

### 3.4 Propriétés physico-chimiques de la lignine

L'état physico-chimique de la lignine détermine comment elle peut être utilisée dans la fabrication de divers produits. Selon Lora et Glasser[51], la source à partir de laquelle la lignine est obtenue et la méthode d'extraction ont une forte incidence sur ses propriétés physico-chimiques. Par exemple, Muller et al.[52] ont trouvé que les résines phénol-formaldéhyde à base de lignine kraft ont des propriétés supérieures aux résines phénol-formaldéhyde à base de lignine issue de l'explosion vapeur.

Certaines caractéristiques dépendent du mode d'obtention, en particulier, la couleur et la solubilité. Par contre, d'autres caractères ne conduisent qu'à de faibles variations. La densité moyenne varie de 1,33 à 1,45.

La lignine est une substance optiquement inactive (n'agit pas sur le plan de polarisation de la lumière). Son indice de réfraction de 1,61 est le plus élevé des constituants chimiques des végétaux. Ceci confère aux pâtes papetières qui possèdent une proportion importante de lignine une bonne opacité. Ce sont en particulier les pâtes mécaniques et à haut rendement.

La lignine ne présente pas de point de fusion caractéristique, mais seulement une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou point de ramollissement vers  $180^\circ\text{C}$ . À des températures supérieures, il y a décomposition de la macromolécule. Ce point de ramollissement est particulièrement important dans le cas des défibrages par voie mécanique. Par exemple, il est particulièrement important d'obtenir cette température au contact de la meule et du rondin, dans le cas de la pâte mécanique, pour obtenir un défibrage correct.

La  $T_g$  est aussi une mesure indirecte de la cristallinité et du degré de réticulation. La  $T_g$  de la lignine dépend de la quantité d'eau et des impuretés telles que les polysaccharides ainsi que le poids moléculaire et la fonctionnalisation chimique. Généralement, la  $T_g$  diminue avec la mobilité moléculaire. Un exemple de différents  $T_g$  des lignines est donné dans le Tableau 3-5.

Les lignines sont habituellement polydispersées en rapport avec leur poids moléculaire. La polydispersité des molécules est évaluée par le rapport de quantité  $M_w/M_n$ . Selon Guerra et al [53], la limite inférieure probable du degré de polymérisation (DP) des lignines résineux est environ égale à 60, tandis que la limite supérieure est entre 90 -100 unités phényles propanoïdes. Ces valeurs dépendent du mode d'extraction utilisé. Les poids moléculaires des lignines solubles sont distribués dans un intervalle de 1,000 à 25 000. Le Tableau 3-6 montre quelques poids moléculaires de diverses lignines isolées.

**Tableau 3-5 Tg de différentes sources de lignine [54]**

| Type de lignine        | Tg (°C) |
|------------------------|---------|
| Hardwood               | 110–130 |
| Softwood               | 138–160 |
| Kraft lignin           | 124–174 |
| Organosolv lignin      | 91–97   |
| Steam explosion lignin | 113–139 |

**Tableau 3-6 Distribution du poids moléculaire de quelques types de lignine [54]**

| Type de lignine           | $M_n$ (g/mol) | $M_w$ (g/mol) | $M_w/M_n$ |
|---------------------------|---------------|---------------|-----------|
| Lignine Kraft (Résineux)  | 2755          | 9735          | 3.5       |
| Steam explosion (Tremble) | 2977          | 22876         | 7.7       |
| Organosolv (Hardwood)     | 511           | 3979          | 7.7       |
| MWL (Pin)                 | 7590          | 13500         | 1.8       |

L'intérêt de la détermination de la distribution de la masse molaire de la lignine réside au niveau de la compréhension de toutes les propriétés liées à la taille macromoléculaire telles que la température de transition vitreuse et la dissolution. Plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer la distribution de masse de lignine à savoir:

- La diffusion de la lumière
- L'osmométrie
- La chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC)

Cette dernière est l'une des méthodes les plus utilisées. En effet divers systèmes de SEC ont été appliqués à l'analyse de lignine [55,56,57,58,59]. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique rapide qui permet à la fois de fractionner des échantillons de polymères selon leur taille et de déterminer la distribution de masses molaires de l'échantillon analysé. Dans la majeure partie des cas, la lignine est acétylée

avant de procéder à la détermination du poids moléculaire. Cette opération permet d'augmenter sa solubilité dans les solvants organiques usuels tels que le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme, etc. L'acétylation peut se faire selon la méthode décrite par Merkle [60]. La réaction ainsi que les résultats de l'acétylation sont montrés dans les figures 3-12 et 3-13. La diminution du pic des hydroxyles conjuguée avec l'augmentation du pic de carbonyle montre que la lignine a été bien acétylée.

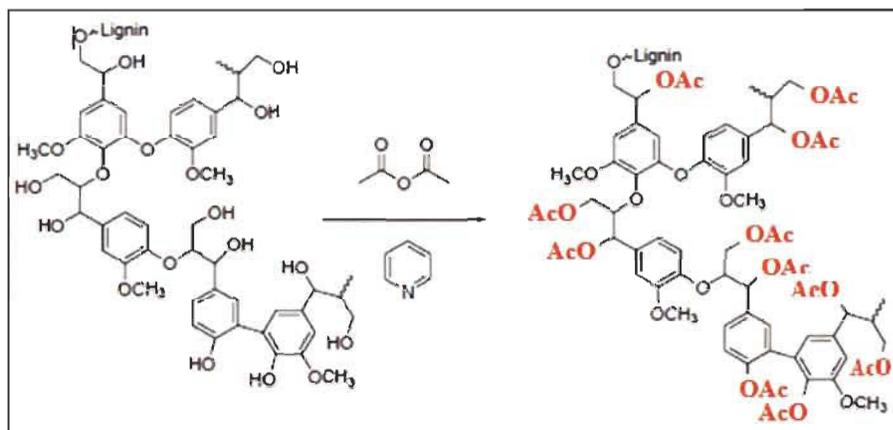


Figure 3-12 Réaction d'acétylation de la lignine

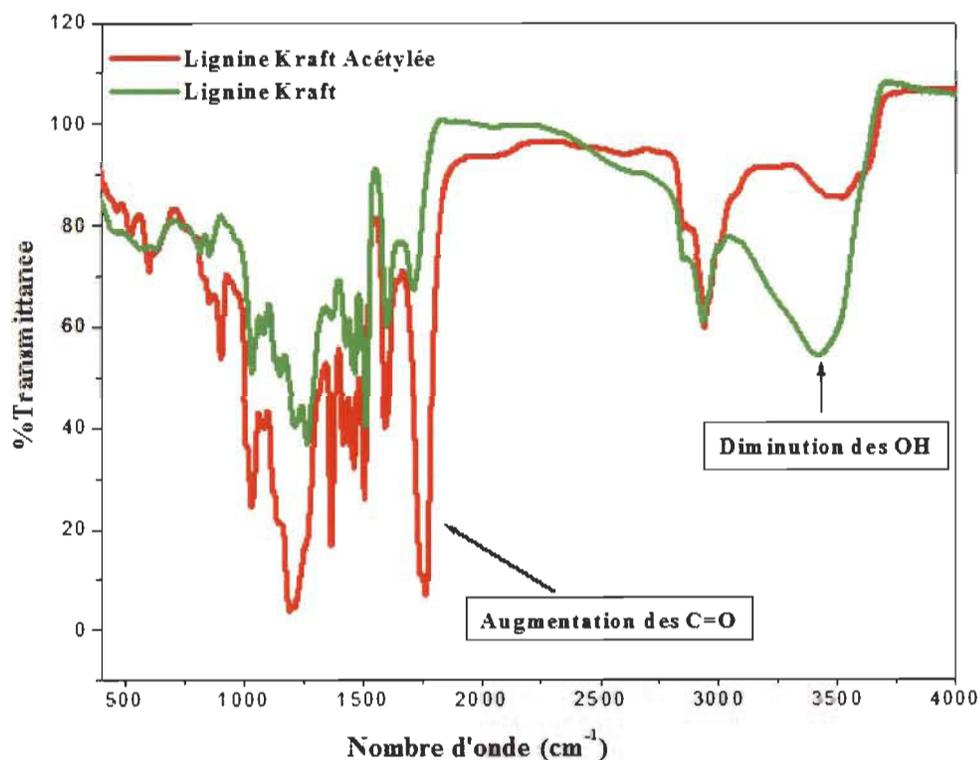


Figure 3-13 FTIR de la lignine Kraft avant et après acétylation.

### 3.5 Complexe Lignine-métal

La formation de complexes lignine-métal est largement décrite dans la littérature.

Nemati et al. [61] ont étudié l'influence des ions du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sur le jaunissement d'une pâte chimico-mécanique (PCM). Ils ont traité la PCM avec différents ions métalliques. Les résultats ont indiqué que les complexes lignine- $\text{Fe}^{2+}$  sont le plus influant sur le jaunissement de la pâte.

Des efforts considérables ont été effectués pour développer de nouveaux adsorbants de métaux lourds pour le traitement des eaux. En effet plusieurs déchets agricoles ont été testés comme adsorbants [62,63,64,65]. Récemment, l'affinité de la lignine avec les ions métalliques est utilisée par différents chercheurs pour fabriquer des bioadsorbants. Des études utilisant la lignine et la cellulose comme adsorbant [66,67,68] ont révélé que les groupes fonctionnels tels que l'alcool, les cétones et les groupes carboxyliques sont impliqués dans les réactions de complexation avec des cations métalliques ainsi que dans le mécanisme d'échange d'ions. Guo et al. [69] ont étudié l'adsorption des ions de métaux lourds Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) et Ni(II) sur une lignine isolée à partir de la liqueur noire. Ils ont démontré que la lignine présente une affinité avec les ions métalliques dans l'ordre suivant:  $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$ . Les données de cinétiques d'adsorption de ces métaux suivent le même ordre. L'adsorption de ces ions est fortement dépendante du pH et de la force ionique. Selon Guo et al. [69], les sites phénoliques de la lignine ont une plus grande affinité pour les ions métalliques que les sites carboxyliques. Pour enlever les Cr(III) contenus dans les eaux usées, Zhang et al. [70] ont utilisé la lignine de la liqueur noire comme adsorbant. Une capacité d'adsorption maximale de 17 mg/g de Cr(III) a été mise en évidence. Dans son article intitulé «Metal ions binding onto lignocellulosic biosorbent», Krishnani et al. [71] ont étudié l'utilisation d'un bioabsorbant lignocellulosique pour l'adsorption et échange de différents ions de métaux lourds à savoir  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , et  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 3.6 Solvants de délignification

Il n'existe aucune méthode qui pourrait assurer un isolement total de la lignine sans occasionner de changements de structure. Pour des études structurales, on choisit les

préparations (Brauns, Björkman, dioxane, acidolyse, etc) qui préservent au mieux la structure originale de la lignine. Pour des déterminations quantitatives, on isole la lignine par des procédés plus sévères pour assurer une élimination des polysaccharides (Klason, Willstätter etc.) accompagnant la lignine dans les parois cellulaires [72]. La structure de la lignine est donc tributaire du mode de délignification utilisé.

Les lignines industrielles telles que les lignines Kraft sont isolées après acidification (dioxyde de carbone ou acide sulfurique) des liqueurs résiduaire obtenues lors de la mise en pâte par le procédé Kraft. La lignine séparée des processus industriels (Kraft, bisulfite) n'est pas adaptée pour une étude structurale de la lignine naturelle dans les parois des cellules végétales, car toutes ces méthodes la dénaturent. Les procédés de délignification utilisent des conditions opératoires drastiques pour la solubiliser afin de la séparer de la cellulose.

Des solvants de la lignine sont actuellement étudiés surtout en relation avec les procédés Organosolv. Au début des années 50, Schuerch a étudié [73] les propriétés des solvants de la lignine et a déterminé qu'un bon solvant de la lignine doit avoir un paramètre de solubilité de Hildebrand entre 10,5 et 12,5 ( $\text{cal/cm}^3$ )<sup>1/2</sup>. Les solvants organiques utilisés pour la délignification Organosolv sont le méthanol, l'éthanol, le dioxane, l'éthylène glycol, le diméthylsulfoxyde, etc. pour l'ensemble de ces solvants la délignification a besoin d'un apport calorifique et de temps de réaction plus ou moins long.

### **3.6.1 Solubilité de la lignine précipitée**

Un polymère est soluble dans un solvant donné lorsque les interactions polymère-solvant l'emportent sur les interactions polymère-polymère et l'on sait que ce processus est d'autant plus facilité que les constituants présentent une similitude de structure. La probabilité pour que deux constituants soient miscibles augmente lorsque les deux paramètres de solubilités sont proches. Ce concept de Small a été appliqué par Ni et Hu [74] pour dissoudre la lignine dans un mélange éthanol-eau. Cette technique de dissolution impose une connaissance exacte de la structure de la lignine étudiée ou du moins ses unités répétitives. Pour calculer le paramètre de solubilité de la lignine Ni et Hu [74] ont déterminé d'abord les proportions de guaiacyl (G), Syringyl (S), et

p-hydroxyphénylpropane (H) de la lignine étudiée qui sont respectivement égale à 76%, 20% et 4%. Ils ont ensuite apporté une correction en ajoutant la fonction carbonyle sur un de ces groupements. Avec ce rapport de G/S/H, le paramètre de solubilité de la lignine est de  $13,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ . Les résultats expérimentaux ont montré que la solubilité de la lignine augmente avec la concentration d'éthanol jusqu'au maximum de 70% d'éthanol. Récemment, une étude similaire a été faite par Wang et al. [75] avec un système binaire de solvants 1,4-butanediol/eau. Les auteurs de cette étude ont déterminé un paramètre de solubilité de la lignine de  $14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  et un maximum de solubilité de 14.6 g/L dans un mélange de butanediol/eau (80%, v/v). Evstigneev [76] s'est intéressé aux facteurs qui influencent la dissolution de la lignine en milieu alcalin. Il a proposé une formule pour le calcul de la solubilité de la lignine dans des solutions alcalines. En effet, Evstigneev a établi une corrélation entre le nombre d'hydroxyles et le nombre d'unités de phénylpropane de la lignine. La solubilité de la lignine en milieu alcalin est déterminée par le rapport entre le nombre d'hydroxyles phénoliques sur le nombre d'unités de phénylpropane de la lignine. Plus ce ratio est élevé, meilleure est la solubilité de la lignine.

### **3.6.1.1 Solubilisation de la lignine dans les liquides ioniques**

Une nouvelle classe de solvants de la biomasse végétale a fait son apparition ces dernières années: les liquides ioniques. L'objectif de l'utilisation des liquides ioniques dans le prétraitement de la biomasse est d'extraire d'une manière sélective les constituants de la biomasse à savoir la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ces solvants permettent de dissoudre les résidus de la biomasse forestière. Il faut noter qu'il est nécessaire d'éliminer le contenu en eau des résidus forestiers, puisqu'il a été démontré par Swatloski et Spear [77] que la présence d'eau dans le liquide ionique diminue d'une manière significative la solubilité de la cellulose et par conséquent, le rendement du fractionnement des composants de la biomasse diminue. Une grande quantité de liquides ioniques a été évaluée comme solvants de prétraitement de la cellulose. Il s'agit des cations suivants: imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, tétrabutylammonium, tétrabutylphosphonium, 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-énium (cation DBU) et les alkylalkoxyammonium. Les anions les plus efficaces associés à ces

cations pour la dissolution de la cellulose sont: le chlorure, les ions acétate et les formiate [78,79,80]. Les types de liquides ioniques pour la dissolution de la cellulose les plus étudiés actuellement sont: le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Cl}^-]$ ) et l'acétate de 1-éthyl 3-méthylimidazolium ( $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Cl}^-]$ ). Les équipes d'Erdmenger, Zavrel et Vitz [81,82,83] ont démontré dans leurs travaux que la solubilité de la cellulose diminue avec la taille du cation.

Comme la cellulose, la dissolution de la lignine a été étudiée avec plusieurs liquides ioniques. Les cations imidazolium contenant différentes ramifications (chaînes alkyles et/ou benzyle) couplées à des anions comme le chlorure, le bromure, le tétrafluoroborate, l'acétate, trifluorométhanesulfonate et méthylsulfate ont été testés par les équipes de recherches de Pu [84] et Lee [85]. Une extraction de 93% de la lignine contenue dans les déchets de canne à sucre a été rapportée par Tan [86]. Ce dernier a utilisé le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium couplé à un mélange d'anions d'alkylbenzènesulfonates et xylènesulfonate. D'excellents résultats ont été obtenus par D'Andola et al. [87] en utilisant des liquides ioniques protiques à base de DBU. Il faut noter qu'une comparaison des pouvoirs de dissolution des liquides ioniques reste difficile à faire à cause des conditions opératoires différentes (température, impureté, temps, différence de matière première, etc) d'un auteur à un autre. Les faibles taux de dissolution de la lignine dans le bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium et l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium montrent que les ions  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$  sont de mauvais contre ions pour la solubilisation de la lignine [84,85,86]. Cependant, l'introduction d'une chaîne allyle sur le cation imidazolium permet d'améliorer la solubilité de la lignine. Ceci s'explique par une interaction forte entre la lignine et la chaîne allyle

### 3.6.1.2 Effet des ions sur l'efficacité des liquides ioniques

L'anion chlorure comparé aux ions  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{SCN}^-$  a donné de meilleurs taux de dissolution de la cellulose quel que soit le cation utilisé par Swatoski et al. [88]. Ceci s'explique par le fait que la taille du chlorure est petite et sa charge est moins délocalisée que dans le cas des autres ions. On sait que plus la charge d'un anion est délocalisée moins elle sera disponible pour développer des liaisons par conséquent l'ion chlorure

sera plus efficace pour rompre les liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose. Outre cet effet de charge sur l'efficacité des liquides ioniques, les cations influencent aussi la dissolution de la cellulose. Erdmenger [81] a montré dans ses travaux que la solubilité de la cellulose diminue lorsque le cation est volumineux malgré l'efficacité de l'ion chlorure. Rooney et Seddon [89] ont étudié l'influence de la taille des contre ions sur l'efficacité des liquides ioniques en utilisant les ions halogénures. Selon le tableau de classification des éléments de Mendeleïev, le rayon atomique diminue le long d'une colonne par conséquent les rayons des halogénures peuvent être classés comme suit  $Cl^- < Br^- < I^-$ . Ce classement est conforme aux propriétés de diminution de la dissolution de la cellulose observée par Rooney et Seddon [89]. En effet ils ont montré que:  $[C_4C_1im]^+[Cl^-] > [C_4C_1im]^+[Br^-] > [C_4C_1im]^+[I^-]$ . Dans le cadre de la présente étude, nous utilisons la lignine Kraft obtenue après acidification des liqueurs résiduelles.

### 3.7 Liqueur noire Kraft

Les liqueurs épuisées de la cuisson, qu'on appelle la liqueur noire, sont séparées de la pâte après lessivage et traitées dans un circuit de récupération des produits chimiques. Ce dernier régénère les agents de cuisson ( $Na_2S$  et  $NaOH$ ) tout en récupérant l'énergie thermique du résidu organique pour produire de la vapeur.

#### 3.7.1 Composition chimique de la liqueur noire

La matière organique présente dans les liqueurs noires suite à la fabrication de la pâte Kraft est constituée principalement de la lignine, de produits de dégradation d'hydrates de carbone (cellulose et hémicelluloses) et d'une petite fraction de matières extractibles (Tableau 3-7). Les liqueurs noires sont extrêmement complexes, elles renferment un grand nombre de composants de constitutions diversifiés et de structure [90].

La majeure partie de la lignine présente dans la liqueur noire est de poids moléculaire élevé, qui précipite si la liqueur est acidifiée. La composition de la lignine Kraft est complexe et varie selon les essences de bois et les conditions de cuisson.

**Tableau 3-7 Matières organiques dans les liqueurs noires Kraft de pin**

| <b>Composition</b>  | <b>(% sec)</b> |
|---|----------------|
| <b>Lignine</b>  | 46             |
| <b>Acides hydroxy</b><br>Glycolique<br>Lactique<br>Autres | 30             |
| <b>Acide formique</b>                                     | 8              |
| <b>Acide acétique</b>                                     | 5              |
| <b>Extractibles</b>                                       | 7              |
| <b>Autres composés</b>                                    | 4              |
| <b>Total</b>  | 100%           |

Par rapport à la lignine native (MWL), la lignine Kraft contient généralement beaucoup plus de groupements hydroxyles phénoliques et de groupements carboxyles. Lors de la cuisson, les doubles liaisons de type coniférylique sont complètement détruites, par contre, de nouvelles liaisons doubles sont formées sur la lignine au cours de la mise en pâte dans les unités de structure styrène et stilbène.

Bien que les produits à faible poids moléculaire provenant de la dégradation de la lignine soient en faible quantité, plusieurs centaines de composants individuels ont été identifiés. Parmi ces composés monomériques, on retrouve du gaïacol, de la vanilline, de l'acide vanilique et de l'acétovanilone. Il faut noter également que les acides hydroxycanoïques contenant un noyau guaiacyle ou syringyle sont présents dans le bois mou. Ils sont évidemment les produits de condensation entre les fragments de lignine et les produits intermédiaires de dégradation des hydrates de carbone.

Les produits de dégradation des hydrates de carbone dans les liqueurs noires sont constitués d'acides carboxyliques aliphatiques dont les acides hydroxymonocarboxyliques sont les composantes dominantes.

Dans le cadre de nos travaux, nous utilisons essentiellement la liqueur noire industrielle issue du procédé Kraft provenant de la compagnie Kruger de Trois-Rivières. Le tableau 3.8 montre la teneur en solide et en lignine de cette liqueur.

**Tableau 3-8 Pourcentage de solide et de lignine dans la liqueur noire Kraft de Kruger.**

| Échantillon                  | pH      | Solide (%) | Lignine insoluble dans l'acide (%) |
|------------------------------|---------|------------|------------------------------------|
| Liqueur noire Kraft (Kruger) | 13-13.5 | 45         | 49                                 |

### 3.7.2 Précipitation de la lignine de la liqueur noire

La lignine de la liqueur noire est très différente de la lignine native. Dans notre cas la structure fonctionnelle de la lignine extraite de la liqueur noire va dépendre de la sévérité du processus de délignification et de la méthode d'extraction utilisée. Il existe essentiellement quatre méthodes pour extraire la lignine de la liqueur noire: la méthode électrochimique, la précipitation par cations métalliques, la précipitation acide et la précipitation au CO<sub>2</sub>.

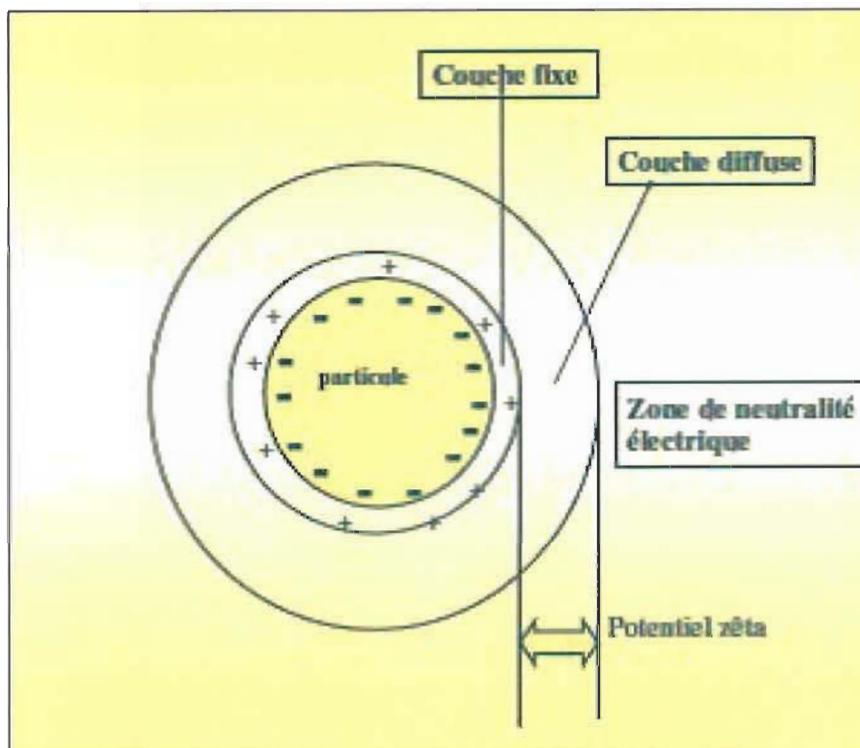
#### 3.7.2.1 Méthode électrochimique

Elle consiste à produire des ions H<sup>+</sup> nécessaires pour la précipitation de la lignine en utilisant un voltamètre du type Hoffmann ou l'anode est en platine et la cathode en acier inoxydable. En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, la lignine se dépose au fond de la cellule [91].

#### 3.7.2.2 Extraction par cation métallique

La précipitation de la lignine par cations métalliques trouve son explication dans la théorie de la double couche des particules chargées. En effet, les travaux de Sundin et Halter [92,93] ont montré que la lignine de la liqueur noire peut se comporter comme un colloïde. Les particules de lignine issues du procédé Kraft sont sous forme d'un

polyélectrolyte entouré de deux couches d'ions une couche fixe et une couche diffuse (Figure 3-14).



**Figure 3-14 Théorie de la double couche des particules chargées**

L'introduction d'ions métalliques dans la liqueur noire entraînerait une annulation du potentiel Zêta de toutes les particules de lignine avant de les coaguler. Ces ions sont appelés des coagulants parmi eux on peut citer:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Les travaux de Zaied et Bellakhal [94] montrent que cette coagulation peut être obtenue par la méthode électrochimique communément appelée électrocoagulation. C'est un système qui utilise des électrodes en Fer ou Aluminium pour générer les coagulants comme  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

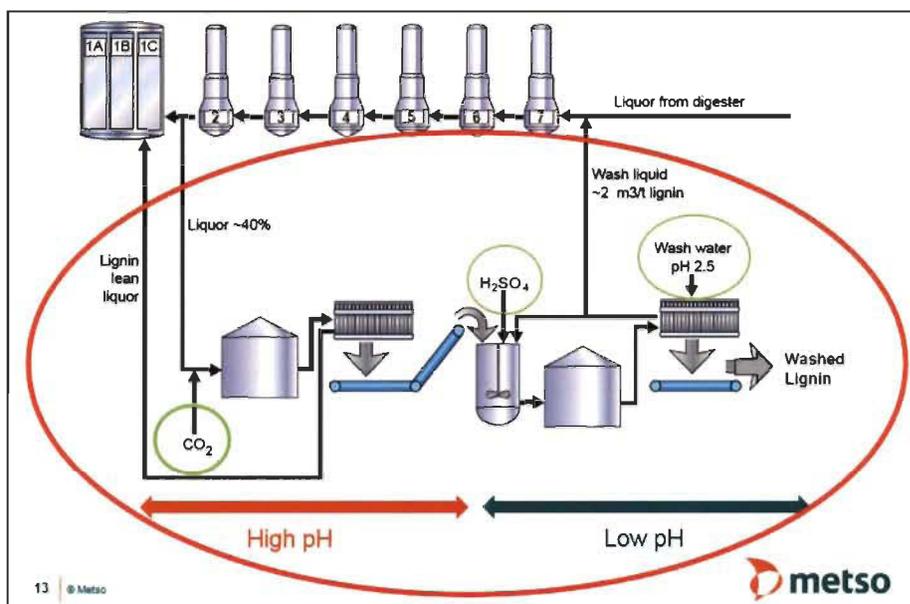
### 3.7.2.3 Précipitation à l'acide

Un principe de précipitation de la lignine de la liqueur noire par l'acide sulfurique ou chlorhydrique est largement décrit dans la littérature [95,96]. Il repose sur le procédé inverse du procédé Kraft qui dissout la lignine dans une solution de NaOH. L'abaissement du pH de la liqueur noire entraîne une protonation de la lignine par conséquent cette dernière se précipite (désolubilise).

### 3.7.2.4 Précipitation au CO<sub>2</sub>

La précipitation de la lignine au CO<sub>2</sub> est connue sous le nom de procédé lignoboost. C'est un procédé qui permet d'extraire la lignine de la liqueur noire. Il a été mis au point par la société Innventia en association avec l'Université Chalmers de Göteborg. Ces derniers ont vendu le brevet en 2008 à la société Metso [97].

Le procédé lignoboost peut être divisé en deux grandes parties (Figure 3-15).



**Figure 3-15 Schéma du procédé LignoBoost d'extraction de la lignine de la liqueur noire kraft [98].**

La lignine de la liqueur noire est d'abord précipitée par acidification avec du dioxyde de carbone gazeux entre un pH 9 et 10. Le dioxyde de carbone dissout dans la liqueur noire se transforme d'abord en acide carbonique avant de protoner la lignine. La température au cours de l'acidification est fixée entre 60°C et 70°C pour rendre fluide la liqueur noire et éviter le colmatage de la lignine précipitée. L'étape de la précipitation est suivie par filtration sous pression d'azote de 1 à 2 bars, suivie par une étape de suspension de la lignine dans l'eau acidifiée à pH ≈ 2. La lignine est filtrée puis lavée avec de l'eau et séchée à la température ambiante. La pureté de la lignine issue de ce procédé est généralement estimée à 90%. Domtar a démarré en février 2013 la première usine de LignoBoost à échelle commerciale en Caroline du Nord avec une production de 75 tonnes jour[99].

Récemment, Nagy et al. [100] ont modifié ce procédé en l'appliquant à une pression de 1500 kPa ce qui leur a permis d'extraire presque toute la lignine contenue dans la liqueur noire. Nous avons utilisé ce procédé à la pression atmosphérique et à 60°C pour extraire les 20% de la lignine de la liqueur noire nécessaire pour la réalisation des objectifs de ce projet.

### **3.8 Les liquides ioniques**

Il est aujourd'hui compris par tous les acteurs de la science que tout développement de nouvelles technologies doit prendre en compte les préoccupations et la sécurité de notre environnement. Dans le secteur de la chimie, les solvants organiques volatils (COV) qui sont aujourd'hui massivement utilisés doivent être remplacés au fur et à mesure par des solvants plus respectueux de l'environnement. La plupart des COV sont problématiques, car ils sont toxiques, inflammables et polluants. Dans l'optique de développer une chimie plus respectueuse de l'environnement, on observe depuis quelques années un intérêt croissant pour le développement de nouveaux solvants alternatifs aux COV appelés: liquides ioniques. Les liquides ioniques (LIs) sont composés entièrement de cations et d'anions [101,102]. Ils se sont affirmés au cours de cette dernière décennie comme de bons solvants verts avec des propriétés de solvation acceptables [103]. Le potentiel des liquides ioniques pour agir en tant que solvants et catalyseurs pour un large éventail de procédés chimiques attire l'attention de beaucoup d'industriels et de chercheurs. Du fait de leur pression de vapeur négligeable et de leur non-inflammabilité, ils permettent d'améliorer la sécurité des procédés. De plus, la contamination atmosphérique devient négligeable, ce qui réduit considérablement les conséquences pour la santé des opérateurs. Malgré l'intérêt porté à cette classe de solvant, l'utilisation des liquides ioniques au niveau industriel reste encore très limitée. Ceci s'explique par un manque d'information sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques, car ces derniers sont en perpétuelle évolution.

### 3.8.1 Définition

La terminologie du nom liquide ionique n'est pas encore arrêtée. On trouve dans la littérature une multitude de définitions. Les liquides ioniques peuvent être définis comme des sels fondus contenant des espèces ioniques, sans aucune molécule neutre. Ils sont constitués d'un cation le plus souvent organique et d'un anion organique ou inorganique. Leurs températures de fusion sont généralement basses et sont souvent inférieures à 100°C (idéalement à 25°C) [104]. Ils ont une tension de vapeur très basse ou même inexistante, une densité à température ambiante souvent plus élevée que celle de l'eau et une grande conductivité. Ces propriétés rendent les liquides ioniques très attractifs notamment dans le domaine de prétraitement de la biomasse (solvant vert).

### 3.8.2 Historique

Les liquides ioniques (LIs) sont devenus des solvants incontournables dans plusieurs domaines tels que: la synthèse organique [105], le prétraitement de la biomasse [106,107,108], etc.

La première description d'un LI a été faite au milieu du 19e siècle. Lors de la réaction de Friedel-Crafts entre le benzène et le chlorométhane catalysée par  $\text{AlCl}_3$ , il se forme une seconde phase qui apparaît sous forme d'une huile rouge. Sa structure sera identifiée plus tard par Atwood grâce à la RMN.

En 1914, Walden publie ses recherches sur les sels liquides de nitrate d'alkylammonium avec notamment le nitrate d'éthylammonium qui possède un point de fusion de 12-14°C. Le développement de ce type de composés a concerné d'abord les utilisations militaires (liquide de propulsion dans les fusils marins et l'artillerie navale). En effet, vers les années 60, l'essentielle de la recherche sur ces types de liquides ioniques était dominée par l'US Air Force. Cette dernière cherchait à améliorer les caractéristiques des batteries thermiques qui étaient basées sur des électrolytes constitués de chlorures fondus ( $\text{LiCl-KCl}$ , température de fusion 355°C). Ces différents projets ont ensuite abouti à la découverte de nitrates complexes [109].

Le premier brevet d'une application industrielle des liquides ioniques a vu le jour en 1934. Le brevet concernait les LI à base de pyridinium qui pouvaient solubiliser la cellulose à des températures inférieures à 100°C, ce qui servait ensuite dans d'autres réactions chimiques comme les estérifications. Cependant, le cation pyridinium présente l'inconvénient d'être trop facilement réductible, ce qui restreint fortement son champ d'application [110]. Ces liquides ont été abandonnés au profit d'imidazolium.

En 1982 Wilkes [111] publie ses résultats sur la synthèse d'un sel fondu constitué d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et démontra la faisabilité de la fabrication de batteries à partir de ce type d'électrolyte.

### 3.8.3 Synthèse

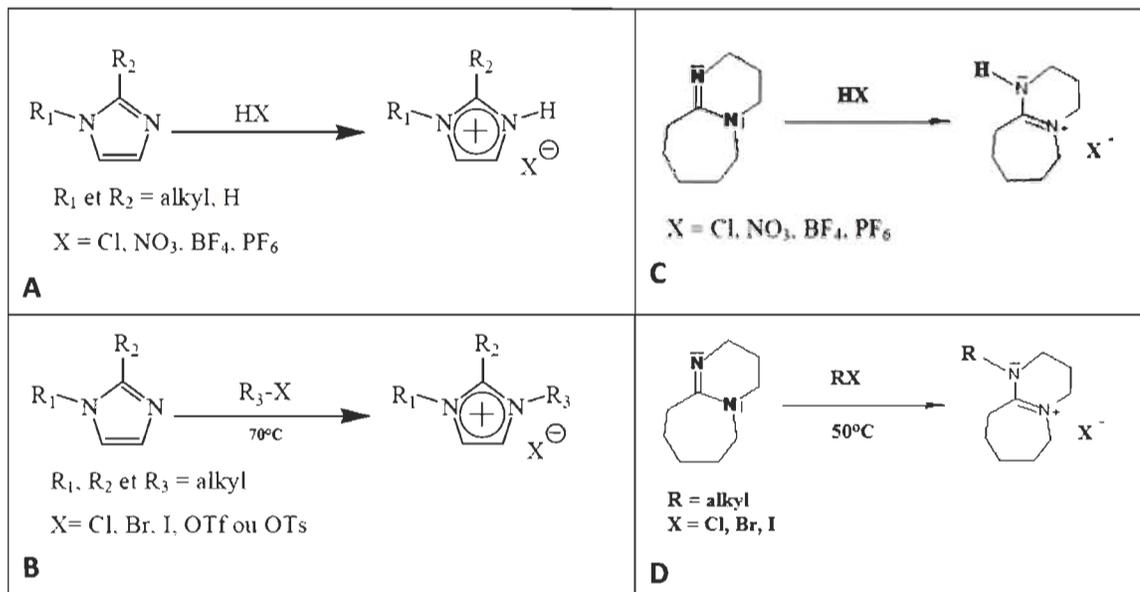
Il existe dans la littérature une multitude de voies de synthèse des liquides ioniques (liquides spéciaux, liquides chiraux, etc). Compte tenu du nombre de combinaisons de cations et d'anions possibles pour former un liquide ionique, il serait impossible de les énumérer tous dans ce document. Pour des raisons économiques, nous avons limité nos recherches sur les liquides à base d'imidazole et 1, 8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene (DBU). La synthèse de ces liquides ioniques s'effectue généralement en une ou deux étapes (la quaternisation de l'amine et le changement d'ion).

#### 3.8.3.1 Synthèse par quaternisation

Le principe consiste à quaterniser l'amine d'un alkyimidazole ou l'azote de l'amidine (DBU) en présence d'un halogénoalcane choisi en fonction de la structure ou des propriétés particulières recherchées pour le liquide ionique final [112,113]. En effet, il est possible de choisir le cation parmi des composés aliphatiques ou aromatiques, de jouer sur la longueur de la chaîne alkyle attachée (saturée ou insaturée) et de choisir l'anion (simple ou complexe). La réaction de quaternisation des imidazoles ou du DBU peut être effectuée soit par réaction acide-base ou par réaction de nucléophile (Figure 3-16).

Exemple de synthèse du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium: On fait réagir 1 équivalent de méthylimidazole avec 1,1 équivalent de chloroalcane sous atmosphère

d'azote à 70°C pendant 72 heures (la fin de la réaction est donnée par la disparition complète de la phase supérieure (Figure 3-17)).



**Figure 3-16 Exemples de réaction de quaternisation de l'imidazole (A et B) et du DBU (C et D).**



**Figure 3-17 Synthèse du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium par quaternisation.**

Après 72 heures, on obtient une solution impure, visqueuse et jaunâtre de  $[C_4C_1im]^+[Cl^-]$  qui est mise au réfrigérateur pendant une nuit. La solution cristallise sous forme de cristaux blancs qui sont ensuite lavés 3 fois pour enlever les impuretés à l'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle est ensuite enlevé en chauffant la solution sous vide à 70°C

pendant environ 4 heures. Le produit obtenu est très hygroscopique. Ce type de réaction est facilitée dans le sens classique des substitutions nucléophiles:  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Il est possible de changer le contre ion du liquide ionique presque autant de fois qu'on le désire. Cette modification d'anion intervient en général dans la dernière étape et peut être facilement adaptée. Il faut noter cependant que la séparation du nouveau liquide avec le sel issu du changement d'anion est souvent difficile à réaliser. Cela est dû à la solubilité (partielle) de ces sels dans le nouveau liquide ionique.

### 3.8.3.2 Échange d'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en trois catégories: traitement par une résine échangeuse d'ions, traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis et la réaction d'échange par métathèse d'anions.

### 3.8.3.3 Résine échangeuse d'ions

Elle est généralement utilisée pour échanger un halogénure d'un liquide ionique avec un anion organique qui est souvent la base conjuguée de l'acide correspondant. Cette méthode consiste à échanger d'abord l'halogénure du LI pour un ion hydroxyde, puis de le faire réagir avec un acide pour obtenir un LI avec un contre ion organique et de l'eau suivant le schéma de la figure 3-18:

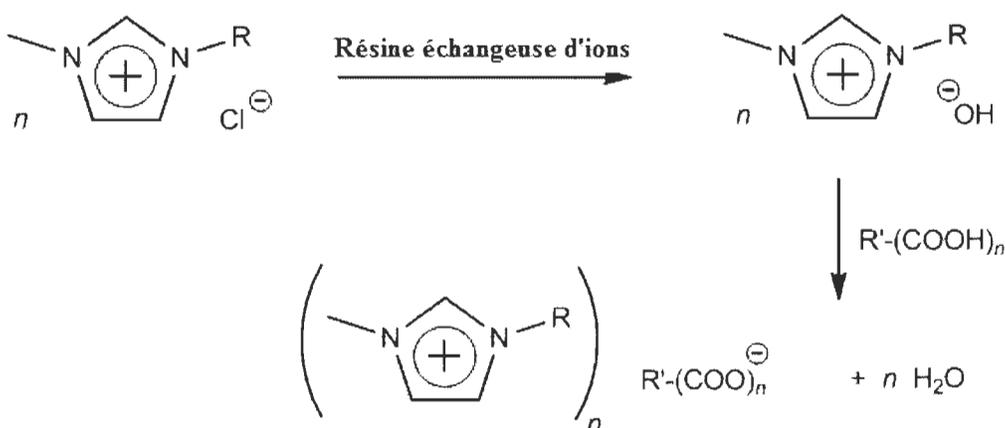
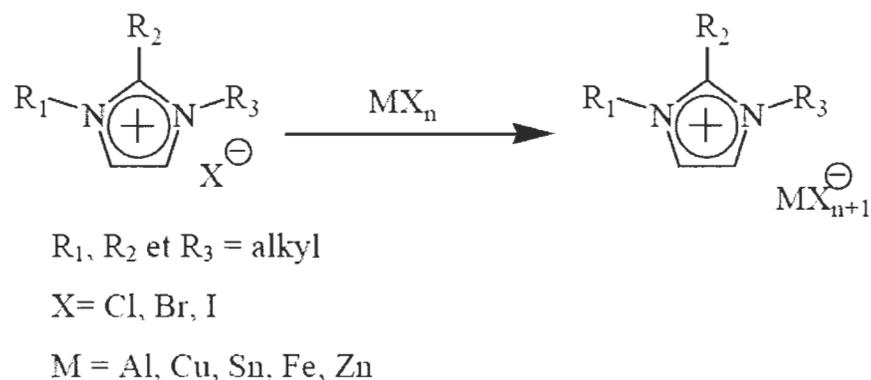


Figure 3-18 Échange d'un ion chlorure avec un carboxylate

### 3.8.3.4 Traitement acide

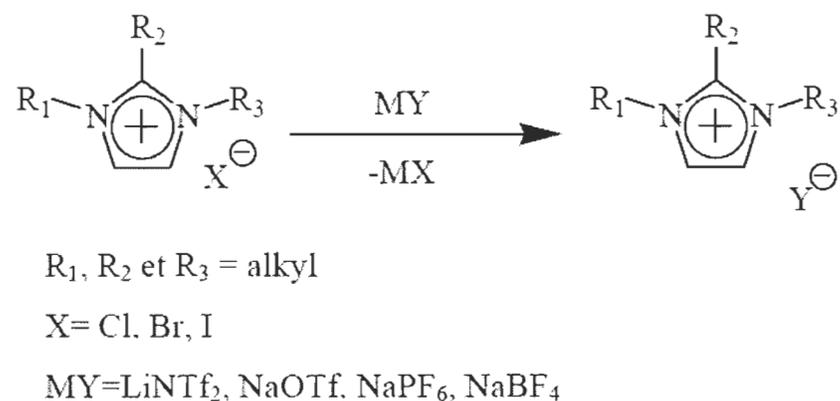
Le contre ion halogénure d'un liquide ionique peut être remplacé par un contre ion métallique en faisant réagir 1 éq d'un halogénure de LI avec 1 éq d'un acide de Lewis selon la réaction présentée à la Figure 3-19[114,115].



**Figure 3-19 Échange d'un chlorure avec un ion métallique**

### 3.8.3.5 Métathèse anionique:

L'anion inorganique d'un liquide ionique peut être changé avec un autre anion inorganique en faisant réagir le sel de ce dernier avec le liquide ionique (Figure 3-20).



**Figure 3-20 Échange d'anion par métathèse**

## 3.8.4 Purification

La pureté des liquides ioniques est un paramètre important pour la plupart des applications, car la présence d'impuretés affecte souvent les propriétés physico-

chimiques des liquides ioniques [116]. Un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des liquides ioniques afin de limiter les impuretés présentes dans le liquide final notamment les traces d'eau et les réactifs en excès. La présence d'impuretés dans un liquide ionique dépend d'une part de la méthode de synthèse utilisée et d'autre part du mode de purification employé. Les liquides ioniques contiennent en général deux types d'impuretés.

#### **3.8.4.1 Les impuretés volatiles**

Les excès de réactifs, les solvants organiques et l'eau constituent l'essentiel des impuretés volatiles des liquides ioniques qui sont théoriquement facile à enlever. Les facteurs qui influencent l'élimination de toutes ces substances volatiles sont leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique et la viscosité de ce dernier. Contrairement à ce que pensent certains auteurs, le chauffage prolongé des liquides ioniques n'enlève pas la totalité de l'eau et des solvants contenus dans les liquides ioniques. Billard et al. [117] ont mis en évidence la présence de 50 ppm d'eau dans les liquides ioniques après 48 heures de séchage de ceux-ci sous vide à 70°C. Actuellement le moyen le plus efficace pour enlever l'eau des liquides ioniques est la recristallisation dans un minimum de solvant organique anhydre suivie d'une distillation sous vide à 70°C [118,119,120]. L'évaporation des excès de réactifs est fonction de leurs températures d'ébullition. Par exemple, les alkyimidazole sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs températures d'ébullition élevées (le méthylimidazole T°C ébullition= 198°C) et des fortes interactions avec le liquide ionique. C'est pour cette raison que les alkyles imidazoles sont toujours en déficit lors de la synthèse de liquide ionique correspondant. Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les liquides ioniques par dosage Karl-Fischer [121].

#### **3.8.4.2 Les impuretés non volatiles**

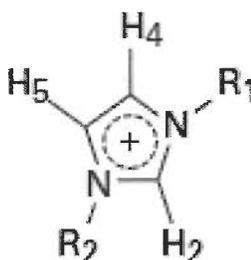
Ils sont essentiellement constitués d'anions. La présence de ces impuretés dans les liquides ioniques intervient souvent lors du changement d'anion, car l'échange de contre ions est généralement incomplet. En plus de cet échange incomplet, le sel formé est

difficile à séparer du liquide ionique. Les impuretés d'halogénure sont généralement détectées par un test au nitrate d'argent.

### 3.8.5 Nomenclature des liquides ioniques

À l'image de la définition des liquides ioniques, on trouve dans la littérature plusieurs nomenclatures. Nous prendrons comme nomenclature arbitraire celle en accord avec les pionniers des liquides ioniques de nouvelle génération [122,123,124]. Il s'agit des liquides ioniques à base d'ion imidazolium plus particulièrement l'ion méthylimidazolium (Figure 3-21). Ils peuvent être associés à une large gamme d'anions. Nous avons adopté la nomenclature suivante:

- Le cation imidazolium est noté par le suffixe « im »
- Les alkyles  $R_1$  et  $R_2$  sont représentés respectivement par  $C_n$  et  $C_m$  ou  $n$  et  $m$  représente la longueur des chaînes en position 1 et 2.
- Les anions sont notés par leur formule chimique et les plus fréquents sont:  $Cl^-$ ,  $MeSO_4^-$ ,  $MeSO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  et  $NO_3^-$ .



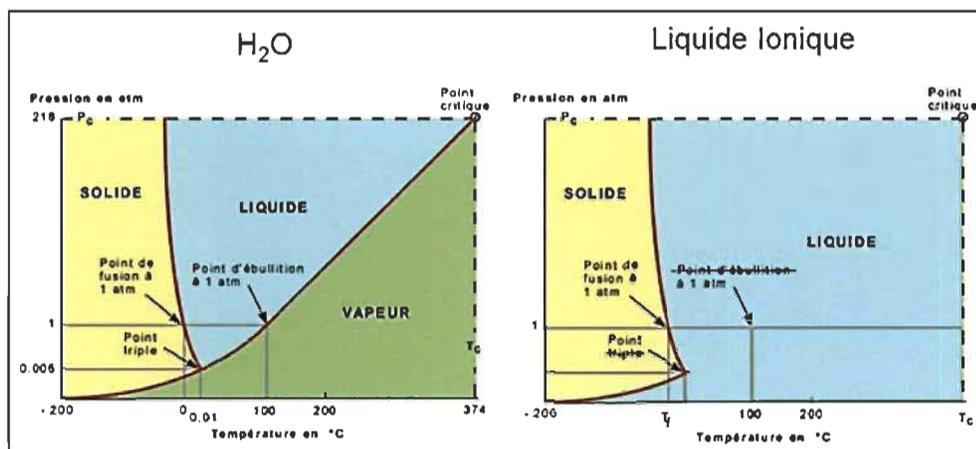
**Figure 3-21 Cation imidazolium**

Cette nomenclature sera appliquée à tous les types de liquides ioniques autres que les imidazoliums évoqués dans ce rapport en remplaçant les suffixes «im» par l'abréviation du cation du liquide en question.

