

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوؤرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BACHKAR Sonia

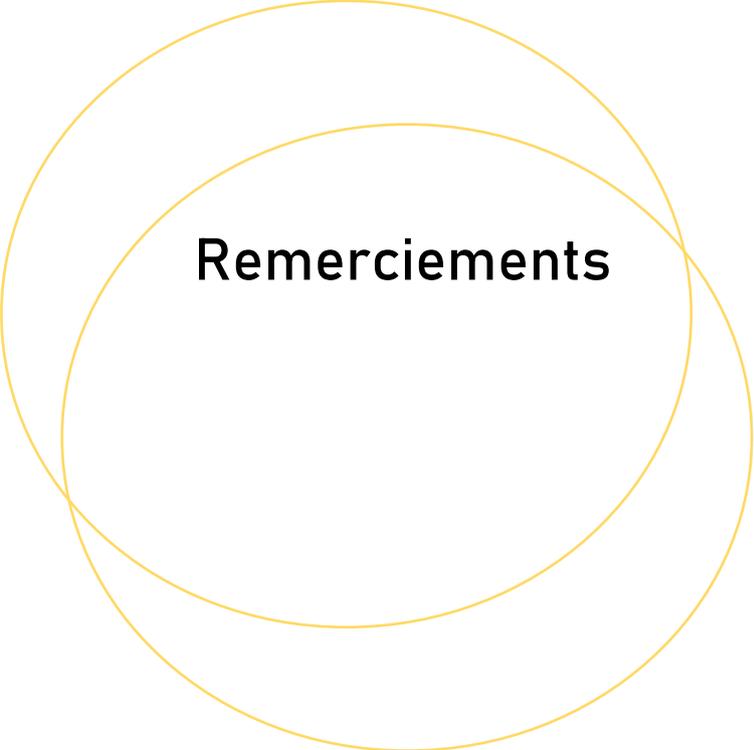
Le 06 juillet 2022

Thème

Extraction et valorisation de la lignine de palmier dattier

Devant le jury composé de :

Mme Boussak Hassina	Maître de conférences A FS - UMBB	Présidente
Mme. Guemmour Hind	Maitre de conférences A FS - UMBB	Examinatrice
Mr. Hamidouche Fahim	Maître de conférences A FS - UMBB	Examineur
Mr. Irekti Amar	Maître de conférences A FS - UMBB	Promoteur
Mme Meddahi Khalida	IAP Sonatrach	Co-promotrice



Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Institut Algérien de Pétrole IAP Sonatrach encadré par Monsieur Irekti Amar, Maître de conférences A à l'Université de Boumerdes, et co-encadré par Madame Meddahi Khalida, magistère et formatrice à l'IAP.

Je remercie vivement Monsieur Irekti A. pour la rigueur scientifique qu'il m'a apportée, pour sa disponibilité, pour sa compréhension dans les moments difficiles et pour m'avoir permis de mener à terme ce travail dans les meilleures conditions.

J'exprime mes vifs remerciements pour Madame Meddahi Khalida, magistère et formatrice à l'IAP, d'avoir accepté de co-encadrer ce travail et de m'avoir accueilli au sien de l'IAP-Sonatrach. Le partage de l'ensemble de ses connaissances m'a permis de travailler dans les meilleures conditions.

J'exprime mes remerciements à Madame Boussak H., Maître de conférences A à l'Université de Boumerdes pour sa grande disponibilité et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je tiens à remercier particulièrement les membres du jury : Madame Guemmour H. et Mr Hamidouche F., enseignants, Maîtres de conférences A au département de chimie de l'Université de Boumerdes, pour le temps et l'intérêt porté à ce mémoire.

Je tiens à remercier également tout le personnel de l'IAP que j'ai eu l'occasion de croiser de près ou de loin et qui a apporté sa pierre à l'édifice. Je pense principalement à Mme Zaidi Meriem, Monsieur Mohamed.

Mes gratitude s'adressent également au personnel du Centre de Recherche et développement CRD. Sonatrach qui m'a accueilli et permis d'effectuer les analyses physico-chimiques.

Je remercie très sincèrement le personnel de laboratoire des matériaux polymères de l'USTHB pour les analyses thermiques.

Mes remerciements vont évidemment à tous mes collègues étudiants et ex-étudiants qui m'ont accompagné durant mes études universitaires.

Je remercie aussi toutes les personnes (enseignants, techniciens et personnel) de Département de Chimie de la FS, Université de Boumerdes qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années.

Enfin et pas des moindres, je remercie mes parents, mes frères et mes amis proches pour leur soutien, confiance et intérêt tout au long de ce travail. J'exprime du fond du cœur ma reconnaissance envers ma petite famille pour son soutien et patience au cours des années.

Résumé

ملخص

Extraction et valorisation de la lignine de palmier dattier

Résumé — La valorisation de la lignine suscite un intérêt croissant depuis quelques années. Elle est le second bio-polymère le plus abondant de la biomasse après la cellulose, et représente environ 30% de la matière organique dans la biosphère.

Cette étude consiste d'une part à l'extraction, purification et caractérisation de la lignine à partir de déchet du bois de palmier dattier suivant la méthode kraft. Une étude a été effectuée concernant sa caractérisation structurale et quantification des groupements chimiques. La lignine alcaline purifiée a ensuite été caractérisée d'un point de vue moléculaire et par analyses thermiques. D'autre part, son effet sur le comportement en écoulement des boues de forages est testé. L'effet fluidifiant de la lignine dans le système bentonite/eau est confirmé et le modèle rhéologique d'Ostwald de Waeles est montrée comme étant la plus adéquat pour décrire le comportement rhéologique de ce type de substitution, Ceci montre une bonne efficacité pour la stabilisation des cutines d'argiles.

Mots-clés : Palmier dattier, lignine, boue de forage, rhéologie

Extraction and valorization of date palm lignin

Abstract— The lignin valorization has been attracting increasing interest in recent years. It's the second most abundant bio-polymer in biomass after cellulose, and represents about 30% of organic matter in the biosphere.

This study consists on the one hand of the extraction, purification and characterization of lignin from waste wood of date palm following the kraft method. A study was carried out concerning its structural characterization and quantification of chemical groups. The purified alkaline lignin was then characterized from a molecular point of view and by thermal analysis. On the other hand, its effect on the flow behavior of drilling sludge was tested. The fluidizing effect of lignin in the bentonite/water system is confirmed and the Ostwald de Waeles rheological model is shown to be the most adequate to describe the rheological behavior of this type of substitution. This shows a good efficiency for the stabilization of clay cutins.

Keywords: Date palm, lignin, drilling mud, rheology

استخراج وتثمين لجنين نخيل التمر

ملخص: جذب تثمين اللجنين اهتمامًا متزايدًا في السنوات الأخيرة. إنه البوليمر الحيوي الثاني الأكثر وفرة في الكتلة الحيوية بعد السليلوز ، ويمثل حوالي 30٪ من المواد العضوية في المحيط الحيوي

تتكون هذه الدراسة من جهة من استخراج ،تنقية وتوصيف اللجنين من مخلفات خشب النخيل باتباع طريقة كرافت .تم إجراء دراسة حول خصائصها الهيكلية وتقدير المجموعات الكيميائية .تم بعد ذلك تمييز اللجنين المنقى من وجهة نظر جزيئية ومن خلال التحليل الحراري .من ناحية أخرى ، تم اختبار تأثيرها على سلوك تدفق طين الحفر .تم تأكيد تأثير تمييع اللجنين في نظام البنتونات /المائي ، وتبين أن نموذج Ostwald de Waeles الريولوجي هو الأكثر ملاءمة لوصف السلوك الريولوجي لهذا النوع من الاستبدال .هذا يدل على كفاءة جيدة في تثبيت قطع الطين

الكلمات المفتاحية: نخيل التمر ، اللجنين ، طين الحفر ، الريولوجيا

Sommaire

Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Le palmier dattier et la lignine	
I. Bioraffinage	3
II. Biomasse lignocellulosique.....	3
II.1. Composants structurels de la biomasse lignocellulosique.....	4
II.1.1. Les extractibles.....	5
II.1.2. La cellulose	5
II.1.3. Les hémicelluloses.....	6
II.1.4. La lignine.....	6
II.1.4.1. Structure de la lignine.....	7
II.1.5. Les pectines.....	11
II.1.6. Les cires	11
III. Palmier dattier	11
III.1. Description du palmier dattier	11
III.2. Constituants principaux du palmier dattier	13
III.2.1. Palmes	13
III.2.2. Jeune palme	13
III.2.3. Régime de dattes	13
III.2.4. Dattes	13
III.2.5. Gourmand	14
III.2.6. Stipe	14
III.2.7. Cicatrices annulaires	14
III.2.8. Rejet	14
III.2.9. Bulbe	14
III.2.10. Racines	14
III.3. Palmier dattier dans le monde	15
III.4. Palmier dattier en Algérie	16
III.5. Distribution géographique en Algérie	16
IV. Méthodes d'extraction de la lignine (délignification)	17
IV.1. Extraction mécanique	17

IV.1.1. Teillage	17
IV.1.2. Déflexion	17
IV.1.3. Laminage	18
IV.2. Extraction biologique	18
IV.2.1. Le rouissage à l'air	18
IV.2.2. Le rouissage à l'eau	18
IV.2.3. Par action microbienne	19
IV.3. Extraction chimique	19
IV.3.1. Kraft	19
IV.3.2. Lignosulfonates	20
IV.3.3. Organosolv, ou solvant organique	21
V. Valorisation et applications de la lignine	23

Chapitre II : Etat d'art

Introduction	26
I.1.Extraction et applications de la lignine	26
I.2.Morphologie de la lignine	37

Chapitre III : Méthodes expérimentales et matériaux

I. Techniques de caractérisation	40
I.1. Masse volumique	40
I.2. Densité	40
I.3. Le potentiel d'hydrogène (pH mètre)	41
I.4. Taux des extractibles	41
I.5. Composition Chimique par FTIR	42
I.6. Granulomètre à laser	43
I.7. Analyse microscopie électronique à balayage MEB	44
I.8. Analyse calorimétrique différentielle	45
I.9. Viscosimètre	45
II. Matériaux utilisés	47
II.1. Matière première	47
II.2. Echantillonnage.....	47
II.3. Préparation des échantillons	47
II.3.1. Broyages	48
II.3.2. Tamisages	49
II.3.3. Solvants	49
III. Extraction	49
III.1. Elimination des extractibles	49
III.1.1. Lavage à l'eau distillée	49
III.1.2. Lavages dans un soxhlet	50

