

CARACTERISATION DE LA LIGNINE EXTRAITE DE L'ALFA

Fatma Abdelkefi ^a, Houcine Ammar ^a, Bochra Mlayeh ^b, Souhir Abid ^a, Rachid El Gharbi ^{a*}

^aLaboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps Gras et Polymères
Faculté des Sciences, Université de Sfax, Tunisie

^bLaboratoire de Génie Chimique
ENSIACET, 4 Allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex-4, France

(Reçu le 22 Octobre 2010, accepté le 18 Décembre 2010)

RESUME: Cet article présente une étude structurale détaillée réalisée sur trois échantillons de lignine (brute, purifiée et hydrolysée) extraite à partir de l'alfa tunisienne par le procédé CIMV. Les techniques spectroscopiques IRTF, RMN ¹H et ¹³C ont été utilisées dans la détermination des structures de ces lignines. La chromatographie à exclusion stérique ainsi que la spectrométrie MALDI-TOF/MS ont été employées dans la caractérisation de la distribution des masses molaires (M_n , M_w , I_p) et l'identification des fragments de lignine. Les teneurs en groupements phénoliques et alcooliques ont été également déterminées. Les résultats obtenus montrent la présence d'oligomères S-H-G-H-G, S-H-G-H, S-H-G, S-H-H, S-H et S-G comportant principalement des associations du type (β -O-4), (β -5) et (γ -O- γ). La teneur en OH phénoliques est plus importante que celle en OH alcooliques.

Mots clés: Lignine, Alfa, Biopolymères.

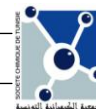
ABSTRACT: This paper presents a complete structural investigation of three lignin samples (crude, purified and hydrolyzed) isolated from Tunisian alfa lignin by CIMV process. Spectroscopic techniques (FTIR, NMR ¹H and ¹³C) were used for characterising the structures of these lignins. Size exclusion chromatography and MALDI-TOF/MS were employed for analysing molecular weight distribution (M_n , M_w , I_p) and identifying lignin fragments. Lignins were also characterized by determining phenolic and aliphatic groups. The results showed the presence of S-H-G-H-G, S-H-G-H, S-H-G, S-H-H, S-H and S-G oligomers incorporating mainly (β -O-4), (β -5) and (γ -O- γ) bonds. Phenolic OH fraction is higher than that of alcoholic OH.

Keywords: Lignin, Alfa, Biopolymers.

1. Introduction

La lignine est, après la cellulose, le biopolymère le plus abondant sur notre planète. Actuellement elle est considérée comme étant un sous produit très important de l'industrie papetière fort peu valorisé. Les procédés papetiers ont en effet comme principal objectif l'extraction de la cellulose de la matière végétale par dégradation de la lignine et des hémicelluloses auxquelles elle est fortement associée. La recherche de nouvelles sources de matière première organique pouvant se substituer à celle d'origine pétrochimique conduit à envisager la récupération de la lignine et à examiner les possibilités de son utilisation en synthèse organique ou celle macromoléculaire. Les recherches réalisées jusqu'à ce jour sur la valorisation chimique de la lignine [1-3] ont connu beaucoup de difficultés et sont encore à un stade relativement peu avancé pour différentes considérations dont principalement la structure apparemment très complexe de ce biopolymère. L'élucidation de cette structure est loin d'être évidente malgré les nombreux travaux effectués sur ce sujet [4-6] car en plus de sa complexité, la lignine native est difficile voire

* correspondant, e-mail : rachidelgharbi@yahoo.fr



impossible à obtenir si l'on considère le déroulement inévitable de réactions de dégradation et de modification de ce biopolymère au cours du traitement de la matière végétale par les procédés classiques [7].

Le développement récent d'un nouveau concept technologique, visant la mise en place de procédés de déstructuration de la biomasse végétale en milieu organique ou hydro-organique permet d'envisager la séparation et la récupération des trois bio-polymères cellulose / hémicelluloses / lignine sans qu'ils soient fortement dégradés ou modifiés [8-11]. D'autres technologies comme l'explosion à la vapeur d'eau ou les extractions sélectives ont été elles aussi envisagées pour parvenir à séparer ces trois bio-polymères en vue de leur utilisation sans se limiter à privilégier le contexte papetier [12-13].