### 3.8.6 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont une bonne résistance thermique et leurs tensions de vapeur sont très basses et leurs domaines liquides à pression atmosphérique sont plus importants que ceux de l'eau et des solvants organiques classiques (Figure 3-22).

Ils sont ininflammables. Ils peuvent être utilisés plusieurs fois. On peut aussi ajuster leurs propriétés physico-chimiques en changeant la nature de l'anion ou du cation. Les premiers travaux sur les propriétés des liquides ioniques purs se sont intéressés sur la corrélation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physico-chimiques [112]. Les impuretés peuvent changer considérablement les propriétés des liquides ioniques. En effet, la présence d'impureté telle que l'eau peut changer la densité, la viscosité et le point de fusion.



**Figure 3-22 Comparaison de l'état de l'eau et des liquides ioniques.**

### 3.8.6.1 Point de fusion

La température de fusion d'un liquide ionique est fonction des interactions entre les ions qui le composent d'une part et d'autre part entre ces ions et les impuretés.

On trouve dans la littérature plusieurs liquides ioniques qui présentent la propriété d'être surfondu. Quand ils sont chauffés, ces liquides passent par une phase cristalline avant de fondre. La formation de cette partie cristalline est aujourd'hui mal connue. Cette propriété explique les incertitudes liées aux points de fusion des liquides ioniques. En effet, Ngo et al. [113] ont montré que le point de fusion de ces liquides ioniques pouvait fortement varier. La température de fusion des liquides ioniques dépend aussi de la taille des ions. Le facteur primordial qui influence la température de fusion est la taille des ions et leur facilité à interagir entre eux. Plus ils sont petits, symétriques et prompts à faire des liaisons, plus le point de fusion sera élevé. Le cation volumineux engendre peu

d'interactions avec l'anion. Par conséquent, leurs points de fusion seront bas. Si la longueur ou le volume de la chaîne alkyle greffée sur le squelette imidazolium augmente, ce phénomène est amplifié et la température de fusion diminue. Le Tableau 3-9 l'influence de la taille et de la nature des ions sur le point de fusion des liquides imidazolium.

**Tableau 3-9 Influence de la taille et de la nature des ions sur le point de fusion des LIs imidazoliums.**

| Liquide ionique                                      | Température de fusion (°C) | Références              |
|--|----------------------------|-------------------------|
| $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Cl}^-]$     | 87                         | Chaumont et al. [125]   |
| $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$   | 15                         | Rogers et al. [126]     |
| $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{AlCl}_4^-]$ | 9                          |                         |
| $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Cl}^-]$     | 41                         | Huddleston et al. [127] |
| $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$   | -80                        | Rogers et al. [126]     |
| $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{AlCl}_4^-]$ | -10                        |                         |

### 3.8.6.2 Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des liquides ioniques est fixée par sa température de décomposition. Les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [128]. La stabilité thermique d'un liquide ionique dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre:  $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .

### 3.8.6.3 Densité

La densité d'un liquide ionique reflète les interactions et la distance entre les structures chimiques qui le constituent. La pertinence de cette propriété a été rapportée dans les différentes études de corrélation entre la structure d'un composé avec sa densité. Par exemple, pour les alcanes non cycliques, la densité augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Cependant, il est plus difficile d'obtenir une corrélation directe entre la structure d'un liquide ionique et sa densité. Certains liquides ioniques ont une densité proche de celle de l'eau. Parmi ces liquides ioniques, on peut citer  $[\text{C}_8\text{C}_{1\text{im}}]^+[\text{BF}_4]^-$  ( $d = 1,08$  à  $25^\circ\text{C}$ ) [129]. La plupart des liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités à  $25^\circ\text{C}$  comprises entre  $1,2$  et  $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Afin d'établir une corrélation entre la structure d'un liquide et sa densité ionique, plusieurs études ont été réalisées par différentes équipes de chercheurs. Les familles de liquides ioniques les plus étudiées sont: les imidazoliums, les ammoniums et les phosphoniums [130,131,132].

L'eau et les halogénures sont des contaminants importants pour les mesures expérimentales de la densité, il est connu que la présence de ces impuretés conduit généralement à une baisse de la valeur de la densité [133]. Dans le cas des alkyylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [134,135]. La présence d'un halogène dans la structure d'un liquide ionique entraîne une augmentation de la densité [136,137,138].

Les liquides ioniques avec un cation aromatique sont plus denses que ceux avec un cation aliphatique. Cela s'explique par les interactions  $\pi$ - $\pi$  qui peuvent réduire les distances intermoléculaires. La présence de groupements polaire comme le nitrile et l'hydroxyle dans le cation augmente la densité du liquide ionique [139,140]. Les cations cycliques et/ou symétriques augmentent aussi les valeurs de la densité. Cette augmentation a été attribuée à la réduction des degrés de conformation, de liberté de rotation et de réduction importante du volume libre entre les structures. Le Tableau 3-10 montre l'influence de la taille et de la nature des ions sur la densité des liquides imidazoliums.

**Tableau 3-10 Influence de la taille et de la nature des ions sur la densité des LIs imidazoliums.**

| Liquide ionique                                    | Densité à 25°C | Références              |
|--|----------------|-------------------------|
| $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Cl}^-]$   | 1.12           | Chaumont et al. [125]   |
| $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{Cl}^-]$   | 1.08           | Huddleston et al. [127] |
| $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$ | 1.28           | Alexander Kokorin [141] |
| $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$ | 1.207          |                         |
| $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$ | 1.149          |                         |
| $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$ | 1.08           | Huddleston et al. [127] |

#### 3.8.6.4 Viscosité

Ce paramètre reste le désavantage majeur des liquides ioniques. Ils ont généralement des viscosités deux à trois fois supérieures à celles des solvants organiques conventionnels et environ de deux ordres de grandeur supérieure à celle de l'eau. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement: 0.89, 16.1 et 934 cP. La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [142]. Les impuretés telles que l'eau et les halogénures changent considérablement la valeur de viscosité des liquides ioniques. La présence d'eau dans le liquide ionique diminue sa viscosité. Il faut noter que les valeurs de viscosité trouvées dans la littérature pour un même liquide sont rarement comparables. La plupart des auteurs ne précisent pas les teneurs en eau et en impuretés des liquides ioniques qu'ils ont étudiés. Ceci amène à de fortes variations des valeurs mesurées pour un même liquide ionique. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle augmente la viscosité (Tableau 3-11). D'après Bonhôte et al. [112] cette augmentation est due aux interactions de Van der Waals. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens:  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$ . Une forte délocalisation de la charge de l'anion favorise une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, MacFarlane et al. [143] ont synthétisé une nouvelle famille de LIs constitués de cation imidazolium et d'anion dicyanamide (DCA)

en lieu et place aux anions halogénures. Le liquide ionique [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][DCA] présente une viscosité à 25°C de 21 mPa.s, permettant ainsi son utilisation dans des procédés. La viscosité des liquides ioniques est donc modulable, mais reste généralement élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés, car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.)

**Tableau 3-11: Influence de la taille et de la nature des ions sur la viscosité des LIs imidazoliums.**

| Liquide ionique   | Viscosité (cP)             | Références                                   |
|---|----------------------------|--|
| [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]              | 61.2 (80°C)                | Rogers et al. [126]                          |
| [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]              | 139 (25°C)                 |  |
| [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | 66.5 (20°C)<br>37.7 (22°C) | Karmakar et al. [144]<br>Fuller et al. [145] |
| [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | 219 (25 °C)                | Rogers et al. [126]                          |

### 3.8.6.5 Toxicité

L'avantage des liquides ioniques pour les procédés chimiques, biologiques et de prétraitement de la biomasse a été largement décrit dans la littérature [146,147]. Malgré ces nombreux avantages, la prudence doit être de mise concernant leurs toxicités. Il manque aujourd'hui d'études faites sur la toxicité des liquides ioniques par rapport à ce qui serait théoriquement nécessaire. La méthode standard pour mesurer la toxicité des liquides ioniques est la CL<sub>50</sub> et/ou EC<sub>50</sub>. Les lettres CL désignent la «concentration létale» d'un produit chimique. La CL<sub>50</sub> correspond à la concentration du produit chimique en l'occurrence le liquide ionique dans l'eau qui tue 50% des individus d'essai dans un temps donné. EC<sub>50</sub> est la concentration efficace médiane. Elle représente la concentration d'un liquide ionique où 50% de l'effet maximal est observé.

Les tests de toxicité des liquides ioniques sont souvent effectués sur des bactéries ou sur des algues. En effet, plusieurs études de prédiction de l'effet des liquides ioniques sur les milieux aquatiques et terrestres ont été signalées dans la littérature. C'est l'équipe de Jastorff et al. en 2003 [148] qui a émis les premières conclusions sur les risques potentiels environnementaux liés à l'utilisation des liquides ioniques. Dans cet article, les auteurs ont souligné que l'emploi des liquides ioniques n'aurait pas d'impact majeur sur l'environnement, mais l'incertitude par rapport à ses premiers résultats reste grande. Plus tard, Wilkes [122] a montré que la toxicité des liquides imidazolium augmente avec la longueur de la chaîne alkyle présente sur le cation. Les données expérimentales de plusieurs auteurs sont en accord avec cette observation. Romero et al [149] ont déterminé la toxicité du méthylimidazolium en y fixant des alkyles avec des longueurs de chaînes allant de 1 à 8 carbones. Ils ont conclu que plus la longueur de la chaîne augmente plus la toxicité du liquide augmente. Cependant, ils ont démontré que les cations  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ont peu d'influence sur la toxicité des liquides imidazolium. Plus récemment, quelques nouvelles classes sont d'avantages étudiées, comme le pyrrolidinium, le pyridinium, le tetra-alkylammonium et le tetra-alkylphosphonium. Il faut noter que les résultats obtenus avec les imidazoliums ne peuvent pas être extrapolés.

La décomposition des liquides ioniques comme  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$  et  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{PF}_6^-]$ , en présence d'eau peut également conduire à une pollution lorsqu'ils sont jetés dans l'environnement en raison de la formation d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique [150]. Ropel et al. [151] ont montré dans leurs travaux que les liquides ioniques tels que  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  et  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ont une affinité très élevée avec les alcools. Ce résultat indique que ces liquides ioniques peuvent probablement s'accumuler dans l'organisme humain. Quelques exemples de toxicité de liquides ioniques sont donnés dans le Tableau 3-12.

**Tableau 3-12 La toxicité ( $EC_{50}$ ) de quelques solvants usuels et liquides ioniques.**

| Solvant                | $EC_{50}$ (g/L) |
|------------------------|-----------------|
| Acétone                | 10.977          |
| Chloroforme            | 1.285           |
| Éthanol                | 16.384          |
| Ethylbenzène           | 0.049           |
| $[C_2C_1im]^+[BF_4]^-$ | 35.000          |
| $[C_4C_1im]^+[BF_4]^-$ | 9.000           |
| $[C_4C_1im]^+[PF_6]^-$ | 4.000           |

### 3.8.7 Solubilité des composés organiques dans les liquides ioniques

Le phénomène de dissolution d'un soluté dans un solvant est lié à la possibilité des molécules de solvant de s'associer au soluté (solvatation). Le comportement des composés organiques dans les liquides ioniques est généralement déterminé par le calcul de coefficient d'activité à dilution infinie ( $\gamma^\infty$ ) et le paramètre de solubilité ( $\delta$ ).

### 3.8.8 Calcul du coefficient d'activité à dilution infinie ( $\gamma^\infty$ ).

Les coefficients d'activité à dilution infinie d'un soluté (i) dans un solvant ( $\gamma_i^\infty$ ) permettent de mesurer les interactions entre le soluté et le solvant à l'absence d'interactions soluté-soluté. Plus la valeur du coefficient d'activité est petite plus le composé étudié est soluble dans le liquide ionique. La principale technique utilisée pour mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie est la chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC). Cette dernière fonctionne comme une chromatographie normale. Elle est constituée d'un injecteur, d'une colonne, d'un détecteur et d'un four qui permet de porter la colonne à une température élevée. La seule différence entre une

chromatographie en phase gazeuse normale et un IGC réside au niveau du produit à analyser. Pour l'IGC, c'est la phase stationnaire qui est analysée par l'injection de différents composés organiques, appelés sondes, dont les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques sont parfaitement connues. Le principe est donc l'inverse de celui de la chromatographie classique où la colonne est définie et où l'on injecte un mélange à analyser. L'IGC est largement utilisée pour la détermination de propriétés thermodynamiques des liquides ioniques à dilution infinie [152]. Cette méthode consiste à injecter de très faibles quantités de molécules sondes de manière à pouvoir négliger les interactions entre ces molécules. Comme une seule sonde ne permet pas de tester toutes les interactions que développe un liquide ionique, un grand nombre de solutés est généralement utilisé. Concernant les alcanes, les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie ( $\gamma^\infty$ ) augmentent avec la longueur de chaîne. Les coefficients des alcanes linéaires sont plus élevés que celles des cyclohexanes, des alcènes, des alcynes et des hydrocarbures aromatiques. Les coefficients d'activité à dilution infinie des n-alcanes diminuent avec une augmentation de la température. Ceci indique que la solubilité des n-alcanes dans les liquides ioniques augmente avec la température. Les coefficients d'activité à dilution infinie des composés polaires sont moins sensibles à la température et leur variation dépend de la structure du liquide ionique. L'introduction d'une double ou triple liaison dans la structure des n-alcanes augmente leurs affinités avec les liquides ioniques. Les alcanes cycliques sont aussi plus solubles dans les liquides ioniques. La solubilité des noyaux aromatiques dans les liquides ioniques est due aux interactions des électrons  $\pi$  avec le cation du liquide ionique. Grâce à la modélisation, Hanke et al. [153] ont montré que les cations interagissent principalement avec l'anneau du benzène, tandis que les anions interagissent avec les hydrogènes du noyau.

Les valeurs  $\gamma^\infty$  des alcools sont relativement petites. Elles sont comprises entre 1.2 et 4.6. Cette solubilité des alcools dans les liquides ioniques s'explique par l'interaction des doublets libres de l'oxygène de l'alcool aux cations du liquide ionique d'une part et d'autre part entre l'anion et l'hydrogène de l'alcool. La solubilité des alcools dans les liquides ioniques diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne [154].

Les éthers et les amines sont moins solubles que les alcools dans les liquides ioniques. D'après certains auteurs,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{PF}_6^-]$  et  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4^-]$ , ainsi que leurs équivalents en  $\text{C}_8$ , sont miscibles en toutes proportions dans l'éthanol, mais immiscibles dans EtOAc et EtO<sub>2</sub> [155], tandis que d'autres auteurs indiquent que  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{PF}_6^-]$  n'est que partiellement miscible dans l'éthanol [156]. Le comportement des solutés dans les liquides ioniques est également affecté par la nature de la chaîne greffée sur les liquides ioniques. Le greffage d'une chaîne polaire sur le cation du liquide ionique augmente fortement les interactions. Par exemple, le remplacement du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium en 1-(3-cyanopropyl)-3-méthylimidazolium rend ces liquides plus miscibles avec les alcanes.

### 3.8.9 Domaine d'application des liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont devenus un des domaines les plus intéressants de la chimie des solvants, en particulier dans le développement des technologies vertes et de l'ingénierie, y compris l'élaboration de nouveaux procédés. En effet, leurs conductivités ioniques élevées, leur grande stabilité thermique et chimique, leurs pressions de vapeur négligeables et leurs capacités à dissoudre une large gamme de composés inorganiques et organiques font d'eux des produits prometteurs. L'ensemble de ces caractéristiques a engendré un véritable engouement scientifique qui est traduit par la multiplication des recherches et d'application utilisant les liquides ioniques. Les liquides ioniques couvrent un vaste champ d'application en chimie dont les domaines proches de notre sujet sont résumés ci-dessous.

### 3.8.10 Les liquides ioniques comme solvant d'extraction

Les liquides ioniques peuvent être utilisés dans les procédés d'extraction et de séparation des composés chimiques. En guise d'exemples, nous pouvons citer les séparations liquide/liquide. Ces séparations sont possibles grâce à l'accès aux valeurs de coefficients à dilution infinie des produits chimiques dans les liquides ioniques. Ces coefficients nous permettent de choisir le meilleur solvant pour la séparation de deux espèces  $i$  et  $j$  par extraction liquide/liquide. Les sélectivités  $S_{ij}^\infty$  ainsi que les capacités  $k_i^\infty$  du solvant

sont calculées à partir des coefficients d'activité à dilution infinie respectivement selon l'équation 3-1 et l'équation 3-2:

$$S_{i,j}^{\infty} = \frac{\gamma_i^{\infty}}{\gamma_j^{\infty}} > 1 \quad \text{i.e.} \quad \gamma_i^{\infty} > \gamma_j^{\infty} \quad \text{Équation 3-1}$$

$$k_i^{\infty} = \frac{1}{\gamma_i^{\infty}} \quad \text{Équation 3-2}$$

La sélectivité est une grandeur qui fournit le critère de l'efficacité de l'extraction d'un solvant. En effet, un liquide ionique est d'autant plus sélectif que le rapport des coefficients de dilution infinie des solutés (i) et (j) dans le liquide ionique est élevé. Dans les extractions usuelles, la sélectivité est supérieure à l'unité. Si elle prend la valeur 1, l'extraction n'est pas possible, car les deux solutés ont la même affinité avec le liquide ionique. Un bon solvant d'extraction doit avoir des valeurs de sélectivités supérieures à 1 et des valeurs de capacités élevées.

### 3.8.11 Détermination du paramètre de solubilité ( $\delta$ )

Une solution idéale est obtenue quand on mélange deux liquides de même pression interne. Elle est caractérisée par des interactions moléculaires identiques dans le mélange par rapport aux constituants purs. L'enthalpie de mélange est nulle et on n'observe pas de variation de volume. Une solution régulière est caractérisée par une agitation thermique supérieure aux phénomènes (orientation moléculaire, combinaison...). Son comportement est semblable à celui d'une solution idéale, mais son enthalpie de mélange n'est pas nulle. Une substance, ou un mélange de substances seront solvant d'un soluté donné si l'enthalpie libre de mélange est négative. La variation d'énergie libre est donnée par les équations 3-3 et 3-4 :

$$\Delta G_m (\text{Énergie libre}) = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Équation 3-3}$$

$$\Delta H_m (\text{Enthalpie}) = K(\delta_1 - \delta_2) \quad \text{Équation 3-4}$$

$\delta_1$  = paramètre de solubilité du solvant et  $\delta_2$  = paramètre de solubilité du polymère

Selon Hildebrand, le paramètre de solubilité d'une petite molécule peut être calculé à partir de son enthalpie de vaporisation ( $\Delta H_{vap}$ ), de sa masse volumique ( $\rho$ ) et de sa masse molaire ( $M$ ) donnée par l'équation 3-5.

$$\delta = (\Delta H_{vap} - RT)^{1/2} / (M/\rho) \quad \text{Équation 3-5}$$

Cependant, le paramètre de solubilité d'une macromolécule ne peut pas être obtenu à partir de son énergie de vaporisation. Il est souvent calculé à partir de la théorie de Small.

Selon Small [157] le paramètre de solubilité d'un polymère ne varie pas d'une manière significative avec la masse molaire. Il peut être calculé en additionnant les constantes d'attraction molaire des groupes chimiques constituant l'unité de répétition du polymère. Il est donné par l'équation 3-6:

$$\delta p = (\rho \Sigma G) / M \quad \text{Équation 3-6}$$

Où  $\Sigma G$  est la somme des constantes d'attraction molaire de chaque groupe élémentaire (données dans le Tableau 3-13),  $\rho$  la masse volumique du polymère et  $M$  la masse molaire du motif de répétition du polymère.

L'entropie de mélange ( $\Delta S_m$ ) étant généralement une grandeur positive (mais faible), l'enthalpie ( $\Delta H_m$ ) devra donc être inférieure au produit  $T\Delta S_m$  pour qu'il y ait solubilité. D'après l'équation de l'enthalpie libre, il apparaît clairement que lorsque les valeurs de paramètres de solubilité du solvant ( $\delta_1$ ) et du polymère ( $\delta_2$ ) sont voisines, l'enthalpie de mélange tend vers zéro et une valeur négative de l'enthalpie libre devient alors plus probable. Pour prédire donc la dissolution de la lignine dans un liquide ionique, il suffit de calculer le paramètre de solubilité de la lignine et ensuite chercher le liquide ionique qui a le paramètre de solubilité le plus proche de celui de la lignine.

**Tableau 3-13 Constantes d'attraction molaire à 25°C (exprimées en  $(\text{cal.cm}^3)^{1/2} / \text{mol}$ ).**

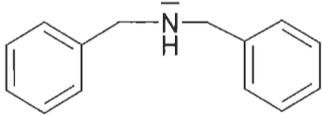
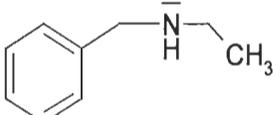
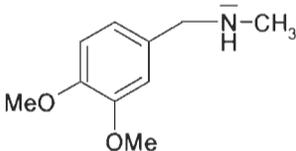
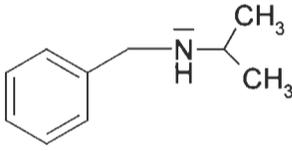
| Groupement                        | G       | Groupement                | G   |
|-----------------------------------|---------|---------------------------|-----|
| C                                 | - 93    | O éthers                  | 70  |
| CH                                | 28      | CO cétone                 | 275 |
| CH (double liaison)               | 111     | COO esters                | 310 |
| CH <sub>2</sub> (liaison simple)  | 133     | CN                        | 410 |
| CH <sub>2</sub> (liaison double)  | 190     | NH                        | 180 |
| C <sub>2</sub> H (triple liaison) | 285     | Cl                        | 260 |
| CC (triple liaison)               | 222     | Br                        | 340 |
| Phényle                           | 735     | I                         | 425 |
| Phényle (o,m,p)                   | 658     | CF <sub>2</sub>           | 150 |
| Naphtyle                          | 1146    | CF <sub>3</sub>           | 274 |
| Cycle à 5                         | 105-115 | S                         | 225 |
| Cycle à 6                         | 95-105  | SH (thiols)               | 315 |
| Conjugaison                       | 20-30   | NO <sub>2</sub> nitrites  | 440 |
| H (variable)                      | 80-100  | NO <sub>3</sub> nitrates  | 440 |
| CH <sub>3</sub>                   | 214     | PO <sub>4</sub> phosphate | 500 |

### 3.8.12 Approches et stratégies de synthèse des liquides ioniques

Pour dissoudre la biomasse, les liquides ioniques préparés doivent répondre à certains critères. Entre autres, ils doivent porter une fonction anionique non nucléophile et moins basique possible, de façon à former des paires d'ions très dissociées avec les cations du liquide. Selon la littérature l'étape déterminante de la dissolution de la biomasse dans les liquides ioniques est la mobilité du contre ion et sa capacité à se mettre entre les chaînes de macromolécules. En plus de ces critères de solubilité propres aux liquides ioniques, les interactions polymère-liquide ionique doivent l'emporter sur les interactions polymère-polymère. Cette situation se traduit au niveau thermodynamique par une variation d'énergie libre de solubilisation négative ( $\Delta G < 0$ ). Il faut noter qu'il est très difficile de trouver avec exactitude le paramètre de solubilité de la lignine Kraft, car cette dernière est fortement dénaturée lors de la délignification. En plus de la

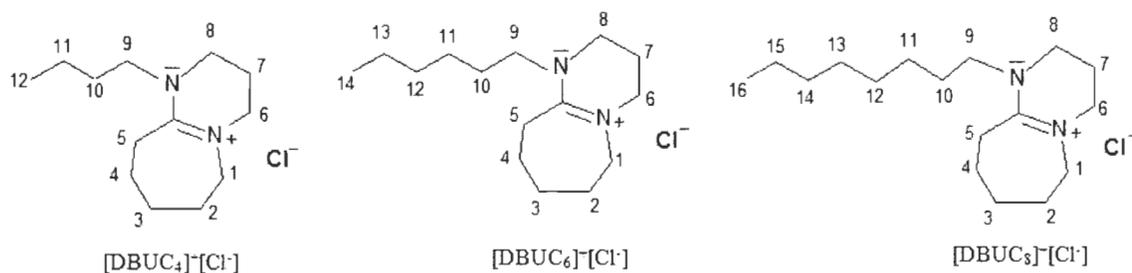
fragmentation de la lignine lors de la délignification, toutes les méthodes de calcul de paramètres de solubilité ne s'appliquent pas à la lignine. En effet, la lignine ne s'évapore pas, elle n'est pas sous forme de chaîne et elle n'a pas de motif répétitif. Nous avons donc utilisé le fondement de la théorie de Small qui n'est rien d'autre que l'affinité entre les entités moléculaires pour faire notre prédiction de dissolution. Nous essayerons de synthétiser des liquides ioniques qui ont les mêmes groupements fonctionnels que la lignine à savoir les noyaux aromatiques, les méthoxyles et les hydroxyles. Cette approche nous permettra d'avoir un liquide ionique avec des interactions identiques aux interactions entre les fragments de lignine. Les molécules (Tableau 3-14) dont la structure se rapproche le plus de celle de nos cibles ont été achetées chez Sigma Aldrich. L'introduction d'une chaîne alkyle peut se faire à partir de la quaternisation de l'atome d'azote.

**Tableau 3-14 Réactifs ciblés pour la synthèse de liquides ioniques**

|   |  |
|---|--|
|   |  |
| Dibenzylamine   | Ethylbenzylamine   |
|  |  |
| 3,4-dimethoxy-méthylbenzylamine   | isopropylbenzylamine   |

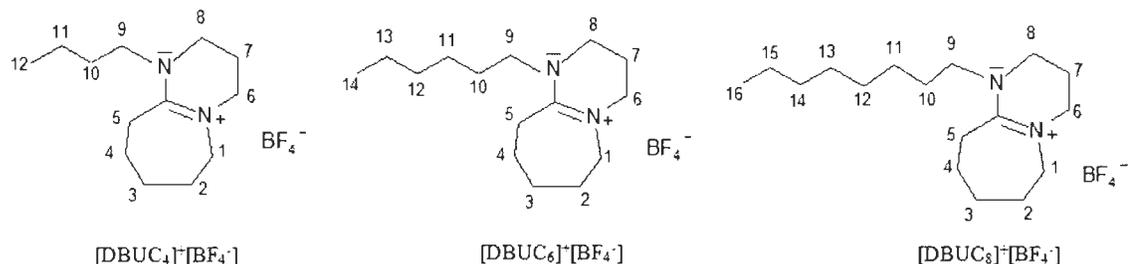
Nous avons aussi synthétisé une deuxième série de liquides ioniques à partir des catalyseurs basiques pour la dépolymérisation des modèles de lignine. Il s'agit des liquides à base de 1,8-DiazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-ène (DBU). Du fait du grand nombre de liquides ioniques protiques pouvant dissoudre les polymères, il nous a donc semblé judicieux de préparer des liquides ioniques aprotiques possédant un groupe

alkyle plus ou moins long. Outre cette possibilité de greffage, la présence des deux azotes et des électrons  $\pi$  au sein de la structure du DBU pourra également augmenter le pouvoir de solvation des liquides ioniques. Le DBU est souvent utilisé comme catalyseur basique lors de la dépolymérisation de modèles de lignine dans les liquides ioniques. Ceci reste un avantage non négligeable, car les traces de DBU qui pourraient rester dans le liquide ionique peuvent servir de catalyseur lors de la dépolymérisation de la lignine. Trois types de liquides ioniques à base de DBU différant par la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation (Figure 3-23) ont été synthétisés. Le DBU fait partie de la famille des amidines. Une amidine est l'équivalent d'un amide où le groupement carbonyle ( $C=O$ ) est remplacé par un groupement imine ( $=NH$ ).



**Figure 3-23** Les liquides ioniques ciblés:  $[DBUC_4]^+[Cl]^-$ ,  $[DBUC_6]^+[Cl]^-$  et  $[DBUC_8]^+[Cl]^-$ .

Nous avons ensuite changé l'anion  $Cl^-$  en  $BF_4^-$  (Figure 3-24). Un équivalent (0.52 mol) de  $[DBUC_4]^+[Cl]^-$  ou de  $[DBUC_6]^+[Cl]^-$ , ou de  $[DBUC_8]^+[Cl]^-$  est mélangé dans un tricol de 500 mL avec 1 éq de tétrafluoroborate de potassium dans 200 mL d'eau distillée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 heures. L'eau est ensuite éliminée sous pression réduite à  $80^\circ C$ . Un volume de 100 mL de dichlorométhane et 35 g de sulfate de magnésium anhydre sont ajoutés dans le mélange restant. L'ensemble est agité pendant 1 heure puis filtré. Le filtrat est évaporé pour récupérer le liquide ionique. Le rendement de ce changement d'anion est de 95%.



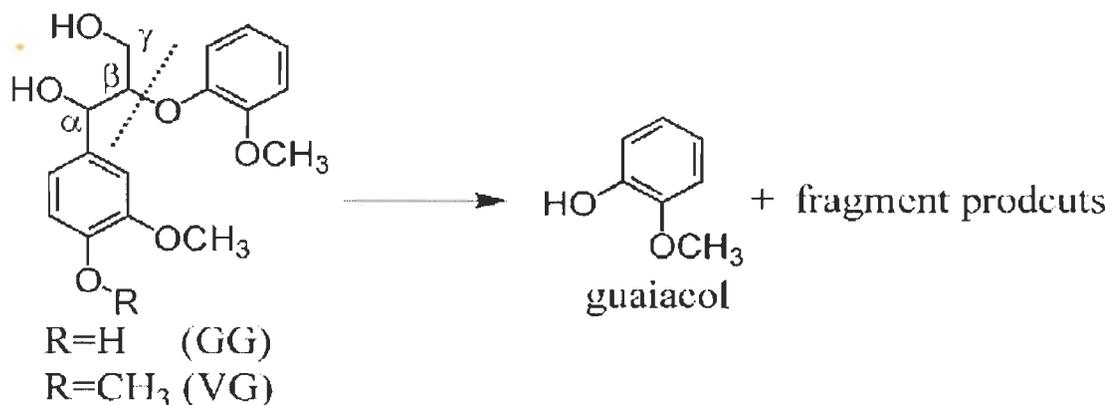
**Figure 3-24** Liquides ioniques après changement de l'ion  $\text{Cl}^-$  en  $\text{BF}_4^-$ .

### 3.8.13 Dépolymérisation de la lignine en milieu liquide ionique

Les études de dépolymérisation de la lignine sont souvent simplifiées en utilisant des composés modèles plutôt que de la lignine. Le but de cette simplification est d'obtenir une meilleure compréhension de la cinétique et de voies de conversion de la lignine. Elle permet aussi de déterminer la stabilité des composés intermédiaires formés au cours de la conversion de la lignine réelle. Divers composés modèles monomères, dimères, trimères contenant des liaisons similaires à celles de la lignine sont décrites dans la littérature [158, 159]. Les modèles les plus étudiés sont :

- Éther de Guaiacylglycol- $\beta$ -Propylphenyle (GP)
- Éther de Veratrylglycol- $\beta$ -Propylphenyle (VP)
- Éther de Guaiacylglycerol- $\beta$ -Guaiacyl (GG)
- Éther de Guaiacylglycerol- $\beta$ -Syringyl (GS)

Ces modèles sont utilisés en pyrolyse, en Hydrogénolyse et en milieu liquide ionique. La plupart des chercheurs qui travaillent en milieu liquide ionique utilise ces modèles de lignines qui ont des liaisons intermoléculaires du type  $\beta$ -O-4. Récemment, une étude réalisée par Jia et al. [160] a démontré que le liquide  $[\text{C}_6\text{C}_2\text{im}][\text{Cl}^-]$  utilisée en présence d'un catalyseur acide permet de couper la liaison  $\beta$ -O-4 des composés modèles de la lignine nommée: éther de Guaiacylglycerol- $\beta$ -Guaiacyl (GG) et éther de Veratrylglycerol- $\beta$ -Guaiacyl (VG). Ces résultats ont été confirmé plus tard par Cox et al [161].



**Figure 3-25 Dépolymérisation d'un modèle de lignine en milieu liquide ionique [152].**

### 3.9 Les composites

La plupart des technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels. L'avantage d'un matériau composite est le fait d'allier les propriétés de chacun de ses composants afin qu'ils puissent être adaptés à des applications spécifiques. Au cours des dernières années, les composites polymères contenant des composés renouvelables ont reçu une attention particulière [162,163]. La lignine n'échappe pas à cette nouvelle orientation. Une des avenues de la valorisation de la lignine est son utilisation dans les matériaux composites. La biodégradabilité, la stabilité thermique, la résistance à l'eau et aux solvants et son faible coût font d'elle un polymère très attractif. Un nombre important de données a été répertorié par la littérature sur l'utilisation de la lignine en tant que stabilisant pour matières plastiques et caoutchoucs, où elle agit comme anti-oxydant ou agent de modification des propriétés mécaniques [164,165].

#### 3.9.1 Les composites polyéthylène/Lignine

Une solution possible pour améliorer le taux de biodégradation et de réduire l'impact carbone du polyéthylène est de le mélanger avec d'autres polymères biodégradables et moins coûteux. Par exemple, de nombreux matériaux à base de polyéthylène sont préparés en le mélangeant avec les polymères naturels tels que la lignine [166,167,168]. La source à partir de laquelle la lignine est obtenue et la méthode d'extraction à une forte incidence sur ses propriétés[169]. Plusieurs sortes de lignine ont été utilisées pour

préparer les mélanges polyéthylène/lignine tels que les lignosulfates [170], les organosolubles [171] et la lignine Kraft [172]. Dans la plupart des publications traitant des mélanges polyéthylène/lignine, les auteurs ont conclu que la contrainte et la déformation à la rupture diminuent mais que le module élastique augmente avec le taux de lignine contenu dans les matériaux [173,174]. Les premières études d'incorporation de la lignine dans une matrice de polyéthylène ont été faites par Deanin et al., 1978 [174]. Ils ont trouvé une bonne compatibilité entre la lignine et le polyéthylène haute densité (PEHD) avec peu de changement dans les propriétés mécaniques et une mauvaise compatibilité avec le polyéthylène à basse densité (LDPE). Certaines améliorations dans le module à la traction de LDPE ont été trouvées avec une incorporation de plus de 20% (w/w) de lignine. Ces auteurs ont expliqué cette différence de compatibilité entre ces deux polymères et la lignine par une différence de morphologie. Selon Deanin et al, les interactions entre la lignine et les nombreuses ramifications de LDPE peuvent être défavorable. Cependant, les propriétés des composites de polymères sont souvent insatisfaisants. La lignine a une faible miscibilité avec le polyéthylène à cause de leur différence de polarité. La lignine devient hydrophile après son extraction et le polyéthylène est plutôt hydrophobe. Dans ce cas, certaines modifications chimiques ou additifs (par exemple, estérification, agent de couplage ou plastifiants) peuvent être utilisées. Vasile et al., [175] ont amélioré la compatibilité de la lignine avec le polyéthylène en modifiant la lignine avec le chlorure d'acide stérique.

### **3.9.1.1 Le polyéthylène**

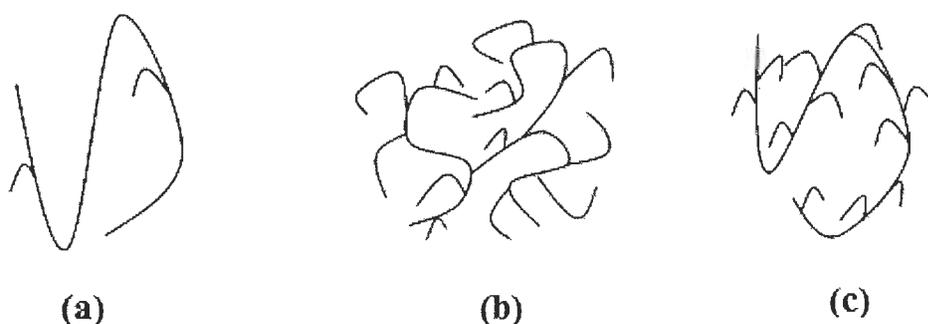
Le polyéthylène (PE) est un polymère synthétique qui appartient à la famille des polyoléfinés. Suivant les voies de synthèse utilisées, il est possible d'obtenir trois types de polyéthylène.

Le polyéthylène à haute densité (PEHD) est obtenu sous faible pression par le procédé Ziegler. C'est un polymère linéaire avec de faibles ramifications.

Le polyéthylène basse densité (LDPE) est synthétisé sous forte pression par polymérisation radicalaire. Contrairement au PEHD, le LDPE présente un nombre élevé de ramifications.

Le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) est obtenu par copolymérisation par catalyse Ziegler ou métallocène d' $\alpha$ -oléfine sous forte pression. La teneur en branchements latéraux ainsi que leur longueur sont contrôlées en fixant le type et la concentration de monomères avant réaction.

Ces trois types de polyéthylènes sont représentés dans la Figure 3-26.



**Figure 3-26 Structures des différents polyéthylènes: (a) PEHD, (b) LDPE, (c) LLDPE**

### 3.9.2 Les composites PVA/Lignine

Le Polyvinylalcool (PVA) est un polymère polaire soluble dans l'eau. En plus d'être hydrosoluble, il est compatible avec de nombreux biopolymères [176, 177]. La bonne compatibilité de ces systèmes a été attribuée à la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupes hydroxyles des polymères respectifs. Des résultats similaires ont été obtenus avec un mélange de PVA et lignine.

Kubo et Kadla [178] ont montré que la longueur de la chaîne de PVA a une influence sur l'homogénéité du mélange PVA/lignine. En effet les auteurs ont obtenu un bon filage pour le PVA à courte chaîne. Cependant, le mélange de PVA à longue chaîne avec la lignine était très difficile à réaliser en raison de la viscosité élevée du mélange. L'analyse DSC des composites à longue chaîne de PVA a révélé une présence de deux températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) séparées (PVA et lignine). Ceci indique que le mélange n'est pas homogène. En plus de ce non-homogénéité, la lignine réduit la cristallinité de la fraction de PVA.

### 3.9.2.1 Le polyvinylalcool

Le polyvinylalcool (PVA) est obtenue par hydrolyse partielle du poly(vinylacétate) (PVAc) synthétisé lui-même à partir du monomère d'acétate de vinyle [179]. Le PVA est soluble dans l'eau et possède d'excellentes propriétés, telles qu'une bonne résistance aux solvants, huiles et graisses, une bonne adhérence aux polymères hydrophiles et une mise en œuvre facile [180]. Malgré tous ces avantages, son utilisation à grande échelle est limitée par son coût élevé. En effet le PVA est en concurrence avec des matériaux thermoplastiques de faible coût comme le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle. Par conséquent, il est nécessaire d'incorporer des charges d'origine naturelle ou de réaliser des mélanges avec un polymère de faible coût par exemple la lignine.

### 3.9.3 Stratégie d'élaboration de composite Polyéthylène/Lignine et PVA/Lignine

Ce travail est avant tout, une étude exploratoire qui s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la lignine Kraft dans les composites, dont le développement est assez récent et en pleine expansion. Dans le but d'essayer de développer de nouvelles applications pour la lignine Kraft dans le domaine des composites, nous étudions les propriétés mécaniques des matériaux composites renforcés par la lignine et le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ). Le polyéthylène maleaté (MAPE) et l'acide borique ont été utilisés comme agent de couplage. Nous avons étudié deux matrices : le polyéthylène à basse densité (LDPE) et le polyvinylalcool (PVA).

Le polyéthylène a été choisi pour sa large part de marché dans le domaine des plastiques. Selon la société chimique de France [181] les polyéthylènes représentent le plus fort pourcentage de matière plastique consommée. En 2011, la consommation mondiale s'élevait à 96.4 millions de tonnes. Le marché de LDPE est dominé par la Suède dont la production s'élevait en 2012 à 700 milles de tonnes [180].

Le polyvinylalcool a été choisi pour sa biodégradabilité, sa capacité à former une membrane et sa compatibilité avec les polymères hydrophiles.

Dans ces études nous nous sommes intéressés surtout à l'incorporation du sulfate de cuivre dans les matrices de LDPE et PVA. Le sulfate de cuivre pourrait jouer le rôle de dispersant et d'antibactérien.

## Chapitre 4 - Matériel et Méthodes

### 4.1 Matériel

La lignine utilisée pour les besoins de ce projet a été extraite de la liqueur noire Kraft qui provient de la société Kruger Wayagamak à Trois-Rivières (Canada). L'alcool polyvinylique, le polyéthylène à basse densité (LDPE), l'acide borique et le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) proviennent de la société Sigma Aldrich de même que les réactifs utilisés pour synthétiser les liquides ioniques. Lors des synthèses nous avons utilisé les réactifs suivants:

- ✓ 1-Butyl-Dibenzylamine
- ✓ 1-Butyl-Ethylbenzylamine
- ✓ 1-Butyl-Méthyl-3,4-dimethoxybenzylamine
- ✓ 1-Butyl-isopropylbenzylamine

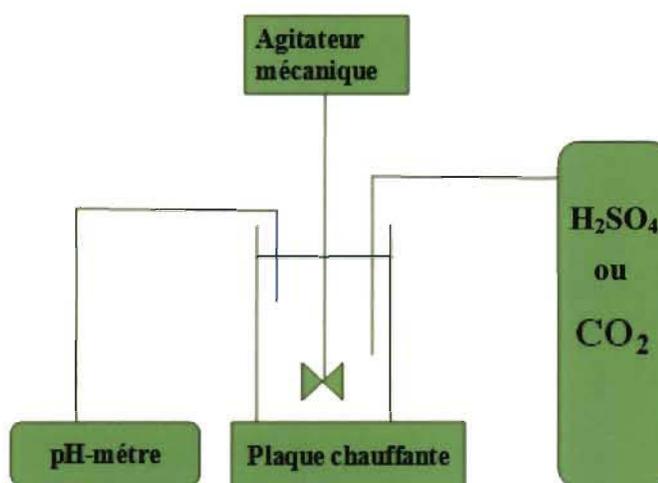
Le réactif 1,8-DiazaBicyclo[5.4.0] Undéc-7-ène (DBU, 99%) appartient à la famille des amidines et peut être utilisé comme nucléophile dans des réactions sans solvant. Son excellente stabilité thermique (température d'ébullition=115°C à 11 mm Hg) fait de lui un réactif attractif pour la synthèse des liquides ioniques.

Le chlorobutane (99,5%), le chlorohexane (99%) et le chlorooctane (99%): sont des chloroalcane dont les longueurs de chaînes sont respectivement 4, 6 et 8.

### 4.2 Techniques d'extraction de la lignine de la liqueur noire

Les deux techniques d'extraction utilisées dans ce travail sont la précipitation à l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et au gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ). La technique au gaz carbonique a été modifiée afin de l'appliquer au sein de notre laboratoire. En effet, nous avons repris le procédé Lignoboost (1500 kPa) en l'adaptant à la pression atmosphérique et à une basse température. L'intérêt de la pressurisation du procédé Lignoboost est de précipiter presque la totalité de la lignine. En l'adaptant à la pression atmosphérique, nous avons réalisé notre objectif qui était d'extraire 20% (w/w) de la lignine.

La méthode consiste à verser 1.5 à 2 litres de liqueur noire dans un erlenmeyer. Ce dernier est équipé d'un pH-mètre d'une sonde de température et d'une arrivée d'acide sulfurique ou de CO<sub>2</sub> (Figure 4-1). À l'aide d'un agitateur mécanique, l'ensemble est agité à une vitesse la plus basse possible afin de minimiser le cisaillement des chaînes de lignine. Cette vitesse dépend de la concentration de la liqueur noire et de la température de chauffage. La liqueur est chauffée entre 50°C et 60°C pour diminuer sa viscosité. De l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou du CO<sub>2</sub> est ajouté à la liqueur noire jusqu'au pH 9.8. Une fois le pH d'extraction atteint, le débit d'acide (le gaz), le chauffage et l'agitation sont arrêtés. L'ensemble est ensuite refroidi pendant environ 15 minutes avant de le filtrer ou centrifuger. La lignine filtrée est ensuite séchée à 60°C pendant 24 heures puis pesée.



**Figure 4-1 Montage pour l'extraction de la lignine provenant de la liqueur noire Kraft.**

### 4.3 Méthodes de caractérisation de la lignine

Toutes les méthodes décrites ci-dessous ont été utilisées pour caractériser la lignine.

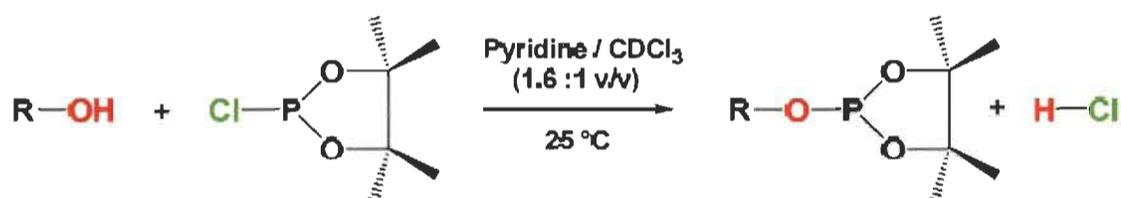
#### 4.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'objectif de cette analyse est de déterminer les longueurs d'onde caractéristiques des fonctions de la lignine. Elle nous permet d'une part de comparer les lignines issues des deux méthodes d'extraction et d'autre part de les comparer avec les valeurs trouvées

dans la littérature. Il convient de noter que l'attribution des longueurs d'onde (Tableau 3-3) est basée sur les données trouvées dans la littérature [182,183,184,185,186,187].

### 4.3.2 Spectroscopie RMN du $^{31}\text{P}$ de la lignine

Elle a été principalement développée par le groupe de recherche de Argyropoulos [188,189,190,191,192]. Elle consiste à faire la dérivatisation de la lignine avec le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (Figure 4-2) avant de faire les mesures.



**Figure 4-2 Réaction de dérivatisation de la lignine**

Cette technique permet de déterminer la proportion de chacun des groupements guaiacyle (G), syringyle (S) et p-hydroxyphényle (H) de la lignine ainsi que les fonctions hydroxyles aliphatiques, phénol et acide carboxylique. Cette méthode consiste à mettre 2 g de lignine dans un ballon de 500 mL contenant 40 mL de mélange d'anhydride acétique et pyridine 1:1 (v/v). L'ensemble est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est ensuite diluée avec 100 mL d'éthanol et agitée pendant 30 minutes. La solution obtenue est évaporée au rotavapeur pour enlever le solvant et les réactifs (cette opération est répétée trois fois). Le résidu est ensuite dissous dans du chloroforme puis lavé deux fois avec de l'eau déminéralisée (2x50 mL), filtrée dans une ampoule à décanter et séchée avec du sulfate de sodium anhydre. La lignine acétylée est précipitée par ajout d'éther anhydre puis lavée avec de l'éther et séchée à  $40^\circ\text{C}$ . La réaction peut être suivie par FTIR ou par  $^1\text{H}$  RMN.

### 4.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de température contrôlée (thermobalance). L'échantillon peut être sous atmosphère inerte ou oxydante. Au cours du chauffage, le produit subit alors des

transformations chimiques souvent accompagnées de modifications de sa composition initiale. Cette technique est souvent combinée avec une spectroscopie de masse pour déterminer la nature des gaz dégagés lors du chauffage.

Le but de cette étude est donc de déterminer la stabilité thermique de la lignine. Cette technique est largement utilisée par différentes équipes de recherches pour déterminer la stabilité thermique de la lignine [193].

#### **4.3.4 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse thermique calorimétrique d'un matériau couvre un groupe de techniques définies par l'I.C.T.A.C (International Confédération for Thermal Analysis Calorimetry) et pour lesquelles le matériau est soumis à un programme de température contrôlée. La substance peut être étudiée à température constante (condition isotherme) ou soumise à une variation linéaire de température (condition dynamique). L'amélioration des techniques au cours de ces dernières années a permis le passage de l'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D) à l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD en Français et Differential Scanning Calorimetry, D.S.C en Anglais). Le premier appareil d'analyse calorimétrique différentielle a été imaginé par O'Neill et Hakl [194,195] et commercialisé par Perkin-Elmer. D'autres sociétés ont mis sur le marché des instruments de caractéristiques et de performances analogues basés sur des principes différents.

##### **4.3.4.1 Définition et fonctionnement de l'appareil DSC**

Un DSC est un calorimètre différentiel, qui permet de déterminer la différence de quantité de chaleur échangée entre le four, le produit à analyser et une référence. La référence et le produit sont placés dans les mêmes conditions thermiques et physico-chimiques.