III.2. Extraction de la liqueur noire	51
III.3. Précipitation et purification de la lignine kraft	52
III.4. Purification des lignines	53
IV. Valorisation de la lignine	54
Chapitre IV : Résultats et discussions	
I. Caractérisation physico-chimique des poudres de bois de palmier	55
I.1. Analyse de la distribution granulométrique des poudres brutes	55
I.2. Composition chimique de la poudre brute	57
I.3. Densité	58
II. Extraction de la lignine	59
III. Caractérisation de la lignine	60
III.1. Composition chimique de la lignine	60
III.2. Taux de la lignine	61
III.3. Analyse de la distribution granulométrique	63
III.4. Analyse morphologique	64
III.5. Analyse Calorimètre à balayage différentiel DSC	66
IV. Etude de l'effet de la lignine sur les propriétés rhéologiques de la boue de forage à base d'eau.....	66
IV.1. Constituants de la boue de forage	68
IV.1.1. La bentonite	68
IV.1.1.1. Caractérisation de la Bentonite	69
IV.1.2. Gomme de xanthane	70
IV.1.3. La lignine	70
IV.2. Formulations de la boue à base d'eau	70
IV.3. Comportement rhéologique de la boue de forage à base d'eau.....	71
IV.3.1. Types de cellules de mesure disponibles.....	71
IV.3.1.1. Cylindres coaxiaux.....	71
IV.4. Comportement rhéologique du système bentonite/eau.....	72
IV.5. Comportement rhéologique de fluide de forage au polymère et lignine.....	73
Conclusion générale.....	76
Références bibliographiques.....	79

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Le palmier dattier et la lignine	
Figure I.1. Composants structurels de la biomasse lignocellulosique.....	4
Figure I. 2. Structure de Cellobiose.....	5
Figure I.3. Structure de la cellulose.....	6
Figure I. 4 Structure de l'hémicellulose.....	6
Figure I. 5 Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine et numérotation des carbones des monolignols.	7
Figure I.6 Structure de la molécule de lignine.....	8
Figure I.7 Dimérisation de deux monomères coniféryles déshydrogénés Les formes de résonnance avec les électrons non appariés localisés en C1 et C3 ne sont pas représentées parce que les réactions de couplage radicalaire ne se produisent pas à ces positions.....	9
Figure I.8 Représentation chimique de la lignine	10
Figure I.9 Structure d'acide uronique.....	11
Figure I.10. Montre les différents éléments du palmier dattier.....	12
Figure I.11. Schéma d'une palme	13
Figure I.12. Pays de tradition Phoenicicoles (en rouge) à travers le monde.....	15
Figure I.13. Répartition géographique du patrimoine phoénicicole avec les principales régions phoénicicole (Biskra, Ouargla, El-Oued).....	16
Figure I.14. Réaction nette dans la dépolymérisation de la lignine par SH-(Ar=aryl, R=alkyl groups).	19
Figure I.15. Formation des lignosulfonates. Q peut être une grande variété de groupes présents dans la structure de la lignine.	21
Figure I.16. Rupture solvolytique d'une liaison phénolique α -aryl éther via une méthylène quinone comme intermédiaire. B= OH, OCH ₃	22
Figure I.17. Rupture solvolytique d'une liaison α -aryl éther par substitution nucléophile. R = H or CH ₃ ; B = OH, OCH ₃ , etc.....	22
Figure 1. 18. Illustration des voies de valorisation de la lignine dans le domaine des matériaux.....	24
Chapitre II : Etat d'art	
Figure II.1. Evolution de la recherche sur la lignine.....	26
Figure II.2. Les groupes fonctionnels de la lignine extraite de la biomasse du frêne par (Py)(For) sont présentés dans la figure 3. Le prétraitement avec (Py)(For) à 75°C.....	27
Figure.II.3. Système de transformation progressive de la lignine à des oligomères et monomères sous hydroconversion catalytique avec NiMo / Al ₂ O ₃	29
Figure.II.4. specter IR (a:lignine AlK (SO ₄) 2.12H ₂ O; b : lignine H ₂ SO ₄).....	30

Figure.II.5. Monomère de copolyester.....	31
Figure.II.6. Paramètres solvatochromiques, π^* (symboles pleins) et β (symboles vides), pour les solvants 0,2 M LiOH, NaOH, KOH et TBAOH déterminés à température ambiante.....	32
Figure.II.7. FTIR spectra of EKL, MWL, and the three lignin fractions (F1–3).....	33
Figure II.8. DSC de différents échantillons de lignine.	35
Figure II.9. DSC chaleur de thermographes de réaction de la lignine de la fibre de lin, la luzerne, la paille de pin, et la paille de blé obtenue à 5 °C / min.....	36
Figure II.10. Spectre FTIR pour pure lignine.	37
Figure II.11. SEM images (gauche : 3000 ×; droite: 5000 ×) des fractions de lignine sélectionnées L1, L4 et L9.	38
Figure II.12. MEB micrographies de trois non-estérifié et maléate Kraft lignines (zoom x 1000, à l'exception non estérifié Induline AT lignine avec un zoom x 300).....	39
Chapitre III : Méthodes expérimentales et matériaux	
Figure III.1. Mesure de la densité.....	40
Figure III.2. Densimètre.....	41
Figure III.3. Potentiel d'hydrogène (pH mètre)	41
Figure III.4. (a) Pastilleuse. (b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (c) Réflectance Totale Atténuée ATR (IAP-Sonatrach).....	43
Figure III.5. Granulomètre à laser de type LA 950. (CRD-Sonatrach).....	44
Figure III.6. Microscopie électronique à balayage MEB(CRD-Sonatrach).....	44
Figure III.7. Appareil d'analyse enthalpique différentielle de type Mettler Toledo 823 DSC (LMP-USTHB)	45
Figure III.8. Viscosimètre (IAP-Sonatrach)	46
Figure III.9. Localisation géographique de la zone de prélèvement d'échantillon (Tolga Biskra).	47
Figure III.10. Les différents échantillons.....	48
Figure III.11. Broyage manuel.....	48
Figure III.12. Broyage automatique d'un moulin électrique.....	48
FigureIII.13. Tamisages de la pulpe de palmier dattier.....	49
Figure III.14. Les étapes de lavage à l'eau distillée.....	50
Figure III.15. Montage de soxhlet.....	50
Figure III.16. Lavages au soxhlet.....	51
Figure III.17. Extraction de la liqueur noire à l'aide d'un autoclave.....	52
Figure III.18. Filtration Büchner.....	52
Figure III.19. Précipitation des lignines kraft.....	53
Figure III.20. Filtration de la lignine kraft.....	53

Figure III.21. Purification de la lignine.....	54
Figure III.22. Formulation de la boue de forage à base d'eau.....	54
Chapitre IV : Résultats et discussions	
Figure IV.1. Les différentes poudres de palmier dattier.....	55
Figure IV.2. Analyse de la distribution granulométrique des poudres brutes.....	56
Figure IV.3. Composition chimique de la poudre brute.....	58
Figure IV.4. Mesure de la densité.....	58
Figure IV.5. Extraction et purification de la lignine par méthode Kraft.....	59
Figure IV.6. Les différentes poudres de la lignine pure.....	60
Figure IV.7. Spectres FTIR des échantillons de la lignine purifiée.....	61
Figure IV.8. Taux d'extrait sec de la lignine.....	62
Figure IV.9. Analyse de la distribution granulométrique de la lignine	63
Figure IV.10. Images au microscope électronique à balaye (MEB) à 1mm, 50 µm et 5 µm de la lignine.....	65
Figure IV.11. Courbes ATD-ATG de la poudre de la lignine pure d'échantillon E 1.2	66
Figure IV.12. Courbes ATD-ATG de la poudre de la lignine pure d'échantillon E 1.2 SR (SR : Solvant recyclé).....	66
Figure IV.13. La bentonite.....	68
Figure IV.14. Analyse MEB -EDX de la bentonite de Maghnia.....	69
Figure IV.15. Structure amphiphile.....	70
Figure IV.16. Cellule de couette de type cylindres coaxiaux	71
Figure IV.17. Comportement rhéologique de la formulation F1 (Eau/Bentonite).....	72
Figure IV.18. Rhéogrammes de la variation de la viscosité des formulations	73
Figure IV.19. Rhéogrammes de la variation de la viscosité des formulations	73

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : Le palmier dattier et la lignine	
Tableau I.1. Compositions chimiques de quelques types des fibres végétales.....	4
Tableau I.2. Les sept premiers pays arabes en termes de nombre de palmiers.....	15
Chapitre II : Etat d'art	
Tableau II.1 Compositional analysis of the ash tree biomass. Components Content yield (%).....	27
Tableau.II.2 Pourcentage massique de la lignine dans les biomasses.....	30
Tableau. II. 3. Capacité calorifique de chaque lignine.....	30
Chapitre IV : Résultats et discussions	
Tableau IV.1. Distribution granulométrique des poudres brutes	57
Tableau IV.2. Mesures de la masse volumique et de la densité de poudre bute.....	59
Tableau IV.3. Taux d'extrait sec de la lignine.....	62
Tableau IV.5. Composition chimique par fluorescence X de la bentonite	69
Tableau IV.5. Les formulations de la boue à base d'eau dans un ½ L d'eau.....	70

Abréviations

E1.1 : échantillon 1 (partie extérieure)

E1.2 : échantillon 2 (partie intérieure)

E1.2 SR : échantillon 2 (partie intérieure), extrait par solvant recyclée

E1.2 E : échantillon 2 (partie intérieure), extrait par l'eau distillée

E2.1 : échantillon 3 (partie extérieure)

E2.2 : échantillon 4 (partie intérieure)

E3 : échantillon 5 (palm ou djerid)

ρ : densité

m : masse

v : volume

ρ_{eau} : densité d'eau

Py : acetate de pyridinium

For: formate de pyridinium

EKL: lignine Kraft d'Eucalyptus

MWL: lignine de bois broyé

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FTIR -ATR spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier- Attenuated Total Reflectance

MEB : microscopie électronique à balayage

DSC : analyse calorimétrique différentielle

WBM : boue à base d'eau

PAC : Cellulose Polyanionique, "Polyanionic cellulose"

PHPA : Polyacrylamide partiellement hydrolysé

FS UMBB : Faculté des sciences, université M'hammed Bougera Boumerdès

IAP-Sonatrach : Institut de Pétrole Algérie Sonatrach

CRD-Sonatrach : Centre de recherche et développement Sonatrach

Introduction générale

Introduction générale

Le déchet des palmiers dattiers est une biomasse inépuisable disponible en Algérie et partout dans le monde où le palmier peut être cultivé. C'est une source organique naturelle qui peut être valorisée, d'autant plus que les autres ressources renouvelables ne sont exploitées qu'en partie dans le pays. Depuis Ces dix dernières années et même bien avant, le secteur des palmiers dattiers a connu une progression significative. Actuellement l'Algérie dispose d'un potentiel énorme de palmiers dattiers, on compte plus de 18 millions de palmiers dattiers soit plus de 18% du patrimoine phoénicol mondiale selon les dernières statistiques de Ministère de l'Agriculture. Ce potentiel peut générer une quantité énorme et croissante de déchet lors de la récolte des dattes et de l'entretien annuelle des palmiers.