L'alfa (*Stipa tenacissima*), plante annuelle récoltée en Afrique du Nord et en Espagne, est traitée industriellement principalement par les procédés Kraft ou celui à la soude pour produire de la pâte à papier. Ces procédés conduisent inévitablement à la dégradation et à la dissolution de la lignine dans les liqueurs de cuisson. Nous avons montré récemment que la déstructuration de cette plante en milieu hydro-organique, par un procédé organosolve basé sur l'utilisation d'un mélange acide formique / acide acétique / eau comme réactif de cuisson, permet non seulement d'extraire efficacement les fibres cellulosiques mais également de récupérer sélectivement la lignine et les hémicelluloses qui leur sont associées [14]. L'utilisation des fragments de lignine ainsi isolés, comme produits de base, dans l'élaboration de nouveaux matériaux macromoléculaires nécessite naturellement, en plus de la connaissance de leur structure et de leur taille, une quantification bien précise des groupements fonctionnels réactifs qu'ils possèdent. Nous rapportons dans cet article les résultats obtenus lors de l'analyse par différentes techniques de la lignine dont nous avons déjà décrit l'extraction à partir de l'alfa tunisienne par le procédé CIMV [14]. Les travaux publiés par l'équipe de Benaboura ont montré que la structure de la lignine d'alfa est fort dépendante de la nature du procédé utilisé pour réaliser son extraction [15-18]. Cette dépendance apparaît également dans les travaux réalisés récemment par Labidi et coll. [28-30] sur la déstructuration de la matière végétale par différents procédés parmi lesquels figure un procédé organosolve basé sur l'utilisation d'un mélange éthanol/eau (60/40 : w/w) comme réactif de cuisson. L'analyse, par différentes techniques, des lignines obtenues par ultrafiltration de la liqueur noire par des membranes de différentes porosités montre qu'elles présentent des caractéristiques structurales assez différentes.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des échantillons

Trois types de lignines sont utilisés dans cette étude:

- La lignine brute (L_b): L'alfa est traitée par un mélange acide formique/acide acétique/eau (30/50/20 : v/v/v) sous la pression atmosphérique à 107° dans un réacteur en verre d'un litre muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un thermomètre [14]. L_b est récupérée à partir de la liqueur de cuisson obtenue après filtration de la pâte écrue. Après évaporation de l'eau et des acides formique et acétique et dissolution du résidu dans l'éther, L_b est isolée par précipitation dans l'eau.

- La lignine purifiée (L_p): Elle est obtenue par purification de L_b pour éliminer les fragments de polysaccharides résiduels et les composés phénoliques de faibles masses. Cette purification est basée sur les différences de solubilité existant entre la lignine et ces constituants. Le 1,4-dioxane est utilisé comme solvant sélectif de la lignine et l'éther éthylique comme agent de précipitation. La dissolution de L_b dans le 1,4-dioxane permet ainsi d'éliminer les restes polysaccharidiques. Sa précipitation dans l'éther éthylique conduit à l'élimination des composés phénoliques qui y restent solubles. On récupère ainsi une lignine purifiée avec un rendement de 7 % par rapport à la matière sèche.

• La lignine hydrolysée (L_h): une certaine fraction des groupements alcooliques et phénoliques, initialement présents dans la lignine, est estérifiée au cours de la cuisson par les acides formique et acétique. Ces groupements sont régénérés par hydrolyse de L_p en la traitant par une solution aqueuse de soude 0,1M. L_h est ainsi obtenue avec un rendement de 5,5 % par rapport à la matière sèche.

2.2. Analyses spectroscopiques

Les spectres RMN 1H ont été enregistrés dans le DMSO- d_6 , sur un appareil BRUKER (AC 500) à 300 MHz en prenant comme référence le DMSO- d_6 ($\delta= 2,5$ ppm). Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur le même appareil à 75 MHz en prenant comme référence le DMSO- d_6 ($\delta= 39,43$ ppm). Les spectres IRTF ont été réalisés, sur des pastilles KBr, à l'aide d'un appareil (Perkin-Elmer 1K 782). Les spectres MALDI-TOF/MS sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre API QSTAR XL en utilisant l'acide sinapique comme matrice.

2.3. Analyses par chromatographie à exclusion stérique (CES)

Les masses molaires de L_b , L_p et L_h sont déterminées par CES. Les analyses par CES analytique ont été réalisées sur un appareillage comportant une pompe (water 510), des colonnes de type phenomenex phenogel (porosité : 10^4 , 10^3 , 500 et 50 Å ; longueur : 30 cm ; diamètre : 7,8 mm ; granulométrie : 5 μ m) et un détecteur réfractométrique (Waters RI-410). L'éluant employé est le THF. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des étalons de polystyrène. Pour les analyses par CES semi préparative les colonnes utilisées sont de type ultra styragel (porosité : 10^4 , 10^3 et 500 Å ; longueur : 30 cm ; diamètre : 19 mm).