L'accès à la valeur enthalpique de l'échantillon n'est possible que si la référence n'a subi aucune transformation au cours de l'analyse et que la température suit la loi suivante (Équation 4-1):

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{Équation 4-1}$$

Où  $T_0$  = température initiale (K)

$\beta$  = vitesse de chauffe (K.s<sup>-1</sup>)

t: temps (s)

#### 4.3.4.2 Analyse théorique de la mesure thermique

Considérons une rampe de température programmée. A un instant donné l'échantillon est à une température  $T_E$ , la référence à  $T_R$  et la consigne à  $T_P$ . Lorsque l'échantillon ne présente pas de transformation, on a un régime permanent (équation 4.2):

$$dT_E/dt = dT_R/dt = dT_P/dt = v \text{ (vitesse de chauffage)} \quad \text{Équation 4-2}$$

Le flux de chaleur  $dQ_E/dt$  transmis par la résistance thermique, R, entre le four et l'ensemble détecteur, capsule, échantillon est égale à (équation 4-3):

$$dQ_E/dt = 1/R*(T_P - T_E) \quad \text{Équation 4-3}$$

En assimilant la température de l'ensemble à celle de l'échantillon, ce flux de chaleur est utilisé pour échauffer l'ensemble à la vitesse v soit (équation 4-4):

$$dQ_E/dt = (C_D + C_C + C_E)*v \quad \text{Équation 4-4}$$

$C_D$ ,  $C_C$ ,  $C_E$  sont les capacités calorifiques respectives du détecteur, de la capsule et de l'échantillon, d'où (équation 4-5):

$$dQ_E/dt = 1/R*(T_P - T_E) = (C_D + C_C + C_E)*v \quad \text{Équation 4-5}$$

On peut écrire la même chose pour la référence (équation 4-6)

$$dQ_R/dt = 1/R*(T_P - T_R) = (C_D + C_C + C_R)*v \quad \text{Équation 4-6}$$

Le dispositif de mesure étant symétrique et si on utilise des capsules de même nature dans les mêmes conditions et de même masse on peut écrire à (Équation 4-7).

$$dQ_E/dt - dQ_R/dt = 1/R*(T_R - T_E) \quad \text{Équation 4-7}$$

si  $dQ/dt$  est la différence de flux mesurée on a alors à (équation 4-8):

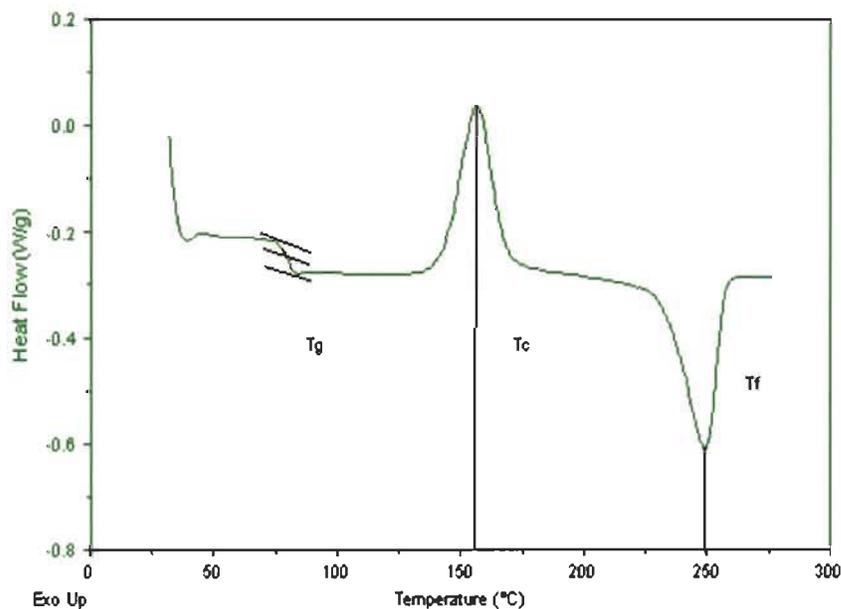
$$dQ/dt = 1/R * (T_R - T_E) = (C_E - C_R) * v \text{Équation 4-8}$$

La différence observée est caractéristique de la différence de capacité calorifique de l'échantillon et de la référence et permet ainsi de déterminer la variation de capacité calorifique d'un échantillon au cours d'une transformation.

#### 4.3.4.2.1.1 Exploitation des résultats

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer les transitions thermiques d'un matériau. En effet, la DSC est utilisé pour déterminer le taux de cristallinité des matériaux ainsi que leur température de fusion, de transition vitreuse et de cristallisation.

Un enregistrement typique pour un polymère semi-cristallin est montré sur la Figure 4-3.



**Figure 4-3 Exemple de thermogramme d'un matériau**

Trois phénomènes peuvent être observés:

- Aux plus basses températures, un épaulement (1) indique la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).
- Le pic exothermique (2) parfois observé résulte de la cristallisation du matériau ( $T_c$ ).

- Les cristaux formés ainsi comme d'autres cristaux qui pouvaient préexister dans l'échantillon fondent au voisinage de  $T_f$  (3) et cette fusion se manifeste par pic endothermique.

Si on prend l'exemple de la fusion d'un échantillon pur, la température de l'échantillon reste constante pendant la transformation. Lorsque le dernier cristal a fondu, la température augmente rapidement pour reprendre une pente  $dT_E/dt$ . Le thermogramme obtenu présente alors un pic dont le premier flanc est quasiment linéaire (Figure 4-3). La chaleur de la transformation correspond à la surface définie par le pic et la ligne de base. En effet, nous avons les quations suivantes (4-9, 4-10 et 4-11):

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C E dT \quad \text{Équation 4-9}$$

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} R * \frac{dQ}{dt} * \frac{1}{v} dT \quad \text{Équation 4-10}$$

$$\Delta H = \frac{R}{v} * \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{dt} dT \quad \text{Équation 4-11}$$

Quelques facteurs qui peuvent influencer les phénomènes observés sont donnés ci-dessous pour montrer la complexité de l'interprétation de ces spectres d'analyse thermique. Les facteurs moléculaires qui influencent le degré de cristallinité et la température de fusion d'un polymère sont:

- La stéréorégularité de la chaîne est le facteur le plus important
- La densité des ramifications
- La taille et la flexibilité de la chaîne macromoléculaire

Les facteurs qui influencent la température de fusion des polymères semi-cristallins sont :

- La pression et la température durant la cristallisation
- L'historique thermomécanique du matériau
- La taille des domaines cristallins

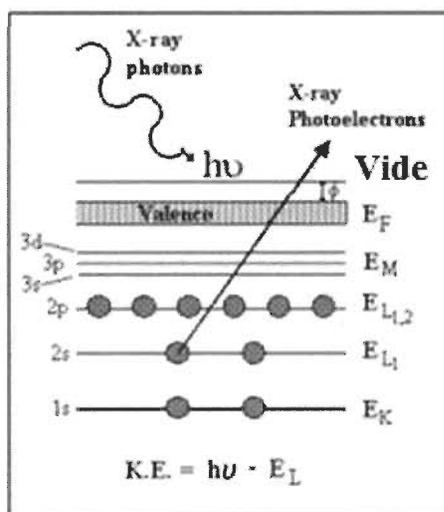
Les facteurs qui influencent la transition vitreuse sont:

- La densité d'énergie de cohésion caractérisée par le paramètre de solubilité
- La mobilité moléculaire
- La rigidité des chaînes macromoléculaires
- Leur longueur et donc leur masse moléculaire

Il faut noter en ce qui concerne l'observation de la transition vitreuse la forte influence de paramètres expérimentaux comme la teneur en eau, la vitesse à laquelle le matériau a été refroidi et la vitesse de chauffage.

#### 4.3.5 Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayon X est utilisée pour analyser la composition chimique de la surface d'un matériau. Elle consiste à irradier la surface d'un matériau avec un faisceau monochromatique de rayons X. L'énergie transmise aux atomes de surface provoque l'émission d'un électron de cœur, ce phénomène est représenté sur la Figure 4-4.



**Figure 4-4 Principe de fonctionnement d'un XPS.**

La profondeur d'analyse dans le cas des polymères est de 7 nm, correspondant à un parcours moyen des électrons de 2,4 nm [196]. Des analyses de XPS pour étudier la pureté des lignines extraites ont été faites. En effet la présence d'impuretés dans la lignine extraite se manifeste par une variation du rapport O/C et par la présence de sodium.

#### 4.3.6 Détermination de la teneur de lignine insoluble dans l'acide

Le pourcentage de solide de la liqueur noire a été déterminé en mettant une masse  $m_1$  de liqueur noire dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse  $m_2$  constante. Le calcul de la teneur en lignine insoluble de cette dernière est inspiré de la méthode de Klason. Il consiste à faire bouillir la matière sèche ( $m_2$ ) dans une solution d'acide sulfurique à pH comprise entre 1 et 2 pendant 4 heures. Cela permet de dissoudre ou de détruire tous les constituants de la liqueur noire sauf la lignine insoluble dans l'acide. La teneur en lignine insoluble dans l'acide de la liqueur noire est donnée par l'équation 4-12:

$$\text{Lignine insoluble (\%)} = \frac{A}{m_2} * 100 \quad \text{Équation 4-12}$$

Où  $A$  = masse de la lignine insoluble dans l'acide sulfurique (g)

#### 4.4 Synthèse et analyse des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont obtenus par réaction de quaternisation de l'azote de l'amine (ou équivalent). Ces types de réactions mettent en jeu le plus souvent des solvants organiques. La première série de liquide sera synthétisée en milieu organique, tandis que la deuxième se fera sans solvant. Cette stratégie est inspirée du brevet de Gordon [197]. Elle permet de développer une technologie propre, efficace et économique. Les principaux avantages de ce système sont:

- L'amélioration de la sécurité
- Une purification plus facile
- Des coûts réduits et
- une contribution à la chimie verte en diminuant les masses mises en jeu.

Le principe de cette méthode consiste à mélanger les réactifs (souvent deux) dans un ballon sans ou sous azote puis chauffer pendant un certain temps. Le réactif en excès servira de solvant à (aux) l'autre(s) réactif(s). La méthode de synthèse détaillée des liquides ioniques à base de DBU est décrite dans la section 6.5.2.2 de l'article scientifique # 1.

#### **4.4.1 Purification des liquides ioniques**

Une réaction chimique proprement dite est toujours suivie d'isolement des produits: séparation du solvant, des réactifs non consommés, les produits secondaires, etc. La méthode de synthèse et l'état physique du (des) produit(s) conditionnent le choix des méthodes de séparation. En raison des points d'ébullition de réactifs en excès et des probables produits indésirables beaucoup plus bas que les liquides ioniques, nous purifions ces derniers par simple évaporation sous pression. Dans le cas des réactifs en excès à haute température d'ébullition, une extraction à l'acétate d'éthyle de ces derniers est nécessaire avant de procéder à son évaporation.

Dans notre cas, après 72 heures, le mélange réactionnel est placé dans un ballon et les impuretés sont évaporées à l'aide d'un évaporateur rotatif à 70°C.

#### **4.4.2 Méthodes de caractérisation des liquides ioniques**

##### **4.4.2.1 Résonance Magnétique Nucléaire du proton (<sup>1</sup>H RMN)**

Les structures des liquides synthétisés ont été déterminées par <sup>1</sup>H RMN à une dimension. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Mercury 200 MHz. La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de déterminer la structure des composés moléculaires organiques.

Le principe de cette analyse consiste à placer l'échantillon à analyser dans un champ magnétique. La résonance des noyaux qui forment le produit à analyser est ensuite provoquée par un champ faible oscillant apporté par un solénoïde parcouru par un courant alternatif (générateur de radiofréquences). Le spectre RMN obtenu est le résultat de l'absorption de l'échantillon de certaines fréquences envoyées par ce générateur. Cette absorption induit un très faible courant électrique, qui circule dans la bobine réceptrice entourant l'échantillon et un pic unique à chaque noyau apparaît à moins qu'il ait des éléments de symétrie dans la molécule.

#### **4.4.2.2 Détermination de la température de fusion des liquides ioniques**

Le point de fusion est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Diverses méthodes permettent de mesurer un point de fusion: tube capillaire contenant la substance à analyser plongé dans un bain chaud, banc Köfler (lame métallique chauffée avec un gradient de température le long de la lame, etc). Nous avons utilisé l'appareil Electrothermal melting point apparatus pour mesurer les points de fusion. Cet appareil est constitué d'un four, d'un micro - compresseur de commande du four de chauffage et l'ensemble peut être relié à un ordinateur. L'appareil permet de mesurer simultanément trois échantillons du même produit ou de produits différents. Il faut toujours utiliser un minimum de produit solide et procéder à une montée lente de la température. Toutes les températures de fusion données dans ce document sont déterminées à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

### **4.5 Élaboration et caractérisation des composites**

#### **4.5.1 Élaboration des composites**

La fabrication du composite est faite sur deux rouleaux de type Thermotron-C.W. Brabender (Model T303). Tout d'abord 20% (w/w) de LDPE en masse avec ou sans MAPE est fondu sur les rouleaux à 190°C. La lignine et le reste du LDPE sont ajoutés et mélangés pendant 7 min à 60 tr/min, puis le composite est mélangé 15 minutes afin d'obtenir des échantillons uniformes. Le composite est ensuite retiré des rouleaux et coupé en lamelles avec un couteau en fonction de la taille du moule. Les éprouvettes sont donc moulées sous forme d'altère (ASTM D638 Type VASTM pour la traction). Au total 10 échantillons pour la traction sont préparés dans un même moule. Ce dernier est maintenu à  $190 \pm 3^\circ\text{C}$  au moyen d'une presse Dake et pendant 15 min sous une pression de 20 MPa. Le moule est refroidi à 60°C à l'aide d'une circulation d'eau froide dans les serpentins du plateau.

#### **4.5.2 Essais de traction**

Il est nécessaire de définir des techniques qui permettent de caractériser les propriétés mécaniques et viscoélastiques des matériaux formulés, telles que la souplesse ou la rigidité, l'élasticité et la résistance au choc. À une température donnée, les propriétés mécaniques peuvent être déterminées soit en contrôlant la contrainte et en suivant la déformation ou l'inverse. Cet essai consiste à soumettre un échantillon homogène, de section régulière à une déformation unidirectionnelle à vitesse constante. L'éprouvette sous forme d'haltère est encastrée à ses deux extrémités dans les mors d'un dynamomètre. L'un de ces mors fixes est relié pour la mesure des efforts, à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui des éprouvettes. L'autre mors, mobile, est relié à un système d'entraînement à vitesse constante. Un capteur permet de mesurer la longueur de l'éprouvette à chaque instant en fonction de la force appliquée. Il en résulte une courbe de contrainte en fonction de la déformation permettant de connaître le comportement mécanique du matériau. Des essais de traction de 10 échantillons par formule ont été effectués sur des éprouvettes de dimensions 30 mm de long, 15 mm de large et 0,5 mm d'épais. Ces essais ont été réalisés avec une machine de traction INSTRON 4201, à une vitesse de 10 mm/min.

#### **4.5.3 Morphologie des matériaux.**

Le microscope à balayage électronique (SEM) JEOL JSM-5500 a été utilisé dans la présente étude pour l'observation de la surface des composites après rupture. Les échantillons ont été métallisés avec de l'or. La tension de fonctionnement du SEM était de 15,0 keV. Cette technique a été utilisée pour décrire la morphologie et la cohésion des matériaux.

L'analyse des composites est complétée par les méthodes de DSC et d'ATG décrites ci-dessus.

## **Chapitre 5 - Résultats et Discussion**

Nous avons résumé dans ce chapitre, tous les résultats qui ne figurent pas dans les articles scientifiques.

### **5.1 Extraction, purification et caractérisation de la lignine de la liqueur noire.**

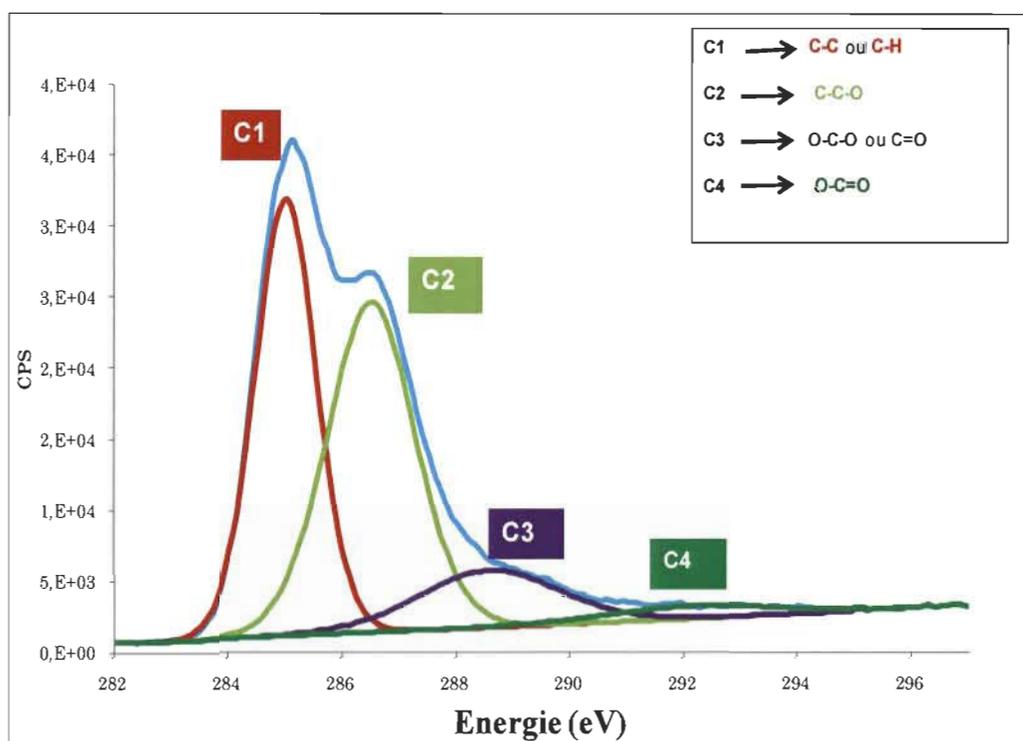
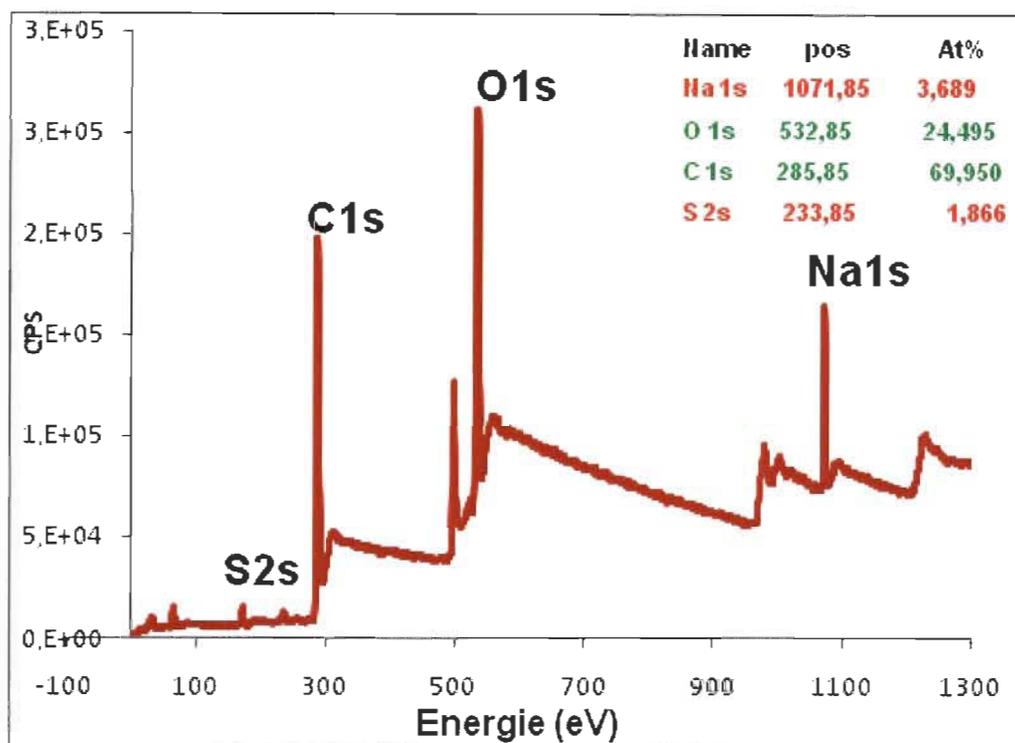
#### **5.1.1 Extraction de la lignine de la liqueur noire**

Le but de cette manipulation est d'extraire d'une manière verte (extraction au CO<sub>2</sub>) 20% (w/w) de la lignine Kraft de la liqueur noire. Nous avons démontré dans l'article scientifique # 1 que la lignine Kraft extraite au CO<sub>2</sub> et purifiée à l'acide sulfurique est équivalente à celle extraite à l'acide sulfurique. L'extraction a consisté à protoner la lignine qui est sous forme d'alcoolate dans la liqueur noire. Les deux sources de protons utilisées (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) nous ont permis d'obtenir respectivement 134 g et 100 g de lignine précipitée par litre de liqueur noire à un pH de 9.8. Cette différence de quantité de lignine précipitée s'explique d'une part par la protonation de la lignine qui est plus facile avec l'acide sulfurique qu'avec le CO<sub>2</sub> et d'autre part par le fait que la solubilité du CO<sub>2</sub> diminue avec la température.

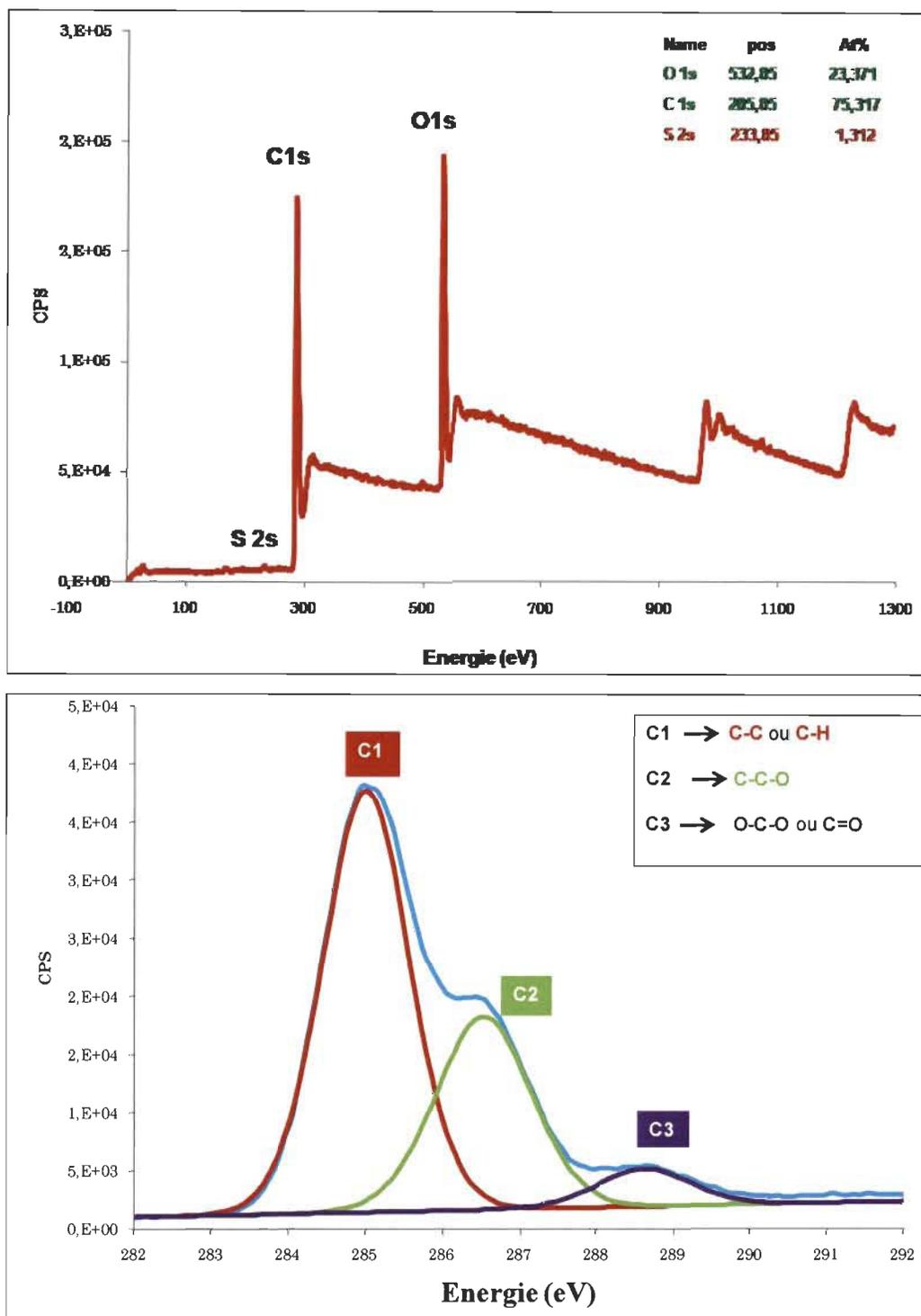
#### **5.1.2 Purification de la lignine extraite**

La lignine précipitée est trempée dans une solution d'acide sulfurique à 0.1M pour se débarrasser de la liqueur mère et des impuretés qui l'imprègne encore. La solution est filtrée sur un verre fritté et le solide est lavé à l'eau distillée. Le solide est dissous dans une solution de NaOH à 5% (w/w). La solution de lignine alcaline obtenue est acidifiée avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à l'obtention d'un pH de 3.0. Le précipité est filtré à nouveau sur le verre poreux et lavé à l'eau distillée. La lignine obtenue a été caractérisée par XPS. L'objectif principal de cette analyse est de déterminer la pureté de la lignine précipitée en suivant la présence ou non du sodium et en déterminant le rapport O/C. Une comparaison du rapport O/C de la lignine précipitée avec les valeurs théoriques nous permet de connaître si la lignine contient des impuretés. De ce fait, nous avons réalisé des analyses de photoémission X (XPS) sur des échantillons de lignine

avant et après purification qui permettent notamment d'évaluer l'efficacité de notre méthode de purification. On constate sur la Figure 5-1 la présence de sodium sur la lignine avant purification. Ce résultat indique qu'une partie des sels de la liqueur noire précipite avec la lignine à pH 9.8. L'absence de sodium dans le spectre XPS de la lignine purifiée montre que les sels sont disparus après purification à l'acide (Figure 5-2). Les rapports O/C de la lignine avant et après purification sont respectivement 0.35 et 0.31. Ces résultats sont très proches des valeurs théoriques de la lignine qui sont entre 0.33 et 0.36 [198]. Nous pouvons donc considérer que la lignine purifiée est exempte de contamination. La nature des liaisons de la lignine avant et après purification est donnée dans les Figures 5-1 et 5-2.



**Figure 5-1** Composition chimique de la surface de lignine Kraft précipitée par le CO<sub>2</sub> avant purification établie par XPS.



**Figure 5-2** Composition chimique de la surface de la lignine Kraft précipitée par le CO<sub>2</sub> et purifiée par acide sulfurique établie par XPS.

### **5.1.3 Quantification des OH de la lignine par spectroscopie RMN du $^{31}\text{P}$ de la Lignine.**

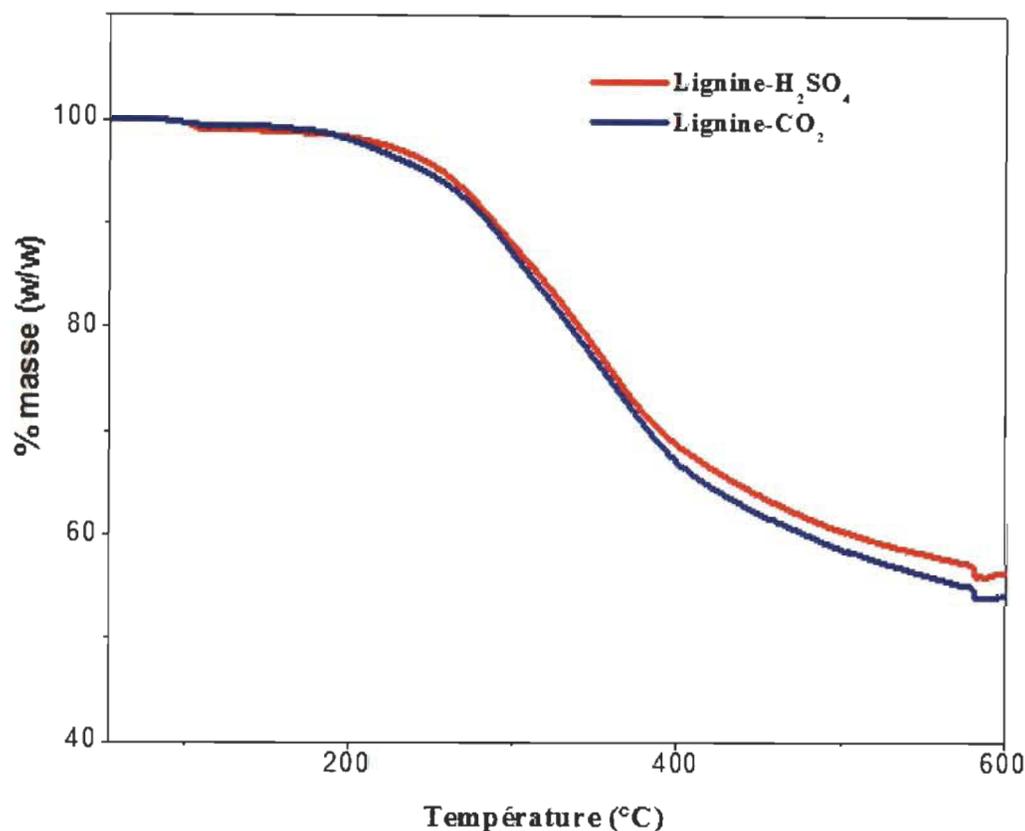
Les résultats de cette quantification sont montrés dans l'article scientifique # 1. Les concentrations d'hydroxyles aliphatiques, phénoliques et carboxyliques des Lignine- $\text{H}_2\text{SO}_4$  et des Lignine- $\text{CO}_2$  purifiée à l'acide ont été déterminées par analyse  $^{31}\text{P}$  RMN après dérivatisation de la lignine avec le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1, 2,3-dioxaphospholane. Les deux spectres de  $^{31}\text{P}$  RMN sont presque similaires. Les deux lignines présentent des teneurs en acides carboxyliques équivalentes. Ce résultat confirme la similitude des deux lignines observée lors de la caractérisation par FTIR.

### **5.1.4 Caractérisation thermique de la lignine**

La stabilité thermique de la lignine Kraft a été évaluée par la méthode de thermogravimétrie (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

#### **5.1.4.1 Thermogravimétrie (ATG) de la lignine.**

La Figure 5-3 montre les courbes thermogravimétriques de la lignine de la liqueur noire Kraft extraite à l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et au  $\text{CO}_2$  à pH 9.8. Les analyses ont été faites sous azote à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ . L'analyse des thermogrammes de ces lignines a montré qu'elles se dégradent graduellement entre  $185^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Ce comportement est conforme aux données de la littérature. Selon Gardner et Schulz [199], la perte de masse observée à  $185^\circ\text{C}$  est due uniquement à une condensation des groupes fonctionnels de la lignine (Figure 5-3) et que cette dernière se dégrade réellement aux alentours de  $400^\circ\text{C}$ . La dégradation à  $390^\circ\text{C}$  est due à la rupture des liaisons intermonomériques labile  $\beta\text{-O-4 alkyl aryl éther}$  et des liaisons carbone-carbone (C-C).



**Figure 5-3** Thermogravimétrie de la lignine Kraft extraite à l'acide sulfurique et au CO<sub>2</sub> à pH 9.8

#### 5.1.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la lignine

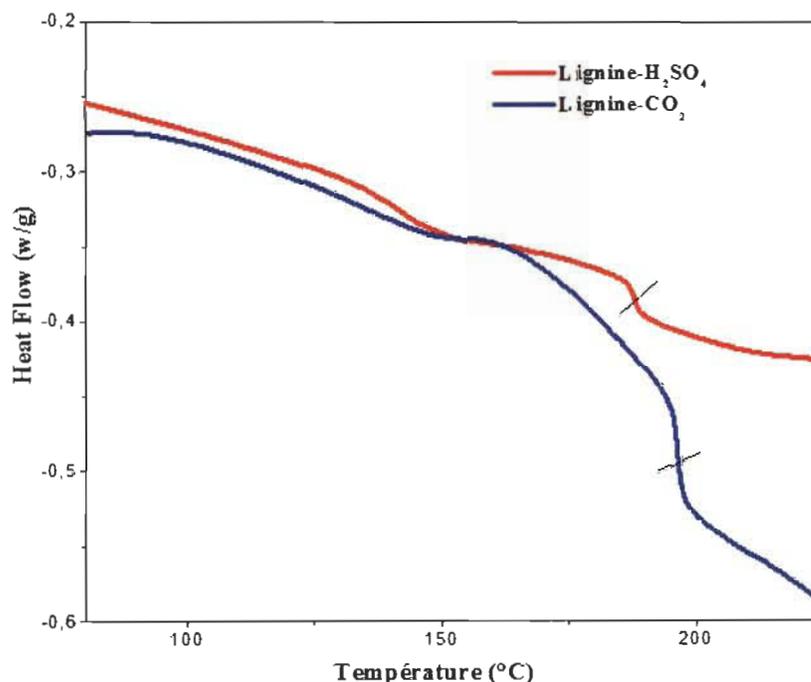
La température de transition vitreuse donne le début de ramollissement d'un polymère. Les valeurs de transition pour les deux lignines sont données dans le Tableau 5-1.

**Tableau 5-1** Température de transition vitreuse de la lignine Kraft extraite à l'acide sulfurique et au CO<sub>2</sub>.

| Échantillon                               | Tg (°C) |
|---|---------|
| Lignine (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 188     |
| Lignine (CO <sub>2</sub> )                | 196     |

Les épaulements à 188°C et à 196°C de la Figure 5-4 montrent que la méthode d'extraction au CO<sub>2</sub> donne une lignine légèrement moins ramollissante que celle obtenue avec l'acide sulfurique. Les Tg de ces lignines sont très proches des valeurs de lignine Kraft trouvées par Gargulak et Lebo [200]. Cependant, la différence de Tg entre les deux

lignines précipitées (à l'acide et au CO<sub>2</sub>) pourrait être expliquée par une différence de poids moléculaire entre les deux lignines. Les fragments de lignine extraits avec l'acide sulfurique pourraient être plus grands que ceux extraits avec le CO<sub>2</sub>. Selon Baumberger et al. [201], la T<sub>g</sub> augmente généralement avec l'augmentation du poids moléculaire. Ces auteurs ont montré à l'aide d'une série de peupliers transgéniques que les variations de T<sub>g</sub> ont été étroitement liées au degré de polymérisation de la lignine.



**Figure 5-4** DSC de la lignine Kraft extraite à l'acide sulfurique et au CO<sub>2</sub>.

### 5.1.5 Structure de la lignine précipitée

Les méthodes utilisées pour caractériser la lignine nous ont permis de trouver leurs propriétés intrinsèques et de les comparer avec les valeurs trouvées dans la littérature. Les échantillons de lignine présentent des propriétés inhérentes au procédé Kraft et à la méthode de précipitation.

La technique de <sup>31</sup>P-RMN nous a permis de déterminer la teneur en hydroxyle des lignines issues des deux méthodes d'extraction. En plus de cette quantification, nous avons déterminé les proportions des unités syringyle, guaiacyle, et p-hydroxyphénylpropane ainsi que les condensés. Ces résultats nous ont permis de montrer que la lignine précipitée au CO<sub>2</sub> est une résineuse (voir article scientifique # 1)

et elle n'est pas différente de celle obtenue avec l'acide sulfurique. Le faible pourcentage du groupement p-hydroxyphénylpropane nous permet d'affirmer que cette lignine n'est pas valorisable en résine phénol-formaldéhyde.

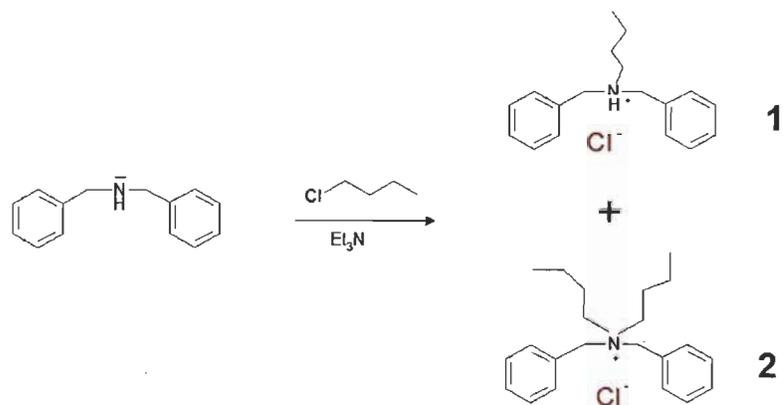
## **5.2 Synthèse des liquides ioniques ciblés**

Dans cette section, nous cherchons à mettre en évidence la synthèse verte d'un liquide ionique pouvant dissoudre la lignine et d'autre part de déterminer l'influence de ce solvant sur la réduction du poids moléculaire de la lignine. Nous avons étudié deux types de liquides ioniques et deux types de contre ions.

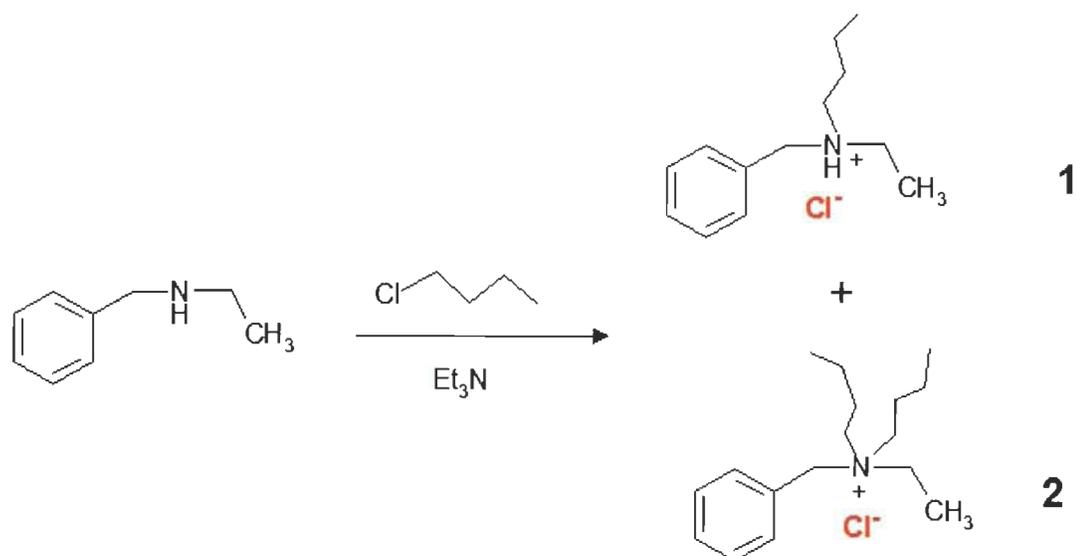
### **5.2.1 Synthèse de la première série de liquides ioniques ciblés**

Nous avons réalisé plusieurs réactions des molécules énumérées dans le Tableau 3-14 avec le 1-chlorobutane dans différents solvants organiques en présence du triéthylamine. Ce dernier permet de piéger l'acide chlorhydrique (HCl) formé lors de la réaction. Tous ces tests souffraient d'un manque de reproductibilité et de difficulté de purification. En effet, il se formait le produit de monoalkylation et de dialkylation (Figure 5-5 et Figure 5-6).

Cela est dû au fait que l'amine alkylée réagit à son tour à 1-chlorobutane. En plus de cette difficulté à former un seul produit, le mélange obtenu n'a aucune caractéristique d'un liquide ionique, car il est très liquide et se dégrade à une température inférieure à 150°C. Nous avons donc logiquement abandonné cette voie, car le premier avantage d'un liquide ionique est sa résistance thermique.



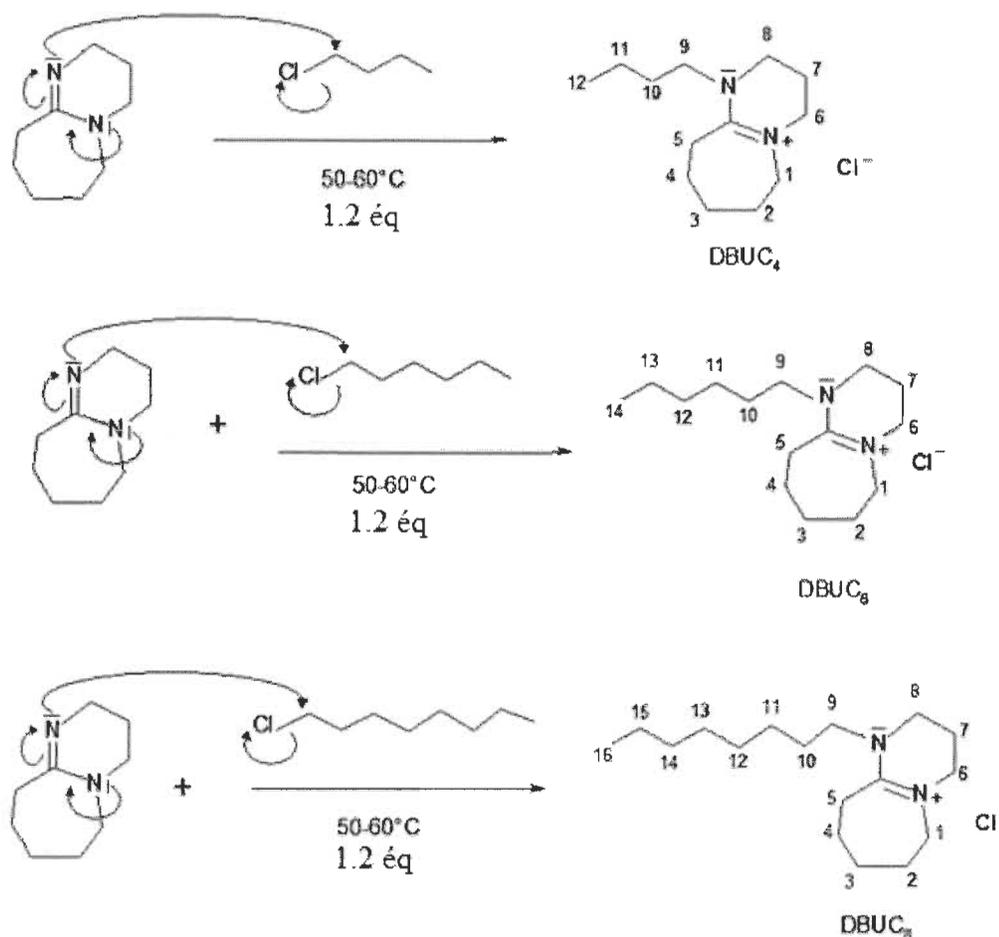
**Figure 5-5 Réaction du dibenzylamine avec le chlorobutane**



**Figure 5-6 Réaction de l'éthylbenzylamine avec le chlorobutane**

### 5.2.2 Synthèse de la deuxième série de liquides ioniques ciblés

La Figure 5-7 montre le mécanisme de réactions de la synthèse du  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$  et  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$ .

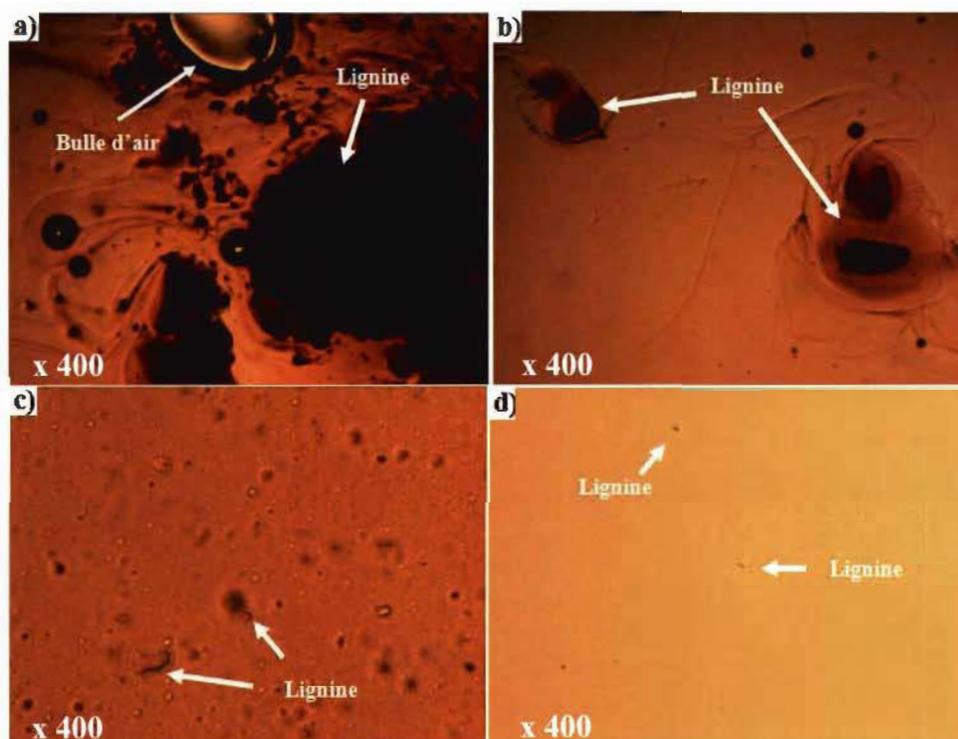


**Figure 5-7 Mécanisme de réaction de la synthèse des liquides ioniques à base de DBU.**

On pourrait s'attendre à ce que la substitution s'effectue sur l'azote  $sp^3$ , mais grâce à la conjugaison du doublet libre de l'azote  $sp^3$  avec le doublet libre de l'amidine la réaction se produit sur l'atome d'azote  $sp^2$ . Parmi les deux méthodes de synthèse examinées, la réaction du DBU sur les halogénures d'alcane a permis d'obtenir de meilleurs résultats que lors de la synthèse des liquides de la première série. Les produits sont isolés sans difficulté. Autant la première méthode a donné des sous-produits qui sont difficiles à éliminer autant ils sont très facile à éliminer dans la seconde série. Cette facilité de purification nous a fait préférer la synthèse sans solvant des liquides à base de DBU. Les résultats de cette synthèse, la caractérisation des liquides ioniques et une partie des tests de dissolution de la lignine sont décrits dans l'article scientifique # 1.

### 5.3 Dissolution de la lignine dans les liquides ioniques

Nous avons réalisé des essais de dissolution de la lignine dans les liquides ioniques à 105°C. Les résultats sont résumés dans l'article scientifique # 1. La solubilisation a été suivie par microscope optique. Les images de microscope optique de 20% (w/w) de lignine dissoute dans le liquide ionique ([DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]) à 105°C en fonction du temps sont illustrées dans la Figure 5-8.



**Figure 5-8** Microscope optique de a) la lignine Kraft + [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] (mélange initial), b) Lignine Kraft + [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] après 10H c) Lignine Kraft + [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] après 20H d) Lignine Kraft + [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] après 30H.

Ces images permettent de visualiser la dissolution de la lignine et d'évaluer le temps qu'il faut pour dissoudre 20% (w/w) de lignine. Sur les images, on observe la présence d'agglomérats de lignine (a) et que cette agglomération a fortement diminuée au bout de 10 heures (b) correspondant à une forte diffusion du liquide ionique entre les chaînes de lignine. Au bout de 20 heures, on constate que les agglomérats se sont transformés en de petites particules de lignine c) avant de disparaître complètement (d). Cela montre qu'on peut dissoudre 20% (w/w) de lignine dans le [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] et que la dissolution est très

lente. Cependant cette lenteur pourrait être palliée en augmentant la température de dissolution.

Le même essai a été fait avec le liquide ionique  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{BF}_4^-]$  afin d'évaluer l'effet de l'ion  $\text{BF}_4^-$  sur la solubilité de la lignine. Le Tableau 5-2 montre les résultats de la dissolution de la lignine dans le  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{BF}_4^-]$ .