La production mondiale de biomasse sèche est d'environ 1,3 milliard de tonnes par an, ce qui en fait la plus grande source d'écoproduits. La biomasse lignocellulosique est un complexe composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

La lignine est un polymère naturel et très complexe dont la structure peut être modifiée. Les facteurs qui amènent ces différences structurales sont : l'espèce de la plante d'où la lignine est extraite, la partie de la plante (aiguilles, racines, écorce, cônes, le bois...) et aussi la méthode d'extraction.

Remise d'actualité avec l'intérêt pour le développement des bioraffineries, la lignine en est l'un des principaux constituants pour la fabrication de matériaux à haute valeur ajoutée. Alors que de nombreux produits phénoliques provenant de l'industrie pétrolière sont souvent coûteux à produire et toxiques ; la lignine offre, par sa présence en vaste quantité dans la nature, une solution de remplacement plus économique et environnementale. En effet, la lignine est la seule ressource naturelle renouvelable capable de donner des composés chimiques aromatiques dont dépendent notre société actuelle, jusqu'alors produits à partir de matière première d'origine fossile. Par conséquent, son utilisation comme produit de substitution dans l'industrie chimique représente un enjeu économique majeur dans le cadre du développement durable et de la chimie verte. Néanmoins, l'élargissement de son application à échelle industrielle se heurte à de nombreuses difficultés. La lignine a longtemps été décrite comme étant réticulée et la complexité, l'hétérogénéité et la variabilité de sa structure ont souvent freiné la recherche visant sa valorisation. Aujourd'hui, grâce à l'évolution des techniques d'analyse facilitant sa caractérisation, les scientifiques s'accordent sur une structure linéaire de la lignine, ce qui suscite un regain d'intérêt pour ce biopolymère.

La présente étude, s'intéresse à la valorisation de la lignine extraite à partir de déchet de palmier dattier algérien par le procédé Kraft. Son pouvoir émulsifiant et sa capacité tension active nous conduit à sa valorisation comme fluidifiant dans les fluides de forages et tester son influence sur le comportement rhéologique en système de boue à base d'eau. A cet effet, un protocole expérimental est tracé afin, d'abord, d'extraire et purifier la lignine, puis étudier ses caractéristiques physiques et chimiques avant d'expérimenter son pouvoir fluidifiant.

Ce mémoire est présenté en deux parties : La première partie est un bilan bibliographique résumant les notions théoriques ainsi que les travaux antérieurs relatifs à notre étude. Elle se divise en deux chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique sur la biomasse et le palmier dattier. En revanche le deuxième chapitre, nous dresserons l'état de l'art sur la lignine, ses propriétés et sa valorisation.

La deuxième partie de ce manuscrit présente notre contribution expérimentale sur le sujet et composée de deux chapitres. Le troisième chapitre est divisé en deux parties : la première partie présente les protocoles expérimentaux et les techniques d'analyses utilisées, puis, dans une deuxième partie, les matières premières et les différents réactifs sont présentés. Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et les discussions sur l'identification des produits extraits dans chaque étape et l'étude de l'effet de la lignine sur le comportement rhéologique de la boue de forage à base d'eau.

Nous concluons enfin en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de ce mémoire et présenterons les verrous pour la valorisation efficace de la lignine.

Chapitre I
Le palmier dattier et la lignine

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée au matériau bois, elle décrit sa structure et composition chimique. La seconde partie concerne le palmier dattier et la lignine avec ses différentes méthodes d'extraction et ses domaines d'application.

I. Bioraffinage

Le bioraffinage peut être défini comme le processus durable de transformation de la biomasse en produits biobasés (alimentation, produits chimiques, matériaux) et en bioénergie (biocarburants, électricité, chaleur). [1].

On peut aussi le définir comme une usine alimentée en biomasse, dont les composés principaux vont être séparés, isolés et transformés en une gamme de produits à valeur ajoutée. Ces produits vont de la commodité énergétique à des matériaux composites, en passant par des intermédiaires chimiques qui vont être différenciés vers tel ou tel produit dérivé par des procédés de transformation spécifiques. Ce principe de passer d'une matière première brute à une succession de produits dont la valeur augmente au fur et à mesure, utilisant des procédés très variés, dépeint une certaine analogie avec les raffineries basées sur les hydrocarbures. Le portefeuille de produits de la bioraffinerie inclut certains des biens déjà produits par la raffinerie pétrolière et d'autres, propres à la biomasse. [2].

II. Biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est une source durablement abondante sur terre, et est une source prometteuse d'énergie renouvelable, et peut être obtenue à partir de matières premières telles que les résidus agricoles et forestiers, le bois récolté, les plantes vivaces, les déchets municipaux et industriels, etc. [3]

La production mondiale de biomasse sèche est d'environ 1,3 milliard de tonnes par an, ce qui en fait la plus grande source d'énergie verte et durable [4] Des études antérieures indiquent qu'environ 14 % de l'approvisionnement énergétique total peut être produit à partir de la biomasse [5].

La biomasse lignocellulosique est un complexe composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. La proportion des différents composants de la biomasse lignocellulosique varie selon les espèces. Par exemple, la biomasse ligneuse contient plus de cellulose que la biomasse herbacée, tandis que la biomasse des plantes herbacées comprend une quantité élevée d'hémicellulose et de lignine. Les feuillus contiennent de la cellulose (43-47%), de l'hémicellulose (25-35%), de la lignine (16-24%) et des matières extractibles (2-8%), tandis que les résineux ressemblent à de la cellulose (40-44%), Notamment, ces composants peuvent

même varier au sein d'une même espèce, en fonction des différences de croissance, d'âge, de stade, de parties de la plante et d'autres facteurs [6].

I.1. Composants structurels de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est une matrice qui forme une structure, cette structure est composée de la cellulose, d'hémicellulose et de la lignine, et de non-structuré, des extractibles et des minéraux (Figure I.1) [7].

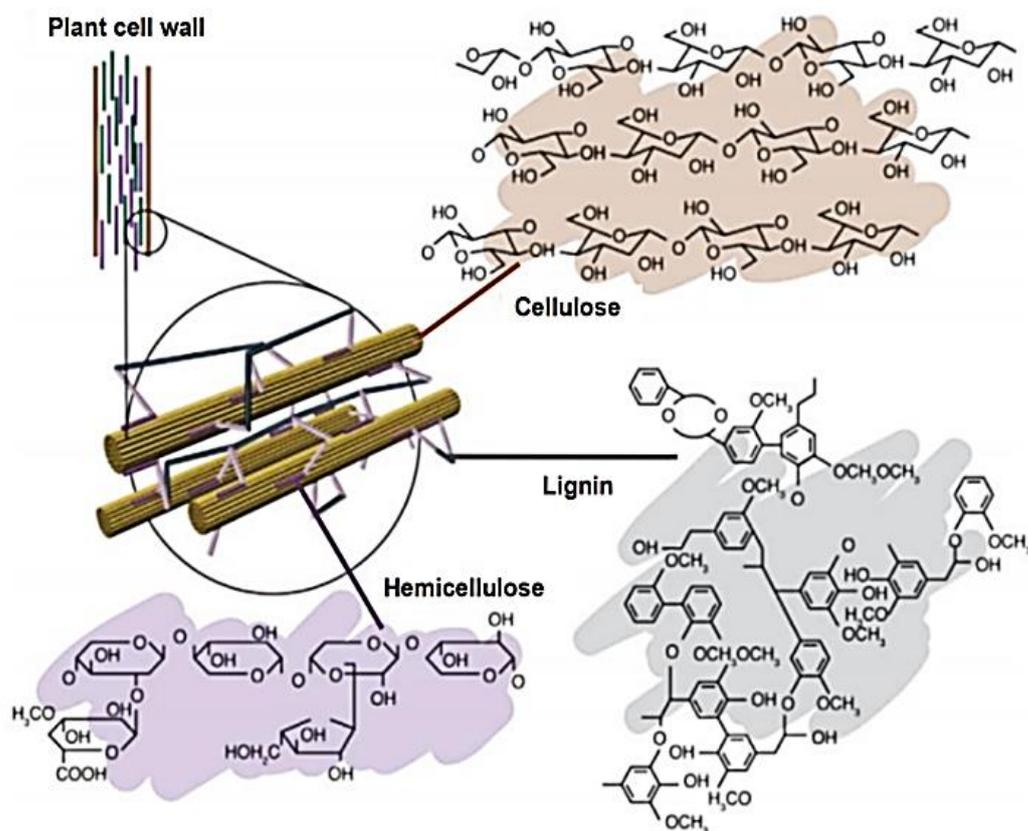


Figure I.1 : Composants structurels de la biomasse lignocellulosique [7].

Tableau I.1. Compositions chimiques de quelques types des fibres végétales [8].

Fiber	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Graisses (%)
Bagasse	55,2	16,8	25,3	/
Bambo	26-43	30	21-31	/
Lin	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Kénef	72	20,3	9	/
Jute	61-71	14-20	12-13	0,5
Chanvre	68	15	10	0,8
Ramie	68,6-76,2	13-16	0,6-0,7	0,3
Sisal	65	12	9,9	2
Palmier dattier	32-35,8	24,4-28,1	26,7-28,1	7

II.1.1. Les extractibles

Sont des composés de faible poids moléculaire que l'on trouve dans la structure poreuse du bois. Ce nom vient du fait qu'ils peuvent être aisément extraits à l'aide de solvants organiques ou aqueux (eau), sans procéder à des traitements sévères tels que ceux qui modifient chimiquement les constituants structuraux du bois (cellulose, hémicelluloses, lignine). Les extractibles regroupent toute une gamme de composés dont la plupart sont des métabolites secondaires, c'est-à-dire des composés qui ne sont pas indispensables à la croissance de la plante. La plupart des extractibles sont localisés dans les lumens des cellules du bois - espaces vides entre les cellules - mais certains font partie des exsudats élaborés par des cellules spéciales appelées canaux résinifères [9].

I.1. 2. La cellulose

La cellulose est un polysaccharide de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ semi-cristalline constituée d'unités de D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons β - (1-4) -glucosidiques. Il est considéré comme la matière organique la plus présente sur la planète avec plus de 50% de la biomasse. Comme structure, la cellulose est une macromolécule dont le motif de répétition est la cellobiose, il constituait de deux monomères D-glucoses liés par une liaison glycosidique β - (1-4) [10].