2.4. Dosage des groupements hydroxyles

Propionylation : Un mélange constitué de 100 mg de lignine, 1 mL de pyridine et 1 mL d'anhydride propionique est agité pendant 15 heures à température ambiante. Après addition de 1 mL de méthanol et 8 mL de dichlorométhane, le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes avant d'être lavé successivement avec une solution aqueuse de HCl 2M, une solution aqueuse saturée de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. La lignine propionylée est récupérée après séchage de la phase organique sur $MgSO_4$ et évaporation sous vide des solvants.

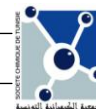
Teneur en hydroxyles totaux : La lignine propionylée, traitée par une solution méthanolique de méthylate de sodium 1M, libère les acides formique, acétique et propionique sous forme d'esters méthyliques. L'addition d'eau au milieu réactionnel conduit à la transformation de ces derniers en carboxylates de sodium correspondants dont le passage sur une résine échangeuse d'ions acide permet de récupérer les trois acides (AF, AA et AP). Après neutralisation de ce mélange par l'hydroxyde de tétrabutylammonium, il est soumis à l'action du bromure de benzyle pour transformer chacun des trois acides en ester benzylique correspondant. On procède finalement au dosage quantitatif des trois esters benzyliques par chromatographie en phase gazeuse en utilisant le butyrate de benzyle comme étalon interne.

Teneur en hydroxyles phénoliques: 250 mg de lignine propionylée et 25 mg de 1-méthyl-naphthalène sont dissous dans 5 mL de 1,4-dioxane. L'aminolyse est réalisée par addition de 2,5 mL de pyrrolidine introduits avec 2,5 mL de 1,4-dioxane. Les proportions relatives des trois pyrrolidines N-acylées (formylée, acétylée et propionylée) sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

3. Résultats et discussion

3.1. Solubilité

L'utilisation des fragments de lignine issus de la déstructuration de l'alfa en tant que composés de base en synthèse organique ou macromoléculaire conduit naturellement à examiner, dans un premier temps, leur solubilité dans les solvants organiques usuels. Les essais qualitatifs et quantitatifs de solubilisation réalisés sur L_b , L_p et L_h conduisent aux résultats regroupés dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Etude qualitative* et quantitative# de la solubilité des lignines

	THF	DMSO	Dioxane	Acétone	DMF	EtOH	MeOH	CHCl ₃	DMAc	H ₂ O
L _b	+ (15,2)	+ (12,4)	+ (5,4)	+/-	++ (19,7)	+/-	+/-	+/-	+ (11,7)	-
L _p	++ (20,8)	++ (18,1)	++ (10,6)	+	++ (23,1)	+/-	+/-	+/-	++ (16,4)	-
L _h	+ (6,7)	+ (3,9)	+/- (0,3)	+/-	+ (9,5)	+/-	+/-	+/-	+ (3,1)	-

* (10mg lignine/mL solvant) : ++ Soluble à froid ; + Soluble à chaud ; +/- peu soluble à chaud ; - insoluble

(à 25°C exprimées en pourcentages massiques) : (s) = (m₁ / m₂).100 avec m₁ : masse de lignine sèche dissoute mesurée après évaporation à sec du solvant et m₂ : masse de la solution de lignine saturée.

Les différences de solubilité existant entre les trois échantillons apparaissent essentiellement dans les éthers cycliques comme le 1,4-dioxane et le THF et dans l'acétone. L_b et L_p sont nettement plus solubles que L_h. C'est probablement l'augmentation de la teneur en groupements hydroxyles consécutive à la saponification qui en est responsable. Ces résultats conduisent à retenir le THF, le DMF ou le DMAc pour réaliser d'une part les analyses chromatographiques et d'autre part les réactions de modification chimique ou de polycondensation sur ces lignines.