**Tableau 5-2 Résultats de la dissolution de la lignine dans le liquide ionique  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{BF}_4^-]$ .**

| Liquide ionique                    | Pourcentage de lignine (w/w) | Température de dissolution | Temps de dissolution | Teneur en eau du liquide ionique |
|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------------|
| $[\text{DBUC}_4]^+[\text{BF}_4^-]$ | 5%                           | 105°C                      | 3 H15                | Non déterminée                   |
|                                    | 10%                          |                            | 10 H                 |                                  |
|                                    | 20%                          |                            | 34 H                 |                                  |

La comparaison des temps de dissolution de 20% (w/w) de la lignine dans les deux liquides ioniques nous permet d'affirmer qu'elle est plus soluble dans le  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$  que dans le  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{BF}_4^-]$ . Ce résultat s'explique par le fait que l'anion  $\text{BF}_4^-$  est plus gros que  $\text{Cl}^-$  et sa charge est plus délocalisée entraînant ainsi une diffusion des anions entre les chaînes de lignine plus difficile.

#### 5.4 Mécanisme de dissolution de la lignine dans le liquide ionique

Selon Ren [202], les interactions de l'oxygène des hydroxyles de la cellulose avec le liquide ionique d'une part et entre l'hydrogène de la cellulose et le liquide ionique sont responsables de la dissolution de la cellulose. En effet, les atomes de cellulose (O et H) servent de donneur d'électrons et accepteur d'électrons. L'anion du liquide ionique est le facteur déterminant de la dissolution. Il se met entre les fibres de cellulose permettant ainsi un gonflement de cette dernière. Le mécanisme de dissolution de la lignine dans les liquides ioniques est très similaire à celui de la cellulose. La solubilité de la lignine est

due aux interactions des hydroxyles de la lignine avec l'anion du liquide ionique d'une part et entre les hydrogènes de la lignine et les azotes du cation du liquide ionique d'autre part.

### 5.5 Récupération du liquide ionique et dissolution de la lignine

Après dissolution de la lignine dans les liquides ioniques  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$  à 105°C, nous avons précipité la lignine avec de l'eau. Le précipité est filtré et l'eau est ensuite évaporée pour récupérer le liquide ionique. Une nouvelle dissolution à 105°C de 5% (w/w) et 20% (w/w) de lignine extraite au  $\text{CO}_2$  dans les liquides récupérés a été réalisée. Les résultats sont montrés dans le Tableau 5-3.

**Tableau 5-3 Résultats de la dissolution à 105°C de 5% (w/w) et 20% (w/w) de lignine Kraft dans les liquides ioniques  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$  récupérés.**

| Liquide ionique                    | % Lignine (w/w) | Temps de dissolution | Teneur en eau des liquides ioniques |
|------------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|
| $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ , | 5%              | 6H                   | Non déterminée                      |
| $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ , |                 | 7H30                 |                                     |
| $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$   |                 | 9H                   |                                     |
| $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ , | 20%             | 33H                  |                                     |
| $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ , |                 | 35H                  |                                     |
| $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$   |                 | 35H                  |                                     |

Cette augmentation de temps de dissolution pourrait s'expliquer par une quantité d'eau contenue dans le liquide ionique récupérée plus importante que celle du liquide initial. Étant donné que l'eau est un non solvant de la lignine, plus il y a d'eau dans le liquide, plus le temps de dissolution est long.

## 5.6 Étude de dépolymérisation de la lignine Kraft en milieu [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

Les études de dépolymérisation de la lignine sont faites uniquement avec le [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] qui est le meilleur liquide en terme de temps dissolution (voir article scientifique # 1). Afin d'évaluer l'effet du [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] sur la dépolymérisation, nous avons réalisé des traitements thermiques en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) de la lignine. Une partie des résultats de ces tests sont discutés dans l'article scientifique # 2.

### 5.6.1 Détermination des fonctions avant et après dépolymérisation par <sup>31</sup>P RMN

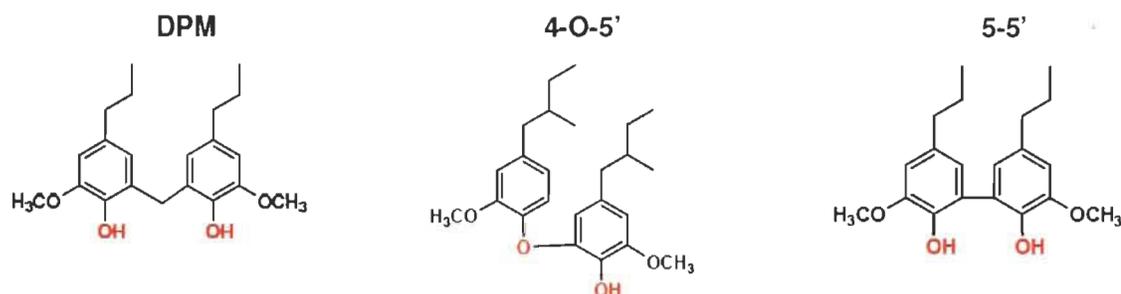
Le Tableau 5-4 montre les fonctions de la lignine Kraft de Kruger avant et après dépolymérisation dans le liquide ionique [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>].

**Tableau 5-4 Détermination des hydroxyles en mmol/g de la lignine Kraft avant et après dépolymérisation dans le liquide ionique [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]**

| Échantillon     | COOH | OH allyphatique | OH phénolique non condensés |                |                | Unités condensés |        |      |
|-----------------|------|-----------------|-----------------------------|----------------|----------------|------------------|--------|------|
|                 |      |                 | G <sup>a</sup>              | S <sup>a</sup> | H <sup>a</sup> | DPM              | 4-O-5' | 5-5' |
| Lignine (avant) | 0.35 | 1.84            | 2.03                        | -              | 0.14           | 0.68             | 0.45   | 0.77 |
| Lignine (après) | 0.27 | 0.26            | 5.06                        |                |                | 0.58             | 0.34   | 0.68 |

<sup>a</sup> H : Hydroxyphénylpropane, G : Guaiacyl, S : Syringyle

La structure des unités condensées de la lignine sont représentées dans la Figure 5-9.



**Figure 5-9 Les unités condensées de la lignine Kraft de Kruger**

L'absence de syringyle et le faible taux d'unités hydroxyphényl propane montre que la lignine est du type résineux. La différence la plus importante entre la lignine dépolymérisée et non dépolymérisée réside au niveau des hydroxyles phénoliques condensés et non condensés. Pour la lignine dépolymérisée, certains des groupes méthoxy des unités G semblent avoir été déméthylés pour donner naissance à des groupes de catéchols. Comme les signaux de catéchols (138,4 et 139,0 ppm) chevauchent avec ceux de G et H, il serait très difficile de les quantifier. Les quantités d'hydroxyles phénoliques non condensés de la lignine dépolymérisée représentent donc G, H et les groupes catechols. La teneur totale en phénols non condensés dans la lignine dépolymérisée est très élevée (5,06 mmol/g). Cette augmentation combinée à la présence des groupes catéchols montre que la lignine dépolymérisée est plus réactive que la lignine non dépolymérisée. Des changements similaires ont été signalés récemment par Beauchet et al, [203] en chauffant la lignine Kraft dans les solutions alcalines.

## 5.7 Élaboration d'un composite Polyéthylène basse densité (LDPE)/Kraft lignine.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés au composite à matrice LDPE renforcée par la lignine Kraft, le sulfate de cuivre et le polyéthylène maléaté (MAPE). Le Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) et le MAPE ont été utilisés respectivement comme agent dispersant et agent de couplage.

### 5.7.1 Influence de la lignine sur les propriétés mécaniques des composites.

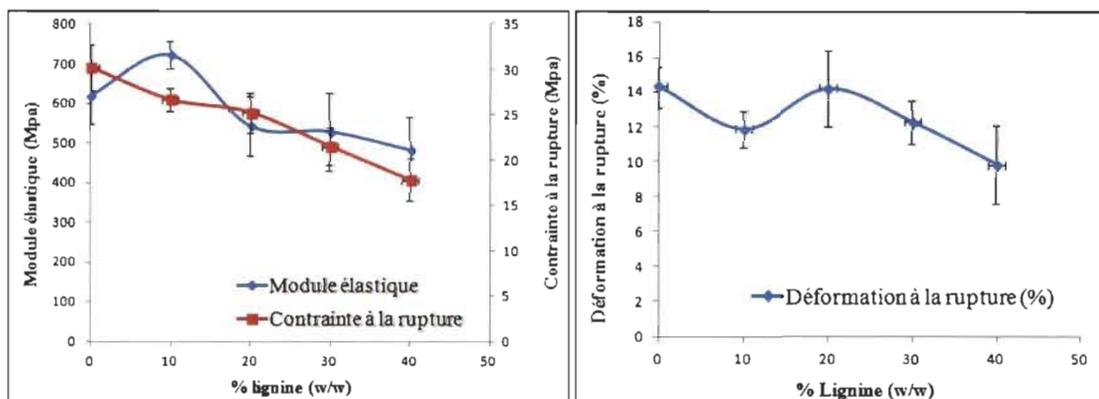
Les propriétés mécaniques en traction des composites en fonction du taux de lignine sont reportées sur la Figure 5-10. Les déformations à la rupture des composites sont nettement inférieures à celle du LDPE à l'exception de la formulation avec 20% (w/w) de

lignine qui est légèrement supérieure à celle du LDPE pure. Ces résultats sont conformes avec les valeurs trouvées dans la littérature. En effet, les propriétés mécaniques du LDPE en fonction du taux de lignine ont été étudiées par Alexy et al, [204]. Ces auteurs ont mis en évidence la baisse de la déformation et de la contrainte à la rupture en fonction du taux de lignine. Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que la lignine a une déformation à la rupture plus faible que le LDPE. Malheureusement nous avons tenté en vain de vérifier cette hypothèse, car la lignine ne peut pas être moulée toute seule. En outre, la polarité de la lignine est très différente de celle du LDPE ce qui pourrait créer des fissures entre la lignine et la matrice qui conduisent à une rupture du composite.

Les contraintes à la rupture, quant à elles, diminuent avec le taux de lignine. Cette diminution est due à une mauvaise interface entre la lignine et le LDPE. Lorsqu'on introduit de la lignine dans la matrice, on génère des défauts aux interfaces et donc des zones potentielles de fissuration rapide se forment. Toutefois, le composite avec 10% de lignine a donné un module élastique supérieur à celui du LDPE pur. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'une quantité relativement faible de lignine donne de faibles tensions au niveau de l'interface. Par conséquent les fissures qui y naissent sont faibles.

En conclusion, on peut dire que le module élastique et la contrainte à la rupture diminuent avec le taux de lignine. Il y a deux raisons pour expliquer ce comportement, d'une part, la lignine et le LDPE ont des polarités différentes et d'autre part, la lignine a un module et une contrainte à la rupture plus faible que le LDPE.

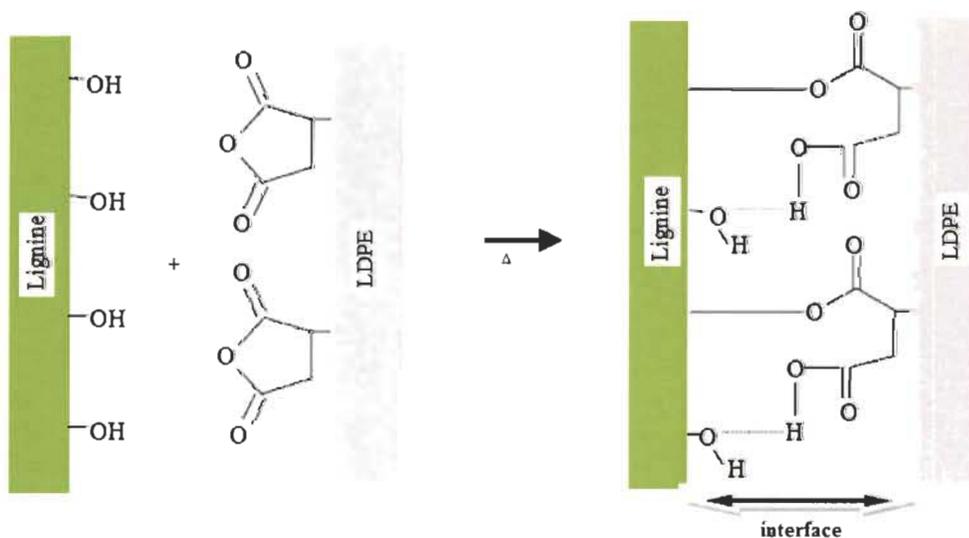
Au vu des résultats, on peut supposer que si on ajoute l'agent de couplage (MAPE) dans les formules, les propriétés des composites vont s'améliorer.



**Figure 5-10 Propriétés mécaniques des composites en fonction du % de lignine (w/w).**

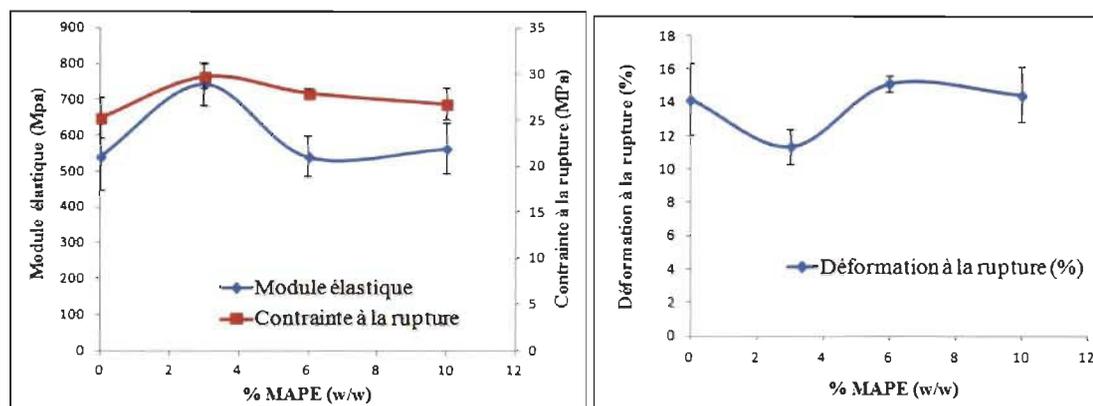
### 5.7.2 Influence de l'agent de couplage MAPE sur les propriétés mécaniques

Pour le reste de cette étude nous avons fixé le taux de la lignine à 20% (w/w). La Figure 5-12 montre les propriétés des composites en fonction du taux de MAPE. L'ajout de 3% (w/w) de MAPE a induit une augmentation de 37% du module de Young et de 18%, de la contrainte à la rupture. Le taux de 3%(w/w) de MAPE a entraîné une baisse de la déformation à la rupture du composite. Ces résultats montrent que le MAPE, améliore bien la compatibilité entre la lignine et la matrice LDPE. Ceci est attribué aux nouvelles liaisons formées entre les groupes anhydride maléique greffés sur le LDPE et les fonctions OH de la lignine (Figure 5-11).



**Figure 5-11 Mécanisme de réaction entre la lignine et l'anhydride du MAPE.**

Ces interactions constituent la force nécessaire à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite. D'autre part, il y a une bonne compatibilité entre la matrice LDPE et les segments PE du MAPE [205,206].

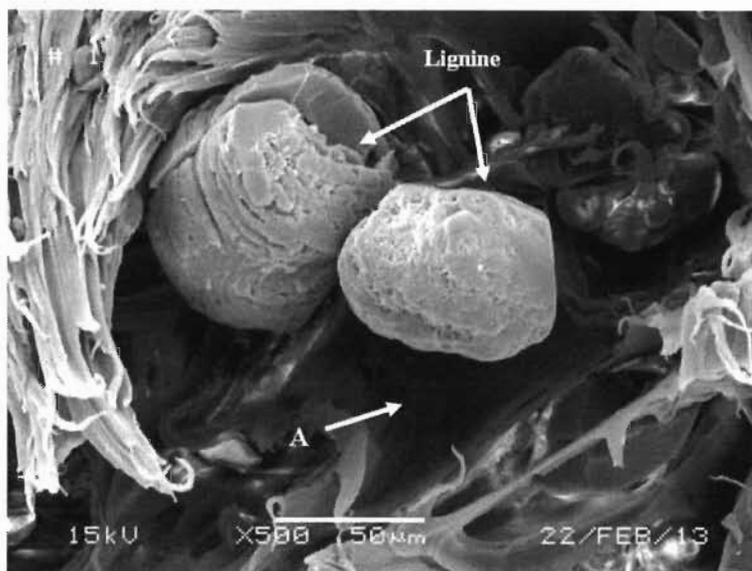


**Figure 5-12 Propriétés mécaniques des composites en fonction du taux de MAPE.**

Cependant, le taux optimum de MAPE que nous avons trouvé est de 3% (w/w). Au-delà de cette valeur, les propriétés du composite ont chuté. Ce faible optimum a été attribué à une mauvaise dispersion de la lignine dans la matrice. Si l'agent de couplage ne se lie pas au renfort, il peut devenir un plastifiant ou un défaut dans le matériau. Ceci pourrait expliquer la baisse des propriétés des composites au-delà de 3% (w/w) de MAPE.

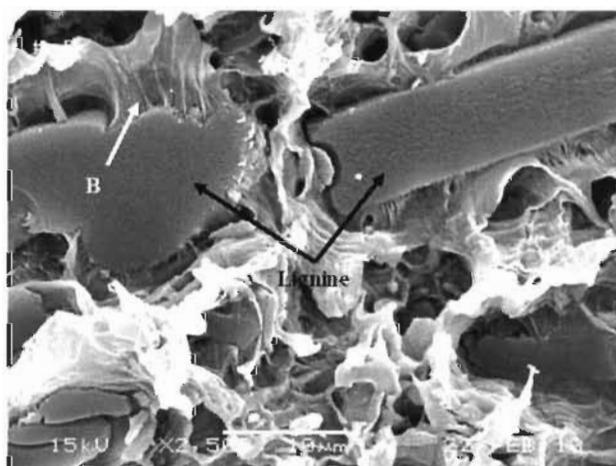
### 5.7.3 Morphologie des composites avec ou sans MAPE

Des images de microscopie électronique à balayage des composites renforcés avec ou sans MAPE ont été réalisées afin de caractériser l'interface entre la lignine et la matrice (Figure 5-13 et Figure 5-14). Les images ont été réalisées sur la surface de rupture des éprouvettes après les tests de traction. Ces images permettent de visualiser l'adhérence entre la lignine et le LDPE. On constate sur la Figure 5-13 des vides (A) entre la lignine et la matrice. Ceci montre qu'il n'y a pas d'adhérence entre la lignine et la matrice ou si elle existe elle est très faible. On peut voir aussi sur ces deux images que les modes de rupture des composites sans ou avec MAPE ne sont pas les mêmes. Le composite sans MAPE s'est beaucoup étiré avant de rompre tant que la rupture du composite avec le MAPE est plus nette. Cette observation conforte l'idée que la lignine sans MAPE n'adhère pas bien sur la matrice LDPE.



**Figure 5-13** Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine sans MAPE.

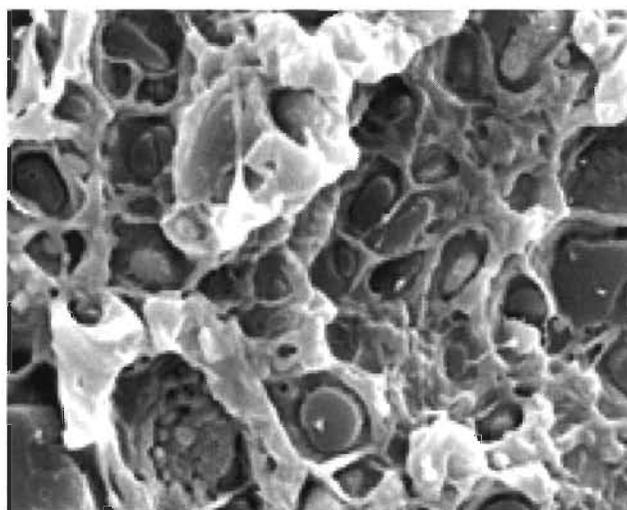
Par contre, dans le cas des composites avec MAPE (Figure 5-14), les vides (A) observés précédemment sont disparus laissant place à des lignines parfaitement liées à la matrice (B). Cela confirme que le MAPE augmente l'adhérence entre la lignine et la matrice. Ces résultats sont concordants avec les propriétés mécaniques des composites obtenues à la section 5.7.2.



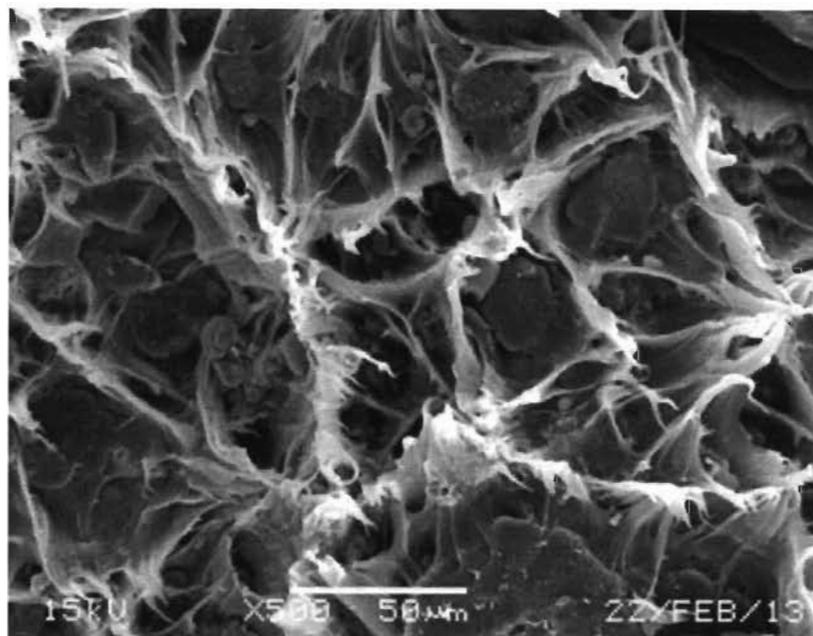
**Figure 5-14** Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine et 3%(w/w) de MAPE.

#### 5.7.4 Effet de $\text{CuSO}_4$ sur la dispersion de la lignine dans la matrice LDPE.

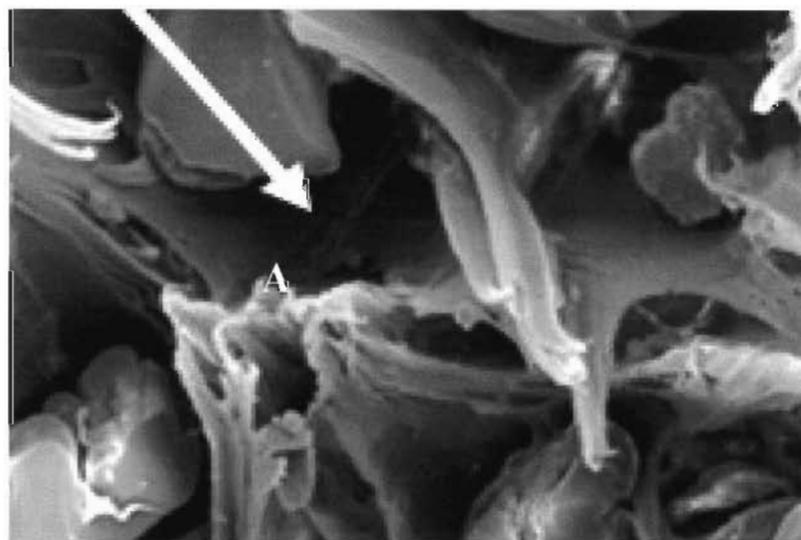
Des études de dispersion de la lignine dans la matrice LDPE ont été réalisées. Pour cette étude le taux de lignine a été fixé à 20% et celui du MAPE à 3%. Nous avons seulement varié la quantité de  $\text{CuSO}_4$ . Les images des Figure 5-15, 5-16 et 5-17 correspondent respectivement aux taux de 3%, 6% et 10% de  $\text{CuSO}_4$ . On voit sur la Figure 5-15 de petits agglomérats de lignines qui sont bien dispersés et leurs tailles sont très différentes de ceux des images précédentes (Figure 5-13 et Figure 5-14). Cependant, sur les images correspondant au taux de 6% et 10% de  $\text{CuSO}_4$  on voit une matrice très étirée lors de la rupture. En plus de cet étirement, la taille des agglomérats de lignine semble augmenter en fonction du taux de  $\text{CuSO}_4$  et il y a des vides (A) donnés par la lignine déchaussée lors de la rupture des éprouvettes. Ces résultats montrent que le  $\text{CuSO}_4$  a un effet dispersant sur la lignine et que cet effet disparaissait lorsqu'on augmente le taux de  $\text{CuSO}_4$  occasionnant en même temps une perte d'adhésion entre la lignine et la matrice. Cette diminution d'adhérence s'explique par le fait que la lignine se lie facilement avec le cuivre ce qui diminue la probabilité que la lignine réagisse avec le l'anhydride du MAPE.



**Figure 5-15** Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine, 3% (w/w) de MAPE et 3%(w/w) de  $\text{CuSO}_4$ .



**Figure 5-16** Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine, 3% (w/w) de MAPE et 6% (w/w) de CuSO<sub>4</sub>.

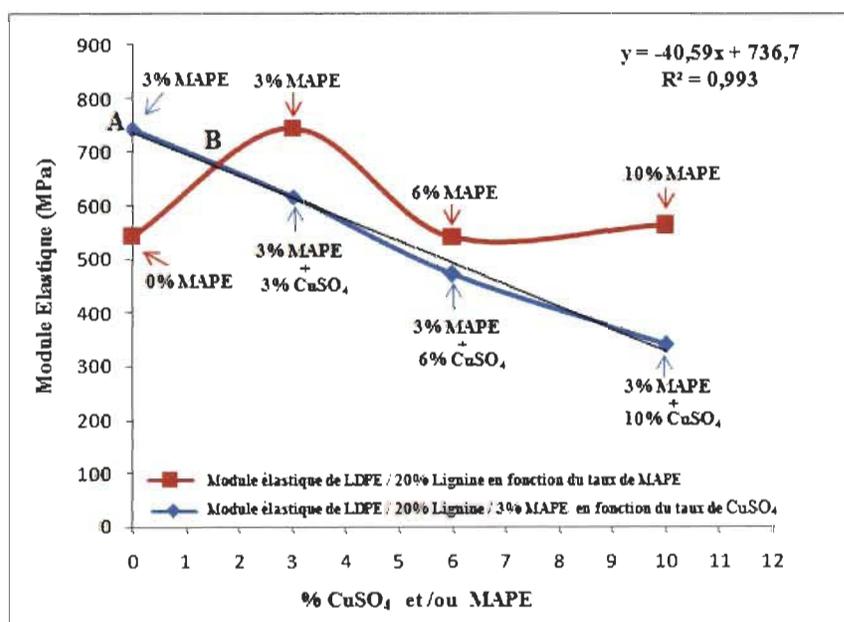


**Figure 5-17** Image SEM de la matrice LDPE renforcée avec 20%(w/w) de lignine, 3%(w/w) de MAPE et 10%(w/w) de CuSO<sub>4</sub>.

#### **5.7.5 Effet du CuSO<sub>4</sub> sur les propriétés mécaniques des composites**

Comme nous l'avons vu dans la partie 5.7.2, le MAPE augmente les propriétés mécaniques des composites et la teneur optimale est de 3%(w/w). Nous avons gardé ce pourcentage fixe ainsi que la lignine à 20% pour étudier l'influence du CuSO<sub>4</sub> sur les

propriétés mécaniques des composites. Les résultats de ce test sont représentés sur la Figure 5-18. L'utilisation du  $\text{CuSO}_4$  comme agent dispersant dans les composites de LDPE/lignine diminue les propriétés mécaniques de ces derniers. En effet l'augmentation du taux de  $\text{CuSO}_4$  dans le composite à 20% de lignine et 3% de MAPE diminue le module élastique à la traction. Cette régression suit une droite linéaire dont l'équation est:  $Y = -40,59X + 736,7$  avec un coefficient de corrélation de 0,993. Cependant, cette droite nous a permis de trouver l'intervalle correspondant au taux de  $\text{CuSO}_4$  qui permet d'avoir un compromis entre la perte du module élastique et la dispersion. D'après la Figure 5-18, pour 3% de MAPE, le taux de  $\text{CuSO}_4$  qu'on peut incorporer dans la matrice sans baisser les propriétés mécaniques du LDPE est donné par l'intervalle AB sur la droite de régression. Ce qui correspond à un taux de  $\text{CuSO}_4 \leq 2\%$ . La baisse du module élastique à la traction peut être expliquée par deux raisons. La première raison est que la lignine a une forte affinité avec le cuivre et chaque cuivre peut faire 6 liaisons avec les oxygènes de la lignine réduisant ainsi les chances que la lignine se lie avec l'anhydride du MAPE. Il y a donc plus de chance que la lignine se lie avec le MAPE que si la quantité de  $\text{CuSO}_4$  utilisé est petite. Ceci confirme la perte d'adhérence observée sur les images de la Figure 5-16 et Figure 5-17. La deuxième raison est que les oxygènes de l'anhydride du MAPE pourraient être liés avec le cuivre seulement.



**Figure 5-18** Influence du  $\text{CuSO}_4$  et du MAPE sur les propriétés mécaniques des composites à un taux de 20% de lignine.

## Chapitre 6 - Article scientifique 1

### 6.1 Avant-Propos

Le titre de cet article est "New Ionic Liquid for the Dissolution of Lignin". Il a été publié dans la revue en ligne BioResources en juillet 2013.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

*Amadou Diop, Étudiants au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques*

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : Amadou.diop@uqtr.ca

*Amel Hadj Bouazza, Assistante de recherche*

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : amel.hadjbouazza@uqtr.ca

*Claude Daneault, Professeur*

Co-Directeur de thèse  
Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : Claude.daneault@uqtr.ca

*Daniel Montplaisir, professeur*

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance  
Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : daniel.montplaisir@uqtr.ca

Contribution des auteurs: M. Diop est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques et développements associés. Mme Hadj Bouazza a

participé à la rédaction de l'article, principalement en ce qui concerne la structure. M. Daneault est le co-directeur de cette recherche et M. Montplaisir en est le directeur en plus d'être coauteur.

## 6.2 Résumé

Ce travail vise à développer un nouveau liquide ionique qui sera utilisé comme solvant aprotique vert de la lignine Kraft obtenue à partir de la liqueur noire. La lignine Kraft a été précipitée avec du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) à la pression atmosphérique. Les liquides ioniques à base de 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-ène (DBU) sont obtenus par quaternisation de l'atome d'azote par une chaîne alkyle. Les rendements de synthèse des liquides ioniques varient entre 76 et 80%. Des expériences de dissolution de la lignine isolée à partir de la liqueur noire d'un procédé Kraft ont été réalisées. Jusqu'à 20%(w/w) de la lignine peut être dissoute dans le chlorure de butyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-énium ( $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ), hexyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-énium ( $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ ), et octyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-énium ( $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$ ). Le temps nécessaire pour dissoudre la lignine dans ces trois liquides montre que sa solubilité est influencée par la nature des cations. La solubilité de la lignine a diminué en fonction de la longueur de chaîne de carbone greffée. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont montré que ces liquides ioniques peuvent être utilisés en tant que solvants de la lignine à partir de la température ambiante jusqu'à 300°C (début de dégradation). La chromatographie d'exclusion stérique a montré une légère diminution (6%) du poids moléculaire de la lignine dissoute dans ces liquides ioniques.

## 6.3 Abstract

This work aims to develop a new ionic liquid, used as an aprotic green solvent, to dissolve Kraft lignin from black liquor. The Kraft lignin was extracted through precipitation with carbon dioxide at atmospheric pressure. 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene-based ionic liquids were obtained by quaternization of the nitrogen atom with a hydrogen atom or an alkyl chain. The yields of the synthesis of the ionic liquids varied between 76 and 80%. Dissolving experiments were carried out

using the lignin isolated from the black liquor of a Kraft process. Up to 20% (w/w) of the lignin can be dissolved in butyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] undec-7-enium chloride ( $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ), hexyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] undec-7-enium chloride  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ , and octyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] undec-7-enium chloride  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$ . The time it takes to dissolve the lignin in these three liquids shows that its solubility is influenced mostly by the nature of the cations. The lignin solubility was reduced in relation to the increased length of the grafted carbon chain. The thermogravimetric analysis (TGA) showed these liquids can be used as lignin solvents from room temperature up to 300°C (onset of degradation). Steric exclusion chromatography showed a slight decrease (6%) in the molecular weight of the lignin dissolved in these ionic liquids.

*Keywords: Kraft black liquor, Kraft lignin, Ionic liquid, Biomass*

#### **6.4 Introduction**

In the context of rarefaction of fossil-fuel resources and protection of the environment, special attention has been given over the past few years to the development of processes that are more nature-friendly and to the upgrading of renewable resources. Lignocellulosic polymers represent a seemingly inexhaustible source of biomass-issued matter. Mainly exploited in the paper industry, these polymers show interesting physicochemical properties and high potential for development. To broaden the application field of these bioresources, it is highly desirable to confer them with new properties by having them chemically or structurally modified or transformed into by-products. After cellulose, lignin is the most abundant polymer in nature. Lignin is a complex tridimensional polymer made up of phenylpropane units, composed of more than 50% carbon. This tridimensional polymer forms from three phenolic precursors: guaiacyl, syringyl, and p-hydroxyphenyl (Binder *et al.* 2009, Gandini *et al.* 2002). Lignin representative formulas vary according to the source, the age, and the accuracy of the determination. One of the accepted structures is the one proposed by Adler (1977). For the past several years, lignin has been used as a combustible in the paper industry. Indeed, the residue of wood delignification, called black liquor, is evaporated and then burnt to produce energy. In recent years, research projects have attempted to upgrade

part of the black liquor lignin without modifying the energy balance of the Kraft mills. In fact, the lignin of this liquor has found very little use. An estimated  $63 \times 10^4$  million tons/year of lignin are produced in the world (Mohan *et al.* 2006). Only a small portion of the lignin is marketed, which is a result of the uncertainties linked to its structure and high molecular weight.

The pre-treatment of biomass by ionic liquids is a green and viable option for its upgrading. Ionic liquids are organic salts having a melting point lower than  $100^\circ\text{C}$  and often lower than room temperature. They form a very important new class of solvents because of their low vapor pressure, high ionic conductivity, and exceptional chemical stability (Welton 1999). The role of ionic liquids as “green” solvents has become increasingly important for catalytic reactions in the field of polymerization and solubilization of natural macromolecules (Li *et al.* 2007, 2008, Sievers *et al.* 2009, Lee *et al.* 2009). The systems most commonly studied are binary mixtures of anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , and  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) and cations (imidazolium, pyridinium, phosphonium, and quaternary ammonium). A wise choice of anions and cations results in the desired properties. Ionic liquids (ILs) do not degrade at high temperatures. They are non-flammable, except for “energetic” ILs, which are made of nitrate or picrate anions. Because of their almost negligible vapor pressure, they present great thermochemical stability. However, most of the research on the treatment of biomass in an ionic liquid medium is aimed at dissolving crystalline cellulose (Kadokawa *et al.* 2009, Liu *et al.* 2011, Kuang *et al.* 2008, Lin *et al.* 2009, Hua *et al.* 2009, Zhao *et al.*, 2009), not on the forest biomass, which is a more complex matter. In their research, Sang *et al.* (2009) show that an ionic liquid can dissolve wood cellulose and lignin. The difficulty of correlating the dissolution of the cellulose, lignin, and wood was revealed by Sang *et al.* (2009) by comparing the dissolution of lignin and wood in methylsulfatedimethylimidazolium  $[\text{mmim}]^+[\text{MeSO}_4]^-$ .

In the present study, we developed and characterized three new ionic liquids. We studied the role of these ionic liquids used as solvents in the pre-treatment of lignin from Kraft black liquor. Particular emphasis was placed on the green aspect and the neatness of the ionic liquids. Indeed, three liquids based on 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)

were synthesized without solvent. DBU is part of the amidine family. An amidine is the equivalent of an amide in which the carbonyl group (C=O) was replaced by an imine group (=NH). From a chemical standpoint, amidines are much more basic than amides and are part of the stronger neutral bases. In the literature there are many protic polar ionic liquids based on DBU that are able to dissolve lignin (D'Andola *et al.* 2008). However, the synthesis of DBU-based solvent-free aprotic ionic liquids is less widely reported.

## 6.5 Experimental

### 6.5.1 Materials

Samples of softwood Kraft black liquor were supplied by the Kruger mill in Trois-Rivières, QC, Canada. The reagents used to synthesize the ionic liquids were purchased from Sigma Aldrich. We used the following: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU, 98%), 1-chlorobutane (99,5%), 1-chlorohexane (99%), 1-chlorooctane (99%), and ethyl acetate (99%).

### 6.5.2 Methods

#### 6.5.2.1 Extraction of lignin from Kraft black liquor

Acid precipitation was carried out, basically as described in the literature (Garcia *et al.* 2009, Tejado *et al.* 2007, Axelsson *et al.* 2006). The CO<sub>2</sub> precipitation of the lignoboost process (Nagy *et al.* 2010) was adapted to atmospheric pressure.

#### 6.5.2.2 Synthesis of [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene-based ionic liquids were obtained by quarterization of the nitrogen atom with a hydrogen atom or an alkyl chain. During the synthesis of the aprotic ionic liquids, an equivalent of DBU (0.259 mol, *i.e.*, 40 mL) with 1.2 equivalents of 1-chlorobutane (0.311 mol, *i.e.*, 33.5 mL), 1-chlorohexane (0.311 mol, *i.e.*, 43.1 mL), or 1-chlorooctane (0.311 mol, *i.e.*, 52.8 mL) were poured into a 300-mL flask at 50 °C under agitation for about 48 h without solvent. This produced a viscous

solution of  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ , or  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$ . The excess reagents and impurities were removed with ethyl acetate. The latter were removed using a rotary evaporator at  $50^\circ\text{C}$  for about two hours. This produced a very hygroscopic orange solid. For safety reasons, we did not use  $[\text{DBUC}_2]^+[\text{Cl}^-]$  or  $[\text{DBUC}_3]^+[\text{Cl}^-]$  because chloroethane is in the gaseous state and the temperature of boiling chloropropane is quite low ( $34$  to  $36^\circ\text{C}$ ).

### 6.5.2.3 Dissolving the lignin precipitated from the Kraft black liquor in the ionic liquids

We added  $0.5$  g,  $0.75$  g, and  $1$  g of Kraft lignin, respectively, in  $4.5$  g,  $4.25$  g, and  $4$  g of the ionic liquids, and the whole solution was placed in an oven at  $105^\circ\text{C}$ . The lignin solution was then cooled to room temperature. The lignin was regenerated by adding distilled water to the solution under vigorous agitation for  $2$  h. The precipitated lignin was collected by centrifugation at  $3400$  RPM.

### 6.5.3 Analytical Methods

#### 6.5.3.1 Spectroscopy NMR $^{31}\text{P}$ and $^1\text{H}$

The NMR  $^{31}\text{P}$  spectra for the lignin extracted with acid and  $\text{CO}_2$  were obtained using 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) as a reagent of phosphorylation. All samples were dried under vacuum for  $48$  h, and then analyzed by NMR of  $^{31}\text{P}$  in a blend of pyridine/ $\text{CDCl}_3$  after phosphorylation. The quantification was done using cyclohexanol as internal standard. The acquisition conditions were as reported by Montreuil *et al.* (2012). The chemical shifts were referenced in relation to the signal of the water product with TMDP at  $132.2$  ppm.

The content of hydroxyl groups was obtained by integration of the following spectral regions: aliphatic hydroxyls ( $149.4$ – $145.5$  ppm), syringyl (S) phenolic hydroxyls ( $143.3$ – $141.9$  ppm), condensed phenolic units (difference between  $144.3$ – $141.3$  ppm and  $143.3$ – $141.9$  ppm as previously done by Cateto *et al.* (2008)), guaiacyl (G) phenolic hydroxyls ( $140.5$ – $138.3$  ppm), p-hydroxyphenyl (H) phenolic hydroxyls ( $138.3$ – $137.4$  ppm), and

carboxylic acids (136.0–134.0 ppm). The structures of the ionic liquids and the acetylated lignin were determined by NMR  $^1\text{H}$  with a Mercury 200 MHz instrument.

#### 6.5.3.2 Spectroscopy FTIR

FTIR spectra were obtained with a Perkin Elmer instrument, System 2000, using pellets of lignin mixed with KBr (lignin content of 1%). Spectra were recorded between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.5.3.3 Thermogravimetry and DSC

The thermal stabilities of Kraft lignin and ionic liquids were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) with a Mettler Toledo (TGA / SDTA851e) and scanning calorimetry (DSC) with a Mettler Toledo DSC822e. Scans were registered between 25 and 500°C in a dynamic mode with a heating rate of 10°C/min, under a  $\text{N}_2$  blanket (50 mL/min). For each experiment, about 4 mg of each sample was used.

#### 6.5.3.4 Karl Fischer

A Karl Fischer volumetric titrator was used to determine the water content of the ionic liquids. The samples were first solubilized in anhydrous methanol (Hydranal methanol dry) buffered with benzoic acid, with the titrant being the Hydranal composite 5.

#### 6.5.3.5 GPC analysis

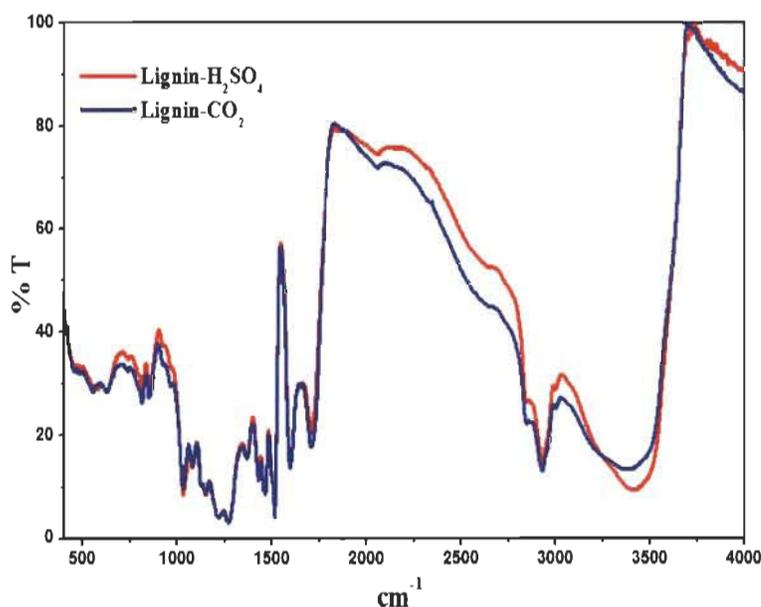
The distributions of the molecular weights of the lignin dissolved in the  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}]^-$  and of the Kraft lignin were determined by gel-permeation chromatography (GPC) using a multiple detection system Viscotek (Houston) equipped with a GPCmax including an integrated pump, an automatic sampler, and a deaerator. All samples were dissolved in THF (15 mg/10 mL), filtered, and analyzed by GPC based on the conditions described by Fanny *et al.* (2012). All samples were acetylated according to the method described by Zhao and Liu, (2010). The samples were acetylated and dissolved in THF (15 mg/10 mL), filtered, and analyzed by GPC according to the conditions reported by Fanny *et al.* (2012).

## 6.6 Results and Discussion

### 6.6.1 Extraction of the Lignin of the Kraft Black Liquor

The black liquor lignin was extracted using two methods. Results are presented in Figure 6-1. The FTIR analysis revealed lignin characteristic spectra that are in agreement with the literature (Zhao and Liu 2010, Ewa *et al.* 2009, Lisperguer *et al.* 2009, Boeriu *et al.* 2004).

The alcohol functions corresponded to an absorption band at  $3450\text{ cm}^{-1}$ , and the band corresponding to the C-H vibrations was at  $2940\text{ cm}^{-1}$ . An absorption band for the non-conjugated carboxyl groups was observed at  $1716\text{ cm}^{-1}$  and the aromatic backbone vibrations were observed at  $1610$ ,  $1521\text{ cm}^{-1}$  and  $1415\text{ cm}^{-1}$ . The C-H related to the deformation and vibration of the aromatic rings at  $1458\text{ cm}^{-1}$  and the phenolic OH groups at  $1376\text{ cm}^{-1}$  were also present. Bands corresponding to the C-H deformation in the syringyl and the guaiacyl units were observed at  $1108$  and  $1040\text{ cm}^{-1}$ , respectively.



**Figure 6-1** FTIR spectra for the lignin- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and lignin- $\text{CO}_2$

The aliphatic, phenolic, and carboxylic hydroxyl concentrations of the lignin- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and lignin- $\text{CO}_2$  were determined by a quantitative NMR analysis of  $^{31}\text{P}$  after phosphorylation with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1, and 2,3-dioxaphospholane Table 6.1. As in the case

of the FTIR data, both  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were similar. The distribution of these lignin alcohols showed that the proportion of phenolic alcohols was larger than the other alcohols. These results conform to those found in the literature (Nagy *et al.* 2010).

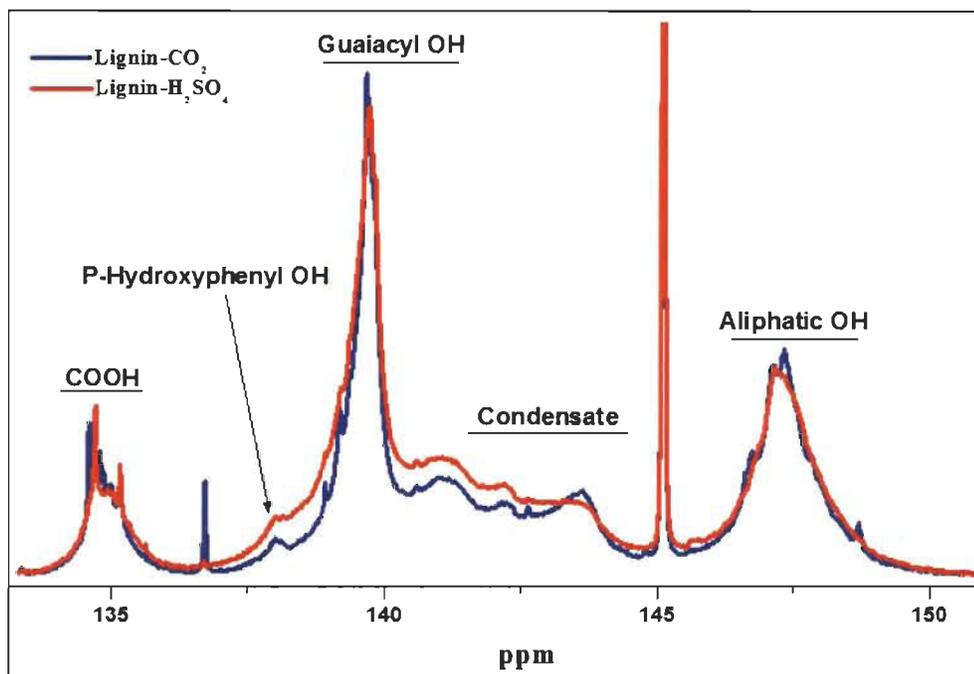


Figure 6-2 NMR  $^{31}\text{P}$  spectra of samples of lignin extracted with sulfuric acid and  $\text{CO}_2$  after phosphorylation with TMDP (solvent: pyridine/ $\text{CDCl}_3$ )

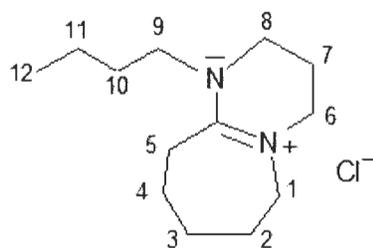
Table 6-1 Concentration of Aliphatic OH, Phenolic OH, and COOH Groups Present in the Samples of Lignin- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and Lignin- $\text{CO}_2$  by NMR  $^{31}\text{P}$

| Sample                             | OH ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) |                         |                         |                         |                    |                |                 |
|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|----------------|-----------------|
|                                    | Total COOH                  | Phenolic H <sup>a</sup> | Phenolic G <sup>a</sup> | Phenolic S <sup>a</sup> | Condensed Phenolic | Total Phenolic | Total Aliphatic |
| Lignin ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | 0.33                        | 0.14                    | 1.53                    | 0.00                    | 1.22               | 2.89           | 1.17            |
| Lignin( $\text{CO}_2$ )            | 0.37                        | 0.07                    | 1.42                    | 0.00                    | 1.15               | 2.64           | 1.27            |

Phenolic OH groups : (H) p-Hydroxyphenyl, (G) Guaiacyl, (S) Syringyl

### 6.6.2 Synthesis and Properties of Ionic Liquids

The yields of the synthesis of the ionic liquids varied between 76 and 80%. The structures of the resulting compounds were determined by NMR  $^1\text{H}$  and described below in Figures. 6-3, 6-4 and 6-5.