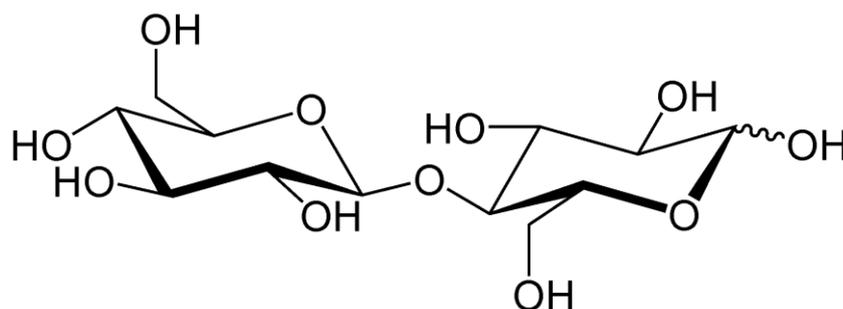


Figure I. 2 : Structure de Cellobiose. [10]

La cellulose aussi est un homopolymère linéaire. Des interactions faibles de types liaisons hydrogènes sont présentes entre les atomes d'une même chaîne mais également entre les chaînes voisines, formant des microfibrilles de cellulose. Ces interactions faibles vont aussi pouvoir former des structures cristallines (deux types de structures : monoclinique et triclinique). [11]

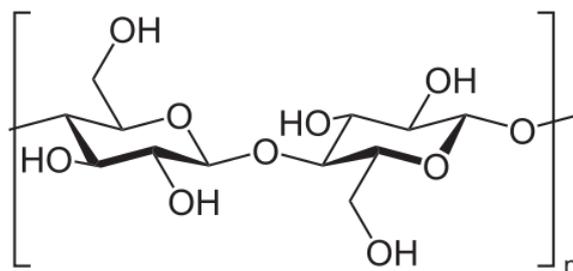


Figure I.3: Structure de la cellulose. [11]

I.1.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes et ils représentent le 3ème composant principal juste après la cellulose et la lignine, avec une proportion en poids d'à peu près 25% de la biomasse. Elles constituent une famille très diversifiée de molécules, qui ont en commun avec la cellulose la liaison glycosidique $\beta(1,4)$ [12]. L'hémicellulose est fortement liée aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes. Les polymères hémicellulosiques sont ramifiés, entièrement amorphes et ont un poids moléculaire nettement inférieur à celui de la cellulose. En raison de sa structure ouverte contenant de nombreux groupes hydroxyle et acétyle, l'hémicellulose est partiellement soluble dans l'eau et hygroscopique. [11] Il est composé de différents types de saccharides cyclés tels que la Xylose, le Mannose et le Glucose, entre autres il forme une structure aléatoire très ramifiée [13].

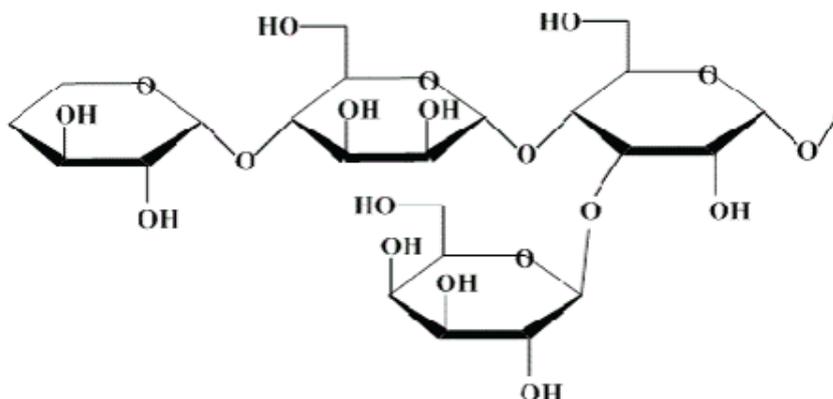


Figure I. 4 : Structure de l'hémicellulose [13].

I.1.4. La lignine

La lignine est une molécule qui fait partie des différents composants principaux du bois, le deuxième en importance après la cellulose. C'est un polymère tridimensionnel aromatique, qui s'apparente à une résine phénolique. Un tissu végétal est ligneux lorsque la proportion de lignine dépasse 15 à 20 %. [14].

On retrouve de la lignine dans certaines algues et dans les plantes qui possèdent des racines. Elles sont le deuxième constituant du bois à hauteur de 30% de la masse sèche chez les résineux et de 20% chez les feuillus. C'est l'élément qui apporte au bois sa rigidité, son imperméabilité et sa force face à la décomposition. La lignine est surnommée la « colle naturelle du bois », elle est utilisée comme liant dans la composition de plusieurs produits. Une autre caractéristique de la lignine est qu'elle est tensioactive, c'est-à-dire qu'elle a la capacité de combiner et de stabiliser deux substances qu'on ne pourrait pas lier autrement. C'est pourquoi elle est utilisée comme émulsifiant dans divers mélanges tels que le béton, l'asphalte, les colorants et les cires. La capacité de la lignine à retenir les particules en suspension dans les solutions en fait un excellent dispersant, dont les applications incluent les détergents à lessive [15].

Les recherches en cours visent à multiplier les applications de la lignine afin de remplacer des produits pétrochimiques tels que le noir de carbone, utilisé dans la fabrication de caoutchouc. En plus de son rôle éventuel dans les bioplastiques, la lignine pourrait bien servir à substituer les fibres dans les composites renforcés, tels que la fibre de verre et la fibre de carbone.

I.1.4. 1. Structure de la lignine

La lignine est le terme générique désignant un vaste groupe de polymères aromatiques. Elle constitue le principal groupe de polymères biosynthétisés à squelette aromatique.

1) Structure moléculaire

Les lignines sont issues de la polymérisation de trois types d'alcools p-hydroxycinnamyliques ou monolignols, les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique. Après polymérisation, ces monolignols conduisent respectivement aux unités phénolyles (H), guaïacyles (G) et syringyles (S), dont les cycles aromatiques ne portent respectivement aucun, un ou deux groupes méthoxyles. (Figure I.5) [16].

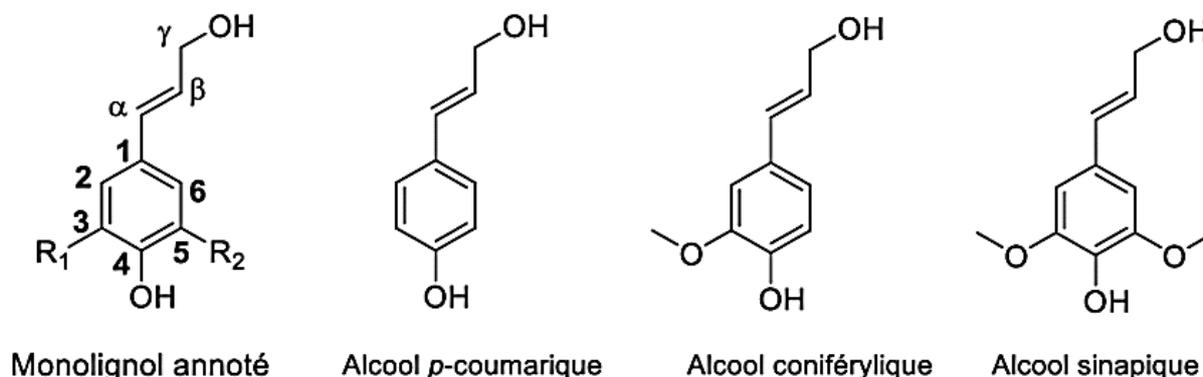


Figure I. 5 : Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine et numérotation des carbones des monolignols. [16].

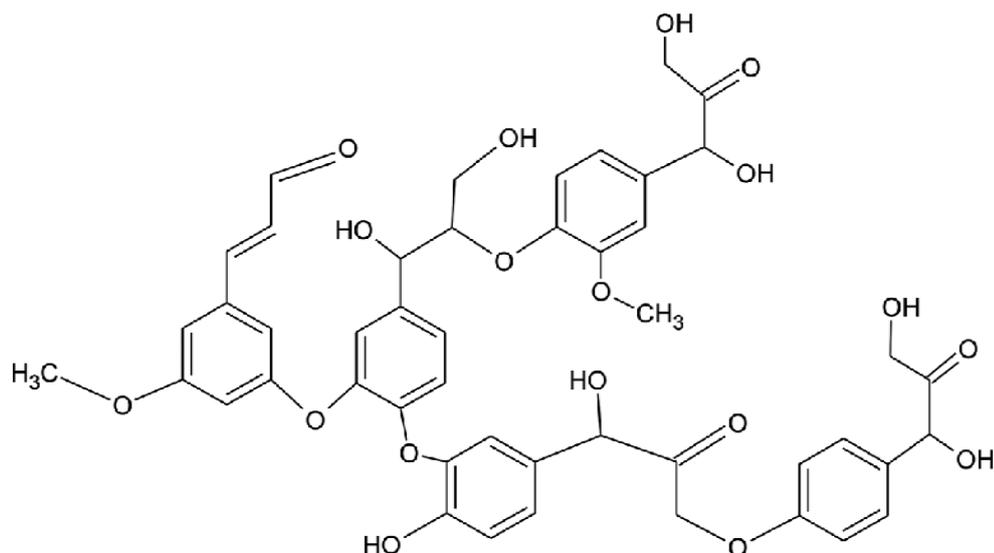


Figure I.6 : Structure de la molécule de lignine [16]

Une fois transportés dans la paroi cellulaire, les monolignols subissent une oxydation radicalaire (c.-à-d. une déshydrogénation) en radicaux phénoliques. Le radical phénolique formé est relativement stable suite à la délocalisation de l'électron non apparié dans le système conjugué. Ensuite, deux radicaux monomères avec l'électron en O4, O5 ou C β peuvent se coupler pour former un dimère, établissant une liaison covalente entre les deux sous-unités (Figure I.5 et I.6).

Après polymérisation de la lignine, les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique conduisent respectivement aux unités phydroxyphényles (H), guaiacyles (G) et syringyles(S).

Les gymnospermes contiennent essentiellement l'unité G (avec de faibles quantités d'unités H). Les angiospermes (plantes à fleurs) dicotylédones contiennent les deux unités G et S avec de faibles quantités d'unités H. Les angiospermes monocotylédones (graminées, liliacées, palmiers...) contiennent les trois unités H, G et S. Des unités moins abondantes ont été identifiées dans de nombreuses espèces. La composition de la lignine varie non seulement avec l'espèce végétale mais aussi avec les tissus, la strate pariétale, l'âge des cellules et l'environnement.

Ainsi, des paramètres liés à la fois au développement et à l'environnement influencent la composition et la structure de la lignine.