3.2. Analyses chromatographiques

Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) de L_b, L_p et L_h déterminées par CES sont regroupées au tableau 2. Il en ressort en particulier que l'hydrolyse de la lignine conduit à une diminution de ces masses molaires que l'on peut expliquer par les ruptures de liaisons qui se produisent au niveau des fonctions ester et éventuellement des fonctions éther [19]. Il est à souligner également que les masses molaires de L_b ou L_p sont plus faibles que celles de la lignine extraite de l'alfa par le procédé kraft (M_n= 1770 M_p= 10400) [15] mais elles sont assez proches de celles obtenues d'une part par Sun et al [20] pour la lignine extraite de la paille de blé par un procédé à la soude et d'autre part par Thao [21] pour des lignines issues de la paille de blé, du chêne vert et du pin en les traitant par le procédé CIMV. Cela indique clairement que la structure de la lignine est influencée beaucoup plus par la nature du procédé de déstructuration que par la nature de la matière végétale dont elle est issue. Les conditions dures de cuisson utilisées dans le procédé Kraft conduisent à une fragmentation de la lignine suivie d'une recombinaison des fragments ainsi formés probablement responsable de l'importance des masses molaires de la lignine obtenue par ce procédé [22].

Tableau 2 : Masses molaires moyennes en nombre et en poids des lignines

Lignine	Masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	Masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	Indice de polymolécularité I_p
L _b	1040	2430	2,34
L _p	1300	3230	2,48
L _h	1180	2650	2,24

Parmi les 50 fractions collectées par fractionnement de L_p au moyen de la CES semi préparative, nous avons analysé d'une part celles présentant les masses molaires les plus importantes (L_{p1} : 10 % de la masse initiale) et d'autre part celles ayant les masses molaires les plus faibles (L_{p2} : 15 % de la masse initiale) pour tenter d'identifier les espèces présentes dans cette lignine. L'analyse, par RMN ¹H, des résidus obtenus après évaporation du THF montre que L_{p1} ne

comporte qu'une faible proportion d'espèces aromatiques étant donné la faible intensité des signaux apparaissant dans la zone 6,5 à 7,5 ppm mais elle serait fortement chargée en résidus polysaccharidiques dont la résonance se situe dans la région 1,5 à 3,5 ppm. L_{p2} , plus riche que L_{p1} en espèces aromatiques, comporte en plus des restes polysaccharidiques probablement des acides gras responsables des résonances apparaissant dans la région 0,9 à 2,5 ppm. Cette analyse bien qu'elle soit peu concluante montre que les opérations de purification auxquelles a été soumise L_b ne sont pas suffisantes. L_p reste souillée d'hémicelluloses et d'acide gras. Il n'est pas également exclu que les conditions de fractionnement utilisées ne permettent pas une bonne élution de la lignine qui serait, pour une large part, retenue sur les colonnes.

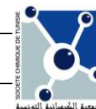
3.3. Caractérisation spectroscopique

• **Caractérisation par IRTF** : La spectroscopie IR est assez utilisée dans l'étude de l'évolution des réactions de transformation des lignines par modification chimique ou par voie de polycondensation [23-24]. L'analyse des spectres IRTF de L_b , L_p et L_h permet d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques des trois unités de base G (gaiacycle), S (syringyle) et H (p-hydroxyphényl propane) ainsi que celles relatives aux groupements fonctionnels (Tableau 3). La présence sur les spectres de L_b et L_p d'une forte absorption vers 1720 cm^{-1} , contrairement à ce que l'on relève sur le spectre de la lignine kraft issue de l'alfa [16], confirme l'estérification d'une fraction non négligeable des groupements phénoliques et alcooliques par les agents de cuisson. La diminution de l'intensité de cette absorption relevée sur le spectre de L_h était à prévoir puisque l'opération d'hydrolyse conduit à leur régénération.

Tableau 3 : Attribution des principales bandes d'absorption relevées sur les spectres IRTF de L_b , L_p et L_h (pastilles KBr)

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attributions
3422	Vibration O-H
2933	Vibration d'élongation C-H dans les groupes méthyles et méthylènes
2849	Vibration d'élongation C-H dans les groupes méthines
1724	Vibration des C=O non conjugués
1655	Vibration des C=O conjugués avec les noyaux aromatiques
1604, 1513, 1460 et 1425	Vibrations relatives aux noyaux aromatiques
1327 et 1123	Vibrations relatives aux unités S
1237 et 1034	Vibrations des unités G
834	Vibration des unités H

• **Caractérisation par RMN** : L'interprétation des spectres RMN ^1H de L_b , L_p et L_h , enregistrés à 300 MHz repose d'une part sur les données de la littérature [15-18] et d'autre part sur les données spectroscopiques de quelques composés modèles (acides sinapique, férulique et *p*-hydroxy cinnamique, *p*-hydroxy benzaldéhyde et vanilline) dont nous avons enregistré les spectres dans les mêmes conditions pour nous servir de références. L'attribution des différentes résonances relevées sur ces spectres est précisée au tableau 4. La présence de signaux entre 0,85 et 2 ppm montre que l'opération de purification n'a pas conduit à l'élimination complète des acides gras en accord avec les résultats obtenus par CES. Le spectre de L_h se distingue des deux autres essentiellement par l'absence de résonance vers 2,1 ppm que l'on attribue aux protons méthyliques des groupements acétates.