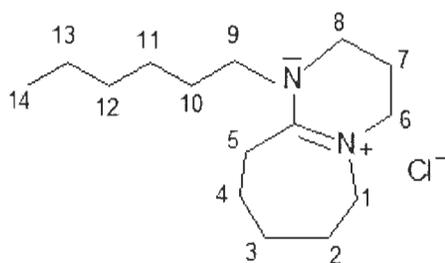


Yield: 80%

Melting Temperature: 60 °C

NMR  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3.4-3.6 (m, 2H<sub>1</sub>), 1.7-1.9 (m, 2H<sub>2</sub>), 1.6-1.7 (m, 2H<sub>3</sub>), 1.6-1.7 (q, 2H<sub>4</sub>), 2.9 (m, 2H<sub>5</sub>), 3.5-3.6 (t, 2H<sub>6</sub>), 1.7-1.9 (q, 2H<sub>7</sub>), 3.5-3.8 (m, 2H<sub>8</sub>), 3.7 (m, 2H<sub>9</sub>), 2.1 (q, 2H<sub>10</sub>), 1.4 (m, 2H<sub>11</sub>), 1.0 (t, 3H<sub>12</sub>).

**Figure 6-3** Structure of [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup>

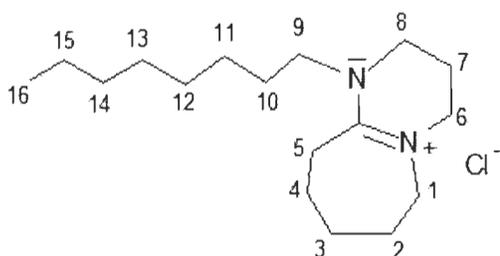


Yield: 78%

Melting Temperature: 45°C

NMR  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3.4-3.6 (m, 2H<sub>1</sub>), 1.4-1.9 (m, 2H<sub>2</sub>, 2H<sub>3</sub>, 2H<sub>4</sub>), 2.9 (m, 2H<sub>5</sub>), 3.5-3.6 (t, 2H<sub>6</sub>), 1.7-1.9 (q, 2H<sub>7</sub>), 3.5-3.8 (m, 2H<sub>8</sub>), 3.7 (m, 2H<sub>9</sub>), 2.6 (m, 2H<sub>10</sub>), 2.1 (q, 2H<sub>11</sub>), 1.5 (q, 2H<sub>12</sub>), 1.2 (m, 2H<sub>13</sub>), 0.8 (t, 3H<sub>14</sub>).

**Figure 6-4** Structure of [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup>



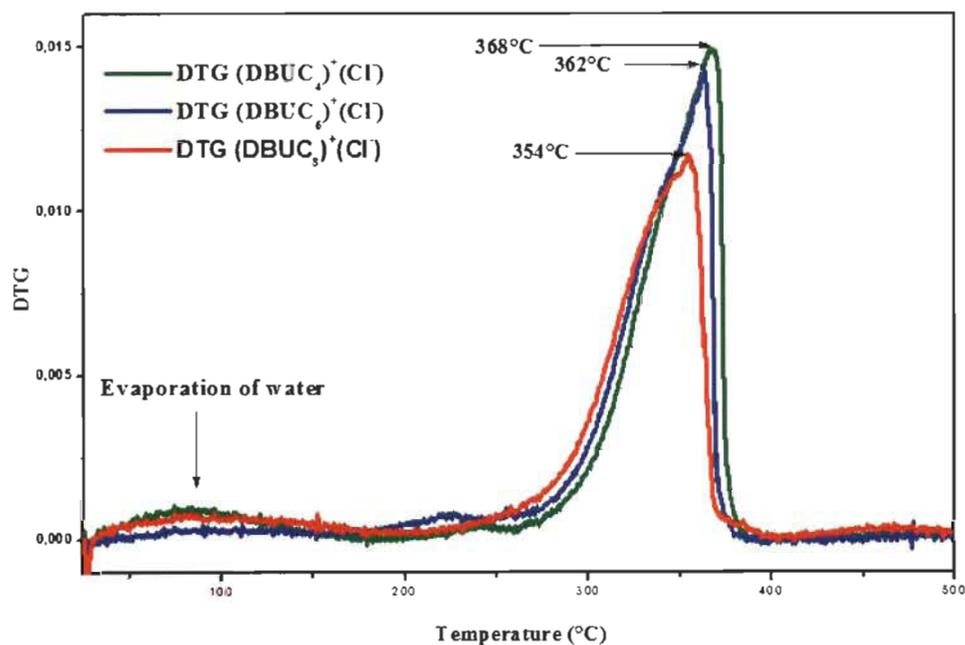
Yield: 76%

Melting Temperature: 30°C

NMR  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3.4-3.6 (m, 2H<sub>1</sub>), 1.3-1.6 (m, 2H<sub>2</sub>, 2H<sub>3</sub>, 2H<sub>4</sub>), 2.7 (m, 2H<sub>5</sub>), 3.5-3.6 (m, 2H<sub>6</sub>), 1.8 (q, 2H<sub>7</sub>), 3.5-3.8 (m, 2H<sub>8</sub>), 3.7 (t, 2H<sub>9</sub>), 3.4 (m, 2H<sub>10</sub>), 2.5 (m, 2H<sub>11</sub>), 2.2 (q, 2H<sub>12</sub>), 2.1 (q, 2H<sub>13</sub>), 1.9 (q, 3H<sub>14</sub>), 1.0 (m, 2H<sub>15</sub>), 0.6 (t, 3H<sub>16</sub>).

**Figure 6-5** Structure of [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup>

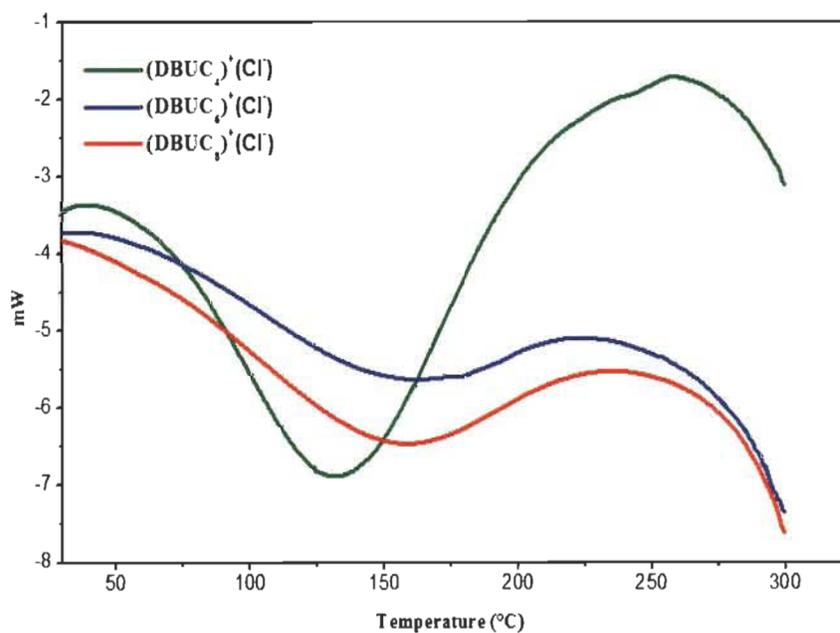
The heat stabilities of all three ionic liquids are presented in Figure 6-6 (DTG). The TG analyses indicated that the thermal degradation of the three liquid samples occurred at about 300°C. The DTG curves indicate the rate of weight loss, while DTGmax represents the maximum rate of degradation and can be used to compare the heat stability of the samples. The lowest DTGmax was 354°C, corresponding to [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]. This value was slightly different of the DTGmax of [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] (368°C) and [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] (362°C). It should be noted that in spite of this slight difference in the DTGmax, there was a tendency for a reduction of the heat stability that depended on the size of the cation. Indeed, the large organic cation of the ionic liquids generated few interactions and gave a lower melting point and a lower heat resistance. If the length or the volume of the alkyl chain grafted on the DBU backbone increased, this phenomenon was amplified. According to Larsen *et al.* (2000), the decrease of the ionic liquid heat resistance comes mostly from their incapacity to organize themselves into a compact network.



**Figure 6-6** Curves of the first derivatives (DTG) of the thermograms of [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

The DSC analysis of [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] showed three endothermic absorption bands at 130°C, 162°C, and 158°C, respectively, which

corresponded to the evaporation of water in the liquids. The band corresponding to  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$  was more pronounced than the bands corresponding to the other liquids (Figure 6-7). The evaporation of the water contained in an ionic liquid temperature depends on the nature of the ions and the viscosity of the liquid. According to the literature (Cammarata *et al.* 2001), the ionic liquid anions develop hydrogen bonds with the water. On the other hand, the size of the cation influences the evaporation of water (Bonhôte *et al.* (1996), with a constant anion, the viscosity increases as the side chain of the cation increases. This observation is in agreement with our results. Trapped water in liquids  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$  and  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$  are more difficult to remove because they are more viscous than  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ . This observation explains the difference in evaporation temperature of water in different ionic liquids.



**Figure 6-7** DSC Analysis of the ionic liquids  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{DBUC}_6]^+[\text{Cl}^-]$ , and  $[\text{DBUC}_8]^+[\text{Cl}^-]$

The Karl Fisher analysis of the ionic liquids (table 6.2) showed that the longer the chain was on the DBU, the less hygroscopic was the liquid. These results confirmed the DSC analysis.

**Table 6-2 Water Content of the Ionic Liquids [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]**

| <b>Ionic Liquid</b>                    | <b>Water Content</b> |
|--|----------------------|
| [DBUC <sub>4</sub> ][Cl <sup>-</sup> ] | 5.34 ± 0.046%        |
| [DBUC <sub>6</sub> ][Cl <sup>-</sup> ] | 3.98 ± 0.053%        |
| [DBUC <sub>8</sub> ][Cl <sup>-</sup> ] | 2.47 ± 0.058%        |

### 6.6.3 Dissolving the Lignin-CO<sub>2</sub> in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

As explained previously, CO<sub>2</sub> precipitation is more environmentally friendly than acid extraction. Consequently, the lignin-CO<sub>2</sub> system was used for all the dissolution tests. Lignin-CO<sub>2</sub> samples were added to the ionic liquids without pre-treatment and heated to 105°C. The dissolving times for the lignin in each ionic liquid are given in Table 6.3, and dissolution is represented in Figure 6-8. The solubility was checked by ultrasound. After sonication, if the solution remained transparent without deposit, then the dissolution was regarded as complete.

The results of the lignin-CO<sub>2</sub> dissolution showed that its solubility was a function of the size of the ionic liquid cation. The larger the cation is, the less soluble it is. For the same percentage of lignin, the dissolution time increased with the size of the cation. For example: the time for dissolution 5% lignin in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] were respectively 2H:50mn, 4H:00mn, and 4H:40mn. The solubilization was essentially due to the development of ionic and hydrogen bonds between the entities of the ionic liquid and the polymeric chains (Figure.6-9).

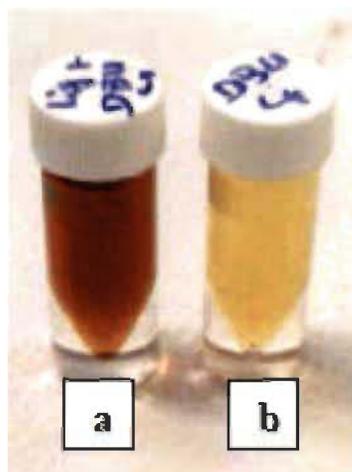
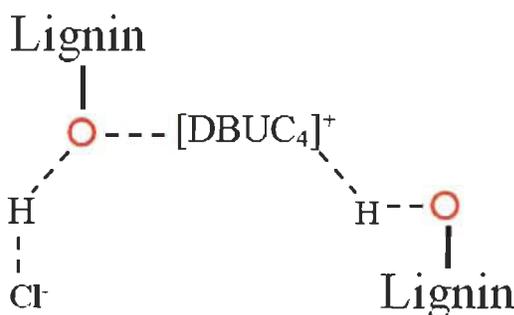


Figure 6-8 (a) 4% of Lignin-CO<sub>2</sub> solubilized in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], (b): Ionic Liquid ([DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]) alone.

Table 6-3 Dissolving Lignin-CO<sub>2</sub> in [bmim]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

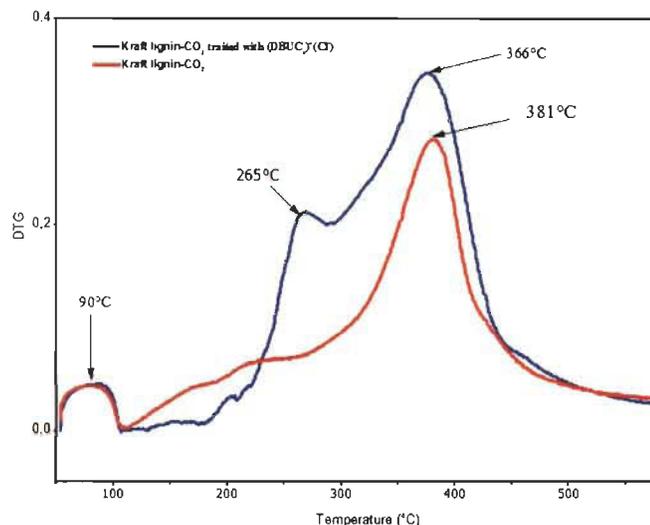
| Ionic Liquid  | Dissolved Lignin (%)  | Dissolving Temperature (°C) | Dissolution | Dissolving Time (hour:mn) | Water Content (%) |
|---|-----------------------|-----------------------------|-------------|---------------------------|-------------------|
| [bmim] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] <sup>a</sup>   | 13.9 g/L <sup>a</sup> | 75                          | Undefined   | Undefined                 | Undefined         |
| [bmim] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] <sup>b</sup>   | 1.4 <sup>b</sup>      | 75                          | Undefined   | Undefined                 | Undefined         |
| [bmim] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] <sup>c</sup>   | 2                     | 105                         | Total       | 7:00                      | Undefined         |
| [DBUC <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]  | 5                     | 105                         | Total       | 2:50                      | 5                 |
|   | 10                    | 105                         | Total       | 6:30                      |                   |
|   | 15                    | 105                         | Total       | 9:00                      |                   |
|   | 20                    | 105                         | Partial     | 9:00                      |                   |
|   | 20                    | 105                         | Total       | 29:00                     |                   |
| [DBUC <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]  | 5                     | 105                         | Total       | 4:00                      | 3.98%             |
|   | 10                    | 105                         | Total       | 8:15                      |                   |
|   | 15                    | 105                         | Total       | 11:00                     |                   |
|   | 20                    | 105                         | Partial     | 11:00                     |                   |
|   | 20                    | 105                         | Total       | 30:00                     |                   |
| [DBUC <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ]  | 5                     | 105                         | Total       | 4:40                      | 2.47              |
|   | 10                    | 105                         | Total       | 8:30                      |                   |
|   | 15                    | 105                         | Total       | 13:00                     |                   |
|   | 20                    | 105                         | Partial     | 13:00                     |                   |
|   | 20                    | 105                         | Total       | 30:00                     |                   |
| [bmim] <sup>+</sup> [Cl <sup>-</sup> ] = 1-butyl-3-methylimidazolium<br>a:(Pu <i>et al.</i> 2007)      b:(Simmons <i>et al.</i> 2011)      c: Our synthesis |                       |                             |             |                           |                   |



**Figure 6-9 Interactions between ionic liquid and lignin-CO<sub>2</sub>**

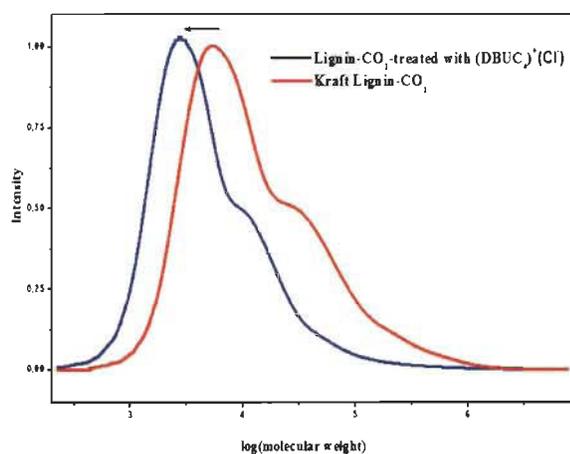
The results that follow show the combined influence of ionic liquid treatment and water precipitation. It is difficult to study only the effect of the ionic liquid on lignin because one cannot have a lignin precipitated with water only. Lignin from Kraft black liquor is precipitated with an acid solution or with CO<sub>2</sub>.

Thermogravimetric analysis is widely used to study how organic polymers decompose. TG curves reveal the weight loss of substances in relation to the temperature of thermal degradation, while the first derivative of that curve (DTG) shows the corresponding rate of weight loss. Results corresponding to the two lignins are shown in Figure 6-10. The thermogram of Kraft lignin-CO<sub>2</sub> treated with ionic liquid was shifted to lower temperatures. This suggests that the treated lignin degraded faster than the untreated Kraft lignin-CO<sub>2</sub>. The first derivative of the weight loss curve of Kraft lignin-CO<sub>2</sub> treated with the ionic liquid showed two peaks, at 265 and 366°C (Fig. 8.10). Kraft lignin-CO<sub>2</sub> gave a DTGmax of 381°C. Temperatures of 366°C and 381°C were assigned to the respective degradation of lignin treated with ionic liquid and Kraft lignin (Toledano *et al.* 2010, Toshihiro *et al.* 2009). This difference in degradation temperature could be explained by a loss of mass of the Kraft lignin-CO<sub>2</sub> after dissolution in the ionic liquid. A temperature of 265°C could be attributed to condensation or the degradation of a small fragment of lignin mass. A peak representing weight loss was observed around 90°C, which corresponded to the absorbed water evaporation.



**Figure 6-10 DTG of Kraft lignin-CO<sub>2</sub> and Kraft lignin-CO<sub>2</sub> dissolved in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> and then regenerated**

All samples were acetylated according to the method described by Zhao and Liu (2010). The samples were acetylated and dissolved in THF (15 mg/10 mL), filtered, and analyzed by GPC according to the conditions reported by Fanny *et al.* (2012). The molecular weight distributions are shown in Figure 6-11, while the corresponding values of  $M_n$ ,  $M_w$ , and  $M_w/M_n$  are given in Table 6.4.



**Figure 6-11 Distribution of the molecular weight of the reference lignin and the reference lignin dissolved in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> and then regenerated**

**Table 6-4 Comparison of the Distribution of the Molecular Weight of the Reference Lignin and the Reference Lignin Dissolved in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] and then Regenerated**

| Sample                         | $M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $M_w/M_n$ |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------|
| Lignin-CO <sub>2</sub>         | 3,081                        | 15,651                       | 5,08      |
| Treated Lignin-CO <sub>2</sub> | 2,907                        | 14,629                       | 5,03      |

The masses found are consistent with the literature (Gosselink *et al.* 2004, Sun and Tomkinson 2002). It should be noted that masses  $M_n$  and  $M_w$  of the regenerated lignin were slightly lower than those of the reference lignin, after dissolving in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]. This is in line with the degradation observed with our thermogravimetric analysis.

## 6.7 Conclusions

1. This work showed that the Kraft lignin of black liquor can be precipitated with CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure. This is a viable, clean method that gives the same lignin that is obtained with the acid method.
2. Aprotic ionic liquids based on 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) were successfully prepared with high yields. [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], [DBUC<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>], and [DBUC<sub>8</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] were synthesized without solvents with yields of 80, 78, and 76%, respectively. This approach consisted of reacting the DBU with an excess of chloroalkane, which yielded aprotic ionic liquids pure at almost 99%. The NMR <sup>1</sup>H of these ILs showed some impurity traces that were easily eliminated, as the impurities were made with an excess of reagents (chloroalkane) and water only.
3. Trials to optimize the temperature of the reaction have allowed us to demonstrate that this approach required temperatures that were 20°C lower than for the synthesis of ionic liquids such as imidazolium, which requires a reaction temperature of about 70 °C.

4. This approach to the synthesis allowed a reduction in the use of greenhouse products (volatile solvents), and the pre-treatment gave lignin with promising properties, such as a reduced molecular weight. In our case, the heat treatment of Kraft lignin at 105°C in the [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] gave 6% lower molecular weight.
5. These ionic liquids were viable solutions for the treatment of lignin at relatively high temperatures.
6. The work also demonstrated that it is possible to carry out the dissolution of the precipitated Kraft lignin. Kraft lignin could be solubilized in these liquids at 105°C at proportions of 20%.

## 6.8 Acknowledgments

The authors are grateful for the support of Kruger Inc. and NSERC.

## 6.9 References cited

1. Adler, E. (1977). "Lignin chemistry-past, present and future," *Wood Sci. Technol.* 11(3), 169-218.
2. Axelsson, E., Olsson, M. R., and Berntsson, T. (2006). "Increased capacity in Kraft pulp mills: Lignin separation and reduced steam demand compared with recovery boiler upgrade," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(4) 485-492.
3. Binder, J. B., Gray, M. J., White, J. F., Zhang, Z., and Holladay, J. E. (2009). "Reactions of lignin model compounds in ionic liquids," *Biomass and Bioenergy* 33(9), 1122-1130.
4. Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J. A., and Van Dam, J. E. G. (2004). "Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy," *Ind. Crops. Prod.* 20(2), 205-218.
5. Bonhote, P., Dias, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M., (1996) 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts'. *Inorg. Chem.* 35 (5), 1168–1178.
6. Cammarata, L., Kazarlan, S. G., Salter, P. A., and Welton, T. (2001). "Molecular states of water in room temperature ionic liquids," *Phys. Chem. Phys.* 3(23), 5192-5200.

7. Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E., Brochier-Salon, M. C., Thielemans, W., and Belgacem, M. N., (2008). "Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination," *J. Appl. Polym.Sci.* 109, 3008-3017.
8. D'Andola, G., Szarvas, L., Massonne, K., and Stegmann, V. (2008). "Ionic liquids for solubilizing polymers," *WO Pat.*2008/043837.
9. Gandini, A., Belgacem, M. N., Guo, Z. X., and Montanari, S. (2002). "Lignins as macromonomers for polyesters and polyurethanes," in: *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, T. Q. Hu (ed.), Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.
10. Garcia, A., Toledano, A., Serrano, L., Egues, I., Gonzalez, M., Marin, F., and Labidi, J. (2009). "Characterization of lignins obtained by selective precipitation," *Separation and Purification Technology* 68(2), 193-198.
11. Gosselink, R. J. A., Snijder, M. H. B., Kranenbarg, A., Keijsers, E. R. P., Jong, E., and Stigsson, L. L. (2004). "Characterisation and application of NovaFiber lignin" *Industrial Crops and Products*, 20(2),191-203.
12. Kadokawa, J. I., Murakami, M. A., Takegawa, A., and Kaneko, Y. (2009). "Preparation of cellulose–starch composite gel and fibrous material from a mixture of the polysaccharides in ionic liquid," *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 180-183.
13. Kuang, Q. L., Zhao, J. C., Niu, Y. H., Zhang, J., and Wang, Z. G. (2008). "Celluloses in an ionic liquid: The rheological properties of the solutions spanning the dilute and semidilute regimes," *J. Phys. Chem. B*, 112(33), 10234-10240.
14. Larsen, A. S., Holbrey, J. D., Tham, F. S., and Reed, C. A. (2000). "Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions," *J. Am. Chem. Soc.* 122 (30), 7264-7272.
15. Lee, S. H., Doherty, T. V., Linhardt, R. J., and Dordick, J. S. (2009). "Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis," *Biotechnology and Bioengineering* 102(5), 1368-1376.

16. Li, C. Z., and Zhao, Z. K. B. (2007). "Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid," *Advanced Synthesis and Catalysis*, 349(11-12), 1847-1850.
17. Li, C., Wang, Q., and Zhao, Z. K. (2008). "Acid in ionic liquid: An efficient system for hydrolysis of lignocellulose," *Green Chem.* 10(2), 177-182.
18. Lin, C. X., Zhan, H. Y., Liu, M. H., Fu, S. Y., and Lucia, L. A. (2009). "Novel preparation and characterization of cellulose microparticles functionalized in ionic liquids," *Langmuir* 25(17), 10116-10120.
19. Lisperguer, J., Perez, P., and Urizar, S. (2009). "Structure and thermal properties of lignins, characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry," *J. Chil. Chem. Soc.*, 54(4), 460-463.
20. Liu, Z., Wang, H., Li, Z. X., Lu, X. M., Zhang, X. P., Zhang, S. J., and Zhou, K. B. (2011). "Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions," *Materials Chemistry and Physics*, 128(1-2), 220-227.
21. Mohan, D., Pittman Jr., C. U., and Steele, P. H. (2006). "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent," *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 489-504.
22. Montreuil, F. R., Huang, G. H., Paquet, L., Deschamps, S., Beaulieu, C., and Hawari, J. (2012). "Microwave-assisted extraction of lignin from triticale straw: optimization and microwave effects," *Bioresource Technology* 104, 775-782.
23. Nagy, M., Kosa, M., Theliander, H., and Ragauskas, A. J. (2010). "Characterization of CO<sub>2</sub> precipitated Kraft lignin to promote its utilization," *Green Chemistry*, 12(1), 31-34.
24. Pu, Y., Jiang, N., and Ragauskas, A. J. (2007). "Ionic liquid as a green solvent for lignin," *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 27(1), 23-33.
25. Sievers, C., Valenzuela-Olarte, M. B., Marzioletti, T., Musin, D., Agrawal, P. K., and Jones, C. W. (2009). "Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood," *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48(3), 1277-1286.

26. Simmons, B., Singh, S., Holmes, B., and Blanch, H. (2011). *Ionic Liquid Pretreatment* (No.LBNL-5001E).Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (USA).
27. Sun, R., and Tomkinson, J. (2002). "Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound assisted alkali extraction from wheat straw," *Ultrasonics Sonochemistry* 9(2), 85-93.
28. Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echevarria, J. M., and Mondragon, I. (2007). "Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis," *Bioresource Technology*, 98(8), 1655-1663.
29. Toledano, A., Serrano, L., Garcia, A., Mondragon, I., and Labidi, J. (2010). "Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation" *Chemical Engineering Journal* 157(1), 93-99.
30. Toshihiro, W., Haruo, K., and Shiro, S. (2009). "Radical chain reactions in pyrolytic cleavage of the ether linkages of lignin model dimers and a trimer," *Holzforschung*, 63(4), 424-430.
31. Welton, T. (1999). "Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis," *Chemical Reviews*, 99(8), 2071-2083.
32. Zhao, H., Jones, C. L., Baker, G. A., Xia, S., Olubajo, O., and Person, V. N. (2009). "Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis," *Journal of Biotechnology* 139(1), 47-54.
33. Zhao, X., and Liu, D. (2010). "Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification," *Industrial Crops and Products* 32(3), 284-291.

Article submitted: May 14, 2013, Peer review completed: June 17, 2013, Revised version received and accepted: June 20, 2013, Published: July

## Chapitre 7 - Article scientifique 2

### 7.1 Avant-Propos

Le titre de cet article est "**Study of the Thermal depolymerization of Kraft lignin in an ionic liquid medium without catalyst**". Il a été soumis dans la revue "Polymer Degradation and Stability" en Octobre 2013.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

*Amadou Diop, Étudiants au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques*

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : Amadou.diop@uqtr.ca

*Khalil Jradi, Professionnel de recherche*

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : khalil.jradi@uqtr.ca

*Claude Daneault, Professeur*

Co-Directeur de thèse  
Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : [Claude.Daneault@uqtr.ca](mailto:Claude.Daneault@uqtr.ca)

*Daniel Montplaisir, professeur*

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance  
Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : daniel.montplaisir@uqtr.ca

Contribution des auteurs: M. Diop est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques et développements associés. Khalil Jradi a participé

à la rédaction de l'article et a effectué une partie des expériences. M. Daneault est le co-directeur de cette recherche et M. Montplaisir en est le directeur en plus d'être coauteur.

## 7.2 Résumé

Dans cet article, nous avons étudié la dépolymérisation de la lignine Kraft de résineux par traitement thermique dans le liquide ionique (chlorure de butyl-1,8-diazabicyclo [5.4.0] undéc-7-enium ( $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ )) utilisé comme solvant aprotique vert. Le rendement de la synthèse de ce liquide ionique est environ de 80%. Les expériences de traitements thermiques ont été effectuées dans un four à 150°C, 200°C et 250°C en fonction du temps. Le changement de structure de la lignine au cours de la dépolymérisation a été confirmé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par analyse thermogravimétrique (TGA), par chromatographie de perméation de gel (GPC) et par spectroscopie photoélectronique de rayon X (XPS). Les résultats ont montré que le liquide ionique ( $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ) peut être chauffé jusqu'à 250°C pendant 24 heures sans se détériorer. Les résultats montrent clairement une dégradation progressive de la lignine. Les spectres FTIR ont indiqué la scission de liaisons  $\beta$ -O-4 qui représentent plus de 50% des liaisons de la lignine et un procédé de décarboxylation possible ( $-\text{CO}_2$ ) de la lignine.

Les analyses de thermogravimétrie ont démontré que le traitement à 250°C/6 heures semble être le plus efficace dans la dépolymérisation de la lignine. Cependant, à cette température la dépolymérisation semble être moins prononcée pendant une longue période (24 heures) qui pourrait être attribuée à une recombinaison possible entre les radicaux de la lignine lors du traitement thermique. La dépolymérisation de la lignine a également été confirmée par l'analyse GPC. L'analyse par GPC montre que le poids moléculaire de la lignine a été diminué de 67% (w/w), 65%(w/w) et 40% (w/w) pour les traitements respectifs à 150°C/24H, 200°C/24H et 250°C/24H. L'indice de polydispersité (PDI:  $M_w/M_n$ ) a montré que les fragments de lignine, après un traitement à 200°C/24H sont plus uniforme (PDI~2,0) que ceux obtenus à 150°C et 250°C (PDI~2,2). Par ce processus de dépolymérisation, la lignine pourrait servir de source pour les substances aromatiques.

### 7.3 Abstract

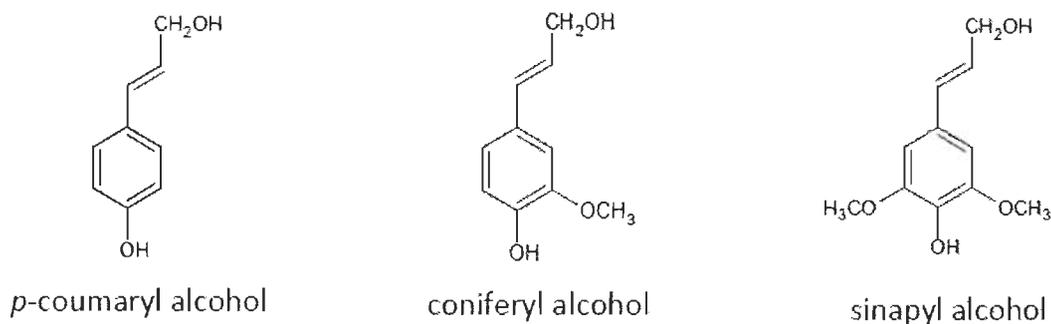
In this paper, we studied the depolymerisation of softwood Kraft lignin through thermal treatment in an ionic liquid used as an aprotic green solvent: butyl-1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-enium chloride ( $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ). The yield of the synthesis of this ionic liquid was determined to be approximately 80%. In this context, the thermal experiments were performed in an oven at 150°C, 200°C, and 250°C for different times. The changes in the lignin structure during the depolymerisation were characterised using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and gel permeation chromatography (GPC). The ionic liquid ( $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ ) can be heated to 250°C for 24 hours without degradation. Based on the analytical data, the gradual degradation of lignin became apparent. The FTIR spectra revealed (i) the cleavage of the  $\beta$ -O-4 bonds that represent more than 50% of the linkages in lignin, and (ii) a possible decarboxylation ( $-\text{CO}_2$ ) pathway.

The TGA analysis demonstrated that treatment at 250°C efficiently depolymerises the lignin for 6 hours. However, the depolymerisation becomes less effective after longer reaction times (24H) because the radicals generated from the lignin during thermal treatment may recombine. The lignin depolymerisation was confirmed by GPC analysis, revealing that the molecular weight of the lignin decreased by 67% (w/w), 65% (w/w) and 40% (w/w) during the treatments at 150°C/24H, 200°C/24H and 250°C/24H, respectively. The polydispersity index (PDI:  $M_w/M_n$ ) indicated that the lignin fragments obtained after treatment at 200°C/24H were more uniform (PDI~2.0) than those obtained at 150°C or 250°C (PDI~2.2). When using this depolymerisation process, lignin might become a suitable source for aromatic chemicals.

Keywords: Kraft lignin, Depolymerisation, Kraft black liquor, Waste biomaterial, Ionic liquid, Thermal treatment.

### 7.4 Introduction

Current economic concerns require the development of new materials derived from renewable natural products to replace toxic or non-biodegradable materials (plastics derived from oil) while providing equivalent properties. Lignocellulosic biomass may be able to replace some chemical feed stocks. The total biomass includes 15 to 30% lignin. The structure of lignin is based on three different cinnamyl alcohol precursors: *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol (Figure 7-1) [1,2].



**Figure 7-1 Chemical structures of lignin precursors.**

The aromatic constituents of the alcohols in the polymers are *p*-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (2-methoxyphenyl), (G), and syringyl (2,6-dimethoxyphenyl), (S) units [3]. The paper industry is the largest lignin producer. The structure of lignin suggests that it can be a valuable source of chemicals, particularly phenolic compounds. However, lignin depolymerisation with selective bond cleavage remains the primary challenge for converting it into value-added chemicals. Therefore, a lignin depolymerisation strategy may target the  $\beta$ -O-4 ether linkage for cleavage while preserving the aromatic portion of the fragments. Lignin is slowly being converted into fine chemicals, and its main obstacle for application in this area is its three-dimensional network. To solve this problem, several approaches have been used to depolymerise the lignin into products with low molecular weights. Oasmaa et al. studied various lignin depolymerisation methods using hydrogenation over catalysts such as nickel oxide, chromium or molybdenum at 400°C [4,5]. Schultz et al. [6] used the alkaline hydrolysis of lignin at 250°C to produce phenols. Processes for depolymerising lignin with Lewis acids, such as ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, were reported in the literature [7]. Recently, ionic liquids (ILs) have attracted significant attention as a promising green solvent for lignocellulosic biomass utilisation. Many ILs can dissolve wood biomass and its major components, cellulose, hemicelluloses, and lignin [8]. In this context, various studies of

depolymerisation of lignin models in ionic liquid medium were performed. The advantage of utilising an ionic liquid is that the volatile aromatic products can be removed via distillation, and the degradation by-products can be precipitated using water or selective membrane technologies. The primary goal during lignin depolymerisation in ionic liquids is to cleave the ether  $\beta$ -O-4 bonds that constitute more than 50% of the bonds of the lignin [9,10]. Cleaving the  $\beta$ -O-4 linkage is a general strategy for delignifying biomass and utilising lignin as a raw material to produce fuels and chemicals [11,12]. However, most authors use lignin model compounds to study these cleavage phenomena [13,14]. One of the simplest treatments applied to lignin model in ionic liquids is heating for a known duration. Kubo et al. [15] carried out a series of heat treatments at 120°C using guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl (GG) as a model ether compound in 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIMCl) chloride and 1-3-ethylmethylimidazolium chloride. In another study, Jia et al. [16] used veratrylglycerol ether- $\beta$ -guaiacyl (VG) to model the cleavage of the  $\beta$ -O-4 lignin connection by combining the effect of catalysts, such as FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, and the ionic liquid.

The numerous studies regarding pretreatment technologies and their impact on lignin indicate that it remains difficult to elucidate the ionic/lignin/structure relationships for liquid materials obtained without catalysts. This work will contribute to the study of these relationships. Consequently, this study will utilise true or real lignin instead of models, obviously reducing its scope while precisely identifying the effect of the ionic liquid on the lignin structure at different temperatures.

## 7.5 Experimental

### 7.5.1 Materials

Samples of softwood Kraft black liquor were supplied by the Kruger mill in Trois-Rivières, Qc, Canada. The reagents used to synthesise the ionic liquids were purchased from Sigma Aldrich. We purchased the following reagents from Aldrich, and they were used as received without further purification: 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene (DBU, 98%), 1-chlorobutane and ethyl acetate (99%). 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2

## 7.5.2 Methods

### 7.5.2.1 Isolation of lignin from Kraft black liquor

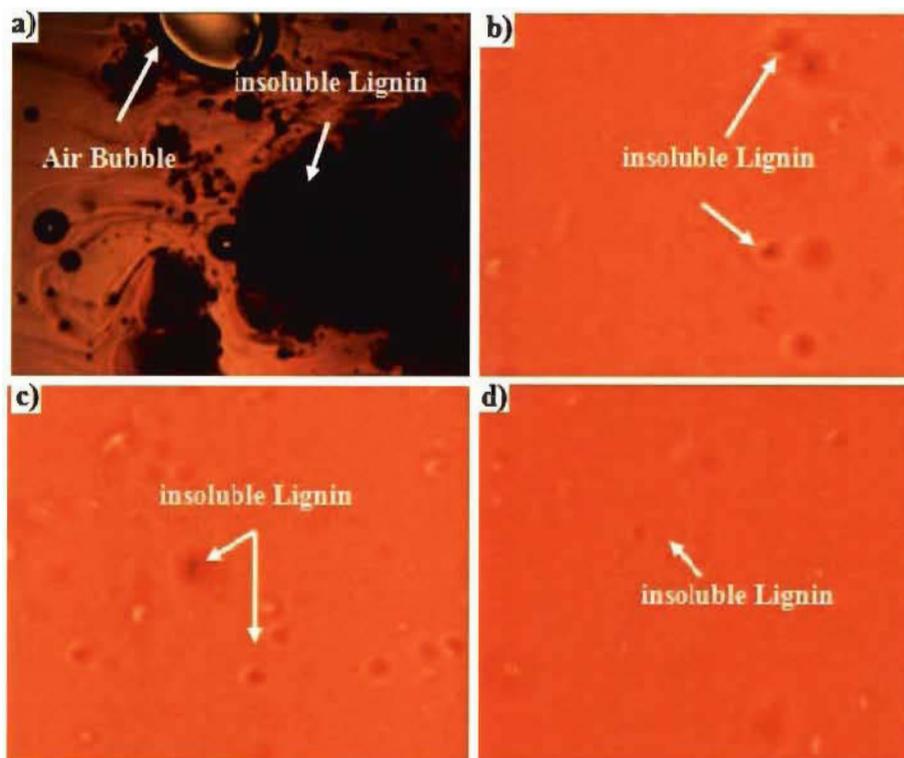
The lignin was extracted from Kraft black liquor using the LignoBoost process [17] adapted for operation under atmospheric pressure. The black liquor had a pH of 13.4 and was poured into a flask. Subsequently, CO<sub>2</sub> was bubbled at atmospheric pressure to decrease the pH (9.8) and precipitate the lignin.

### 7.5.2.2 Synthesis of ionic liquid [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

Butyl-1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-enium chloride [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] was synthesised according to the method described by Diop et al. [18]. Excess reagents and impurities were removed using ethyl acetate. The latter were removed with a rotary evaporator at 50°C over approximately 2 h to produce a very hygroscopic orange solid.

### 7.5.2.3 Thermal treatment of lignin precipitated in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]

We added 1 g of lignin to 10 g of the [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] and heated the system in an oven at 150°C, 200°C and 250°C for different times. The obtained lignin solution was cooled to room temperature. The lignin was regenerated after adding deionised water to the solution with vigorous agitation for 2 hours. The precipitated lignin was collected by centrifugation at 3400 RPM. The dissolution was observed with an optical microscope, as shown in Figure 7-2. The Kraft lignin treatment at 25°C resulted in partial dissolution and revealed the presence of agglomerates and air bubbles at the surface (Fig. 2a). However, the dissolution was more pronounced after the thermal treatments at high temperatures, as shown in the optical images (Fig. 2b, c and d). In addition, the degradation phenomena that occurred at these high temperatures (especially at 250°C) confirmed that the lignin Kraft is completely soluble in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] at 150, 200 and 250°C.



**Figure 7-2** Dissolution of lignin Kraft in  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}]$  after 30 min at different temperatures: a) 25°C, b) 150°C, c) 200°C and d) 250°C.

All lignin samples were acetylated before GPC analysis according to the literature [19]. Acetylation is usually performed on the residual and cooking liquor lignin. The lignin was dried under vacuum at 60°C for 24 hours and acetylated using acetic anhydride/pyridine (1/1,v/v) at room temperature for 24 hours under argon. The lignin concentration in this solution was approximately 50 mg/mL. After 24 hours, the solution was diluted with 30 mL of ethanol and stirred for an additional 30 minutes, then, the solvent was removed using a rotary evaporator. The repeated addition and removal of ethanol enabled the removal of the acetic acid and pyridine from the sample. The residue was subsequently dissolved in chloroform, washed twice with filtered deionised water in a separatory funnel, and dried with anhydrous sodium sulphate. The chloroform solution (~15 mL) was added drop-wise to approximately 150 mL of anhydrous ether, and the product was collected as a precipitate. The precipitate was washed twice with ether and collected by filtration. The precipitate was dried under high vacuum at 40°C for 24 hours before GPC analysis.

### 7.5.3 Analytical Methods

#### 7.5.3.1 Fourier transform infrared spectrometry (FTIR)

The FTIR spectra were collected using a Perkin Elmer 2000 Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer in transmission mode. One mg of dried lignin and 100 mg crystalline KBr were ground together using an alumina mortar and pestle before being pressed into discs. Sixteen scans were collected per sample at a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 7.5.3.2 Spectroscopy NMR $^{31}\text{P}$ and $^1\text{H}$

The  $^{31}\text{P}$  NMR spectra for the lignin extracted with  $\text{CO}_2$  was obtained while using 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) as a phosphorylation reagent. The samples were dried under vacuum for 48 h, and analysed by  $^{31}\text{P}$  NMR in a mixture of pyridine/ $\text{CDCl}_3$  after phosphorylation. Quantification was performed using cyclohexanol as an internal standard. The acquisition conditions are identical to those reported by Fanny et al. [19]. The chemical shifts were referenced to the signal of the product of water and TMDP at 132.2 ppm. The hydroxyl group content was obtained by integrating the following spectral regions: the aliphatic hydroxyls (149.4–145.5 ppm), the syringyl (S) phenolic hydroxyls (143.3–141.9 ppm), the condensed phenolic units (difference between 144.3–141.3 ppm and 143.3–141.9 ppm, as previously determined by Cateto et al. (2008)), the guaiacyl (G) phenolic hydroxyls (140.5–138.3 ppm), the p-hydroxyphenyl (H) phenolic hydroxyls (138.3–137.4 ppm), and the carboxylic acids (136.0–134.0 ppm). The structure of the ionic liquid was determined by  $^1\text{H}$  NMR with a 200 MHz Mercury instrument.

#### 7.5.3.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermal stability of the lignin was examined using thermogravimetric analysis (TGA) with a Mettler Toledo instrument (TGA /SDTA851e). The scans were registered between 25 and  $500^\circ\text{C}$  in dynamic mode at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , under flowing  $\text{N}_2$  (50 mL/min). For each experiment, approximately 4 mg of each sample was used.

#### 7.5.3.4 Gel permeation chromatography (GPC)

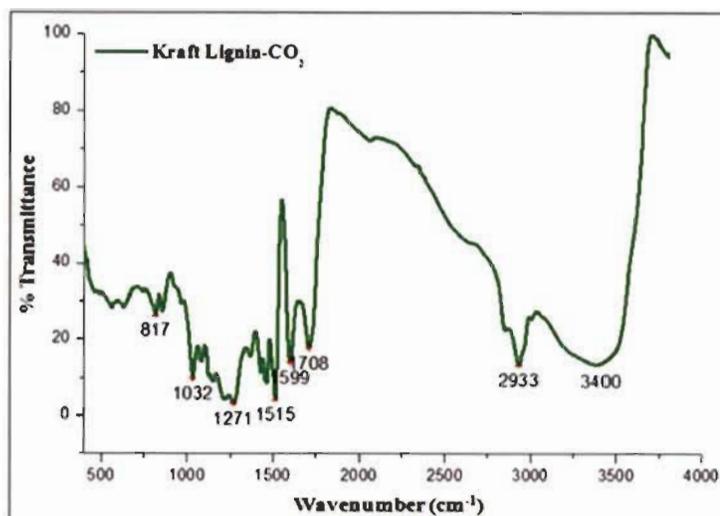
Gel permeation chromatography was used to determine the lignin number-average ( $M_n$ ) and weight-average ( $M_w$ ) molecular weight, as well as the polydispersity ( $M_w/M_n$ ), in an Agilent 1200 series HPLC. The lignin samples were acetylated before the analysis to enhance their solubility in THF [20]. Polystyrene standards were used for calibration. The column contained a PL gel mixed D (5  $\mu\text{m}$ ), and the detector was a refractive index detector (RID). Ten mg of acetylated sample was mixed in 3 mL of solvent for 5 minutes to allow complete dissolution before being filtered with a PTFE filter (0.45  $\mu\text{m}$ ). The column was operated at 40°C and eluted with THF/0.1% LiCl w/v solvent at 0.5 mL/min, and the detector RID was maintained at 35°C. The injected sample volume was 20  $\mu\text{L}$ .

### 7.6 Results and discussion

#### 7.6.1 Extraction of Lignin from the Kraft Black Liquor.

As shown in Figure 7-3, the FTIR analysis of the lignin extracted from the Kraft black liquor revealed characteristic lignin spectra that agree with the literature [21,22]. The obtained spectra exhibit a large band at 3400  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the phenolic and aliphatic OH groups, a band at 2933  $\text{cm}^{-1}$  from C–H vibrations, and a band at 2863  $\text{cm}^{-1}$  that is attributed to the C–H stretch of the methoxy groups.

In addition, the unconjugated C=O stretches at 1708  $\text{cm}^{-1}$ , the aromatic C–C stretches at approximately 1599  $\text{cm}^{-1}$  and 1515  $\text{cm}^{-1}$ , the C–O stretches for the guaiacyl groups at 1271  $\text{cm}^{-1}$ , and the aromatic C–H deformation of the guaiacyl groups at 1216  $\text{cm}^{-1}$  were observed. The C–O(H) and C–O(C) stretches for the first order aliphatic OH and ether groups (1032  $\text{cm}^{-1}$ ) as well as the aromatic C–H out of plane bending (817  $\text{cm}^{-1}$ ) were also present.



**Figure 7-3** FTIR spectra for the Kraft lignin-CO<sub>2</sub>.

### 7.6.2 Total hydroxyl content

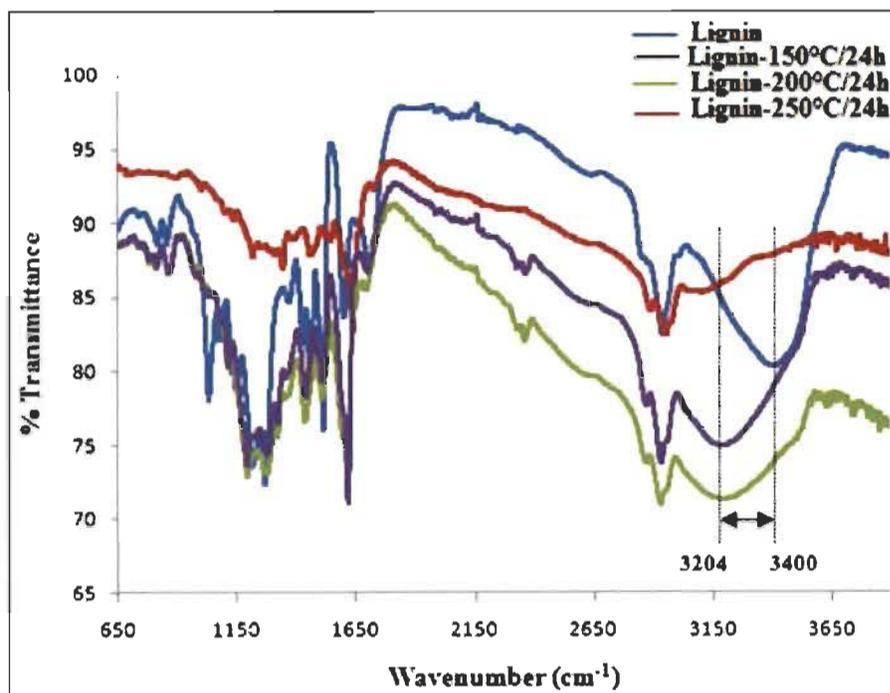
Table 7.1 shows the concentration of the hydroxyl groups in the lignin-CO<sub>2</sub> before depolymerisation. The lignin contains several functional groups, the phenolic hydroxyl, benzylic hydroxyl and carboxyl groups are important for the reactivity of the lignin. This result clearly conforms to the values for Kraft lignin found in the literature [23].