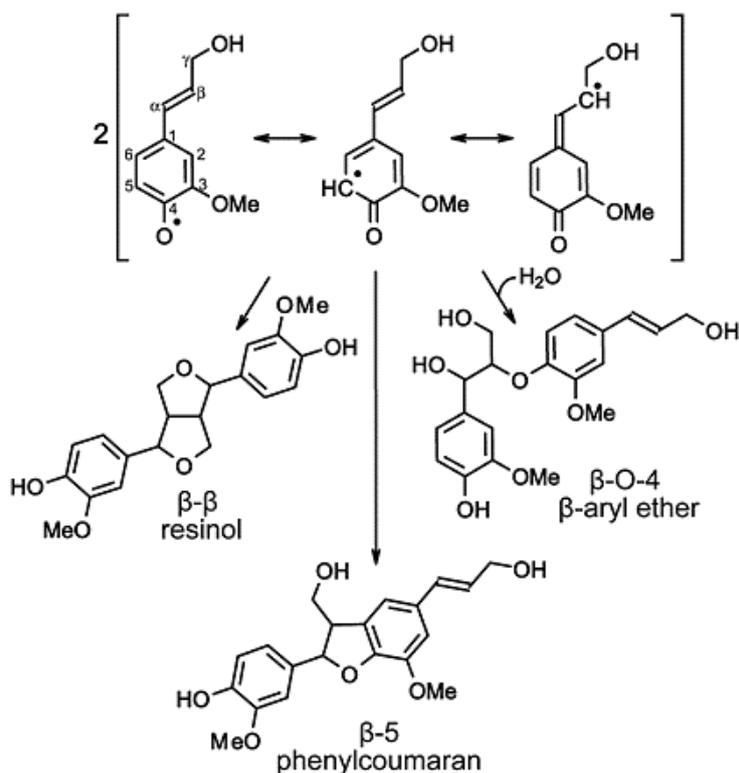


Figure I.7 : Dimérisation de deux monomères coniféryles déshydrogénés Les formes de résonance avec les électrons non appariés localisés en C₁ et C₃ ne sont pas représentées parce que les réactions de couplage radicalaire ne se produisent pas à ces positions [17]

2) Structure macromoléculaire

Le couplage des radicaux monolignols est favorisé à leur position β, et conduit à la formation de liaisons β-O-4 (β-aryl éther), β-5 (structure phénylcoumaran), et β-β (structure résinol). Le phénylcoumaran β-5 est une structure plus rigide et plus hydrophobe que celle produite par un β-O-4. Ensuite, le dimère doit être déshydrogéné avant de pouvoir se coupler à un autre radical monomère. Ce mode de polymérisation selon lequel un monomère radical s'ajoute à un polymère en croissance plutôt que de se combiner l'un à l'autre est appelée polymérisation « endwise ». [18].

- Les unités H, G et S sont liées dans la lignine par diverses liaisons chimiques qui peuvent être regroupées en deux classes de propriétés chimiques différentes.
- Les liaisons labiles de type β-O-4, point faible des lignines et cible des procédés de délignification industrielle, qui impliquent plus particulièrement les unités S.
- Les liaisons résistantes, telles que les liaisons biphényles (5-5), qui impliquent les unités G et H.

La complexité de structure des lignines provient de l'association des trois monolignols par différentes liaisons chimiques sans caractère ordonné ni répétitif. Par contre qu'il y a une certaine répétition dans le motif. Il pense aussi que la lignine est linéaire.

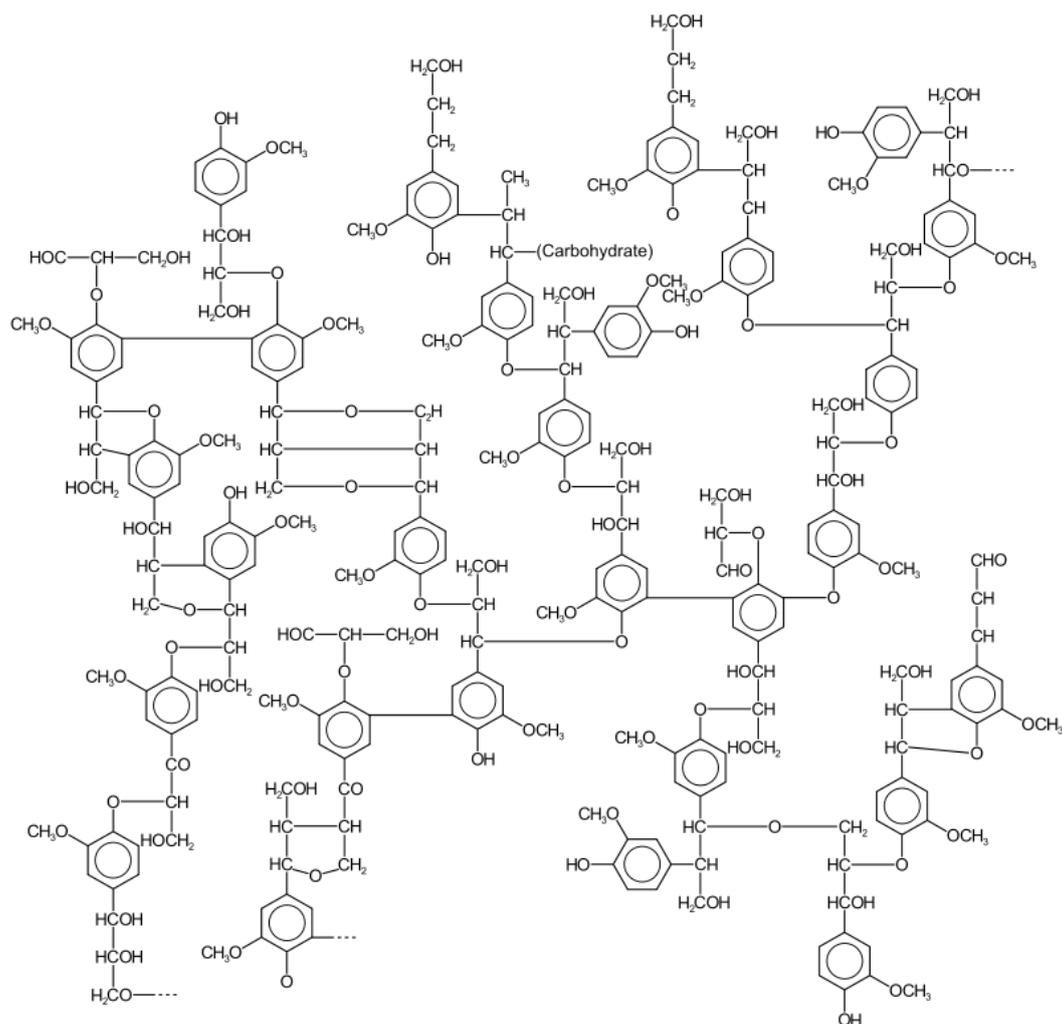


Figure I.8 : Représentation chimique de la lignine [18].

Comme polymère biobasé, la lignine sort du commun en raison de son hétérogénéité de composition et du manque d'une structure primaire définie.

La liaison β -O-4 est la plus fréquente dans les lignines. Intégration dans la biomasse lignocellulosique.

La lignine est déposée principalement dans les parois secondaires des cellules végétales, les rendant rigides et imperméables. La lignine, qui protège les polysaccharides de la paroi cellulaire de la dégradation enzymatique et microbienne, est par la même occasion un des facteurs limitant les plus importants à la conversion de la biomasse lignocellulosique.

La lignine joue le rôle de lien entre les molécules de cellulose et d'hémicelluloses [19]. Ces liens sont principalement des liaisons covalentes de type éther et ester. C'est en grande partie le clivage de ces liaisons, lors des procédés papetiers, qui libère la lignine et fragmente la matière végétale en ses trois composants.

Tous les procédés chimiques papetiers procèdent en deux étapes pour la séparation des polymères lignocellulosiques :

- Libération et solubilisation des hémicelluloses et de la lignine sous forme de « liqueur noire ».
- Filtration de la cellulose restée insoluble, et concentration du filtrat (liqueur noire).

I.1.5. Les pectines

La pectine est un polymère acide, composée d'une chaîne d'acide uronique (l'acide uronique est obtenu par oxydation du dernier carbone de sucre). Elle fournit la flexibilité à la plante [20].

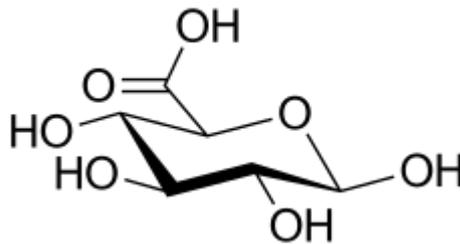


Figure I.9 : Structure d'acide uronique. [20]

I.1.6. Les cires

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraits avec des solutions organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'acide palmitique, l'acide oléagineux et l'acide stéarique. [21].

III. Palmier dattier :

Le palmier dattier est l'une des plus anciennes espèces d'arbres fruitiers cultivée, qui joue un rôle nutritionnel, économique et symbolique important depuis des millénaires. [22] Le palmier dattier pousse de 392 à 1500 m au-dessus du niveau de la mer. Il tolère mieux les températures élevées, la sécheresse et la salinité que de nombreuses autres espèces de plantes fruitières, c'est un grand arbre à racines profondes dont la hauteur varie entre 15 et 25 m. La quantité de CO₂ absorbée est, en fait, proportionnelle à la taille de la composante verte de la plante, l'absorption de CO₂ et les stocks de carbone dans le tronc et les racines des palmiers dattiers sont plus élevés que ceux des autres espèces d'arbres [23].

III.1. Description du palmier dattier :

Le palmier dattier est spécifiquement cultivé dans les oasis sahariennes. Celui originaire d'Afrique du Nord, est cultivé de l'Arabie saoudite jusqu'au Golfe Persique, où il forme la

végétation caractéristique des oasis. Il est cultivé en outre aux Canaries, dans la Méditerranée septentrionale et dans la partie méridionale des Etats-Unis. C'est une plante sensible au froid, qui pousse sur des terrains de n'importe quelle nature, pourvu qu'ils soient fertiles et bien drainés. Il existe plus de 2600 espèces de palmiers. [24] On pourrait croire que c'est un arbre qui possède un tronc et un stipe. De plus, c'est une plante dioïque contenant donc des palmiers mâles et des palmiers femelles. Le palmier a un tronc très élancé, couvert de manière visible par les gaines des feuilles tombées. Les feuilles, réunies en un nombre de 20 à 30 maximums, forment une couronne apicale clairsemée. Elles sont pennées, longues jusqu'à 6 m ; les feuilles supérieures sont ascendantes, les basales recourbées vers le bas, avec des segments coriaces, linéaires, rigides et piquants, de couleur verte. La figure I.10 montre les différents éléments du palmier dattier. [23].