**Tableau 4 :** Attribution des résonances relevées sur les spectres RMN ^1H de L_b , L_p et L_h (300 MHz /DMSO- d_6 /TMS)

δ (ppm)	Attributions
0,85 ; 1,21 ; 1,41 ; 2,15	protons aliphatiques des acides gras résiduels et des CH_3 des fonctions acétates
3,6-3,8 ; 3,5-4 ; 4-4,3	CH_3 , CH_2 et CH des groupements esters de la lignine et des fragments cellulosiques
6,3-7,8	hydrogènes aromatiques des unités H, S et G

Les spectres RMN ^{13}C sont très complexes et présentent la même allure que celui de la lignine extraite de l'alfa algérienne par le procédé kraft [17-18]. L'attribution des signaux aux différents carbones est loin d'être évidente. On peut toutefois identifier parmi ces signaux les résonances relatives aux carbonyles (165-175 ppm), aux carbones aromatiques (100-155 ppm) et ceux aliphatiques (20-35 ppm).

• **Caractérisation par MALDI-TOF/MS :** Cette technique MALDI-TOF/MS s'est révélée très efficace dans la caractérisation de divers biopolymères comme les polypeptides ou les polysaccharides [25]. De même, les résultats publiés récemment par Delmas et coll. ont montré l'efficacité de cette technique dans l'analyse de la lignine extraite de la paille de blé [26]. Les espèces les plus abondantes relevées sur le spectre MALDI-TOF/MS de L_p correspondent aux rapports m/z consignés dans le tableau 5. Nous attribuons à ces espèces les structures schématisées à la figure 1 qui montrent la présence de séquences comportant les unités H, S et G avec des associations du type (β -O-4), (β -5) et (γ -O- γ).

Tableau 5 : espèces présentes dans L_p déterminées par MALDI-TOF/MS

m/z	877	685	523	493	355	343	331
Formule brute	$[\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{O}_{14}]^+$	$[\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{O}_{11}]^+$	$[\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{O}_8]^+$	$[\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_7]^+$	$[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5]^+$	$[\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_5]^+$	$[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5]^+$
Séquence	S-H-G-H-G	S-H-G-H	S-H-G	S-H-H	S-H	S-H	G-H
Type d'association	(β -O-4) (β -5) (γ -O- γ) (β -O-4)	(β -O-4) (β -5) (γ -O- γ)	(β -O-4) (β -5)	(β -O-4) (β -5)	(β -5)	(β -O-4)	(β -O-4)