**Table 7-1 Concentrations of the aliphatic OH, phenolic OH, and COOH groups revealed in the lignin-CO<sub>2</sub> samples by <sup>31</sup>P NMR.**

| Sample                    | OH (mmol.g <sup>-1</sup> ) |                         |                         |                         |                    |                |                 |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|----------------|-----------------|
|                           | Total COOH                 | Phenolic H <sup>a</sup> | Phenolic G <sup>a</sup> | Phenolic S <sup>a</sup> | Condensed Phenolic | Total Phenolic | Total Aliphatic |
| Lignin-(CO <sub>2</sub> ) | 0.37                       | 0.07                    | 1.42                    | 0.00                    | 1.15               | 2.64           | 1.27            |

Phenolic OH groups: (H) p-Hydroxyphenyl, (G) Guaiacyl, (S) Syringyl

The absence of the syringyl (S) groups, as well as the low percentage of p-hydroxyphenylpropane (H), indicated that the lignin extracted from the black liquor is resinous. Consequently, the proportion of phenolic alcohols was obviously larger than those of the other alcohols. Moreover, the amount of hydroxyl lignin remaining after thermal treatment (or depolymerisation) was not determined because few hydroxyl groups remained after the reaction with 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP). Phosphorylation provides lignin that is partially soluble in the pyridine/ $\text{CDCl}_3$  mixture. Figure 7-4 shows a gradual disappearance of the large hydroxyl group band. Concurrently, this absorption band appears to be shifted to lower wavenumber values due to the intermolecular hydrogen bonds between the hydroxyl groups and the surrounding functionalities. Moreover, the weakened hydroxyl band shown in Figure 7-4 could be attributed to the condensation between the hydroxyl moieties on the lignin chains.



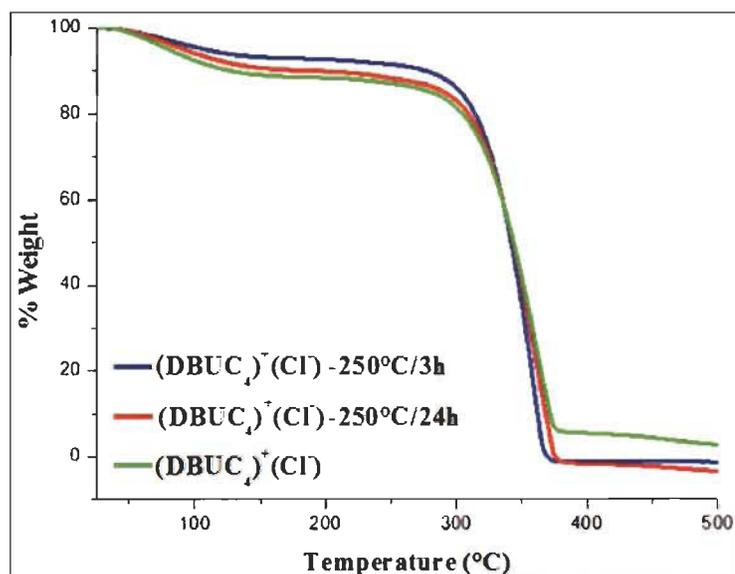
**Figure 7-4** FTIR spectra of lignin before and after thermal treatment at 150, 200 and 250°C for 24H in  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}]^-$ .

### 7.6.3 Synthesis of $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$

The reaction yield of the ionic liquid synthesis was approximately 80%. The melting temperature of the ionic liquid was 60°C. In addition, its structural characterisation and properties were reported previously [17].

### 7.6.4 Thermal Stability of $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ at 250°C and different time.

This test assesses the stability of the ionic liquid relative to temperature and time to provide guidelines the thermal treatment of the lignin samples at temperatures above the glass transition temperature  $T_g$  (~190°C) of lignin. Thus, we placed the  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$  in a 250°C oven at for 3H or 24H. The ionic liquid obtained after this thermal treatment was thermogravimetrically analysed between 25 and 500°C at 10°C/min. The resultant thermograms reveal that  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$  may be heated to 250°C for 24H without degradation (Figure 7-5). During the treatment of lignin at 150°C, 200°C and 250°C, the ionic liquid must not deteriorate or react with the lignin. In addition, as shown in Figure 7-5, the ionic liquid begins to degrade at approximately 300°C.



**Figure 7-5** TGA curves for the  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$  treated at 250°C for 3 H or 24H.

### 7.6.5 FTIR analysis of lignin after thermal treatment in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] at 150°C, 200°C and 250°C.

The lignin formulation and the ratio of the three units (Figure 7-1) change relative to the cell and plant types. Accordingly, the exact chemical structure of any lignin cannot be resolved. In our case, we used a softwood lignin containing primarily  $\beta$ -O-4 linkages (Figure 7-4 and 7-8). The degraded lignin structure is attributed to  $\beta$ -O-4 scission [24]. FTIR spectra of the lignin treated in the [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] at 150, 200 and 250°C are shown in [25,26,27]. These broken bonds indicate that the decreases in the OH (3400 cm<sup>-1</sup>) and C-O-C (1034 cm<sup>-1</sup>) signals in the treated lignin are clearly attributed to  $\beta$ -O-4 bond cleavage because these connections represent more than 50% of the total bonds of the lignin. As the temperature or time increases, the intensity of this bond decreases. Therefore the  $\beta$ -O-4 cleavage is related to the reaction temperature and time. The cleavage of this bond was observed by Kubo et al. [28] after heating a model lignin in an ionic liquid. Moreover, the most significant changes were observed between 1000 and 1700 cm<sup>-1</sup> in samples treated at 250°C for different intervals. The thermochemical conversion of timber leads to free radical formation [29].

In addition, we observed a decrease in the carbonyl peak (1708 cm<sup>-1</sup>) for samples treated at 150°C and 200°C (Figure 7-8). All samples exhibited weakened carbonyl signals after treatment at 250°C in the presence of [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]. To understand this trend, we identified the groups associated with the carbonyl by treating the lignin with NaOH (0.1 mol/L). The FTIR spectra of the lignin before and after NaOH treatment are shown in Figure 7-6. These spectra showed the disappearance of the carbonyl (1708 cm<sup>-1</sup>) and the appearance of a peak at 1640 cm<sup>-1</sup> corresponding to a COO<sup>-</sup> vibration. Therefore, all of the carbonyl groups are carboxyl groups instead of aldehydes, thus explaining the contribution of the carboxyl moieties during lignin depolymerisation. The disappearance of the C=O signal (1708 cm<sup>-1</sup>) at 250°C may be attributed to decarboxylation via the following reaction (Figure 7-7).

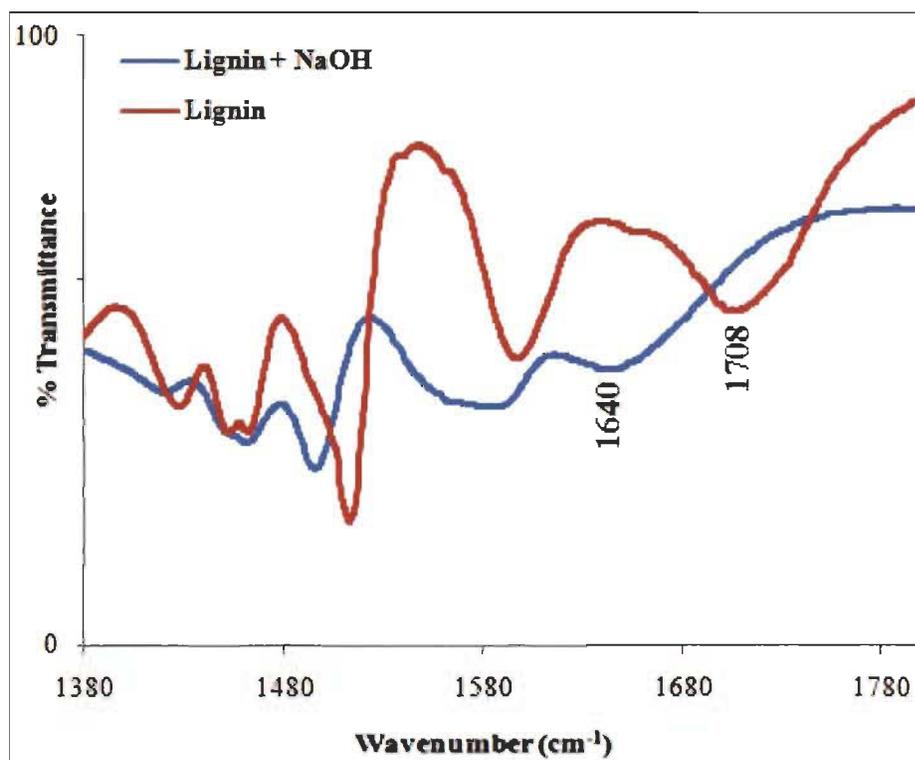


Figure 7-6 Lignin and lignin with and without NaOH treatment.

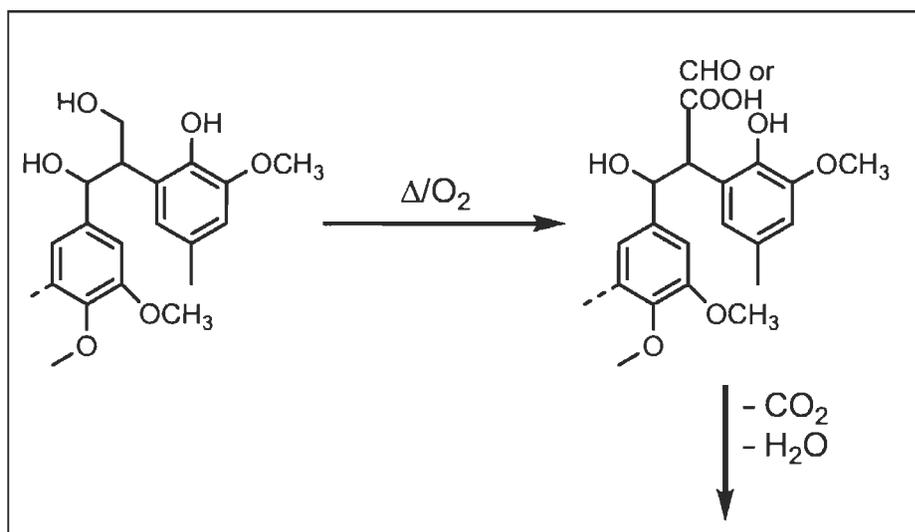
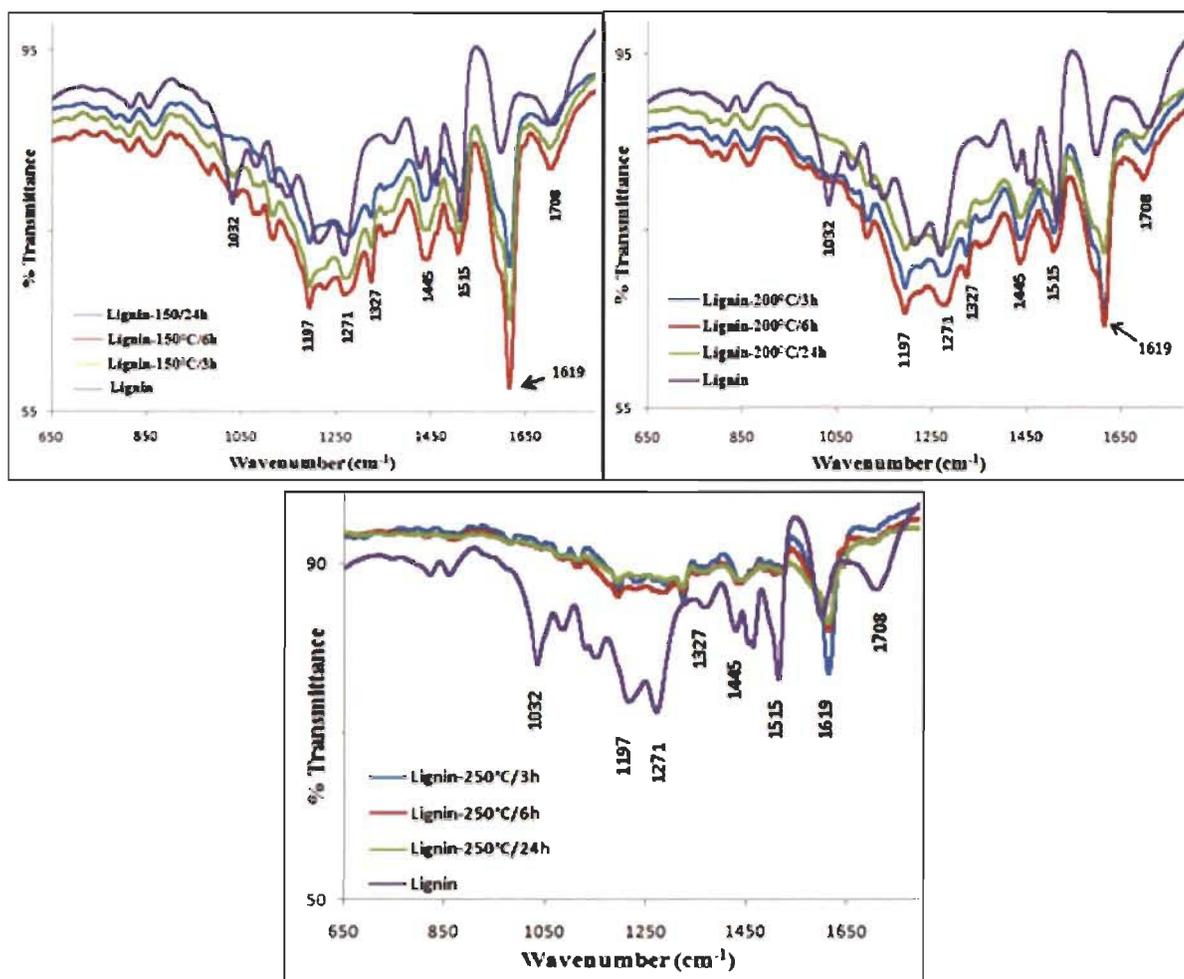
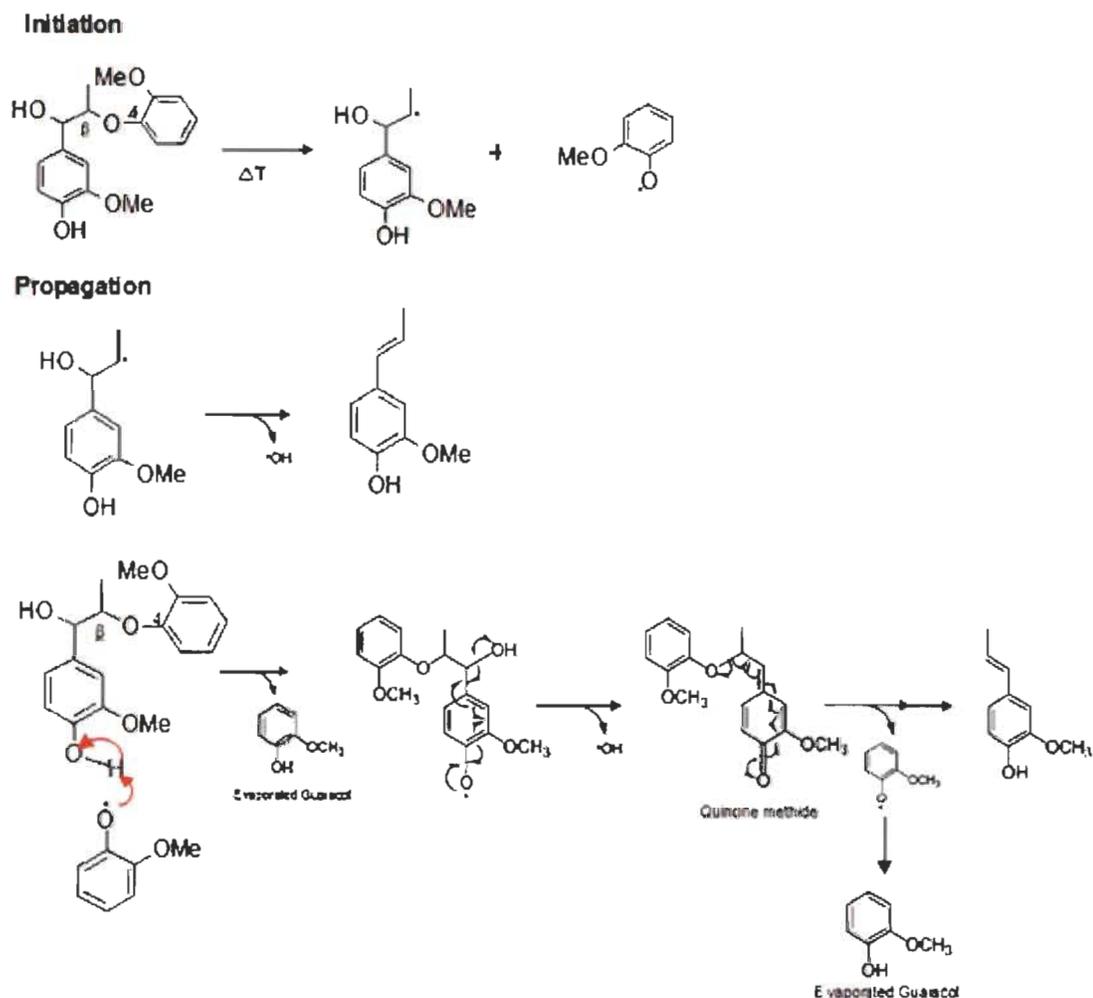


Figure 7-7 Decarboxylation mechanism of lignin in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>].



**Figure 7-8 FTIR of lignin treated at 150, 200 and 250°C for 3H/6H/24H in  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}]$**

In Figure 7-4, the number of hydroxyl groups decreases as the temperature increases because the OH groups participate in the condensation of lignin. At higher temperatures, the condensation becomes important, decreasing the number of hydroxyl groups. The OH groups may also disappear due to the formation of volatile groups, such as guaiacol, as suggested by Jakab and Ramiah [30,31], they argue that lignin decomposition between 200 and 500°C generates volatile products. A degradation mechanism that can explain the observed changes during heat treatment of the lignin is provided in Figure 7-9.



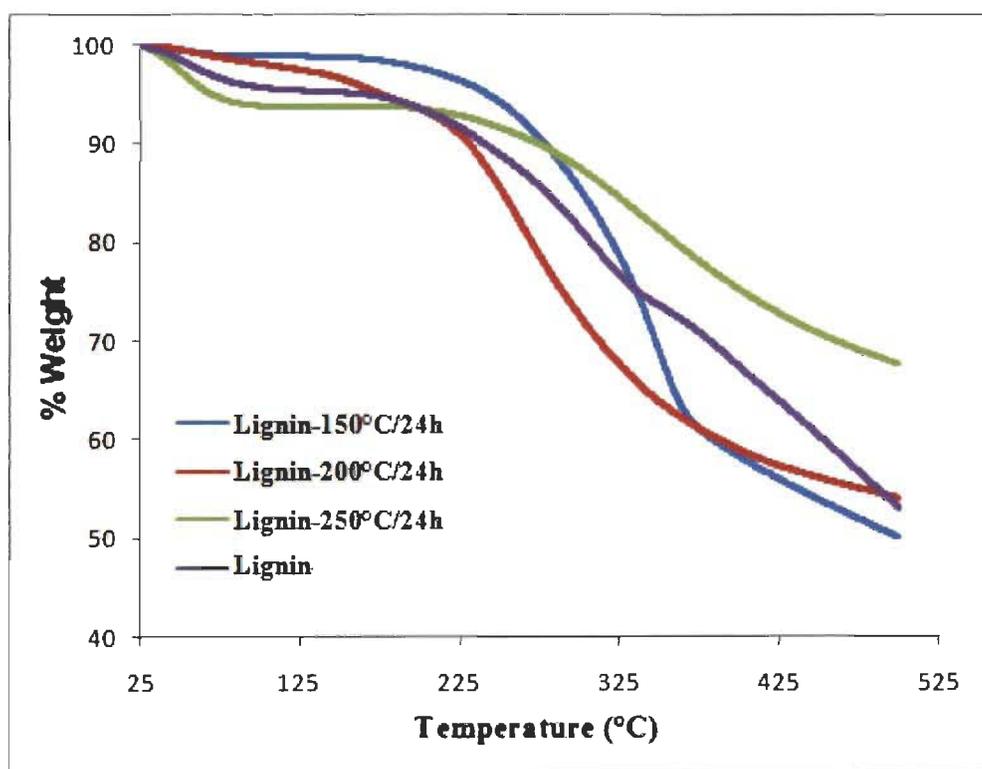
**Figure 7-9** Proposed mechanism for lignin degradation via  $\beta$ -O-4 alkyl aryl ether scission.

### 7.6.6 Thermogravimetric analysis of lignin after treatment at 150, 200 and 250°C in $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$ at different times.

Figure 7-10 shows the thermogravimetric curves obtained for the Kraft lignin before and after 24H thermal treatments at different temperatures. Table 7.2 summarises the experimental TGA data, including the final residue (% w/w) generated at 500°C from the lignin samples treated in  $[\text{DBUC}_4]^+[\text{Cl}^-]$  at 150, 200 and 250°C for 24 hours. This behaviour is consistent with the literature data and is attributed to the structure of the lignin complex composed of phenolic hydroxyl, carbonyl and hydroxyl benzyl groups

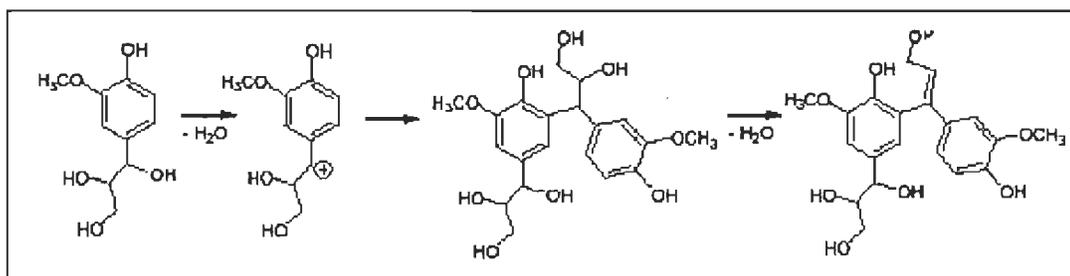
connected by different types of chemical bonds [32,33]. The thermal degradation behaviour of lignin samples was quite distinct. This difference in behaviour reflects the effect of the ionic liquid on the heat treatment at different temperatures.

When treated under nitrogen, the percentages of the final residues vary between 48 and 67% after 24H treatment. In addition, the thermogram of lignin (250°C/24H) appears to be shifted toward higher temperatures, revealing the high thermal stability of this material relative to that treated at 150 and 200°C. The curve for lignin degradation falls between the lignin treated at 150°C/24H or 200°C/24H and that treated at 250°C/24H due to recombination of the lignin radicals produced during heat treatment in an ionic liquid medium, providing a very stable lignin. In conclusion, increasing the temperature favours radical recombination.



**Figure 7-10** Thermogravimetric curves for the lignin samples treated at 150, 200 and 250°C at different time under nitrogen.

To assess the effect of time on the depolymerisation, we treated lignin in the ionic liquid at 150°C for 6H and 24H. The products obtained from this treatment were analysed by TGA, as shown in the Figure 7-12. The thermograms showed that the degradation temperatures for lignin treated at 150°C/6H and 150°C/24H were shifted toward higher values relative to untreated lignin, remaining consistent with the literature data. According to Gardner et al. [34], the onset of degradation is solely due to the condensation of some functional groups in lignin, particularly hydroxyl moieties (Figure 7-11). Specifically, the more condensed lignin structures formed in the Kraft lignin treated at 250°C for 24H generated the higher “carbon residue” content (67%). Therefore, a possible relationship between the quantitative structures and thermal properties of lignin treated in ionic liquid at high temperatures may exist.



**Figure 7-11 Participation of hydroxyl groups during lignin condensation**

The high hydroxyl group content in the Kraft lignin might explain the contribution of the condensation process in the reaction medium. Therefore, the mass loss observed at the beginning of the degradation curve is the most important for untreated lignin. Between 300 and 500°C, the lignin treated in the ionic liquid for 6H and 24H shows a lower thermal stability relative to the untreated lignin. Therefore, the increase in time slightly favours depolymerisation. This trend is only valid for relatively low temperatures because at 250°C, any increase in temperature favoured the recombination of radicals.

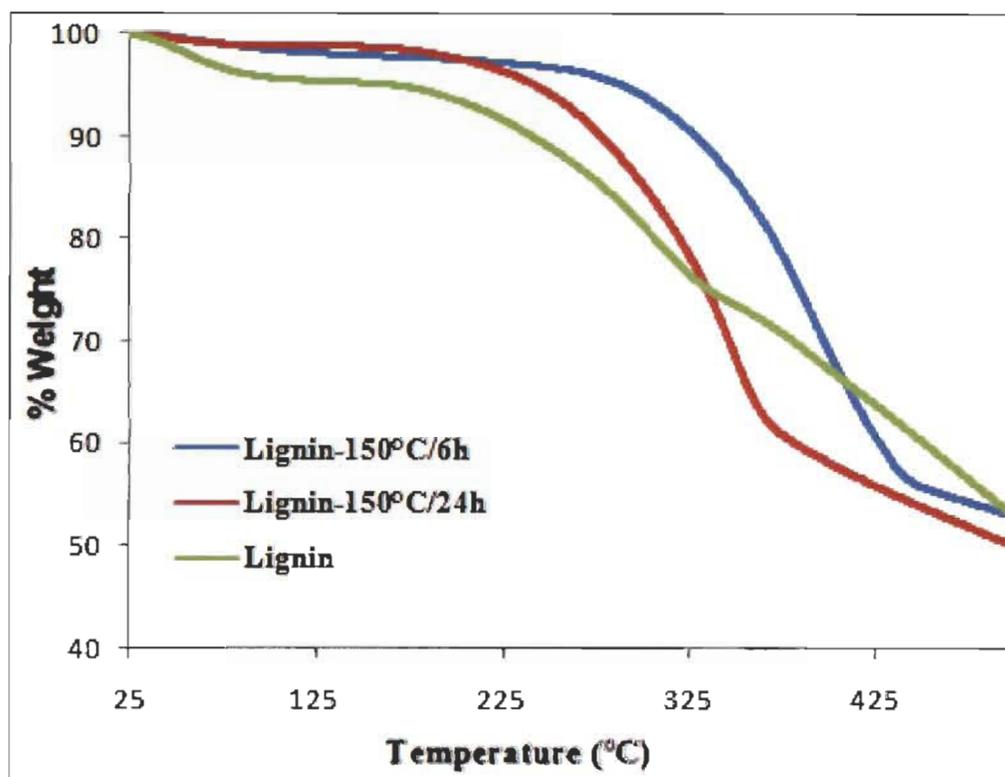


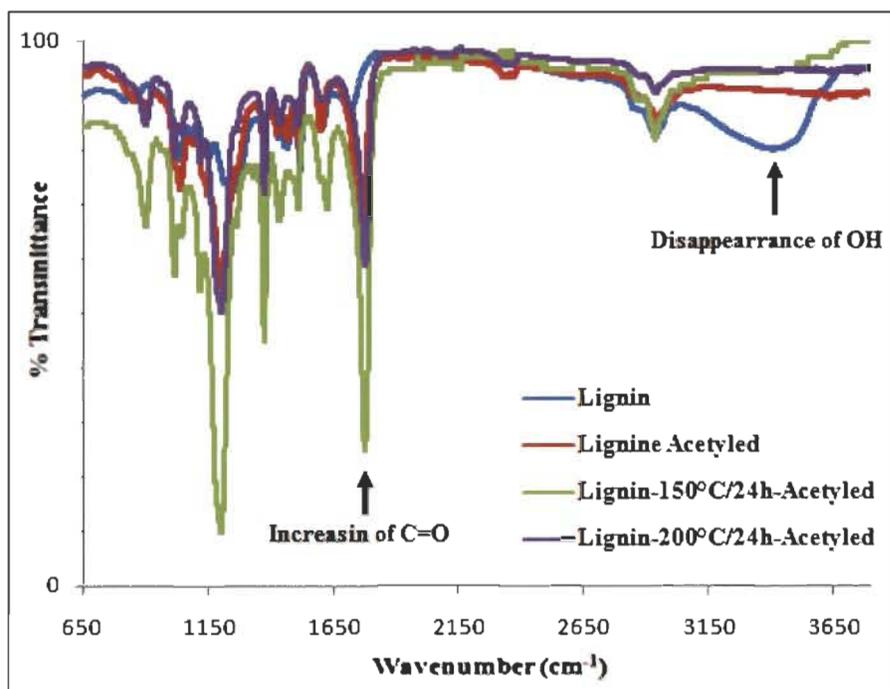
Figure 7-12 Thermogravimetric curves obtained for the lignin samples treated at 150°C in ionic liquids at different times.

Table 7-2 TGA data from the lignin samples after thermal treatment at 150, 200 and 250°C for 6H and 24H.

| Lignin Sample    | Atmosphere     | Final residue (% w/w) achieved at 500 °C |
|------------------|----------------|--|
| Lignin           | N <sub>2</sub> | 52                                       |
| Lignin-150°C/24H | N <sub>2</sub> | 48                                       |
| Lignin-200°C/24H | N <sub>2</sub> | 55                                       |
| Lignin-250°C/24H | N <sub>2</sub> | 67                                       |

### 7.6.7 The average $M_n$ and $M_w$ of heat-treated lignin

All samples were successfully acetylated. Figure 7-13 shows the FTIR spectra of acetylated lignin samples. The acetylation was confirmed by the disappearance of the OH signals as well as the increased carbonyl resonances.



**Figure 7-13 FTIR spectra of the acetylated lignin samples.**

The GPC analysis used polystyrene standards eluted with THF to investigate the average weights ( $M_n$ ,  $M_w$ ) and polydispersity index (PDI,  $M_w/M_n$ ) of the heat-treated lignin. The results of this analysis are presented in Table. 7.3, 7.4 and 7.5. The high molecular weight (3555 and 4907 g mol<sup>-1</sup>) of the lignin treated at 250°C was attributed to the condensation of the lignin fragments. This phenomenon is often observed in thermally treated lignin or during delignification [35,36]. As shown in Table. 7.4, the depolymerisation of lignin treated at 150°C/24H (67% w/w) and 200°C/24H (65% w/w) is more effective than that at 250°C/24H (40% w/w). Therefore, lignin fragmentation through  $\beta$ -O-4 bond cleavage may occur at a relatively mild temperature in the ionic liquid. Kubo et al. [28] managed to break all of the  $\beta$ -O-4 bonds in the GG lignin model (Guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl) after treatment in liquid imidazolium at 120°C/72H.

The PDI value of the lignin treated at 150°C/24H and 250°C/24H is 2.2, which is higher than that treated at 200°C/24H (PDI ~ 2.0), indicating that the molecular weight distribution of the lignin treated at 200°C/24H is more uniform than those at 150°C/24H and 250°C/24H.

**Table 7-3 Molecular weights of the heat-treated lignin (150°C in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]) at different times.**

| Sample                      | $M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | PDI ( $M_w/M_n$ ) |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| <b>Non treated Lignin</b>   | 1627                         | 5962                         | 3.7               |
| <b>Treated at 150°C/3H</b>  | 1215                         | 3321                         | 2.7               |
| <b>Treated at 150°C/6H</b>  | 1428                         | 3546                         | 2.5               |
| <b>Treated at 150°C/24H</b> | <b>914</b>                   | <b>1978</b>                  | <b>2.2</b>        |

**Table 7-4 Molecular weights of the heat-treated lignin (200° C in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]) at different times.**

| Sample                      | $M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> ) | PDI ( $M_w/M_n$ ) |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| <b>Non treated Lignin</b>   | 1627                         | 5962                         | 3.7               |
| <b>Treated at 200°C/3H</b>  | 1286                         | 3278                         | 2.9               |
| <b>Treated at 200°C/6H</b>  | 1332                         | 2839                         | 2.1               |
| <b>Treated at 200°C/24H</b> | <b>1043</b>                  | <b>2086</b>                  | <b>2.0</b>        |

**Table 7-5 Molecular weights of the heat-treated lignin (250°C in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]) at different times.**

| Sample                     | M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> ) | M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> ) | PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) |
|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Non treated Lignin</b>  | 1627                                  | 5962                                  | 3.7                                   |
| <b>Treated at 250°C/3H</b> | 1877                                  | 4907                                  | 2.6                                   |
| <b>Treated at 250°C/6H</b> | <b>1593</b>                           | <b>3555</b>                           | <b>2.2</b>                            |

## 7.7

## 7.8 Conclusion

The ionic liquid ([DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>]) was synthesised with 80% yield. The lignin completely dissolved in the ionic liquid at higher temperatures (150-250°C). All thermal treatments generated lignin fragments with molecular weights that were more or less important. After 24H heat treatment, most of the lignin was depolymerised, except for that treated at 250°C. The treatment temperature and time have adverse effects on lignin stability. At a relatively low temperature (150°C), the processing time in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] should be increased, enabling the full depolymerisation of lignin (150°C/24H) residue and low M<sub>w</sub>). However, at relatively high temperatures (250°C), increasing the processing time in [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] increases the stability of lignin due to radical recombination (250°C/24H, residue and high M<sub>w</sub>). However, not all lignin decomposition products in the ionic liquid were identified because it is difficult to separate some of these products from the ionic liquid. Further studies are underway to separate these products and build a better understanding of lignin reactivity in ionic liquids. Every mechanism for lignin degradation found in the literature is based on a model of lignin instead of native lignin macromolecules (real lignin).

## References

1. Binder, JB, Gray, MJ, White, JF, Zhang, C, Holladay, JE. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass and bioenergy*, 2009, 33: 1122-1130.
2. Gandini, A. Belgacem, MN. Guo, Z. X. Montanari, S. Lignins as macromonomers for polyesters and polyurethanes. In *chemical modification, properties and usage of lignin*. Hu, T.Q. (Ed), Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2002, New-York, p. 57-80.
3. Lewis, NG. Yamamoto, E. Lignin - Occurrence, Biogenesis and Biodegradation. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol*, 1990, 41: 455-496.
4. Oasmaa, A and Alen, R. Catalytic hydrotreatment of some technical lignins. *Bioresource Technology* 1993, 45: 189-94.
5. Ana .T, Luis .S and Jalel .L. Organosolv lignin depolymerization with different base catalyts- *J Chem Technol Biotechnol*, 2012, 87: 1593-1599.
6. Schultz, TP. Chen, CL. Goldstein, IS. The attempted depolymerization of HCl lignin by catalytic hydrogenolysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 1982, 2: 33-46.
7. Kudsy, M. Kumazawa, H. Sada, E. Pyrolysis of Kraft lignin in molten ZnCl<sub>2</sub>-KCl media with tetralin vapor addition. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 1995, 73: 411-415.
8. Mäki-Arvela, P., Anugwom, I., Virtanen, P., Sjöholm, R., Mikkola, J. P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids – a review. *Ind. Crops Prod.* 2010, 32, 175-201.
9. Kim, J. Y. Oh, SY. Hwang, H. Kim, U. J and Choi, J. W. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from

- poplar wood (*Populus albaglandulosa*), *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(9), 1671-1678.
10. G. Brunow, K. Lundquist, *Functional groups and bonding patterns in lignin (including the lignin-carbohydrate complexes)* CRC Press, 2010.
  11. Okuda, K. Ohara, S. Umetsu, M. Takami, S. and Adschiri, T. Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture. Studies on lignin model compounds. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1846-1852.
  12. Cox, BJ. and Ekerdt, JG. Depolymerization of oak wood lignin under mild conditions using the acidic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium chloride as both solvent and catalyst. *Bioresource. Technology*, 2012, 118: 584-588.
  13. Binder, JB. Gray, MJ. White, JF. Zhang, ZC. Holladay, JE. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass and bioenergy*, 2009, (33): 1122-1130.
  14. Cox, BJ., Jia, S. Zhang, ZC, Ekerdt, JG., Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids. Hammett acidity and anion effects. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96: 426-431.
  15. Kubo, S. Hashida, K. Yamada, T. Hishiyama, S. Magara, K. Kishino, Ohno, H. and Hosoya, S. A characteristic reaction of lignin in ionic liquids , glycelol type enol-ether as the primary decomposition product of  $\beta$ -O-4 model compound. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2008, 28: 84-96.
  16. Jia, S. Cox, BJ. Guo, X. Zhang, ZC. and Ekerdt, JG. Hydrolytic Cleavage of  $\beta$ -O-4 Ether Bonds of Lignin Model Compounds in an Ionic Liquid with Metal Chlorides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 849-855.
  17. Nagy, M. Kosa, M. Theliander, H. Ragauskas, AJ. Characterization of CO<sub>2</sub> Precipitated Kraft Lignin to Promote Its Utilization. *Green Chem*, 2010, 12(1): 31-34.

18. Diop, A. Bouazza, AH. Daneault, C. and Montplaisir, D. New Ionic Liquid for the Dissolution of Lignin, *BioResources*, 2013, 8(3): 4270-4280.
19. Fanny, M.R. Huang, GH. Paquet, L. Deschamps, S. Beaulieu, C. and Hawari, J. Microwave-assisted extraction of lignin from triticale straw: optimization and microwave effects, *Bioresource Technology*, 2012, 104: 775-782.
20. Glasser, WG, Dave, V. and Frazier, CE. Molecular weight distribution of semicommercial lignin derivatives. *J. Wood Chem. Technol*, 1993, 13(4): 545-559.
21. Suzie, SYT. Douglas, R.M.. Upfal, J. Leslie AE. William, OSD. Antonio, FP. Jennifer MP. and Janet, LS. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid- *Green Chem*, 2009, 11: 339-345.
22. Tejado, A. Pena, C. Labidi, J. Echeverria, JM.. Mondragon, I. Physicochemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Tech*, 2007, 98: 1655-1663.
23. Tyrone, WJr. Kosa, M. Ragauskas, AJ. Polymerization of Kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(6): 1463-1469.
24. Chen, C.L. Lignins: Occurrence in Woody Tissues, Isolation, Reactions, and Structure. In *Wood Structure and Composition*. Lewin, M., Goldstein, I.S. New York, Marcel Dekker, Inc, 1991: 183-261.
25. Ariana, B. Buchanan, AC. Kinetic simulation of the thermal degradation of phenethyl phenyl ether, a model compound for the  $\beta$ -O-4 linkage in lignin. *Chemical Physics Letters* 550, 2012, 19-24.
26. Kibet, J. Khachatryan, L. and Dellinger, B. Molecular Products and Radicals from Pyrolysis of Lignin- *Environ. Sci. Technol*, 2012, 46: 12994-13001.

27. Takeshi, N. Kawamoto, H. Saka, S. Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimmers - J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2008, 81: 173-182.
28. Kubo, S. Hashida, K. Yamada, T. Hishiyama, S. Magara, K. Kishino, M. Ohno, H. and Hosoya, S. A Characteristic Reaction of Lignin in Ionic Liquids, Glycelol Type Enol-Ether as the Primary Decomposition Product of  $\beta$ -O-4 Model Compound. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2008, 28(2): 84-96.
29. Klein MT, Virk PS. Model pathways in lignin thermolysis. Report MIT-EL 99, 1981.
30. Jakab, E. Faix, O. Till, F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry mass spectrometry. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1997, 40(1): 171-186.
31. Ramiah, MV. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. J. Appl. Polym. Sci, 1970, 14(5): 1323.
32. Domínguez, JC. Oliet, M. Alonso, MV. Gilarranz, MA. Rodríguez, F. Thermal Stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from Eucalyptus globules. Ind. Crops and Prod, 2007, 27: 150-156.
33. Rowell, RM. LeVan-Green, SL. Thermal Properties. In: Handbook of Wood Chemistry, and Wood Composites. Rowell, R.M. (Ed), CRC Press, Washington D.C, 2005, 121-138.
34. Gardner, D.J., Schulz, T.P., et al., The pyrolytic behavior of selected lignin preparations, Journal of wood Chemistry and Technology, 1985, 5(1): 85-110.
35. B. Cathala, B. Saake, O. Faix, B. Monties. Association behaviour of lignins and lignin model compounds studied by multidetector size-exclusion chromatography J Chromatogr A, 2003, 1020: 229-239.

36. K. Okuda, X. Man, M. Umetsu, S. Takami, T. Adschiri Efficient conversion of lignin into single chemical species by solvothermal reaction in water-p-cresol solvent *J. Phys Condens Matter*, 2004, 16 :1325-1330.

## Chapitre 8 - Article scientifique 3

### 8.1 Avant-Propos

Le titre de cet article est "**Preparation of a new antibacterial copper(II)-lignin membrane for a residential air exchanger**". Il a été soumis dans la revue "Industrial Crops and Products" en Septembre 2013.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

*Amadou Diop, Étudiants au Doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques*

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : Amadou.diop@uqtr.ca

*Houssein Awada, Professionnel de recherche*

Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : houssein.awada@uqtr.ca

*Claude Daneault, Professeur*

Co-Directeur de thèse  
Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : Claude.daneault@uqtr.ca

*Daniel Montplaisir, professeur*

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance  
Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie et de physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7  
Courriel : daniel.montplaisir@uqtr.ca

Contribution des auteurs: M. Diop est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques et développements associés. Khalil Jradi a participé à la rédaction de l'article et a effectué une partie des expériences. M. Daneault est le co-directeur de cette recherche et M. Montplaisir en est le directeur en plus d'être coauteur.

## 8.2 Résumé

La synthèse du complexe lignine-Cu à partir de la lignine Kraft et du sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) a été effectuée en milieu acide (pH 4.5), neutre (pH 7) et basique (pH 9.5) à  $80^\circ\text{C}$ . Ce complexe est ensuite mélangé avec le polyvinyle alcool (PVA, 10000g / mole) et l'acide borique (BA) pour fabriquer une membrane capteur d'humidité. Les tests d'adsorption d'eau isotherme effectués à  $23^\circ\text{C}$  ont montré que la membrane peut capter jusqu'à 40% d'humidité. Les tests de résistance à l'eau ont montré que la membrane est très résistante à l'eau. Les produits synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à une spectroscopie rayon X à dispersion d'énergie (EDS) et par des tests de traction. La résistance à la traction de la membrane est fonction de la quantité de lignine-Cu et peut aller jusqu'à 3 GPa.

## 8.3 Abstract

The synthesis of Cu-lignin from Kraft lignin and  $\text{CuSO}_4$  was performed under acidic (pH 4.5), neutral (pH 7) and basic (pH 9.5) conditions at  $80^\circ\text{C}$ . These complexes were then mixed with polyvinyl alcohol (PVA, 10 000 g/mol) and boric acid (BA) to produce an antibacterial moisture collector membrane. Water absorption isotherm tests performed at  $23^\circ\text{C}$  indicated that the membrane can capture up to 40% humidity. Water resistance tests demonstrated that the membrane is highly resistant to water. The synthesized products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and traction testing. The tensile strength of the membrane is a function of the amount of Cu-lignin and reaches 3 GPa.

Keywords: biodegradable composite, membrane, Kraft lignin, copper, PVA, boric acid.

## 8.4 Introduction

Condensation within a home is generally caused by ambient moisture, which must be controlled relative to the outside temperature. For example, in early autumn, when a home's heating system is not working properly, the humidity level of the house can reach 60%. When the indoor and outdoor temperatures are equal to 20°C and -10°C, respectively, the commended indoor humidity is 30% (<http://www.cmhc-schl.gc.ca>). Recently, special attention has been paid to indoor air renewal and the elimination of pollution and excessive moisture, which can cause mold. The air exchangers currently available on the market effectively control the humidity level in the house. However, the air that enters from outside the home and recirculates inside can be contaminated by bacteria, yeasts, molds and all of the micro-organisms that accumulate in the air. Thus, it is important to have an air exchanger containing an antibacterial agent. Existing membranes are composed of cellulose with a high salt concentration to prevent bacterial growth. However, the presence of the salt prevents the possibility of washing the membranes to remove the deposits and thereby membrane reuse. The use of an insoluble antibacterial agent, such as copper, may be one solution to this problem. However, copper has a low affinity that allows for the formation of a complex with cellulose fiber. To avoid this problem, we propose to replace both the cellulose and the salt by lignin and copper. Lignin is a natural amorphous cross-linked polymer that has an aromatic three-dimensional structure containing a number of functional groups, such as phenolic, hydroxyl, carboxyl, benzyl alcohol, methoxyl and aldehyde groups (Sarkanen and Ludwig, 1971, Zhao and Liu, 2010), making it potentially useful as a chelating agent for metals (i.e., the copper) (Guo et al., 2008, Zhang et al., Krishnani et al., 2009). An estimated  $63.10^4$  tons / year of lignin is produced throughout the world (Dinesh et al., 2006). Much of this residual lignin is burned to generate energy for manufacturing pulp. It is necessary to find new applications of these lignins by incorporating them into another material and increasing the value of both the lignins and obtained product. In March 2008, the U.S. Agency for Environmental Protection (EPA) approved copper and its alloys as antibacterial agents able to fight against the proliferation of certain bacteria that cause life-threatening infections (<http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/copper-alloy-products.htm>). In this paper, we report on a membrane based on lignin and copper.

Because lignin is not able to form a good film with high mechanical performance, poly(vinyl alcohol) (PVA) was used to facilitate the formation of a strong film. PVA can be considered a good material for the preparation a membrane due to its good thermostability, chemical resistance and film-forming ability. Another advantage of PVA is its capacity to form a complex with copper. Moreover, PVA is an important material in view of its large-scale applications (Guirguis et al., 2012, Bohlmann, et al., 2005).

The stability, homogeneity and mechanical properties of a copper-lignin membrane are directly linked to the capability of its composition to allow for good adhesion between lignin and PVA. It has been reported that boric acid (BA) can form strong bonding interactions between the hydroxyl groups. The trivalent B atom in BA has an empty p orbital that is highly electrophilic in nature, it rapidly reacts with various nucleophiles to form complexes (Rietjens et al., 2005). Because lignin and PVA are both rich in hydroxyl groups, BA can be expected to cross-link them and improve their properties. Borate has the special ability to cross-link PVA through so-called “di-diol” reaction. Cui et al. (2009) reported that under alkaline conditions, BA occurs as borate ions that can condense onto polymer chains with cis diol groups. Pelton et al. (2009) reported that  $B(OH)_4^-$  is more reactive than  $B(OH)_3$ . Notley et al. (2009) enhanced the adhesion between cellulose surfaces using the phenyl boronic acid groups grafted onto the polyvinyl amine backbone.

In this article, we primarily explore the development of a complex based on lignin under different pH values. In addition, we report on the preparation of a PVA/Cu-lignin/boric acid membrane.

## 8.5 Material and Methods

### 8.5.1 Materials

PVA (99% hydrolyzed, 10.000 g.mol<sup>-1</sup>, melting point of 200°C) was obtained from Kuraray Poval (Japan). Glycerol (92.09 g.mol<sup>-1</sup>, ≥ 99% hydrolyzed), CuSO<sub>4</sub> (99%) and boric acid (purity of 98%, melting point of 171°C) were supplied by Sigma Aldrich. All

of these products were used as received. Samples of black Kraft liquor (source of lignin) were supplied by the Kruger mill in Trois-Rivières, QC, Canada.