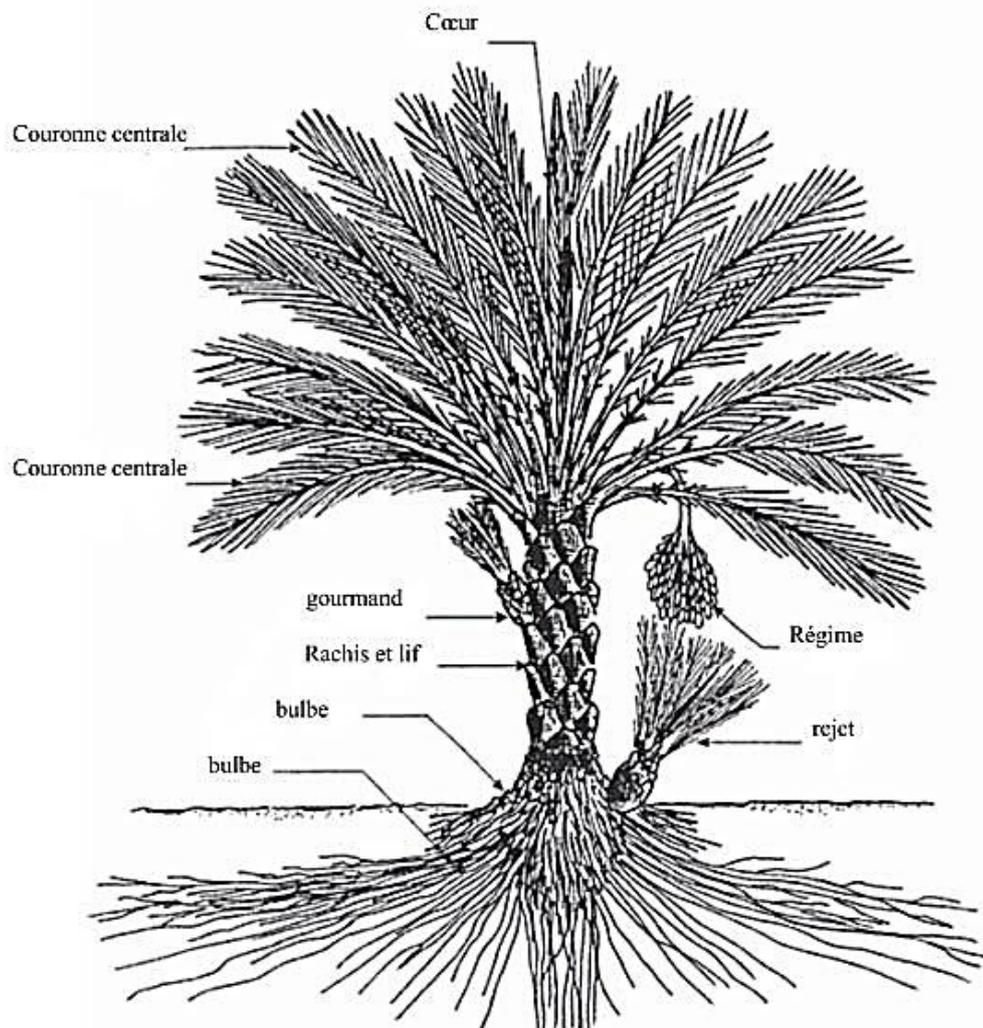


Figure I.10: montre les différents éléments du palmier dattier [25].

III.2. Constituants principaux du palmier dattier :

III.2.1. Palmes :

Les feuilles ou la palme appelée encore « Djérid » se compose de rachis, épines, et folioles. On excluant le pétiole qui fait partie du tronc et du palmier on même temps. L'ensemble des palmes vertes forme la couronne du palmier. Selon la variété, l'âge de palmier et les conditions environnementales, les feuilles d'un palmier dattier ont une longueur de 3 à 6 m (moyenne de 4 m) et ont une durée de vie normale de 3 à 7 ans. Un palmier dattier adulte a environ 100 à 125 feuilles vertes avec une formation annuelle de 10 à 26 nouvelles feuilles [24]

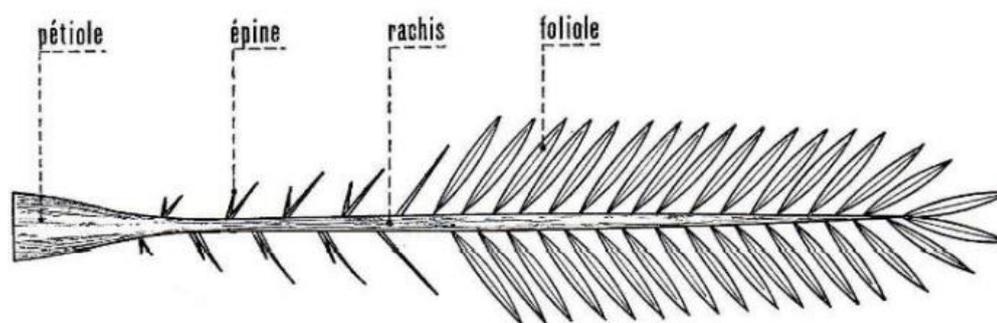


Figure I.11 : Schéma d'une palme [26].

III.2.2. Jeune palme :

La jeune palme est enroulée pendant toute sa croissance comme les brins d'herbe ou les feuilles de bambous. [27]

III.2.3. Régime de dattes :

Régime de dattes, appelée Le grappe (ou spéculé) est la partie qui supporte les fruits du palmier. Il est accroché au palmier par la hampe, qui est d'ailleurs tellement résistante qu'elle doit être sciée pour être décrochée. Il peut contenir plus de 1000 fruits, Le palmier devra être âgé d'au minimum 7 ans avant de produire des dattes [28]

III.2.4. Dattes :

Ces fruits sont des baies de forme ovale de 3 cm de long. La chaire très sucrée entoure la graine. Récoltées en automne, leur couleur varie du rouge lumineux au jaune lumineux selon les variétés ; elles seront ensuite séchées au soleil. Un palmier dattier peut produire de 10 jusqu'à 100 kg par an [28]

III.2.5. Gourmand :

Un gourmand est une branche secondaire qui se développe sur la branche principale d'une plante. Il faut généralement les supprimer car comme leur nom l'indique, ils sont gourmands et épuisent inutilement la plante. On retrouvera ce cas notamment sur les tomates, ou il est indispensable de les retirer pour avoir de bons fruits [27].

III.2.6. Stipe :

Le tronc du palmier dattier "the trunk" peut atteindre 30 à 40 m. Également appelé tige ou stipe, est vertical, cylindrique et en forme de colonne. Il est de couleur brune, lignifié et sans ramification. Sa circonférence moyenne est d'environ 1 à 1,10 m. Le tronc est composé de faisceaux vasculaires fibreux résistants, cimentés dans une matrice de tissu cellulaire qui est beaucoup lignifiée près de la partie externe du tronc.

Le tronc est structuré par des fibres pétiolaires associés les unes sur les autres de l'intérieur à l'extérieur, C'est pourquoi le bois est plus dur à l'extérieur qu'à l'intérieur [29].

III.2.7. Cicatrices annulaires :

On a l'impression que le palmier a un « tronc recouvert d'écailles ». Ces cicatrices annulaires correspondent au point d'attache de la feuille ancienne une fois le pétiole (support de la feuille) tombé. Elles permettent au grimpeur de s'y accrocher pour atteindre les dattes [27].

III.2.8. Rejet :

Le rejet est une jeune pousse du végétal, qu'il est possible de planter pour obtenir un nouveau palmier. Celui-ci sera choisi par l'homme parmi une sélection des meilleurs palmiers [27].

III.2.9. Bulbe :

Se situant à la base du stipe, le bulbe constitue la réserve du palmier. De là part le système racinaire d'où émergent les racines primaires courtes de moins d'un mètre, et longues de plus de 20 mètres [27].

III.2.10. Racines :

Elles sont nombreuses et profondes jusqu'à 20 mètres ; elles sont capables d'aspirer des centaines de litres d'eau par jour [27].

III.3. Palmier dattier dans le monde :

La culture du palmier dattier est concentrée dans les régions arides au Sud de la Méditerranée et dans la frange méridionale du Proche Orient depuis le sud-est de l'Iran jusqu'à la côte atlantique de l'Afrique du Nord à l'Ouest, entre les altitudes 15° et 35° Nord. L'Espagne reste le seul pays d'Europe à produire des dattes principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche, située à l'Ouest d'Alicante à 39° Nord. L'aire de culture historique, traditionnelle, du dattier est celle pour laquelle la Phœnici culture y est millénaire. Il s'agit du Moyen et du Proche-Orient, de l'Afrique du Nord et d'une partie du Nord-ouest de l'Inde et du Pakistan (Figure I.12).

Le palmier dattier se trouve aussi en Afrique subsaharienne notamment dans les pays sahéliens. Il a également été introduit au Mexique, en Argentine et en Australie où il est cultivé à plus faible échelle [30].

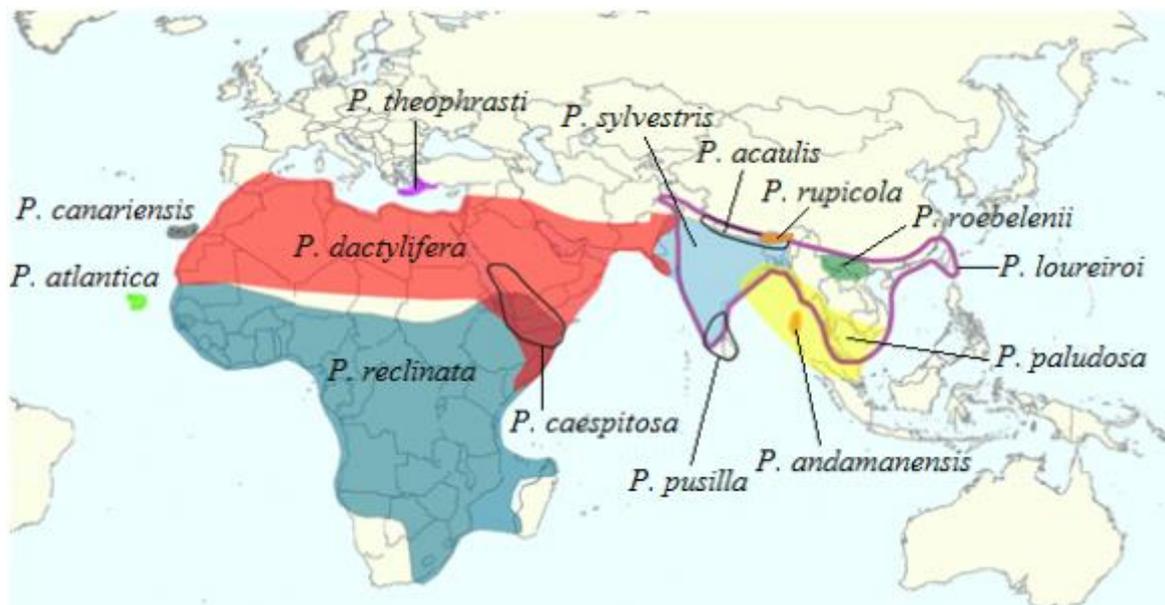


Figure I.12: Pays de tradition Phœnicicoles (en rouge) à travers le monde [30]

Tableau I.2: Les sept premiers pays arabes en termes de nombre de palmiers [31]

Classement	Pays	Nombre de palmier dattier (millions)
1	Emirats Arabes Unis	40
2	Arabie saoudite	28,5
3	Irak	21
4	Algérie	18
5	Egypte	15,5
6	Tunisie	5,5
7	Maroc	4,5

III.4. Palmier dattier en Algérie

En Algérie, le palmier dattier est cultivé dans les oasis au sud du pays en particulier au nord du Sahara, sa culture occupe une superficie de 167. 663 ha [32] avec 18,6 millions de palmiers et plus de 800 variétés, dont les plus importantes sont : Deglet Nour, Ghars et Mech Degla . L’Algérie se classe après les Émirats Arabes Unis, l’Arabie saoudite et l’Irak mais avant l’Égypte, la Tunisie et le Maroc, cela la classe à la quatrième position de monde arabe en 2016 (tableau I.2). Alors que les principales régions phoenicoles à l’échelle international sont localisées dans les wilayas de : Adrar, Biskra, El Oued, et Ouargla. [31]

III.5. Distribution géographique en Algérie

La superficie occupée par le palmier dattier a représenté en 2015 environ 2% de la superficie totale de l’Algérie. Les 03 wilayas (Biskra, Ouargla et El-Oued) à vocation phoenicoles détiennent 61% de la superficie totale occupée par le palmier dattier.