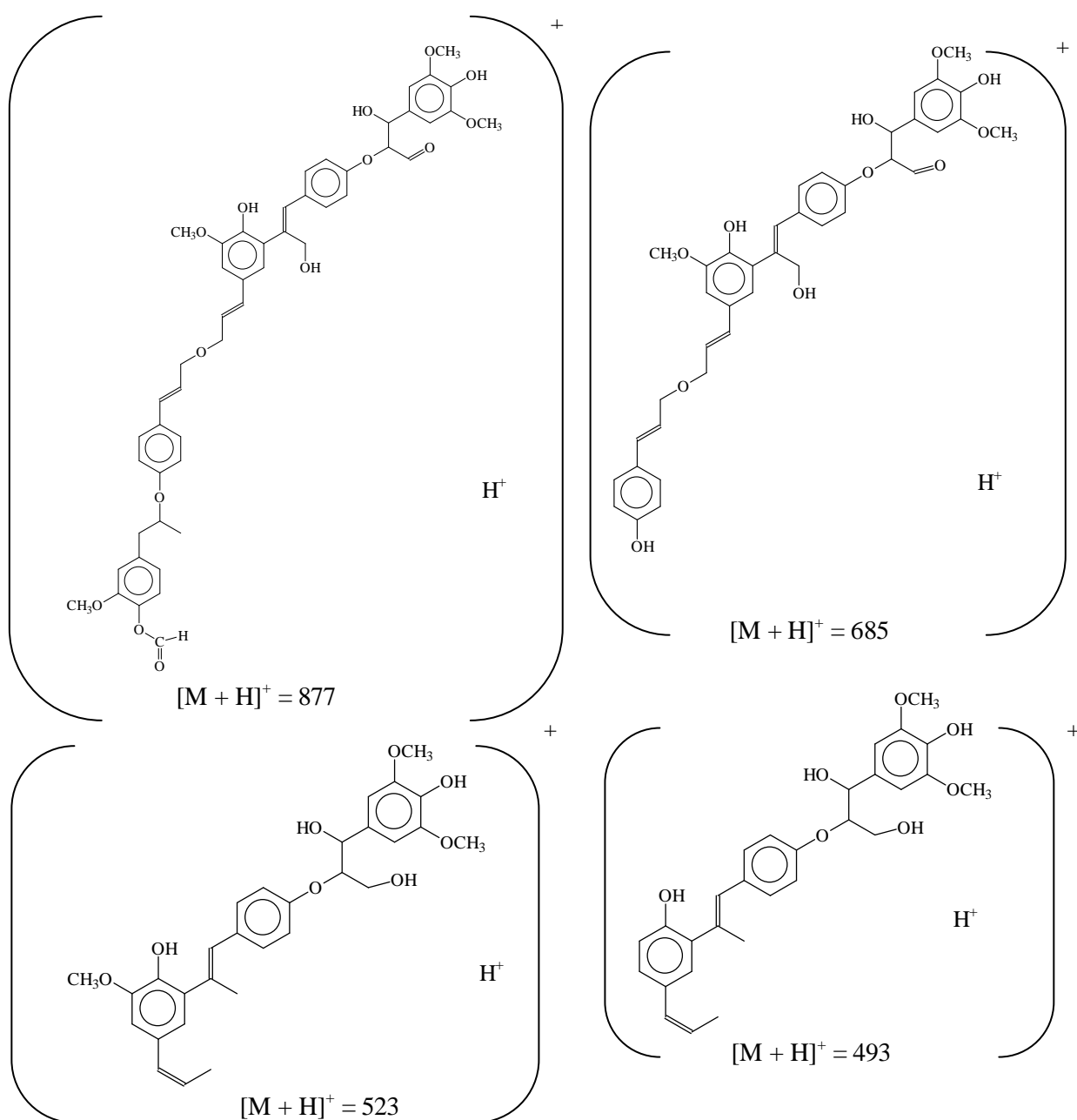
3.4. Teneurs en groupements hydroxyles

L_b , L_p et L_h comportent dans leur structure trois types de groupements hydroxyles : OH libres alcooliques et phénoliques, OH estérifiés par l'acide acétique et OH estérifiés par l'acide formique. Les deux derniers sont produits suite aux réactions d'estérification inévitables au cours de la cuisson. Pour déterminer les teneurs en ces différents groupements, nous avons adapté à ces lignines la méthode de Mansson [27] qui consiste à propionyler, dans un premier temps, les OH libres puis à libérer les trois acides formique, acétique et propionique dont on détermine les proportions relatives au moyen d'un dosage chromatographique. Les résultats issus de cette analyse (Tableau 6a) montrent que le processus d'extraction de la lignine par le procédé CIMV conduit à l'estérification de près de 40 % des OH alcooliques et phénoliques et que les opérations de purification réduisent sa teneur en groupements OH totaux alors que l'hydrolyse conduit à une augmentation de cette teneur.

Compte tenu des différences de réactivité existant entre les OH phénoliques et ceux alcooliques, il était nécessaire de préciser leurs proportions relatives.

Tableau 6a : Teneurs de L_b , L_p et L_h en groupements OH

Lignine	$[OH]$ mmol/g lignine			
	<i>OH</i> formylés	<i>OH</i> acétylés	<i>OH</i> propionylés	<i>OH</i> totaux
L_b	0,94	1,09	2,98	5,01
L_p	0,83	0,67	2,57	4,07
L_h	0,73	0,72	4,07	5,52