## **8.5.2 Methods**

### **8.5.2.1 Kraft lignin precipitation**

The extraction of lignin from Kraft black liquor was carried out using the LignoBoost method (Nagy et al., 2010) adapted to atmospheric pressure. Black liquor with a pH of 13.4 was poured into a flask. Then, CO<sub>2</sub> was bubbled at atmospheric pressure to decrease the pH (9.8) and further precipitate lignin.

### **8.5.2.2 Kraft Cu-lignin complex preparation**

Three aqueous solutions of 100 mL of CuSO<sub>4</sub> 0.125 mol/L were prepared in 500-mL reactors (blue solution). Then, 10 g of the extracted lignin was added to each reactor. The presence of lignin transformed the solution color to brown (characteristic color of lignin solutions). One solution was used with the initial pH of the mixture (pH=4.5). The pH levels of the two remaining solutions were modified to 7 and 9.5. A 4 N NaOH solution was used to adjust the pH. These three conditions were used to investigate the effect of the pH level on the formation of the Cu-lignin complex. Color modifications were observed when the pH was raised. The solutions were heated to 80°C for 15 minutes and then cooled overnight in a refrigerator. The solution with a pH level of 7 showed a green precipitate at the bottom of the reactor. The precipitate was filtered, washed with water and dried at 40°C. For the solution with a pH level of 9.5, the color became greener, but there was no precipitate that formed after cooling. The solution was evaporated at 80°C to recover the complex formed and washed with anhydrous ethanol.

### **8.5.2.3 Membrane preparation**

A membrane was prepared by mixing a solution of 10% PVA with the Cu-lignin complex (10 to 30%) and BA (2%) prepared above pH of 7. Beyond 2% BA, the formation of the film was difficult. The Cu-lignin complex used for the manufacture of the membrane was obtained at pH 7 because it is easily isolable under this condition. This complex was mixed with PVA and boric acid. The pH of the solution was adjusted

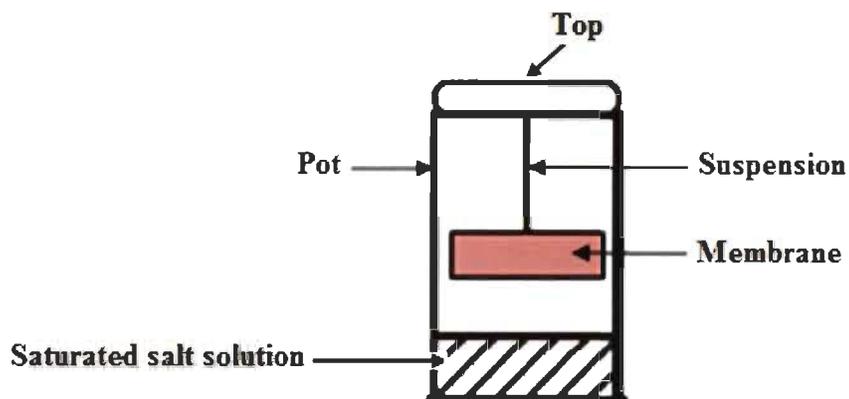
to 4.5, 7 and 9.5. The mixture was poured into molds and dried. Drying was carried out in two stages. The solution was dried in open air for 48 hours and then in an oven at 40°C for 72 hours.

#### **8.5.2.4 Analytical Methods**

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were obtained with a Perkin Elmer instrument, System 2000, using pellets of material mixed with KBr (lignin or Cu-lignin content of 1%). Spectra were recorded between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Morphology and elemental analyses of the complexes were performed using a scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). A JEOL JSM-5500 SEM with a voltage of 15.0 KeV was used. The percentage of Cu in each sample was determined. The morphology of the membranes was analyzed using an optical microscope equipped with a camera. We found it difficult to analyze the SEM images because the membranes were very smooth.

Isotherms of membrane water adsorption were determined by the static gravimetric technique. This method is based on the use of saturated salt solutions that maintain a constant relative humidity. The salt used was the anhydrous barium chloride ( $\text{BaCl}_2$ ). A saturated solution of the salt yielded a relative humidity of 90%. The experimental setup (Figure 8-1) consisted in placing a suspended sample in a glass pot with a tight-fitting lid. The pot was placed in an environment with a controlled temperature (23°C) and humidity (50%). The weight of the material was measured every 24 hours until reaching a constant weight.



**Figure 8-1** Experimental measurement of adsorption isotherms at 23°C.

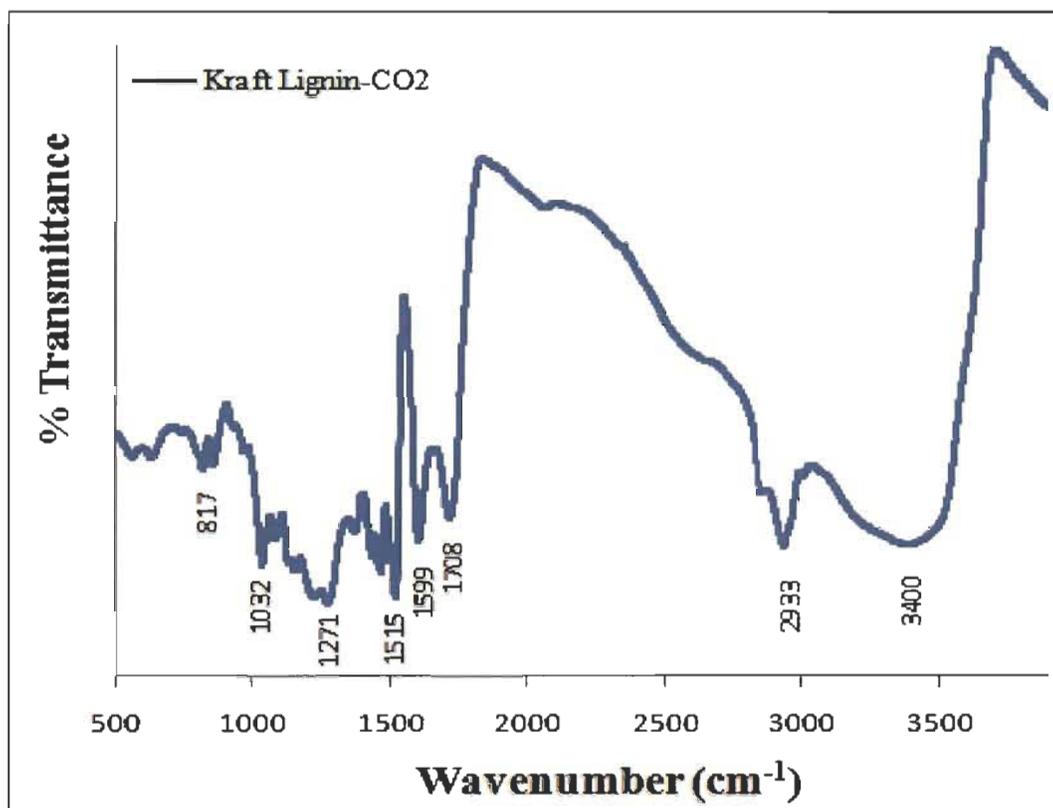
The water resistance of the membranes was determined by calculating the loss in weight after dipping the distilled water for two weeks. The test consisted in immersing a 2-g membrane in 100 mL of distilled water at room temperature. After 7 and 14 days, samples were removed and dried in an oven at 60°C for 24H and then cooled in a desiccator and weighed immediately.

The tensile properties (Young's modulus and extension at the maximum load) were measured with a universal testing apparatus (INSTRON 4201). The samples measured 15 mm in length, 3.5 mm in width and 0.3 mm in thickness. The test speed was 10 mm/min. In the case of the composites, only the properties of the homogeneous samples were measured.

## **8.6 Results and discussions**

### **8.6.1 Kraft lignin precipitation**

The Figure 8-2 presents the FTIR spectra obtained for the extracted lignin.

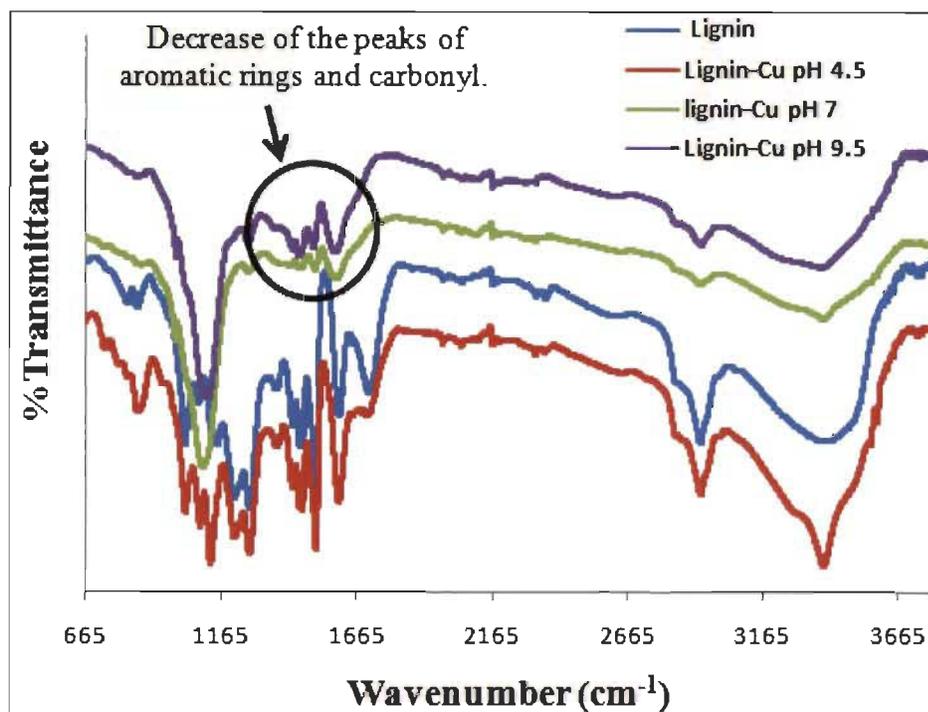


**Figure 8-2** FTIR spectra for Kraft lignin-CO<sub>2</sub>.

FTIR analysis revealed that the characteristic lignin spectra are in accordance with the literature (Suzie et al., 2009, Tejado et al., 2007, Boeriu et al., 2004). The FTIR spectra presented the Figure 8-2 is dominated by a wide band at 3400 cm<sup>-1</sup> attributed to phenolic and aliphatic OH groups, followed by bands attributed to C–H stretching in methyl and methylene groups (2933 cm<sup>-1</sup>), C–H stretching in methoxy groups (2863 cm<sup>-1</sup>), unconjugated C=O stretching (1708 cm<sup>-1</sup>), aromatic skeleton C–C stretching (1599 cm<sup>-1</sup> and 1515 cm<sup>-1</sup>), asymmetric C–H deformation of methyl and methylene groups (1460 cm<sup>-1</sup>), aromatic skeleton C–C stretching (1428 cm<sup>-1</sup>), C–O stretching of guaiacyl groups (1270–1271 cm<sup>-1</sup>), aromatic C–H deformation of guaiacyl groups (1216–1219 cm<sup>-1</sup>), C–O(H) and C–O(C) stretching of first-order aliphatic OH and ether groups (1031–1034 cm<sup>-1</sup>) and aromatic C–H out-of-plane bending (808–817 cm<sup>-1</sup>).

### 8.6.2 Cu-lignin complex preparation

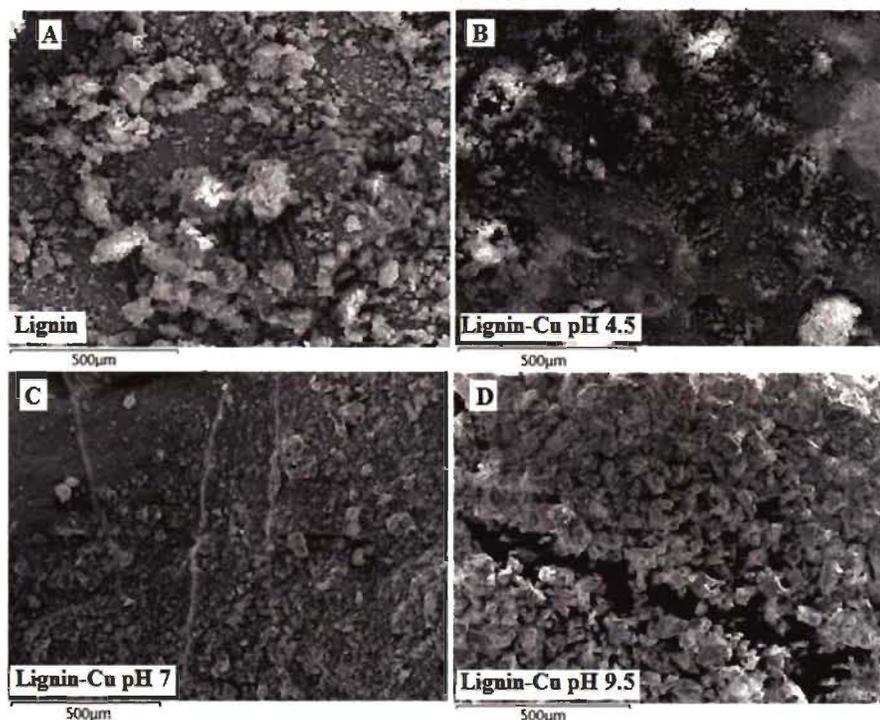
Figure 8-3 shows the FTIR Cu-lignin complex formed at pH 4.5, 7 and 9.5. Figure 8-3 presents the spectra obtained for lignin for comparison. The FTIR spectrum of the solid obtained at pH 4.5 is nearly identical to that of lignin. The decrease in the peak at  $1708\text{ cm}^{-1}$  at that pH was due to interactions between the carbonyl functional groups of lignin and  $\text{Cu}^{2+}$  ions. This result is consistent with the work of Zhuang et al. (2003). The most significant differences were observed at pH 7 and 9.5. Strong decreases in the peaks at  $3400$ ,  $1600$ ,  $1515$  and  $1463\text{ cm}^{-1}$  at pH 7 and 9.5 demonstrate the participation of the aromatic rings and hydroxyl groups in the Cu-lignin complex. These results are in agreement with the literature. According to Guo et al. (2008), the aromatic nuclei of lignin have a high affinity for copper, and the adsorption thereof on lignin is a function of pH. In another study, Garcia-Valls and Hatton (2003) demonstrated that the formation of a copper-lignin complex is thermodynamically favored. Indeed, they observed a free energy of formation of the complex equal to  $-28.13\text{ kJ / mol}$  and entropy of  $0.0495\text{ kJ / mol.K}$ .



**Figure 8-3** FTIR spectra of Cu-lignin at pH 4.5, 7 and 9.5.

Analyses of the formed complexes, at different pH, were performed using SEM/EDS (at 15 KeV) to verify the morphology and the chemical composition of the material (Figure 8-4). SEM images of lignin and the Cu-lignin complex at different pH levels are shown in Figure 8-4. The images show the morphological changes that occurred in lignin when it was bound to copper (II). Aggregates due to lignin hydrogen bonds between the chains of lignin (A) are observed. The extent of this agglomeration decreased after lignin reacted with copper (II) at pH 4.5 (B). However, in the case of the Cu-lignin complex formed at pH 7 (C), a roughened film with a relatively smooth area was observed. This morphology can be partly explained by the interactions between the chains of lignin and those retaining their deprotonated hydroxyl. These interactions gave rise to the smooth portion shown in the image. On the other hand, when the lignin bound the copper, the surface became rough. These results are consistent with the green color and the precipitation observed in the reaction performed at pH 7. The image of the Cu-lignin complex formed at pH 9.5 (D) shows fairly regular aggregates that look similar to crystals. The formation of these aggregates is difficult to interpret because there may be

$\text{CuSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The presence of the latter is due to the difficulty associated with isolating the Cu-lignin complex at pH 9.5.



**Figure 8-4 SEM/EDS micrographs of the surfaces of lignin and Kraft Cu-lignin at pH 4.5, 7 and 9.5.**

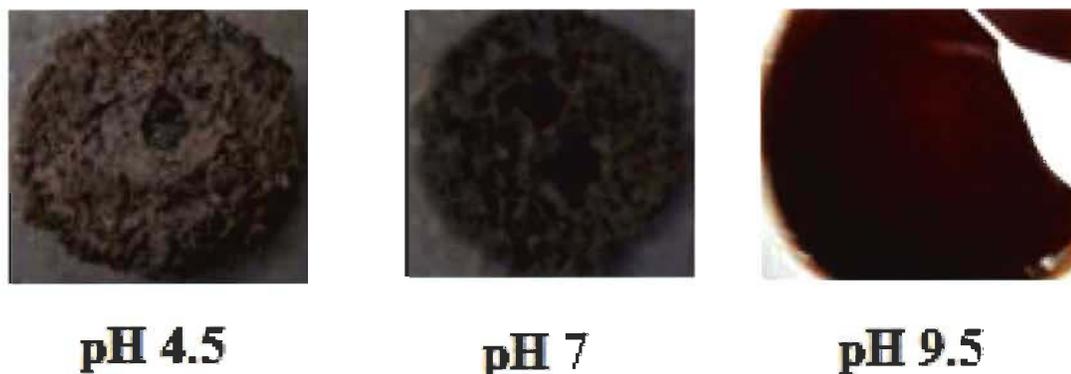
The EDS results are presented in Tablea 8-1. These analyses allowed for the identification and the evaluation of the copper complexed by a given amount of lignin. Moreover, the quantification of the sodium in the samples allowed us to verify the effectiveness of washing after training the complex. The results obtained for Cu-lignin at pH 4.5 are very similar to those of lignin alone. Both spectra show no copper. This result confirms the FTIR data obtained for the complex at pH 4.5. At this pH, the lignin did not complex with copper to a great extent, indeed, the entire sample was copper with the wash water. However, there were 6.9 and 2.4% (w/w) of copper in the complex at pH 7 and 9.5, respectively, due to the deprotonation of the hydroxyl groups, which easily bind with copper. This result is consistent with the work of Garcia-Valls and Hatton. The authors showed that the rate at which copper complexes with lignin increases with pH.

**Tablea 8-1 Content (w/w) of the elements in lignin and Cu-lignin at pH 4.5, 7 and 9.5.**

| Sample                  | weight percent of the elements |      |     |     |     |
|-------------------------|--------------------------------|------|-----|-----|-----|
|                         | C                              | O    | Cu  | Na  | S   |
| <b>Lignin</b>           | 75.6                           | 23.7 | 0.0 | 0.0 | 0.6 |
| <b>Cu-lignin pH 4.5</b> | 75.3                           | 24.0 | 0.0 | 0.0 | 0.7 |
| <b>Cu-lignin pH 7</b>   | 64.9                           | 27.2 | 6.9 | 0.2 | 0.8 |
| <b>Cu-lignin pH 9.5</b> | 51.9                           | 37.2 | 2.4 | 6.5 | 2.1 |

### 8.6.3 Membrane preparation

Membranes of PVA/Cu-lignin/BA were prepared from aqueous solutions of PVA containing 2% boric acid as an additive and varying concentrations of complex Cu-lignin (up 30%). The effect of pH on the structure and properties of membranes is related to the phenomenon of phase separation in the PVA/Cu-lignin/water system. In fact, at pH4.5 and7, themixture was not homogeneous. At pH 9.5, the lignin and PVA was more soluble in water, making the two polymers more compatible (Figure 8-5) due to the deprotonation of lignin hydroxyls and PVA.



**Figure 8-5 PVA/Kraft Cu-lignin membranes at different pH levels.**

#### 8.6.4 Water adsorption and resistance of the membranes

Water adsorption experiments were performed according to the conditions described in the experimental section. The water adsorption of the membranes was calculated using the following equation:

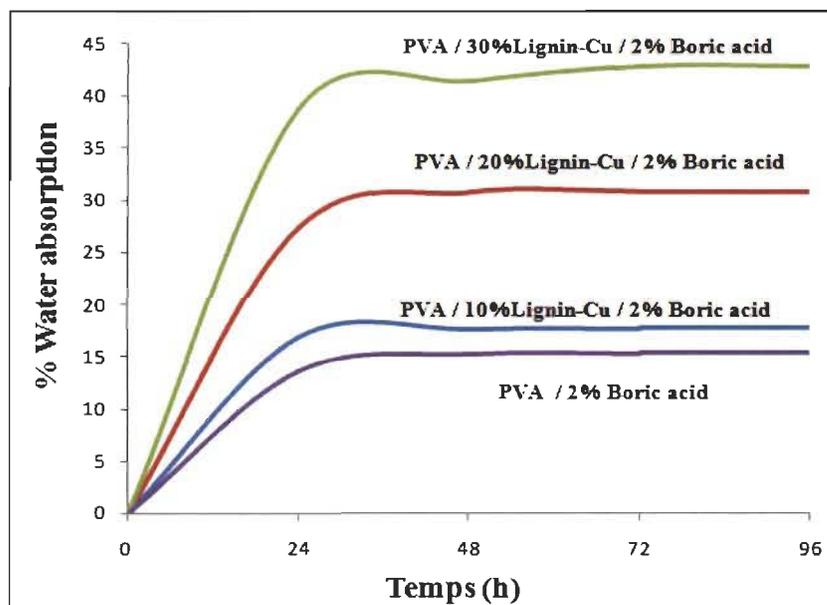
$$\text{Water adsorption (\%)} = (W_a - W_i) / W_i \times 100$$

$W_i$ : weight of dry sample.

$W_a$ : weight after adsorption.

The results are presented in

Figure 8-6. The results show that when the amount of Cu-lignin was increased, the amount of water adsorbed by the membrane also increased. The amount of water adsorbed reached up to 40% for a membrane composed of 30% Cu-lignin. This phenomenon can be explained as follows.



**Figure 8-6** Water absorption of the membranes at 23°C.

The water absorption of the membranes is due to their hydrophilicity. The increase in the amount of Cu-lignin leads to increased absorption of water because the number of free hydrophilic sites from lignin or water molecules that can be inserted easily increases.

Thus, the water absorption capacity of the membrane is greater. The existence of water-polymer interactions via hydrogen bonds is widely described in the literature (Hodge et al., 1996, Wang et al., 2012). Indeed, water molecules form hydrogen bonds between lignin and PVA molecules or between lignin chains themselves. In addition, the water molecules have a high affinity for copper.

The water resistance of the membranes containing 10, 20 and 30% Cu-lignin is shown in Table 8.2. The water resistance of the membranes decreases with the content of Cu-lignin. It is known that PVA and lignin are both soluble in water at alkaline pH. The resistance of the membranes can be explained by the presence of boric acid and copper. Indeed, boric acid enhances the cross-linking between PVA and lignin and thus reinforces the connection between the two types of molecules, resulting in an increase in water resistance. When increasing the amount of Cu-lignin, the proportion of lignin that is cross-linked with boric acid is increased in the same manner. Therefore, this part of lignin is solubilized. Copper could also play the role of coupling agent because it is easily complexed with lignin and PVA (Mujahid et al., 2012).

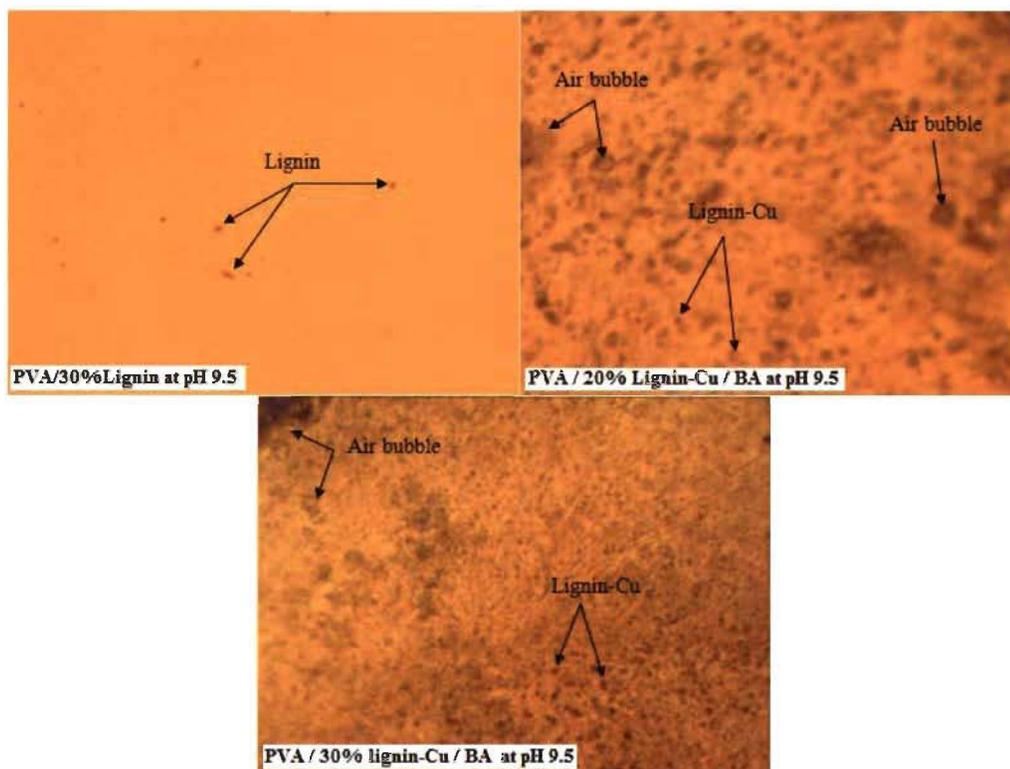
**Table 8-2 Water resistance test results of the membranes at 23°C**

| Sample                         | Weight |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|--------|
|                                | Day 0  | Day 7  | Day 14 |
| PVA/10%Cu-lignin/2% Boric acid | 2 g    | 1.97 g | 1.95 g |
| PVA/20%Cu-lignin/2% Boric acid | 2 g    | 1.93 g | 1.92 g |
| PVA/30%Cu-lignin/2% Boric acid | 2 g    | 1.84 g | 1.82 g |

### 8.6.5 Optical microscopy characterization of the membranes

Optical images of the membranes are shown in Figure 8.7. Typically, transparency is a useful criterion for the miscibility and compatibility of composite elements (Li et al., 2011). The composite PVA/lignin films formed at pH 9.5 exhibited excellent optical transmittance, indicating nearly perfect miscibility. As expected, the films of PVA/Cu-lignin/AB showed a dispersion of grains in the material indicating the presence of Cu

and cross-linking of PVA and lignin by boric acid. When the content of the Cu-lignin content is sufficiently high, it forms aggregates. It is for this reason that we limited the percentage of Cu-lignin to 30%. The good dispersion of copper could explain the mechanical properties of the membrane.



**Figure 8-7** Optical microscopy images of PVA/30% lignin, PVA/20% Cu-lignin / 2% BA% PVA/30 and Cu-lignin / 2% BA.

### 8.6.6 Mechanical properties of the membranes

The tensile mechanical properties of the membranes are shown in Table 8.3. The results show that the modules of the PVA/BA mixtures are higher than the modulus of the sample containing solely PVA. Moreover, the strain to failure decreases with increasing Cu-lignin content. These results are explained by the formation of bonds with the boric acid matrix.

To study the effect of complex content (Cu-lignin) on the properties of the membrane, we varied the content of the complex up to 30% by weight, keeping the BA content fixed. The results show that an increase in the amount of the complex greatly enhances the mechanical performance of the membrane. The modulus increases with the complex

content (316% for the modulus), whereas the overall deformation at break decreases. The complex therefore well serves as a mechanical reinforcement, reducing the flexibility of PVA molecules because of interfacial linkages between the polymer (PVA and/or lignin) and copper on the one hand and boric acid on the other.

**Table 8-3 Mechanical properties of the membranes (the values presented are the average of eight measurements).**

| Sample                                | Modulus (MPa)    | Tensile strain at Maximum Load (%) |
|---------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| <b>PVA</b>                            | 289.42 ± 18.14   | 34.69 ± 12.82                      |
| <b>PVA/2% Boric acid</b>              | 741.62 ± 110.42  | 30.84 ± 6.14                       |
| <b>PVA/20%Cu-lignin/2% Boric acid</b> | 2103.36 ± 173.62 | 11.96 ± 0.02                       |
| <b>PVA/30%Cu-lignin/2% Boric acid</b> | 3086.44 ± 300.82 | 4.78 ± 2.27                        |

## 8.7 Conclusions

To develop a new application for lignin, a membrane based on polyvinyl alcohol and a Cu-lignin complex was proposed for use in residential air exchangers. First, we extracted Kraft lignin using the LignoBoost process, which we adapted to atmospheric pressure. Next, we used this lignin to synthesize a Cu-lignin complex. The results of the infrared complex characterizations indicated that lignin has a good affinity with copper, which is a function of pH. In addition, the green color produced during the synthesis of the complex indicates that the lignin binds well with copper. Membranes of PVA/Cu-lignin/BA were prepared from aqueous solutions of PVA containing 2% boric acid as an additive and varying concentrations of the Cu-lignin complex (up to 30%). Boric acid contains cross-linked chains of lignin and PVA. The membranes were fabricated at pH values of 4.5, 7 and 9.5. Tensile tests were performed to characterize the mechanical behavior of the membranes, including the effect of the complex content (Cu-lignin) on the mechanical properties. The membranes can absorb approximately 40% water. Water resistance tests exhibited a small weight loss in the membranes.

## 8.8 Acknowledgments

The authors are grateful for the support of Kruger Inc. and NSERC.

## References

1. <http://www.cmhc-schl.gc.ca>
2. Sarkanen, K.V., Ludwig, C. H., 1971. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, Wiley-Interscience, New York.
3. Zhao, X., Liu, D., 2010. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. *Industrial Crops and Products*, 32(3) 284-291.
4. Guo, X., Zhang, S., Shan, X. Q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151(1), 134-142.
5. Zhang, Y. W. S., Guo, X., Huang, H., 2008. Adsorption of chromium (III) on lignin. *Bioresource Technology* 99(16), 7709-7715.
6. Krishnani, K. K., Meng, X., Dupont, L., 2009. Metal ions binding onto lignocellulosic biosorbent. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 44 (7), 688–699.
7. Dinesh, M., Charles, U. P. Jr., Philip, H. S. 2006. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 489–504.
8. <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/copper-alloy-products.htm>
9. Guirguis, O.W., Moselhey, M.T. H., 2012. Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural science*, 4(1), 57-67.
10. Bohlmann, G.M., 2005. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK, 183
11. Rietjens, M., and Steenbergen, P. A., 2005. Crosslinking Mechanism of Boric Acid with Diols Revisited. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1162-1174.

12. Cui, Y., Pelton, R., Cosgrove, T., Richardson, R., Dai, S., Prescott, S., Grillo, I., Ketelson, H., and Meadows, D., 2009. Not All Anionic Polyelectrolytes Complex with DTAB. *Langmuir*, 25(24), 13712-13717.
13. Pelton, R., Hu, Z., Ketelson, H., and Meadows, D., 2009. Reversible Flocculation with Hydroxypropyl Guar-Borate, A Labile Anionic Polyelectrolyte. *Langmuir*, 25, 192-195.
14. Notley, S. M., Chen, W., and Pelton, R., 2009. Extraordinary Adhesion of Phenylboronic Acid Derivatives of Polyvinylamine to Wet Cellulose : A Colloidal Probe Microscopy Investigation. *Langmuir*, 25(12), 6898-6904.
15. Nagy, M., Kosa, M., Theliander, H., and Ragauskas, A. J., 2010. Characterization of CO<sub>2</sub> precipitated Kraft lignin to promote its utilization. *Green Chemistry*, 12(1), 31-34.
16. Suzie, S. Y. T, Douglas R. M, Jonathan Upfal, Leslie A. E, William O. S. D, Antonio F. P, Jennifer M. Pand Janet L. S, 2009. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid. *Green Chem*, 11, 339-345.
17. Tejado, A, Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., Mondragon, I., 2007. Physicochemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Tech*, 98, 1655-1663
18. Boeriu, C. G., Bravo, D., Richard, J.A., Gosselink, Van Dam, J. E.G., 2004. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*, 20 (2) 205-218
19. Zhuang, J. M., Walsh, T. and Lam, T., 2003. A new technology for the treatment of mercury contaminated water and soils. *Environmental Technology*, 24(7), 897-902.
20. Garcia-Valls, R. and Hatton, T.A., 2003. Metal ion complexation with lignin derivatives. *Chemical Engineering Journal*, 94, 99-105.
21. Hodge, R. M., Bastow, T. J., Edward, G. H., Simon, G. P. and Hill, A. J., 1996. Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol).
22. Wang, B., Zhang, F., Jiang, M., Ye, G. and Xu, J., 2012. A novel method to prepare poly(vinyl alcohol) water-soluble fiber with narrowly dissolving temperature range. *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (4), 2956-2962.

23. Mujahid, A., Afzal, A., Ahmad, M. N., Farooq, M. U., Hussain, T., Shehzad, K and Shah, A. T., 2012. Structurally Modified Poly(vinyl alcohol) Ionic Composites as Efficient Humidity Indicators. *Polymer composites*, 33(6), 1018-1024.
24. Li, W. Y., Sun, N., Stoner, B., Jiang, X. Y., Lu, X. M. and Rogers, R. D., 2011. Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of lignin. *Green Chemistry*, 13(8), 2038–2047.

## Synthèse et conclusion

Nous avons utilisé le CO<sub>2</sub> et l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour extraire la lignine de la liqueur noire. La méthode de CO<sub>2</sub> nous a permis d'extraire 100 g de lignine par litre de liqueur noire ce qui est largement supérieur à notre objectif qui était d'extraire les 20% de la lignine de la liqueur noire. D'après les résultats de FTIR et du <sup>31</sup>P RMN, ces deux méthodes donnent des lignines aux propriétés similaires. L'absence des groupements syringyl et le faible pourcentage des p-hydroxyphénylpropane nous permettent de dire que la lignine de la liqueur noire provient d'une essence résineuse. Les méthodes utilisées pour caractériser cette lignine nous ont permis de trouver certaines de ses propriétés.

Dans le cas de la thermogravimétrie (ATG), nous avons déterminé la température à laquelle la dégradation de la lignine précipitée et des liquides ioniques est maximale (DTGmax). Elles sont respectivement de 381°C et 360°C. Les températures de début de dégradation (onset) de la lignine et des liquides ioniques sont respectivement égales à 185°C et 300°C. Nous avons choisi des températures de dépolymérisation inférieures ou supérieures à la température de début de dégradation de la lignine pour mieux apprécier l'effet du liquide ionique sur la baisse du poids moléculaire de la lignine. L'analyse par calorimètre à balayage différentielle (DSC) nous a permis de connaître la température de ramollissement de la lignine qui est de 188°C pour la lignine extraite à l'acide et de 196°C pour celle extraite au CO<sub>2</sub>. Cette technique nous a permis aussi de relier les échanges de chaleur aux pertes de masse des thermogrammes (ATG) afin de confirmer les dégradations. En effet la superposition des courbes d'ATG et de DSC des liquides ioniques nous a permis de montrer que les pics endothermiques observés en DSC coïncidaient parfaitement avec les pertes de masse des liquides ioniques.

La <sup>31</sup>P RMN nous a permis d'une part de quantifier les hydroxyles de la lignine et d'autre part de les différencier. Les quantités des différents types d'hydroxyles de la lignine sont: 2,64 mmol.g<sup>-1</sup> de phénoliques (1,42 mmol.g<sup>-1</sup> de guaiacyl, 0,0 mmol.g<sup>-1</sup> de syringyl, 0,07 mmol.g<sup>-1</sup> de p-hydroxyphénylpropane et 1,15 mmol.g<sup>-1</sup> de condensé), 1,27 mmol.g<sup>-1</sup> d'aliphatique et 0,37 mmol.g<sup>-1</sup> d'acide.

La deuxième partie du travail consistait à dépolymériser cette lignine précipitée en milieu ultrasons ou dans un liquide ionique. Les essais de dépolymérisation de la lignine en milieu ultrasons en présence de  $H_2O_2$  et  $H_2SO_4$  à différentes concentrations et différents temps n'ont pas donné de résultats probants. Suite à ces résultats, nous avons entrepris l'étude de la dépolymérisation en milieu liquide ionique. Nous avons synthétisé trois liquides ioniques à base de 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-ène (DBU) avec des rendements allant de 76 à 80%. La température de dégradation de ces liquides est de 300°C. Le traitement thermique de la lignine à 150°C dans ces liquides ioniques a permis de baisser son poids moléculaire de trois fois. Les résultats de GPC et de FTIR ont montré qu'au-delà de 150°C les condensations des radicaux issus de la scission des liaisons de la lignine sont favorisées. La seconde voie de valorisation de la lignine Kraft se portait sur les composites à base d'une matrice de polypropylène à basse densité (LDPE) ou de polyvinyle alcool (PVA). Nous avons étudié l'influence du taux de lignine, d'agent de couplage et d'agent dispersant sur les propriétés mécaniques de ces composites.

D'après les résultats des caractérisations mécaniques, le composite avec 10% de lignine a donné un module élastique supérieur à celui du LDPE pur. Pour des taux de lignine supérieurs à 10%, les modules élastiques et les contraintes à la rupture diminuent. L'amélioration de l'interface a permis aussi une augmentation des propriétés mécaniques (le module en traction et la contrainte à rupture). En effet, l'ajout de 3% de polyéthylène maléaté (MAPE) a induit une augmentation de 37% du module de Young et de 18%, 10,8% et 6% de la contrainte à la rupture. L'ajout de 3% de  $CuSO_4$  a entraîné une bonne dispersion de la lignine dans la matrice LDPE.

En ce qui concerne le composite PVA/lignine, les propriétés mécaniques des mélanges PVA/lignine/acide borique ont augmenté avec la teneur en lignine du fait des fortes liaisons entre la lignine et le PVA d'une part et les réticulations entre les chaînes de ces deux composants par l'acide borique d'autre part. Il faut noter aussi que la synthèse d'un complexe lignine- $Cu^{2+}$  a été faite à pH 7. L'isolement de ce complexe a permis par la suite de fabriquer facilement une membrane avec du cuivre pouvant jouer le rôle d'antibactérien. D'après les résultats des caractérisations par microscopies électroniques

à balayage, le cuivre améliore la dispersion de la lignine. Cependant, une augmentation de cuivre a diminué les propriétés mécaniques. Cette perte suit une régression linéaire qui nous a permis de savoir que le compris entre la dispersion et le module élastique correspond à un taux de  $\text{CuSO}_4 \leq 2\%$ .

Les résultats présentés dans cet ouvrage fournissent des preuves irréfutables quant à la possibilité de réduire le poids moléculaire de la lignine en milieu liquide ionique et son utilisation dans les composites. Deux sortes de matériaux composites ont été préparées avec des propriétés prometteuses. L'approche de l'utilisation de la lignine sans modification chimique semble être la plus attractive en termes de quantité valorisable. Dans ce travail, une grande quantité de lignine a été introduite dans une matrice polaire ou apolaire.

Pour améliorer les résultats énoncés ci-dessus, plusieurs perspectives s'ouvrent à nous.

La première concerne la synthèse des liquides ioniques. Elle pourrait être faite avec un excès de DBU et sans purification après réaction. Ce procédé a un double avantage. L'excès de DBU permet de mieux solubiliser la lignine, car, cette dernière, est partiellement soluble dans le DBU. Il pourrait être aussi utilisé comme catalyseur lors de la délignification, car c'est une base qui est très utilisée comme catalyseur pour dépolymériser les modèles de lignine.

D'autres perspectives s'ouvrent également à nous, concernant la dépolymérisation. Des tests de dépolymérisation de la lignine pourraient être faits en associant les effets des ultrasons et des liquides ioniques. Ces tests ne seront possibles que si le liquide ionique résiste aux ultrasons.

Une autre perspective concerne l'utilisation de la lignine dans les matériaux composites. Actuellement, la plupart des polymères sont incompatibles avec la lignine. Cela est dû à une différence de polarité et/ou de fonctionnalité. Un changement de fonctionnalité de la lignine mériterait d'être étudié pour élargir le spectre des applications possibles dans les composites. Les fonctions alcools de la lignine pourraient être transformées en des groupements tosylé donnant ainsi une lignine tosylée très réactive. Cette dernière donne

plus de possibilités que la lignine non tosylée. Elle peut être mélangée avec tous les polymères qui ont des fonctions nucléophiles pour former des composites. Elle pourrait être aussi un moyen d'enlever toutes les fonctions hydroxyles de la lignine en la faisant réagir avec le  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  dans du THF. Cela permettrait d'avoir une lignine plus apolaire.

## Bibliographie

1. Dinesh, M., Charles, U. P. Jr., Philip, H. S. (2006). «Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin a biosorbent». *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 489-504.
2. Blake, A. S., Seema, S., Bradley, M. H., Harvey, W. B. (2010). «Ionic Liquid Pretreatment». *Chemical Engineering Progress*, 106(3), p.50.
3. Birgit, K., Christoph, M., Frank M. (2008). «Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids». *Cellulose*, 15(1), 59-66.
4. Seema, S., Blake, A. S., Kenneth P. V. (2009). «Visualization of Biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switch grass». *Biotechnol Bioeng*, 104(1), 68-75.
5. Betancur, M., Bonelli, P. R., Velásquez. J. A., Cukierman, A. L. (2009). «Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from waste water: Effect of demineralization» *Bioresource Technology*, 100(3), 1130-1137.
6. Nour-Eddine, E. M., Joan, S. (2006). «Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate Kraft, soda anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins». *Industrial Crops and Products*, 24(1), 8-16.
7. Nathanael, G., Alice, M., Luc, V., Nicolas, S. (2010). «Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets». *European Polymer Journal*, 46(5), 1016-1023.
8. Carolina A. C., Maria, F. B., Alrrio, E. R., Mohamed, N. B. (2009). «Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams». *Ind. Eng. Chem. Res*, 48(5), 2583-2589.

9. William, D., Peter, H., Les E., David, R., Francisco, C., Yoosup, P., Tim, W. (2007). «Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane Polym». *Adv. Technol*, 18(8), 673-678.
10. Alexy, P., Koskova, B., Podstranska, G. (2000). «The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties». *Polymers*, 41(13), 4901-4908.
11. Mazeau, K., Vietor, R. J., Lakin, M., Perez, S. (2000). «A priori crystal structure prediction of native celluloses». *Biopolymers*, 54, 342-354.
12. Rowland, S. P., Robert, E. J. (1972). «The Nature of Accessible surfaces in microstructure of cotton cellulose», *J. Polym. Sci. Part A*, 10, 2447-2461.
13. Robert E. (1989). Lapointe. «Précis de Chimie de la cellulose (CEGEP de Trois-Rivières)». Chapitre 1, p.36.
14. Maya, J. J., Rajesh, D. A. (2008). «Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced Composites». *Polymer composites*, 29(2), 187-207.
15. Adler, E. (1977). «Lignin chemistry-past, present and future». *Wood Sci. Technol.* 11, 169-218.
16. Buranov, A.U., Mazza, G. (2008) «Lignin in straw and herbaceous crop» *Industrial Crops*, 28, 237-259.
17. Kuhad, R. C., Singh, A. (2007). «Lignocellulose biotechnology: future prospects». I. K. International Pvt Ltd.
18. Ghaffar, S.H. Fan, M. (2014). Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48 : 92-101.
19. Buranov, A. U., Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *industrial crops and products* 28, 237–259.
20. Sun, R., Lawthef, J. M., Banksb, W.B. (1997). A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and Products* 6, 1-8.

21. Fanny, M., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., Hawari, J. (2013). Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Industrial Crops and Products* 41, 356– 364
22. Gratzl, J.S., Chen, C.-L., (2000). Chemistry of pulping: lignin reactions. ACS Symp. Ser.742, 392.
23. Grace, T. M. and Malcolm, E. W. Pulp and paper manufacture, 3<sup>rd</sup> ed, V. 5 Alkaline pulping. Chapter II: Kraft liquors p 15. ISBN 1-919893-71-6(V.5).
24. McCubbin, N. (1984). «Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers et ses pratiques de protection de l'environnement» éd: Ministères des approvisionnements et services Canada, p. 43.
25. Baucher, M., Halpin, C., Petit-Conil, M.B.W. (2003). «Lignin:genetic engineering and impact on pulping ». *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 38, 305-350.
26. Gullichsen, J., Paulapuro, H., Stenius, P., Attwood, B., Joyce, T., Heitner, C., (2000). «Forest Products Chemistry: Papermaking Science and Technology» ISBN 952-5216-03-9 p 62-69.
27. Chakar, F.S., Ragauskas, A.J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.* 20, 131-141.
28. Axegard, P. and Wiken, J. (1983) Delignification Studies - Factors Affecting the Amount of Residual Lignin. *Svensk Papperstidning* 86 (15). p. R178-R184. (1983).
29. Gellerstedt, G. and Lindfors, E.-L. (1984) Structural Changes in Lignin during Kraft Pulping. *Holzforschung* 38 (3). p. 151-158.
30. Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H. (1971). «Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions». Wiley, New York.
31. Robert E. (1989). Lapointe. «Précis de Chimie de la cellulose (CEGEP de Trois-Rivières)». Chapitre 4, p.85.

32. Bouxin, F., Baumberger, S., Pollet, B., Haudrechy, A., Renault, J. H., Dole, P. (2010). «Acidolysis of a lignin model: Investigation of heterogeneous catalysis using Montmorillonite clay». *Bioresource Technology*, 101(2), 736-744.
33. Li, S., Karlsson, O., Lundquist, K., Stomberg, R. (1997). «Acid reactions of lignin model 1,2-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1,3-propanediol». *Acta Chemica Scandinavica*, 51(3), 431-437.
34. Yokoyama, T., Matsumoto, Y. (2008). «Revisiting the mechanism of  $\beta$ -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin. Part 1. Kinetics of the formation of enol ether from non-phenolic C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub> type model compounds». *Holzforschung*, 62(2), 164-168.
35. Van, P. F., Morreel, K., Ralph, J., Boerjan, W., Merks, R. (2010). «Modeling lignin polymerization. Simulation model of dehydrogenation». *Polymers*, 153(3), 1332-1344.
36. Ouyang, X., Lin Z., Deng Y., Yang D., Qiu, X. (2010). «Oxidative degradation of soda lignin assisted by microwave irradiation». *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(4), 695-702.
37. Mathias, A., Rodrigues, A. E. (1995). «Production of Vanillin by oxidation of Pine Kraft lignins with oxygen». *Holzforschung*, 49(3), 273-278.
38. Lapierre, C., Rolando, C., Monties, B. (1983). «Characterisation of poplar lignins acidolysis products: capillary gas-liquid and liquid-liquid chromatography of monomeric compounds». *Holzforschung*, 37(4), 189-198.
39. Baeza, J., Freer, J. (2000). «Chemical characterisation of wood and its components». In: *Wood and cellulosic chemistry*. Hon, D. N. S., Shiraishi, N. (Eds), Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 275-385.
40. Monties, C., Rolando, B., Lapierre, C. (1985). «Thioacidolysis of lignin: comparison with acidolysis». *J. Wood Chem. Technol*, 5 (2), 277-292.