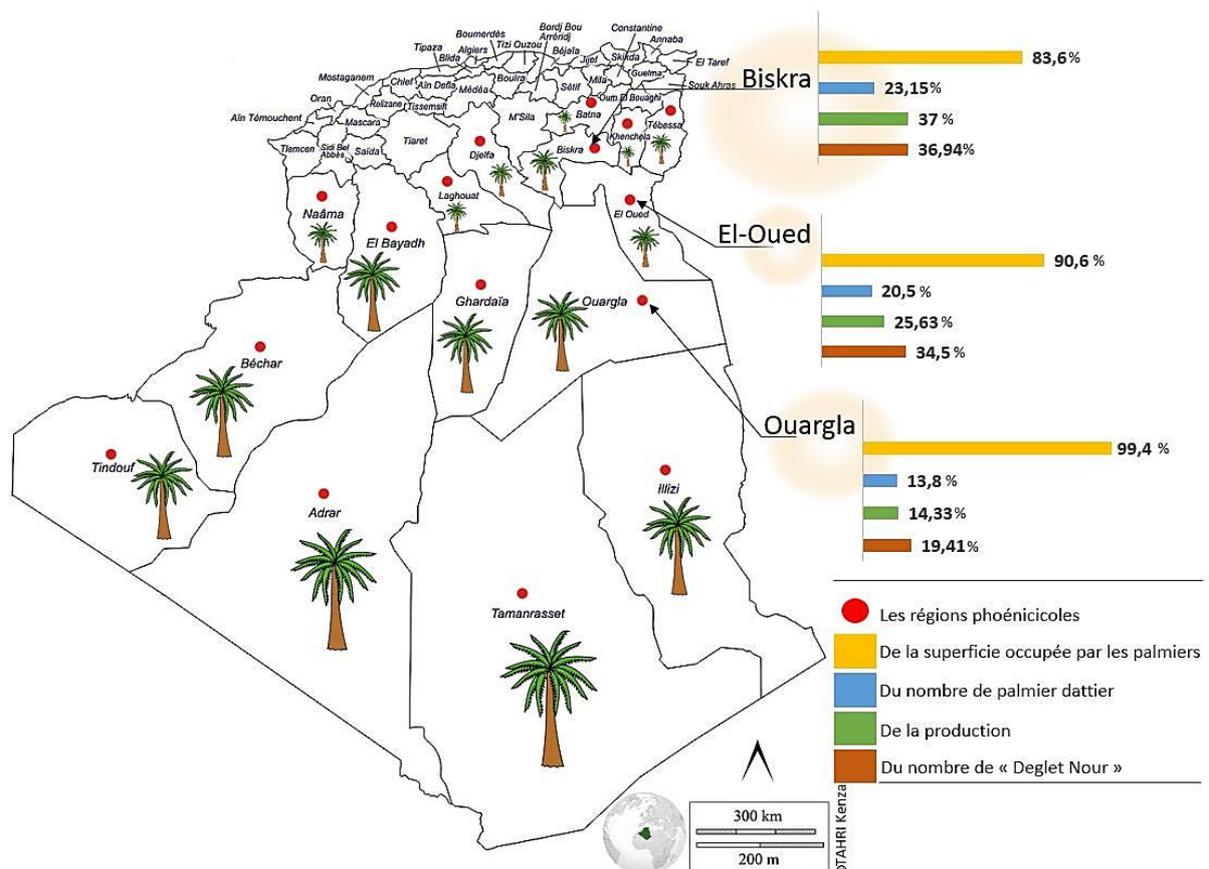


Figure I.13 : Répartition géographique du patrimoine phoenicoles avec les principales régions phoenicoles (Biskra, Ouargla, El-Oued) [34]

Les palmeraies algériennes sont localisées au Nord-Est du Sahara au niveau des oasis. Le palmier dattier est cultivé au niveau de 17 wilayas, mais en réalité 16 seulement, car M'sila a perdu son potentiel phoéniciotique. Avec 18201640 palmiers dattiers éparpillés sur une surface globale de 163985 ha et une production de 7893570 de quintaux par an, c'est dans les wilayas Biskra, Ouargla et d'El-Oued, où les conditions du milieu sont les plus favorables à son développement et à la maturation de ces fruites que la conduite du palmier est la mieux maîtrisée (figure I.13) [33]

IV. Méthodes d'extraction de la lignine (délignification) :

Il existe plusieurs techniques pour séparer et présenter les fibres sont : l'extraction mécanique, biologique et chimique et la Figure I. Montre ces différentes techniques pour l'extraction des fibres.

IV.1. Extraction mécanique :

Cette technique est basée sur la séparation des fibres par des procédures mécaniques à l'aide d'une machine ou manuellement. L'extraction mécanique a généralement deux problèmes majeurs. Le premier est le risque élevé d'obtenir de faibles propriétés mécaniques en raison de contraintes mécaniques qui peuvent être agressives et le deuxième problème est la modification dans les caractéristiques intrinsèques des fibres, quelle que soit la méthode de séparation utilisée. [35]

IV.1.1. Teillage

Cette méthode consiste à séparer les fibres par action mécanique tel que le Broyage et le battage. Elle est plutôt utilisée pour extraire les fibres de lin ou de chanvre. Elle est assurée par des machines automatisées qui engagent, maintiennent et dégagent automatiquement les tiges grâce à des systèmes de roues cannelées à grosses dentures au début puis à plus fines denture. Par la suite, les fibres passent sous la cannelure des rouleaux avec un angle proche de 90° pour rendre le broyage plus efficace. L'opération est effectuée successivement côté pied et côté tête. Les fibres courtes appelées aussi étoupes, moins résistantes, et les anas sont récupérées par aspiration et séparées. [36]

IV.1.2. Déflexion

L'extraction des fibres se fait par action combinée de grattage et de battage. Les machines appelées «raspadors» (grattoir en langue espagnole) râpent les feuilles de la plante et libèrent les fibres. Ces

machines principalement constituées par un axe rotatif entraîné par un moteur, sur lequel des supports maintiennent des batteurs en acier ont été fixés. Les tiges insérées en amont de la machine, sont prises entre ces batteurs et une table à ciseaux, râpées et guidées vers le côté opposé. La poudre et le bois passent à travers des cribles. La distance qui sépare les lames est réglable en fonction du lot [36] .

IV.1.3. Laminage

Les tiges sont découpées en morceaux qui sont ensuite écrasées sous presse ou par laminage ou encore par combinaison des deux traitements. Ceci est effectué plusieurs fois de suite jusqu'à ce que les fibres soient suffisamment séparées. [37]

IV.2. Extraction biologique

C'est une technique naturelle pour l'extraction des fibres, par l'utilisation d'agents microbiens ou en développant des micro-organismes capables de séparer les éléments non cellulosiques de la partie fibreuse de la plante en éliminant les liaisons qui les unissent. Cette méthode est très efficace. Cependant, ils ne peuvent pas éliminer la polymérisation de la pectine et sont généralement basés sur des conditions naturelles et des conditions agressives. [12]

IV.2.1. Le rouissage à l'air

Le rouissage est un procédé naturel destiné à favoriser l'extraction des fibres. Il consiste à étaler les tiges (de lin par exemple) dans un champ après sa récolte, afin de bénéficier de l'action combinée du soleil et de la pluie favorisant le développement de microorganismes capables de séparer les éléments non cellulosiques de la partie fibreuse de la plante. Cette opération peut durer de 6 à 8 semaines en fonction de la météo. Malgré l'efficacité de cette méthode, elle connaît plusieurs inconvénients qui résident dans sa dépendance entière des conditions météorologiques (excès d'humidité, vent très fort). Donc le rouissage à l'air est un procédé efficace si la météo est bonne mais qui reste très lent, par conséquent, c'est un procédé aléatoire. [38]

IV.2.2. Le rouissage à l'eau

Ce type de rouissage repose sur le même principe de développement de micro-organismes que le rouissage à l'air, la différence est que les tiges (de chanvre par exemple) sont plongées dans l'eau pendant plusieurs jours. Les bottes de 5 à 7 Kg sont soumises à l'action de bactéries anaérobies. Dès que les fibres se détachent sur toute la longueur, la plante est sortie de l'eau pour être séchée. Cette technique donne des résultats moins aléatoires que la première mais elle présente un inconvénient majeur : la pollution de l'eau. En effet, le rouissage du lin et du

chanvre est très répandu au nord de l'Europe (Belgique, Belgique, Pays Bas). Le rouissage à l'eau est effectué ensuite en cuve, dans de l'eau tempérée (37°C) jusqu'à ce que les fibres soient délignifiées et non adhérentes. Cette technique est en régression continue, au profit du rouissage à terre. [38]

IV.2.3. Par action microbienne

C'est une technique naturelle pour l'extraction des fibres, par l'utilisation d'agents microbiens ou en développant des micro-organismes capables de séparer les éléments non cellulosiques de la partie fibreuse de la plante en éliminant les liaisons qui les unissent. Cette méthode est très efficace. Cependant, ils ne peuvent pas éliminer la polymérisation de la pectine et sont généralement basés sur des conditions naturelles et des conditions agressives. [12]

IV.3. Extraction chimique

Dans littérature scientifique plusieurs méthodes qui dépendent de la séparation chimique de la cellulose des autres composants non cellulosiques sont proposées. Les méthodes d'extraction chimique des fibres végétales permettent d'éviter les inconvénients d'extraction mécanique, et surtout d'économiser beaucoup de temps et d'énergie.

IV.3.1. Kraft

Le nom de ce procédé vient du fait que Kraft signifie en allemand « fort », ce qui est en concordance avec les bonnes propriétés mécaniques obtenues pour la pâte Kraft. [39]

Il utilise une base forte avec le sulfure de sodium comme catalyseur pour séparer la lignine des fibres de cellulose (Figure I.14). La lignine et les hémicelluloses dissoutes au stade de fabrication de la pâte sont connues comme la liqueur noire et sont envoyées dans un système de récupération où elles sont brûlées. Ce stade de récupération est crucial au fonctionnement d'une usine Kraft : il fournit une bonne partie de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine et régénère les produits chimiques inorganiques de fabrication de la pâte.