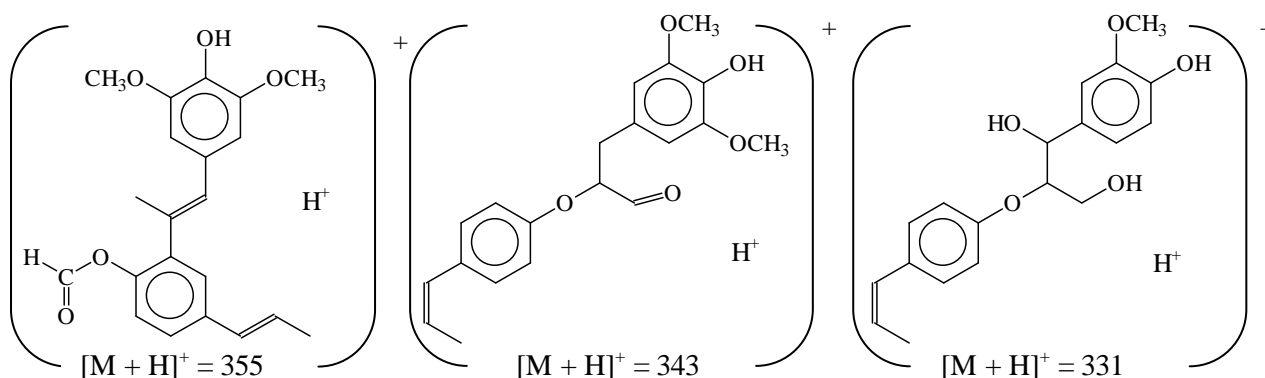


Figure 1 : Structures des espèces présentes dans L_p

L'aminolyse de L_b préalablement propionylée par la pyrrolidine conduit à la transformation des fonctions esters (formiate, acétate et propionate) en OH alcooliques et phénoliques avec formation d'un mélange de trois N-acyl pyrrolidines (Schéma 1). Cependant, lorsque la réaction est réalisée dans des conditions douces, l'aminolyse des fonctions esters aliphatiques est caractérisée par une cinétique très lente et on peut considérer que seuls leurs homologues aromatiques sont transformés [27]. Le dosage, par chromatographie en phase gazeuse, des trois acylpyrrolidines aromatiques ainsi obtenues permet de déterminer la teneur de L_b en OH phénoliques libres, formylés ou acétylés. Les résultats de cette étude (Tableau 6b) montrent que les OH libres de la lignine brute extraite de l'alfa sont à 58 % du type phénolique alors que les OH estérifiés par l'acide formique ou l'acide acétique sont à 82 % d'origine aliphatique en accord avec ce qui a été observé avec les lignines extraites de la paille de blé, du chêne vert ou du pin [21].

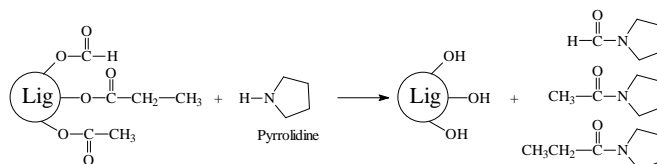


Schéma 1 : Aminolyse de L_b propionylée

Tableau 6b : Teneurs de L_b en OH aliphatiques et phénoliques

Lignine	[OH] mmol/g lignine			
	OH formylés	OH acétylés	OH propionylés	OH totaux
phénol. + aliph.	0,94	1,09	2,98	5,01
OH phénoliques	0,24	0,12	1,75	2,11
OH aliphatiques	0,70	0,97	1,23	2,9

4. Conclusion

L'analyse structurale de la lignine, extraite de l'alfa tunisienne par le procédé CIMV, montre que celle-ci est constituée d'oligomères de structures assez régulières comportant les trois unités aromatiques de base H, G et S associées entre elles par des jonctions aliphatiques du type (β -O-4), (β -5) et (γ -O- γ). Les masses molaires moyennes évaluées par CES sont relativement faibles par comparaison à celles des lignines obtenues par les procédés basiques classiques. Ces résultats semblent indiquer que la déstructuration de l'alfa en milieu hydro-organique conduit à la fragmentation de la lignine tout en évitant de modifier de manière significative sa structure. Les groupements alcooliques et phénoliques, dont la teneur globale est de l'ordre de 5 mmol/g, sont toutefois partiellement estérifiés par le réactif de cuisson mais leur régénération ne pose aucun

problème. Ces résultats tout à fait originaux suggèrent de poursuivre ces recherches afin d'examiner les possibilités d'utilisation de ces oligomères en tant que macromonomères alcooliques et phénoliques pour élaborer de nouveaux matériaux polymères.

Remerciements : Nous sommes reconnaissants au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour l'aide financière. Nous remercions également Monsieur le Professeur M. DELMAS du Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET de Toulouse pour la réalisation des analyses spectroscopiques et Monsieur le Professeur J. BANOUB du Département des Pêches et Océans Canada Terre-Neuve, St John's pour la spectroscopie de masse.