41. Rakass, S., Ph. D thesis, (2001). «Development of new method derived from thioacidolysis of quantification and structural characterisation of lignins». Institut national agronomique Paris-Grignon, Paris, FRANCE.
42. Önnnerud, H. (2003). «Lignin structures in normal and compression wood. evaluation by thioacidolysis using ethanethiol and methanethiol». *Holzforschung*, 57(4), 377-384.
43. Freudenberg, K., Janson, A., Knopf, E., Haag, A. (1936). «Zur Kenntnis des Lignins». *Chem B*, 69(6), 1415-1425.
44. Gilarranz, M. A., Rodríguez, F., Oliet, M., García, J., Alonso, V. (2001). «Phenolic OH groups estimation by FTIR and UV spectroscopy. Application to Organosolv lignins». *J. Wood Chem. Technol*, 21(4), 387-395.
45. Mario, F., Philipp S., Wollboldt, R. P., Hedda, K. W., Herbert, S. (2008). «A new and facile method for isolation of lignin from wood based on complete wood dissolution». *Holzforschung*, 62(1), 15-23.
46. Norme internationale – Plastiques – Polyols pour la production du poluréthane- Détermination de l'indice d'hydroxyle - ISO 14900:2001 (F)
47. Justo, L., Patricio, P., Silvio, U. (2009). «Structure and thermal properties of lignins: Characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry». *J. Chil. Chem. Soc*, 54(4), 460-463.
48. Fachuang, L., John, R. (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(7), 2590-2592.
49. Fanny, M. R., Hai, G., Deschamps, S., Beaulieu, C., Jalal, H. (2012). «Microwave-assisted extraction of lignin from triticale straw: Optimization and microwave effects». *Bioresource Technology*, 104, 775-782.
50. Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E., Brochier-Salon, M. C., Thielemans, W., Belgacem, M. N. (2008). «Lignins as macromonomers for

- polyurethane synthesis: a comparative study on hydroxyl group determination». *J. Appl. Polym. Sci*, 109(5), 3008-3017.
51. Lora, J.H., Glasser, W.G. (2002). Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39–48.
  52. Muller, P.C., Kelley, S.S., Glasser, W.G. (1984). Engineering plastics from lignin. IX. Phenolic resin synthesis and characterization. *J. Adhes.* 17, 185–206.
  53. Guerra A, Xavier A, Hai A, Filpponen I, Lucia L, Argyropoulos D. (2006). «Comparative Evaluation of Three Lignin Isolation Protocols for Various Wood Species». *J Agric Food Chem* 2006 (54), 9696-9705.
  54. Gargulak, J.D., Lebo, S.E. (2000). Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symp. Ser.* 742, 304.
  55. Connors, W. J., Sarkanen, S., McCarthy, J. L. (1980). «Gel chromatography and association complexes of lignin». *Holzforschung*, 34(3), 80-85.
  56. Pellinen, J., Salkinoja, S. M. (1985). «High-performance size-exclusion chromatography of lignin and its derivatives». *Journal of Chromatography*, 328, 299-308.
  57. Johnson, D. K., Chum, H. L., Hyatt, J. A. (1989). «Molecular weight distribution studies using lignin model compounds. In: *Lignin: Properties and materials*». Glasser, W. G., Sarkanen, S. (Eds), ACS, Washington DC, 109-123.
  58. Baumberger, S., Abaercherli, A., Fasching, M., Gellersted, G., Gosselink, R., Li, J., Saake, B., Jong, E. (2007). «Molar mass determination of lignins by size- exclusion chromatography: towards standardisation of the method». *Holzforschung*, 61(4), 459-468.
  59. Nagy, M., Matyas, K., Hans, T., Arthur J. R. (2010). «Characterization of CO<sub>2</sub> precipitated Kraft lignin to promote its utilization». *Green chemistry*, 12(1), 31-34.
  60. Merkle, G., Sauerbach, S., Burchard, W., Lindner, A., Wegener, G. 1992. «Light Scattering of Acetylated Lignin». *Journal of applied polymer science*, 45(3), 407-415.

61. Nemati, M., Hemmasi, A. H., Taleipour, M., Samariha, A. (2013). «Studing the effect of photo-yellowing on the brightness property of chemi-mechanical pulping paper». *Cellulose Chem Technol*, 47(1-2), 93-109.
62. Orhan, Y., Buyukgungor, H. (1993). «The removal of heavy metals by using agricultural wastes». *Water Sci. Technol*, 28(2), 247-255.
63. Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G. (2000). «Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell». *Water Res*, 34(11), 2955-2962.
64. Demirbas, E. (2003). «Adsorption of Cobalt (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells». *Adsorp. Sci. Technol*, 21(10), 951-963.
65. Johnson, P. D., Watson, M. A., Brown, J., Jefcoat, I. A. (2002). «Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater». *Waste Manage*, 22(5), 471-480.
66. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Cloirec, P. L. (2003). «Mechanisms of Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by sugar beet pulp». *Environ. Toxicol*, 24(2), 257-264.
67. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Thibault, J. F., Cloirec, P. L. (2003). «Cadmium and lead adsorption by a natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modeling». *Water Res*, 37(16), 3983-3991.
68. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Ralet, M. C., Thibault, J. F., Cloirec, P. L. (2002). «Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp». *Carbohydr. Polym*, 49(1), 23-31.
69. Guo, X., Zhang, S., Shan, X. Q. (2008). «Adsorption of metal ions on lignin». *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 134-142.
70. Zhang, Y. W. S., Guo, X., Huang, H. (2008). «Adsorption of chromium (III) on lignin». *Bioresource Technology*, 99(16), 7709-7715.

71. Krishnani, K. K., Meng, X., Dupont, L. (2009). «Metal ions binding on to lignocellulosic biosorbent». *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(7), 688-699.
72. Stevanovic, T., Perin, D. (2009). «Chimie du bois». Chapitre 5: La lignine, ed. Presses Polytechniques et universitaires Romandes, ISBN 978-2-88074-799-2, p. 153-166.
73. Schuerch, C. J. (1952). «The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin». *J. Am. Chem. Soc.*, 74(20), 5061-5067.
74. Ni, Y., Hu, Q. (1995). «Alcell Lignin solubility in ethanol-water mixtures». *Journal of applied polymers sciences*, 57(12), 1441-1446.
75. Wang, Q., Chen, K., Li, J., Liu, G. Y. S., Xu, J. (2011). «The Solubility of lignin from bagasse in 1,4-butanediol/water system». *Bioresources*, 6(3), 3034-3043.
76. Evstigneev, E. I. (2011). «Factors Affecting Lignin Solubility». *Russian Journal of Applied Chemistry*. 84(6), 1040-1045.
77. Swtalski, R. P. and Spear, S. K. (2002). «Dissolution of Cellulose with ionic liquids». *J. Am. Chem. Soc.*, 124(18), 4974-4975.
78. Maki-Arvela, P., Anugwom, I., Virtanen, P., Sjoholm, R., Mikkola, J. P. (2010). «Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids». *Industrial Crops and Products*, 32(3), 175-201.
79. Zhao, H., Jones, C. L., Baker, G. A., Zia, S., Olubajo, O., Person, V. N. (2009). «Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis». *J. Biotechnol*, 139(1), 47-54.
80. Zhao, H., Jones, C. L., Cowins, J. V. (2009b). «Lipase dissolution and stabilization in ether functionalized ionic liquids». *Green Chem*, 11(8), 1128-1138.
81. Erdmenger, T., Haensche, C., Hoogenboom, R., Schubert, U. S. (2007). «Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride». *Macromol.Biosci*, 7(4), 440-445.

82. Zavrel, M., Bross, D., Funke, M., Buchs, J., Spiess, A. C. (2009). «High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno)-cellulose». *Bioresour.Technol*, 100(9), 2580-2587.
83. Vitz, J., Erdmenger, T., Haensch, C., Schubert, U. S. (2009). «Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids». *Green Chem*, 11(3), 417-424.
84. Pu, Y., Jiang, N., Ragauskas, A. J. (2007). «Ionic liquid as a green solvent for lignin». *J. Wood Chem. Technol*, 27(1), 23-33.
85. Lee, S. H., Doherty, T.V., Linhardt, J. S. (2009). «Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis». *Biotechnol.Bioeng*, 102(5), 1368-1376.
86. Tan, S. Y., (2009). «Studies in bagasse fractionation using ionic liquids». Ph.D. thesis. Monash University, Australia.
87. D'Andola, G., Szarvas, L., Massonne, K., Stegmann, V. (2008). «Ionic liquids for solubilizing polymers». WO 2008/043837.
88. Swatloski, R. P., Spear, S. K. (2002). «Dissolution of Cellulose with ionic liquids». *J. Am.Chem.Soc*, 124(18), 4974-4975.
89. Rooney, D. W., Seddon, K. R., (2001). «Ionic liquid». Wypych, G. (Ed.), *Handbook of Solvents*. ChemTec Publishing, Toronto, p. 1459-1484.
90. Sjöström, E. (1993). «Wood chemistry: Fundamentals and applications». Chapter 7: Wood pulping, Academic Press, p.158-164.
91. Himadri., R. G., Kundu, P. P., Satish K. (2010). «Thermochemical comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation from soda black liquor of agricultural residues». *Thermochimica Acta*, 502(1-2), 85-89.
92. Sundin, J., Hartler, N. (2000). «Precipitation of Kraft lignin by metal cations in alkaline solutions». *Nord. Pulp Pap. Res. J*, 15(4), 312-318.
93. Sundin, J., Hartler, N. (2000). «Precipitation of Kraft lignin by metal cations during pulp washing». *Nord. Pulp Pap. Res. J*, 15(4), 320-325.

94. Zaied, M., Bellakhal, N. (2009). «Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry». *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 995-1000.
95. Garcia, A., Toledano, A., Serrano, L., Egues, I., Gonzalez, M., Marin, F., Labidi, J. (2009). «Characterization of lignins obtained by selective precipitation». *Separation and Purification Technology*, 68(2), 193-198.
96. Zhao, L., Xuegang, L., (2009). «Extraction of Lignin from Pulping Black Liquor by Organic Acid». *Materials Science Forum* vols, 620, 571-574.
97. Tomani, P. (2010). "The lignoboost process." *Cellulose Chemistry and Technology* 44(1-3): 53-58..
98. Christiansen, G., (2012), «Update on the “First Commercial LignoBoost™ Project”, 5th International BioEnergy Conference and Exhibition, Prince George, British Columbia, Juin 13–15.
99. Ondrey, G. (2013). «Lignin recovery». *Chemical Engineering*, 120 (6), pp.14.
100. Nagy, M., Kosa, M., Theliander, H., Ragauskas, A. J., (2010). «Characterization of CO<sub>2</sub> precipitated Kraft lignin to promote its utilization». *Green Chem*, 12(1),31-34.
101. Earle, M. J., Seddon, K. R. (2000). «Ionic liquids: Green solvents for the future». *Pure Appl. Chem*, 72(7), 1391-1398.
102. Sheldon, R. (2001). «Catalytic reactions in ionic liquids». *Chem. Commun*, 2001 (23), 2399-2407.
103. Crowhurst, L., Lancaster, N. L., Perez-Arlandis, J. M., Welton, T. (2004). «Manipulating solute nucleophilicity with room temperature ionic liquids». *J. Am. Chem. Soc*, 126(37), 11549-11555.
104. Welton, T. (2004). «Ionic liquids in catalysis». *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2459-2477.
105. Adams, C. J., Earle, M. J., Robert, G., Seddon, K. R. (1998). «Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids». *Chem. Commun*, 1998(19), 2097-2098.

106. Hua, Z., Cecil, L. J., Gary, A. B., Shuqian, X., Olarongbe, O., Vernecia, N. P. (2009). «Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis». *Journal of Biotechnology*, 139(1), 47-54.
107. Bin-Li, I. F., Argyropoulos, D. S. (2010). «Acidolysis of Wood in Ionic Liquids». *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(7), 3126-3136.
108. Ning, S., Mustafizur, R., Ying Qin, M. L., Maxim, H. R., Robin D. R. (2009). «Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate». *Green Chemistry*, 11(5), 646-655.
109. Wilkes, J. S. (2002). «A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents». *Green Chemistry* 4(2), 73-80.
110. Gale, R. J., Osteryoung, R. A. (1979). «Potentiometric investigation of dialuminium heptachloride formation in aluminium chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures». *Inorg. Chem.*, 18(6), 1603-1605.
111. Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., Hussey, C. L. (1982). «Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry spectroscopy and synthesis». *Inorg. Chem.*, 21, p. 1263.
112. Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M. (1996). «Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten salts». *Inorg. Chem.*, 35(5), 1168-1178
113. Ngo. H. L., Lecompte, K., Hargens, L., McEwen, A. B. (2000). «Thermal properties of imidazolium ionic liquids». *Thermochim. Acta*, 357/358, 97-102.
114. Lecocq, V., Graille, A., Santini, C. C., Baudouin, A., Chauvin Y., Basset, J. M., Bouchu, D., Fenet, B. (2005). «Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl<sub>2</sub>». *New J. Chem.*, 29(5), 700-706.
115. Welton, T. (1999). «Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis». *Chem. Rev.*, 99(8), 2071-2083.

116. Seddon, K., Stark, A., Torres, M. J. (2000). «Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids». *Pure Appl. Chem*, 72(12), 2275-2287.
117. Billard, I., Moutiers, G., Labet, A., El-Azzi, A., Gaillard, C., Mariet, C., Lutzenkirchen, K. (2003). «Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazoliumhexafluorophosphate». *Inorg. Chem*, 42, p. 1726.
118. Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R., Seddon, K. R. (1998). «Ionic liquid crystals :hexafluorophosphate salts». *J. Malterials. Chem*, 8(12), 2627-2636.
119. Holbrey, J. D., Seddon, K. R. (1999). «The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates: ionic liquids and ionic liquid crystals». *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1999(13), 2133-2140.
120. Cull, S. G., Holbrey, J. D., Vargasmora, V., Seddon, K. R., Lye, G. J. (2000). «Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations». *Biotech. Bioeng*, 69(2), 227-233.
121. Seddon, K. R., Stark, A., Torres, M. (2000). «Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids». *J. Pure Appl. Chem*. 72(12), 2275-2287.
122. Wilkes, J.S. (2002). «A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents». *Green Chem*, 4(2), 73-80.
123. Nan, J., Arthur, J. R. (2007). «Ionic Liquid as a Green Solvent for Lignin». *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 27(1), 23-33.
124. Karmakar, R., Samanta, A. (2002). «Steady state and time-resolved fluorescence behaviour of C153 and Prodan in room-temperature ionic liquids». *J. Phys. Chem. A*, 106(28), 6670-6675.
125. Chaumont, A., Engler, E., Wipff, G. (2003). «Uranyl and strontium salt solvation in room temperature ionic liquids. A molecular dynamic investigation». *Inorg. Chem*, 42(17), 5348-56.

126. Rogers, D. R., Seddon, R. K. (2002). «Ionics liquids: industrial applications for green chemistry». Éd. Oxford University Press.
127. Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H., Broker, G., Rogers, R. D. (2001). «Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation». *Green Chemistry* 3(4), 156-164.
128. Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J., Zhou, Y. (2003). «Industrial preparation of phosphonium ionic liquids». *Green Chemistry*, 5(2), 143-152.
129. Noda, A., Hayamizu, K., Watanabe, M. (2001). «Pulsed-gradient spin-echo  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR ionic diffusion coefficient, viscosity and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids». *Journal of Physical Chemistry B*, 105(20), 4603-4610.
130. Esperanca, J. M. S., Visak, Z. P., Plechkova, N. V., Seddon, K. R., Guedes, H. J. R., Rebelo, L. P. N. (2006). «Density, Speed of Sound, and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids over an Extended Pressure Range. 4.  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$  and  $[\text{C}_5\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ». *J. Chem. Eng*, 51(6), 2009-2015
131. Schrekker, H. S., Silva, D. O., Gelesky, M. A., Stracke, M. P., Schrekker, C. M. L., Gonçalves, R. S., Dupont, J. (2008). «Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids». *J. Braz. Chem. Soc*, 19(3), 426-433.
132. Carrera, G. V. S. M., Afonso, C. A. M., Branco, L. C. (2010a). «Interfacial properties, densities, and contact angles of task specific ionic liquids». *J. Chem. Eng*, 55(2), 609-615.
133. Jacquemin, J., Husson, P., Mayer, V., Cibulka, I. (2007). «High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion». *J. Chem. Eng*, 52(6), 2204-2211.

134. Esperanca, J. M. S. S., Guedes, H. J. R., Blesic, M., Rebelo, L. P. N. (2006). «Densities and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. 3. Phosphonium-Based Ionic Liquids over an Extended Pressure Range». *J. Chem. Eng.*, 51(1), 237-242.
135. Gardas, R. L., Freire, M. G., Carvalho, P. J., Marrucho, I. M., Fonseca, I. M. A., Ferreira, A. G. M., Coutinho, J. A. P. (2007a). «High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids». *J. Chem. Eng.*, 52(1), 80-88.
136. Xue, H., Shreeve, J. M. (2005). «Ionic Liquids with Fluorine-Containing Cations». *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005(13), 2573-2580.
137. Ye, C., Shreeve, J. M. (2004). «Halogenated Ionic Liquids with High Density». *J. Org. Chem.*, 69, 6511-6513.
138. Gao, H., Ye, C., Winter, R. W., Gard, G. L., Sitzmann, M. E., Shreeve, J. M. (2006). «Pentafluorosulfanyl (SF<sub>5</sub>)-Containing Energetic Salts». *European Journal of Inorganic Chemistry*, 16, 3221-3226.
139. Zhao, D., Fei, Z., Scopelliti, R., Dyson, P. J. (2004). «Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality». *Inorg. Chem.*, 43(6), 2197-2205.
140. Greaves, T. L., Weerawardena, A., Fong, C., Krodkiewska, I., Drummond, C. J. (2006). «Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties». *J. Phys. Chem. B*, 110(45), 22479-22487.
141. *Ionic Liquids*. (2011). «Theory, Properties, New approaches». Edited by Alexander Kokorin ISBN 978-953-307-349-1.
142. Greaves, T., Drummond, C. (2008). «Protic ionic liquids: Properties and applications». *Chem. Rev.*, 108(1), 206-237.
143. MacFarlane, D., Forsyth, S., Golding, J., Deacon, G. (2002). «Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion». *Green Chem.*, 4(5), 444-448.

144. Karmakar, R., Samanta, A. (2003). «Intramolecular excimer formation kinetics in room-temperature ionic liquids». *Chem. Phys. Lett*, 376 (5-6), 638-645.
145. Fuller, J., Carlin, R. T., Osteryoung, R. A. (1997). «The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties». *J. Electrochem. Soc.*, 144(11), 3881-3886.
146. Ranke, J., Molter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Poczobutt, J., Hoffmann, J., Ondruschka, B., Filser, J., Jastorff, B. (2004). «Biological Effects of Imidazolium Ionic Liquids with Varying Chain Lengths in Acute *Vibrio fischeri* and WST-1 Cell Viability Assays». *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58(3), 396-404.
147. Wilkes, J. S. (2004). «Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214(1), 11-17.
148. Jastorff, B., Stormann, R., Ranke, J., Molter, K., Stock, F., Oberheitmann, B., Hoffmann, W., Hoffmann, J., Nuchter, M., Ondruschka, B., Filser, J. (2003). «How hazardous are ionic liquids ? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation». *Green Chemistry* 5(2), 136-142.
149. Romero, A., Santos, A., Tojo, J., Rodriguez, A. (2008). «Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids». *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 268–273.
150. Zhu, S., Chen, R., Wu, Y., Chen, Q., Zhang, X., Yu, Z. (2009). «A Mini-Review on Greenness of Ionic Liquids». *Chem. Biochem. Eng. Q*, 23(2), 207-211.
151. Ropel, L., Belveze, L. S., Aki, S. N. V. K., Stadtherr, M. A., Brennecke, J. F. (2005). «Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids». *Green Chemistry*, 7(2), 83-90.
152. Heintz, A., Kulikov, D. and Verevkin, S. (2002). «Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 2. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons and polar solutes in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide and in 1,2-dimethyl-3-ethyl-imidazolium

- bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide using gas-liquid chromatography». *J. Chem. Eng.*, 47(4), 894-899.
153. Hanke, C., Price, S., Lynden-Bell, R. (2001). «Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts». *Mol. Phys.*, 99(10), 801-809.
154. Domanska, U., Bogel-Lukasik, E., Bogel-Lukasik, R. (2003). «Solubility of 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride in alcohols (C2-C12)». *J. Phys. Chem. B.*, 107(8), 1858-1863.
155. Branco, L.C., Rosa, J. N., Moura, R. J. J., Afonso, C. A. M. (2002). «Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids». *Chem. Eur. J.*, 8(16), 3671-3677.
156. Swatoski, R. P., Visser, A. E., Reichert, W.M., Broker, G. A., Farina, L. M., Holbrey, J. D., Rogers, R. D. (2002). «On the solubilisation of water with ethanol in hydrophobic hexafluorophosphate ionic liquids». *Green Chem.*, 4(2), 81-87.
157. Théorie des solutions, (1969). «Introduction à la chimie macromoléculaire» par G. Champetier et L. Monnerie-Masson Eds, p.99
158. Pandey, M. P., Chang Soo Kim, C. S. (2011). «Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods». *Chem. Eng. Technol.*, 2011, 34(1), 29-41.
159. Kubo, S., Hashida, K., Yamada, T., Hishiyama, S., Magara, K., Kishino, M., (2008). «A characteristic reaction of lignin in ionic liquids, glycelol type enol-ether as the primary decomposition product of  $\beta$ -O-4 model compound». *J. Wood Chem Technol.*, 28(2), 84-96.
160. Jia, S., Cox, B.J., Guo, X., Zhang, Z.C., Ekerdt, J. G. (2010). «Cleaving the  $\beta$ -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-H-3-methylimidazolium chloride: an optional strategy for the degradation of lignin». *Chem.Sus. Chem.*, 3, 1078-1084.

161. Cox, B. J. and Ekerdt, J. G. (2012). «Depolymerization of oak wood lignin under mild conditions using the acidic ionic liquid 1-H-3- methylimidazolium chloride as both solvent and catalyst». *Bioresour. Technol*, 118, 584–588.
162. Mascia, L., Xanthos, M., (1992). «An Overview of Additives and Modifiers for Polymer Blends: Facts, Deductions, and Uncertainties» *Adv Polym Technol*, 1992, 11, 237-248.
163. Chen, L., Tang, C., Ning, N., Wang, C., Fu, Q., Zhang, Q.,(2009). «Preparation and properties of chitosan/lignin composite film». *Chinese Journal of Polymer Science*, 27 (7),39-746
164. Alexy, P., Kosikova, B., Podstranka, G. (2000). « The effect of blending lignin with polyethylene and propylene on physical properties». *Polymer*, 41(13), 4901-4908.
165. Doherty, W. O.S., Mousavioun, P., Fellows, C. M. (2011). «Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers». *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 259-276.
166. Alexy, P., Kosikova, B., Podstranska, G. (2000). «The effect of blending lignin polyethylene and polypropylene on physical properties». *Polymer*, 41(2000) 4901-4908.
167. Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D’Auria, M., Vetere, T. (2004). «Physical properties of straw lignin-based polymer blends». *Polymer*, 45 (2004) 4159-4169.
168. Sailaja, R.R.N., Deepthi, M.V. (2010). « Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin». *Materials and Design* 31 (2010) 4369-4379.
169. Lora, J.H., Glasser, W.G., 2002. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39-48.
170. Kubat, J., Stroemvall, H.E. (1983). «Properties of injection molded ligni-filled polyethylene and polystyrene». *Plast. Rubber Process. Appl.* 3, p 111.

171. Alexy, P., Kosíková, B., Podstránska, G., (2000). «The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties». *Polymer* 41, 4901.
172. Tinnemans, A.H.A., Greidanus, P.J. (1984). «Chemically Modified Lignin for the use in Polymer Blends». *Inst. Appl. Chem., TNO, Utrecht, Neth*, pp. 492-494.
173. Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M., Vetere, T., 2004. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer* 45, 4159.
174. Deanin, R.D., Driscoll, S.B., Cook, R.J., Dubreuil, M.P., Hellmuth, W.N., Shaker, W.A. (1978). «Lignin as a filler in commodity thermoplastics». *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap.* 24, 711.
175. Vasile, C., Iwanczuk, A., Frackowiak, S., Cazacu, G., Constantinescu, G., Kozłowski, M. (2006). «Modified lignin/polyethylene blends». *Cellul. Chem. Technol.* 40, 345.
176. Tsachiya Y, Sumi K. Thermal decomposition products of poly(vinyl alcohol). *J Polym Sci, Part A-1*, 1969,7, 3151–3158.
177. Lee, YM., Nam, SY., Kim JH. (1992). «Pervaporation of water–ethanol through poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane». *Polym. Bull*, 29, 423–428.
178. Kubo, S. and Kadla, JF. (2003). « The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin». *Biomacromolecules*, 4, 561-567.
179. Seyni, A. «Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage», Thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, l'université de Toulouse, 2008.
180. Zhu, Z., Kun, Q. (2007). «Effects of the molecular structure of Polyvinyl Alcohol on the adhesion to fibre substrates, *Fibres et textiles in Eastern Europe*», 15 (1), 82-85.
181. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/pe/texpe.htm>.

182. Run, C., Ang S., Jeremy T. (2002). «Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw». *Ultrasonics sonochemistry*, 9(2), 85-93.
183. Wim, T., Richard, P. W. (2005). «Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling». *Biomacromolecules* 6(4), 1895-1905.
184. Hoareau, W., Trindade, W., Siegmund, B., Castellan, A., Frollini, E. (2004). «Sugar cane bagasse and curaualignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterisation and stability». *Polym. Degrad. Stab*, 86(3), 567-576.
185. Faix, O., Böttcher, J. H. (1993). «Determination of phenolic hydroxyl groups contents in milled wood lignins by FTIR spectroscopy applying Partial Least-Squares (PLS) and Principal Component Regression (PCR)». *Holzforschung*, 47(1), 45-49.
186. Zhao, L. (2010). «Fractional isolation and purification of lignin from Pulping Black Liquor». School of Life Science and Engineering Southwest University of Science and Technology Mianyang, Sichuan, China.
187. Nadji, H., Bedard, Y., Benaboura, A., Rodrigue, D., Stevanovic, T., Riedl, B. «Value-Added Derivatives of Soda Lignin from Alfa Grass (*Stipatenacissima*). I. Modification and Characterization». Centre de Recherches sur les Matériaux Avancés et Centre de Recherches sur le Bois, Département des Sciences du Bois et de la Forêt, Faculté de Foresterie et de Géomatique, Université Laval, Québec, G1K7P4 Canada-([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).
188. Faix, O., Argyropoulos, D. S., Robert, D., Neirinck, V. (1994). «Determination of hydroxyl groups in lignins. Evaluation of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FTIR and wet chemical methods». *Holzforschung*, 48(5), 387-394.

189. Argyropoulos, D. S., Bolker, H. I., Heitner, C., Archipov, Y. (1993). «<sup>31</sup>P-NMR spectroscopy in wood chemistry Part V. Qualitative analysis of lignin functional groups». *J. Wood Chem. Technol.*, 13(2), 187-212.
190. Lucan, Z., Argyropoulos, D. S. (2009). «Phenoxy radical detection using <sup>31</sup>P NMR spin trapping». *Journal of physical organic chemistry*, 22(11), 1070-1077.
191. Argyropoulos, D. S., Zhang, L. (1998). «Semiquantitative determination of quinonoid structures in isolated lignins by <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance». *J. Agric. Food. Chem.*, 46(11), 4628-4634.
192. Nagy, M. (2009). «Biofuels from lignin and novels Biodiesel Analysis- Doctor of Philosophy in the School of Chemistry and Biochemistry». Georgia Institute of Technology.
193. Xuebing, Z., Dehua, L. (2010). «Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification Industrial». *Ind Crops and Products*, 32(3), 284-291.
194. O'Neill, M. J. (1975). «Measurement of exothermic transition by differential scanning calorimetry». *Anal. Chem.*, 47, 630-637.
195. Hakl, J. (1985). «Power Scanning calorimetry (PSC)». *Thermochim. Acta*, 85, 357-359.
196. Hinnen, C., Imbert, D., Siffre, J. M., Marcus, P. (1994). «An in situ XPS study of sputter deposited aluminium thin films on graphite». *Appl. Surf. Sci.*, 78(3), 219-231.
197. Gordon, R. G. «Process for treating cellulose». Brevet US 4107426, 1978.
198. Rowell, R. M. «Handbook of wood chemistry and wood composites». ISBN 0-8493-1588-3.
199. Gardner, D. J., Schulz, T. P. (1985). «The pyrolytic behavior of selected lignin preparations». *Journal of wood Chemistry and Technology*, 5(1), 85-110.
200. Gargulak, J.D., Lebo, S.E. (2000). «Commercial use of lignin-based materials». *ACS Symp. Ser.*, 742, 304.

201. Baumberger, S., Dole, P., Lapierre, C., 2002. Using transgenic poplars to elucidate the relationship between the structure and the thermal properties of lignins. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2450.
202. Ren, Q. (2003). «Research on the Dissolubility of Cellulose in Ionic Liquids». [Master's Thesis]. BeiJing University of Aeronautics and Astronautics in China.
203. Beauchet, R.; Monteil-Rivera, F.; Lavoie J.-M. (2012). «Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels)». *Biores. Technol.* 121, 328-334.
204. Alexy, P., Kosíková, B., Podstranska, G. (200). «The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties». *Polymer* 41 (2000) 4901–4908.
205. Qiu, W., Endo, T., Hirotsu, T. (2006). «Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight». *European Polymer Journal*, 42, 1059-1068.
206. Nayak, S. K., Mohanty, S., Samal, S. K. (2009). «Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites». *Materials Science and Engineering A*, 523, 32-38.

## ANNEXES

Distribution du poids moléculaire de la lignine Kraft dépolymérisée en milieu [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] à 150°C et à différents temps

|                     | <b>Kraft Lignin</b> |         | <b>150°C/3h</b> |         | <b>150°C/6h</b> |          | <b>150°C/24h</b> |         |
|---------------------|---------------------|---------|-----------------|---------|-----------------|----------|------------------|---------|
|                     | Échantillon 1       |         | Échantillon 2   |         | Échantillon 3   |          | Échantillon 4    |         |
|                     | Essai 1             | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2  | Essai 1          | Essai 2 |
| <b>Mn</b>           | 1 600               | 1 654   | 1 190           | 1 240   | 1 661           | 1 194    | 956              | 873     |
| <b>Mw</b>           | 6 062               | 5 862   | 3 269           | 3 373   | 4 454           | 2 637    | 2 003            | 1 953   |
| <b>Dp</b>           | 3,8                 | 3,5     | 2,7             | 2,7     | 2,7             | 2,2      | 2,1              | 2,2     |
| <b>Distribution</b> |                     |         |                 |         |                 |          |                  |         |
| 10%                 | 748                 | 764     | 579             | 623     | 774,31          | 574,02   | 453              | 409     |
| 30%                 | 1 820               | 1 810   | 1 464           | 1 496   | 1 863,10        | 1 200,10 | 992              | 958     |
| 50%                 | 3 142               | 3 107   | 2 433           | 2 454   | 3 147,30        | 1 956,90 | 1 576            | 1 540   |
| 70%                 | 5 623               | 5 591   | 3 813           | 3 836   | 5 000,60        | 3 042,80 | 2 374            | 2 330   |
| 90%                 | 12 452              | 13 031  | 6 988           | 7 112   | 9 505,20        | 5 614,10 | 4 061            | 3 984   |
| <b>Moyenne</b>      |                     |         |                 |         |                 |          |                  |         |
|                     | Échantillon 1       |         | Échantillon 2   |         | Échantillon 3   |          | Échantillon 4    |         |
|                     | Moyenne             | ET      | Moyenne         | ET      | Moyenne         | ET       | Moyenne          | ET      |
| <b>Mn</b>           | 1 627               | 38      | 1 215           | 35      | 1 428           | 330      | 914              | 59      |
| <b>Mw</b>           | 5 962               | 141     | 3 321           | 74      | 3 546           | 1285     | 1 978            | 35      |
| <b>Dp</b>           | 3,7                 | 0,2     | 2,7             | 0,0     | 2,4             | 0,3      | 2,2              | 0,1     |
| <b>Distribution</b> |                     |         |                 |         |                 |          |                  |         |
| 10%                 | 756                 | 11      | 601             | 31      | 674             | 142      | 431              | 31      |
| 30%                 | 1 815               | 7       | 1 480           | 22      | 1 532           | 469      | 975              | 24      |
| 50%                 | 3 124               | 25      | 2 444           | 14      | 2 552           | 842      | 1 558            | 26      |
| 70%                 | 5 607               | 23      | 3 825           | 16      | 4 022           | 1384     | 2 352            | 32      |
| 90%                 | 12 742              | 409     | 7 050           | 87      | 7 560           | 2751     | 4 023            | 55      |

Distribution du poids moléculaire de la lignine Kraft dépolymérisée en milieu [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] à 200°C et à différents temps

|                     | <b>Kraft Lignin</b> |         | <b>200°C/3h</b> |         | <b>200°C/6h</b> |         | <b>200°C/24h</b> |         |
|---------------------|---------------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|------------------|---------|
|                     | Échantillon 1       |         | Échantillon 5   |         | Échantillon 6   |         | Échantillon 7    |         |
|                     | Essai 1             | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2 | Essai 1          | Essai 2 |
| <b>Mn</b>           | 1 600               | 1 654   | 1 263           | 1 309   | 1 319           | 1 345   | 1 089            | 997     |
| <b>Mw</b>           | 6 062               | 5 862   | 3 630           | 3 726   | 2 821           | 2 857   | 2 090            | 2 081   |
| <b>Dp</b>           | 3,8                 | 3,5     | 2,9             | 2,8     | 2,1             | 2,1     | 1,9              | 2,1     |
| <b>Distribution</b> |                     |         |                 |         |                 |         |                  |         |
| 10%                 | 748                 | 764     | 608             | 628     | 629             | 639     | 517              | 471     |
| 30%                 | 1 820               | 1 810   | 1 386           | 1 402   | 1 320           | 1 335   | 1 050            | 1 025   |
| 50%                 | 3 142               | 3 107   | 2 315           | 2 331   | 2 129           | 2 150   | 1 655            | 1 644   |
| 70%                 | 5 623               | 5 591   | 3 752           | 3 777   | 3 262           | 3 292   | 2 476            | 2 483   |
| 90%                 | 12 452              | 13 031  | 7 449           | 7 497   | 5 931           | 5 993   | 4 201            | 4 225   |
| <b>Moyenne</b>      |                     |         |                 |         |                 |         |                  |         |
|                     | Échantillon 1       |         | Échantillon 5   |         | Échantillon 6   |         | Échantillon 7    |         |
|                     | Moyenne             | ET      | Moyenne         | ET      | Moyenne         | ET      | Moyenne          | ET      |
| <b>Mn</b>           | 1 627               | 38      | 1 286           | 33      | 1 332           | 18      | 1 043            | 65      |
| <b>Mw</b>           | 5 962               | 141     | 3 678           | 68      | 2 839           | 25      | 2 086            | 6       |
| <b>Dp</b>           | 3,7                 | 0,2     | 2,9             | 0,0     | 2,1             | 0,0     | 2,0              | 0,1     |
| <b>Distribution</b> |                     |         |                 |         |                 |         |                  |         |
| 10%                 | 756                 | 11      | 618             | 14      | 634             | 7       | 494              | 33      |
| 30%                 | 1 815               | 7       | 1 394           | 11      | 1 327           | 10      | 1 037            | 17      |
| 50%                 | 3 124               | 25      | 2 323           | 12      | 2 139           | 14      | 1 649            | 7       |
| 70%                 | 5 607               | 23      | 3 764           | 18      | 3 277           | 21      | 2 479            | 5       |
| 90%                 | 12 742              | 409     | 7 473           | 34      | 5 962           | 44      | 4 213            | 17      |

Distribution du poids moléculaire de la lignine Kraft dépolymérisée en milieu [DBUC<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Cl<sup>-</sup>] à 250°C et à différents temps.

|                     | <b>Kraft Lignin</b> |         | <b>250°C/2h</b> |         | <b>250°C/3h</b> |         | <b>250°C/6h</b> |         |
|---------------------|---------------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|
|                     | Echantillon 1       |         | Echantillon 8   |         | Echantillon 9   |         | Echantillon 10  |         |
|                     | Essai 1             | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2 | Essai 1         | Essai 2 |
| <b>Mn</b>           | 1 600               | 1 654   | 1 857           | 1 886   | 1 732           | 2 021   | 1 612           | 1 574   |
| <b>Mw</b>           | 6 062               | 5 862   | 6 699           | 6 845   | 4 732           | 5 081   | 3 544           | 3 566   |
| <b>Dp</b>           | 3,8                 | 3,5     | 3,6             | 3,6     | 2,7             | 2,5     | 2,2             | 2,3     |
| <b>Distribution</b> |                     |         |                 |         |                 |         |                 |         |
| 10%                 | 748                 | 764     | 932             | 940     | 889             | 1 004   | 790             | 772     |
| 30%                 | 1 820               | 1 810   | 2 060           | 2 056   | 2 036           | 2 139   | 1 642           | 1 618   |
| 50%                 | 3 142               | 3 107   | 3 370           | 3 363   | 3 291           | 3 390   | 2 586           | 2 555   |
| 70%                 | 5 623               | 5 591   | 5 684           | 5 680   | 5 330           | 5 447   | 3 990           | 3 945   |
| 90%                 | 12 452              | 13 031  | 12 215          | 12 218  | 10 121          | 10 367  | 7 324           | 7 238   |
| <b>Moyenne</b>      |                     |         |                 |         |                 |         |                 |         |
|                     | Echantillon 1       |         | Echantillon 8   |         | Echantillon 9   |         | Echantillon 10  |         |
|                     | Moyenne             | ET      | Moyenne         | ET      | Moyenne         | ET      | Moyenne         | ET      |
| <b>Mn</b>           | 1 627               | 38      | 1 872           | 21      | 1 877           | 204     | 1 593           | 27      |
| <b>Mw</b>           | 5 962               | 141     | 6 772           | 103     | 4 907           | 247     | 3 555           | 16      |
| <b>Dp</b>           | 3,7                 | 0,2     | 3,6             | 0,0     | 2,6             | 0,2     | 2,2             | 0,0     |
| <b>Distribution</b> |                     |         |                 |         |                 |         |                 |         |
| 10%                 | 756                 | 11      | 936             | 5       | 947             | 81      | 781             | 13      |
| 30%                 | 1 815               | 7       | 2 058           | 3       | 2 087           | 73      | 1 630           | 17      |
| 50%                 | 3 124               | 25      | 3 366           | 5       | 3 341           | 71      | 2 570           | 22      |
| 70%                 | 5 607               | 23      | 5 682           | 3       | 5 388           | 83      | 3 967           | 32      |
| 90%                 | 12 742              | 409     | 12 217          | 2       | 10 244          | 174     | 7 281           | 61      |

## Influence de la lignine sur les propriétés mécaniques des composites

| 0% Lignin      |               |                            |                                      |
|----------------|---------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Résultats      | Modulus (MPa) | strain at Maximum Load (%) | Tensile stress at Maximum Load (MPa) |
| 1              | 606,15        | 15,91133                   | 32,91414                             |
| 2              | 685,78        | 13,764                     | 31,05629                             |
| 3              | 627,12        | 14,42867                   | 30,03603                             |
| 4              | 622,09        | 14,09733                   | 30,03967                             |
| 5              | 636,12        | 14,144                     | 31,89843                             |
| 6              | 544,62        | 15,75733                   | 32,8083                              |
| 7              | 617,3         | 13,704                     | 30,44925                             |
| 8              | 617,64        | 13,65067                   | 28,4766                              |
| 9              | 634,59        | 14,09733                   | 28,62847                             |
| 10             | 575,75        | 14,42667                   | 27,73435                             |
| 11             | 667,23        | 13,53733                   | 29,68318                             |
| 12             | 592,13        | 13,984                     | 28,52601                             |
| Mean           | 618,88        | 14,29189                   | 30,18756                             |
| Stan Deviation | 37,77         | 0,77                       | 1,72                                 |
| Maximum        | 685,78        | 15,91133                   | 32,91414                             |
| Minimum        | 544,62        | 13,53733                   | 27,73435                             |
| écart type     | 70,58         | 1,187                      | 2,589895                             |

| 10% lignin     |               |                                      |                                    |
|----------------|---------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Résultats      | Modulus (MPa) | Tensile stress at Maximum Load (MPa) | Tensile strain at Maximum Load (%) |
| 1              | 636,55        | 25,29203                             | 12,426                             |
| 2              | 612,55        | 25,43158                             | 11,144                             |
| 3              | 775,37        | 26,86981                             | 11,09533                           |
| 4              | 843,52        | 26,29116                             | 10,982                             |
| 5              | 732,67        | 26,77008                             | 12,43067                           |
| 6              | 745,36        | 27,38346                             | 11,204                             |
| 7              | 712,81        | 26,45376                             | 12,43067                           |
| 8              | 714,13        | 27,56892                             | 13,042                             |
| 9              | 716,39        | 27,76331                             | 11,92667                           |
| Mean           | 721,04        | 26,64712                             | 11,85348                           |
| Stan Deviation | 68,67         | 0,88                                 | 0,76                               |
| Maximum        | 843,52        | 27,76331                             | 13,042                             |
| Minimum        | 612,55        | 25,29203                             | 10,982                             |
| écart type     | 34,075        | 1,23564                              | 1,03                               |

| 20% lignin            |                         |  |  |
|-----------------------|-------------------------|--|--|
| <u>Results</u>        | <u>Modulus</u><br>(MPa) | <u>Tensile stress at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(MPa) | <u>Tensile strain at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(%) |
| 1                     | 574,74                  | 25,48616   | 14,552   |
| 2                     | 580,18                  | 27,0129  | 14,139   |
| 3                     | 555,67                  | 25,06615   | 14,646   |
| 4                     | 596,02                  | 25,49108   | 14,056   |
| 5                     | 444,15                  | 24,75912   | 13,893   |
| 6                     | 636,14                  | 23,84749   | 11,806   |
| 7                     | 443,87                  | 22,79949   | 13,98  |
| 8                     | 520,02                  | 25,47945   | 14,646   |
| 9                     | 532,26                  | 27,23083   | 16,139   |
| <u>Mean</u>           | <u>542,56</u>           | <u>25,24141</u>  | <u>14,20633</u>  |
| <u>Stan Deviation</u> | <u>65,46</u>            | <u>1,39</u>  | <u>1,13</u>  |
| <u>Maximum</u>        | <u>636,14</u>           | <u>27,23083</u>  | <u>16,139</u>  |
| <u>Minimum</u>        | <u>443,87</u>           | <u>22,79949</u>  | <u>11,806</u>  |
| <u>écart type</u>     | <u>76,075</u>           | <u>2,21567</u>   | <u>2,1665</u>  |

| 40% lignin            |                         |  |  |
|-----------------------|-------------------------|--|--|
| <u>Results</u>        | <u>Modulus</u><br>(MPa) | <u>Tensile stress at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(MPa) | <u>Tensile strain at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(%) |
| 1                     | 461,89                  | 17,82446   | 10,063   |
| 2                     | 460,91                  | 17,63147   | 11,39  |
| 3                     | 491,76                  | 17,98171   | 7,806  |
| 4                     | 456,34                  | 19,08355   | 9,972  |
| 5                     | 527,45                  | 17,86752   | 9,389  |
| 6                     | 572,78                  | 19,47971   | 7,979  |
| 7                     | 403,54                  | 14,78869   | 12,306   |
| <u>Mean</u>           | <u>482,1</u>            | <u>17,80816</u>  | <u>9,84357</u>   |
| <u>Stan Deviation</u> | <u>54,87</u>            | <u>1,51</u>  | <u>1,65</u>  |
| <u>Maximum</u>        | <u>572,78</u>           | <u>19,47971</u>  | <u>12,306</u>  |
| <u>Minimum</u>        | <u>403,54</u>           | <u>14,78869</u>  | <u>7,806</u>   |
| <u>écart type</u>     | <u>84,62</u>            | <u>2,34551</u>   | <u>2,25</u>  |

## Influence du MAPE sur les propriétés mécaniques des composites

| 20% lignin + 0% MAPE  |                  |  |  |
|-----------------------|------------------|--|--|
| Results               | Modulus<br>(MPa) | Tensile stress at<br>Maximum Load<br>(MPa) | Tensile strain at<br>Maximum Load<br>(%) |
| 1                     | 574,74           | 25,48616                                   | 14,552                                   |
| 2                     | 580,18           | 27,0129                                    | 14,139                                   |
| 3                     | 555,67           | 25,06615                                   | 14,646                                   |
| 4                     | 596,02           | 25,49108                                   | 14,056                                   |
| 5                     | 444,15           | 24,75912                                   | 13,893                                   |
| 6                     | 636,14           | 23,84749                                   | 11,806                                   |
| 7                     | 443,87           | 22,79949                                   | 13,98                                    |
| 8                     | 520,02           | 25,47945                                   | 14,646                                   |
| 9                     | 532,26           | 27,23083                                   | 16,139                                   |
| <b>Mean</b>           | <b>542,56</b>    | <b>25,24141</b>                            | <b>14,20633</b>                          |
| <b>Stan Deviation</b> | <b>65,46</b>     | <b>1,39</b>                                | <b>1,13</b>                              |
| <b>Maximum</b>        | <b>636,14</b>    | <b>27,23083</b>                            | <b>16,139</b>                            |
| <b>Minimum</b>        | <b>443,87</b>    | <b>22,79949</b>                            | <b>11,806</b>                            |
| <b>écart type</b>     | <b>96,135</b>    | <b>2,21567</b>                             | <b>2,1665</b>                            |

| 20% lignine + 3% MAPE |                  |  |  |
|-----------------------|------------------|--|--|
| Results               | Modulus<br>(MPa) | Tensile stress at<br>Maximum Load<br>(MPa) | Tensile strain at<br>Maximum Load<br>(%) |
| 1                     | 768,65           | 29,77728                                   | 11,53933                                 |
| 2                     | 735,5            | 29,696                                     | 10,25533                                 |
| 3                     | 775,17           | 30,7205                                    | 11,204                                   |
| 4                     | 742,36           | 28,20932                                   | 10,706                                   |
| 5                     | 793,98           | 28,93265                                   | 10,59733                                 |
| 6                     | 704,43           | 30,49645                                   | 12,042                                   |
| 7                     | 673,8            | 29,417                                     | 12,42133                                 |
| 8                     | 758,49           | 30,82312                                   | 12,03933                                 |
| <b>Mean</b>           | <b>744,05</b>    | <b>29,75904</b>                            | <b>11,35058</b>                          |
| <b>Stan Deviation</b> | <b>39,38</b>     | <b>0,91</b>                                | <b>0,79</b>                              |
| <b>Maximum</b>        | <b>793,98</b>    | <b>30,82312</b>                            | <b>12,42133</b>                          |
| <b>Minimum</b>        | <b>673,8</b>     | <b>28,20932</b>                            | <b>10,25533</b>                          |
| <b>écart type</b>     | <b>60,09</b>     | <b>1,3069</b>                              | <b>1,083</b>                             |

| 20% <u>lignin</u> + 6% MAPE |                         |  |  |
|-----------------------------|-------------------------|--|--|
| <u>Results</u>              | <u>Modulus</u><br>(MPa) | <u>Tensile stress at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(MPa) | <u>Tensile strain at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(%) |
| 1                           | 611,77                  | 27,63506   | 14,556   |
| 2                           | 498,86                  | 27,84875   | 15,39  |
| 3                           | 562,4                   | 27,72425   | 15,27  |
| 4                           | 538,48                  | 27,70722   | 15,39  |
| 5                           | 586,96                  | 28,57375   | 15,473   |
| 6                           | 533,97                  | 28,32145   | 15,556   |
| 7                           | 541,11                  | 28,46416   | 15,31  |
| 8                           | 523,1                   | 27,7609  | 15,146   |
| 9                           | 514,21                  | 27,86671   | 15,39  |
| 10                          | 554,88                  | 27,58261   | 14,559   |
| 11                          | 545,16                  | 28,31171   | 14,722   |
| <u>Mean</u>                 | 540,99                  | 27,98151   | 15,16018   |
| <u>Stan Deviation</u>       | 34,19                   | 0,36   | 0,37   |
| <u>Maximum</u>              | 611,77                  | 28,57375   | 15,556   |
| <u>Minimum</u>              | 498,86                  | 27,58261   | 14,556   |
| <u>écart type</u>           | 56,455                  | 0,49557  | 0,5  |

| 20% <u>Lignin</u> + 10% MAPE |                         |  |  |
|------------------------------|-------------------------|--|--|
| <u>Results</u>               | <u>Modulus</u><br>(MPa) | <u>Tensile stress at</u><br><u>Maximum Load</u><br>(MPa) | <u>Tensile strain</u><br><u>at Maximum</u><br><u>Load</u><br>(%) |
| 1                            | 503,44                  | 26,3908  | 16,646   |
| 2                            | 494,24                  | 25,65914   | 15,306   |
| 3                            | 568,88                  | 25,77524   | 13,896   |
| 4                            | 531,91                  | 27,75573   | 14,562   |
| 5                            | 567,72                  | 24,86299   | 14,556   |
| 6                            | 638,37                  | 27,26229   | 13,729   |
| 7                            | 559,25                  | 27,82302   | 13,813   |
| 8                            | 597,94                  | 27,61479   | 15,14  |
| 9                            | 587,02                  | 28,2435  | 13,81  |
| 10                           | 588,71                  | 26,20567   | 13,392   |
| <u>Mean</u>                  | 563,75                  | 26,75932   | 14,485   |
| <u>Stan Deviation</u>        | 44,03                   | 1,13   | 0,99   |
| <u>Maximum</u>               | 638,37                  | 28,2435  | 16,646   |
| <u>Minimum</u>               | 494,24                  | 24,86299   | 13,392   |
| <u>écart type</u>            | 72,065                  | 1,690255   | 1,627  |