REFERENCES

- [1] W. G. Glasser, S. S. Kelley, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, p. 795, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [2] A. Gandini, *Comprehensive Polymer Science*, p. 527, Pergamon Press, Oxford, First Suppl., **1992**.
- [3] J. Wang, R. St. J. Manley, D. Feldman, *Progr. Polym. Sci.*, **1992**, *17*, 611.
- [4] M. Burdet, M.-F. Foray, D. Robert, *Makromol. Chem.*, **1985**, *186*, 1495.
- [5] R. Sun, J. M. Lawther, W. B. Banks, *Holzforschung*, **1997**, *51*, 244.
- [6] N. Vivas, M.-F. Nonier, I. Pianet, N. V. de Gaulejac, E. Fouquet, *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, 1221.
- [7] F. Xu, R.-C. Sun, M.-Z. Zhai, J.-X. Sun, J.-X. Jiang, G.-J. Zhao, *J. Applied Polymer Science*, **2008**, *108*, 1158.
- [8] W. G. Glasser, R. A. Northey, T. P. Schultz, *Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives*, Eds, ACS Symposium Series, **2000**, p. 742.
- [9] H. Q. Lam, Y. Le Bigot, M. Delmas, G. Avignon, *Ind. Crops. Prod.*, **2001**, *14*, 65.
- [10] M. Delmas, Q. L. Hoang, Y. Le Bigot, G. Avignon, *Appita Journal*, **2003**, *56*, 102.
- [11] F. Xu, J.-X. Sun, R. C. Sun, P. Fowler, M. S. Baird, *Ind. Crops. Prod.*, **2006**, *23*, 180.
- [12] W. G. Glasser, V. Davé, C. E. Frazier, *J. Wood Chem. Technol.*, **1993**, *13*, 545.
- [13] R. A. Young, M. Akhtar, *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industries*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [14] H. Ammar, H. Mallek, F. Abdelkefi, B. Benjelloun-Mlayeh, R. El Gharbi, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2009**, *11*, 69.
- [15] S. Hattalli, A. Benboura, F. Ham-Pichavant, A. Nourmamode, A. Castellan, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, *75*, 259.
- [16] S. Hattalli, A. Benaboura, S. Dumarçay, P. Gérardin, *J. Applied Polymer Science*, **2005**, *97*, 1065.
- [17] H. Nadji, M.-C. Brochier Salon, C. Bruzzése, A. Benaboura, M. N. Belgacem, *Cellulose Chem. Technol*, **2006**, *40* (1-2), 45.
- [18] H. Nadji, P. N. Diouf, A. Benaboura, Y. Bedard, B. Riedl, T. Stevanovic, *Bioresource Technology*, **2009**, *100*, 3585.
- [19] N.-E El Mansouri, J. Salvadó, *Industrial Crops and Products*, **2006**, *24*, 8.
- [20] F. Xu, Z. C. Geng, C. F. Liu, J. L. Ren, J. X. Sun, R. C. Sun, *J. Applied Polymer Science*, **2008**, *109*, 555.
- [21] V. H. Thao, *Thèse*, INP de Toulouse/Université Montpellier II, **2005**.
- [22] R. El Hage, N. Brosse, L. Chrusciel, C. Sanchez, P. Sannigrahi, A. Ragauskas, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, *94*, 1632.
- [23] O. Faix, *Holzforchnug*, **1991**, *45*, 21.
- [24] Z.-X. Guo, *thèse*, l'école Française de Papetiers, **1991**.
- [25] S. L. Liu, X. B. Du, J. L. Kong, *Chinese Chem. Lett.*, **2006**, *17* (1), 41.
- [26] J. Banoub, B. Boujelloun, M. Delmas, *Rapid communication in mass spectrometry*, **2007**, *21*, 2867.
- [27] P. Mansson, *Holzforchnug*, **1983**, *37*, 143.
- [28] M. Gonzalez Ariols, A. Garcia, R. Liano-Ponte, J. Labidi, *Chem. Engineering J.* **2010**, *157*, 113.
- [29] A. Garcia, A. Toledano, M. Angeles Andrés, J. Labidi, *Process Biochemistry*, **2010**, *45*, 935.
- [30] L. Serrano, I. Egues, M. Gonzalez Ariols, R. Liano-Ponte, J. Labidi, *Chem. Engineering J.* **2010**, *156*, 49.