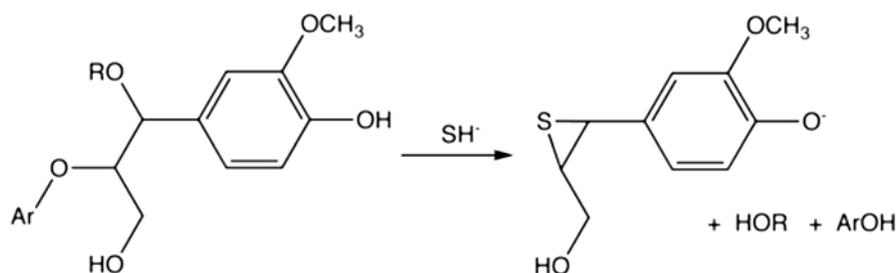


Figure I.14: Réaction nette dans la dépolymérisation de la lignine par SH-

(Ar=aryl, R=alkyl groups). [39]

La lignine Kraft est seulement soluble dans des solutions alcalines (pH supérieur à 10) Elle peut ainsi être précipitée de la liqueur noire en descendant le pH à moins de 10 avec un acide convenable. Cette lignine est employée dans des applications de niche telles que des dispersants pour les colorants et pesticides.

Par acidification de la liqueur noire, la plus grande partie de la lignine dissoute peut être isolée par précipitation, mais les fragments de lignine de bas poids moléculaire restent en solution. Le rendement de la précipitation dépend du pH final et de la force ionique de la solution.

L'acidification par CO₂ est bénéfique pour des raisons techniques, mais le pH ne peut être descendu sous 8,5. Une plus grande partie de la lignine peut être précipitée si un acide fort minéral est employé. En employant du CO₂ les groupes hydroxyles phénoliques de faible acidité de la lignine sont protonés, mais pas les groupes acides carboxyliques. La lignine Kraft contient 1,5 à 3,00% de soufre. Les possibilités de minimiser le contenu en soufre dans la lignine Kraft ont été étudiées intensément. Il apparaît que le soufre est présent dans la lignine comme soufre inorganique, comme soufre élémentaire, comme polysulfure adsorbé et/ou sulfure organiquement lié. Des thiolignines (lignines solubles contenant du soufre) ont été produites pour des études sur les intermédiaires formés dans les réactions de la lignine prenant place au cours du procédé Kraft. [40]

IV.3.2. Lignosulfonates :

Ces méthodes, dites lignines de KLASON, utilisent la propriété de l'insolubilité de la lignine dans un milieu acide concentré qui hydrolyse et dissout les autres constituants pariétaux (cellulose et hémicelluloses).

Le procédé au sulfite a été largement remplacé par le procédé Kraft (alcalin). Néanmoins, les lignosulfonates isolées des liqueurs usées du procédé au sulfite sont la source la plus importante de lignine aujourd'hui avec une production globale d'environ 1 million de tonnes par an. Les lignines Kraft, quant à elles, se retrouvent dans la liqueur noire et sont brûlées, ce qui explique leur faible volume disponible. Les lignosulfonates contiennent des groupes sulfonates (-SO₃-) liés au polymère et sont par conséquent des polyélectrolytes anioniques solubles dans l'eau dans une grande gamme de pH.

La majeure partie de la délignification au cours du procédé sulfite implique la scission acide des liaisons éther. Le site primaire pour la scission de la liaison éther est le carbone α de la

chaîne latérale propylée. Les carbocations électrophiles produits durant la scission de la liaison éther réagissent avec les ions bisulfites (HSO_3^-) pour donner des sulfonates.

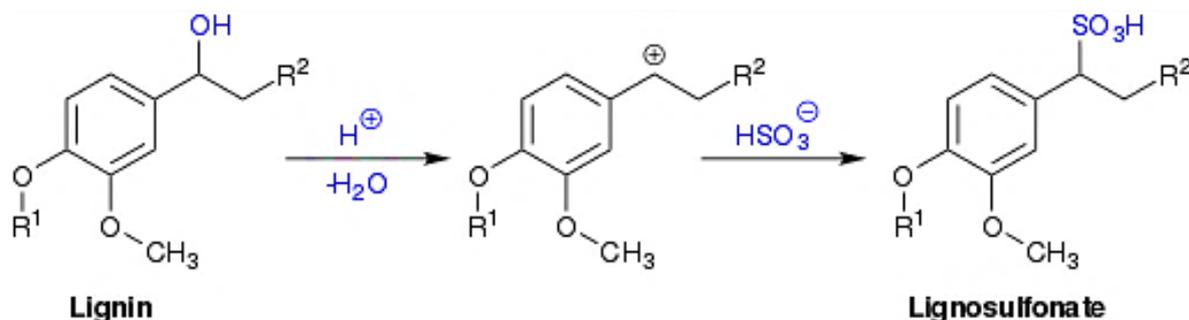


Figure I.15 : Formation des lignosulfonates. *Q* peut être une grande variété de groupes présents dans la structure de la lignine. [41]

En conditions acides et à chaud, une hydrolyse importante des hémicelluloses a lieu, rendant le procédé particulièrement adéquat pour obtenir des pâtes de haute pureté. La cellulose est alors séparée et va vers une série d'étapes de blanchiment et de purifications finales. [41]

Les lignosulfonates se distinguent des lignines Kraft par leur solubilité à pH inférieur à 10. Les lignosulfonates peuvent être employés comme agents liants, agents dispersants, agents complexant, agents émulsifiants/stabilisateur d'émulsion, détergents industriels, produits antiparasites, agent de traitement et conditionnement de l'eau, inhibiteurs de corrosion, dépoussiérant, aides à l'extrusion, retardateurs, adjuvants pour béton, flottation minérale, modificateur de croissance cristalline, agent de conditionnement du sol et modificateur/contrôleur rhéologique. Des applications existent aussi dans les domaines des briquettes, batteries, mines, alimentation animale, céramiques et briques réfractaires, stabilisation du sol, noir de carbone, granulation minérale. [40]

IV.3.3. Organosolv, ou solvant organique :

Les procédés de prétraitement organosolv utilisent un solvant organique « méthanol éthanol acétone éthylène glycol ... adaptés au substrat et au produit fini recherché » ou des mélanges de solvants organiques avec de l'eau pour solubiliser la lignine avant l'hydrolyse enzymatique de la fraction cellulosique. [42]

L'hydrolyse des hémicelluloses se produit simultanément à la solubilisation de la lignine, avec comme conséquence une meilleure digestibilité de la cellulose. Des solvants habituels pour ces procédés incluent l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène glycol et des acides

organiques. Les températures employées peuvent atteindre 200°C, mais des températures inférieures peuvent être suffisantes en fonction notamment du type de biomasse et de l'usage d'un catalyseur.

Développés originellement dans les années 1980-1990 comme une alternative respectueuse de l'environnement aux procédés Kraft et sulfite, ces procédés ont connu récemment un regain d'intérêt suite au développement des bioraffineries. [40]

Les principales réactions durant les procédés organosolv sont l'hydrolyse des liaisons éther dans la lignine et des liaisons hémicelluloses-lignine. Les liaisons α -aryl éther facilement hydrolysables sont plus facilement rompues, mais il est vraisemblable que les liaisons β -aryl éther soient scindées dans les conditions de nombreux procédés. Des composés modèles ont montré que les scissions des liaisons α -aryl éther sont favorisées en particulier lorsqu'elles se produisent dans une unité de lignine contenant un groupe hydroxyle libre en position para. Dans ce cas, la formation d'une méthylène quinone comme intermédiaire est possible. Autrement, une réaction de substitution nucléophile se produit à la position benzylique. En présence d'un acide, l'hydrolyse des liaisons benzyl éther est facilitée par catalyse acide comme le montre la Figure I.16 [40]

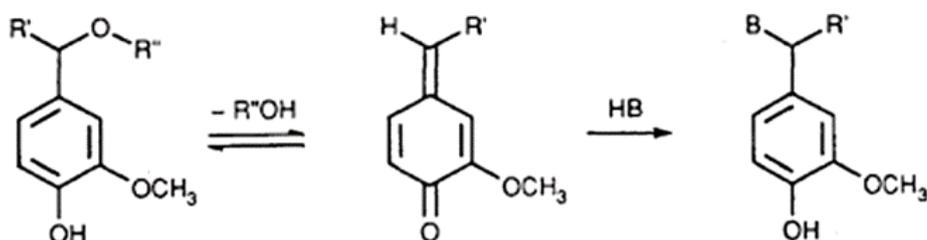


Figure I.16 : Rupture solvolytique d'une liaison phénolique α -aryl éther via une méthylène quinone comme intermédiaire. $B = OH, OCH_3$. [40]

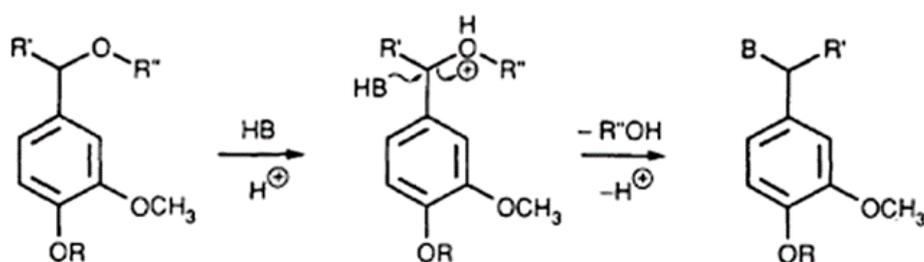


Figure I.17 : Rupture solvolytique d'une liaison α -aryl éther par substitution nucléophile. $R = H$ or CH_3 ; $B = OH, OCH_3$, etc. [40]

V. Valorisation et applications de la lignine

La lignine est l'un des polymères les plus abondants composant la biomasse végétale, après la cellulose et l'hémicellulose. Cette abondance conjuguée aux problématiques environnementales fait d'elle l'objet de nombreuses recherches pour développer de nouvelles voies de valorisation chimique. Pour substituer les composants pétrosourcés, et en particulier le phénol, trois grands types de lignines se dégagent aujourd'hui, chacun à des niveaux de maturité bien différents. Si l'évolution de la valorisation chimique de ces lignines est encore difficile à anticiper d'un point de vue quantitatif, son avenir s'annonce à coup sûr prometteur [43]

La valorisation chimique des lignines reste très faible (< 3 %) par rapport à sa valorisation en tant que combustible. La synthèse de résines phénoliques constituent la principale application actuelle. Pour des applications de substitution totale d'une ou diverses substances, une lignine « prête à l'emploi » devient attractive à un prix proche de celui du phénol, son usage n'impliquant alors pas d'investissements plus coûteux.

Sur les lignines obtenues selon les différentes méthodes d'extraction, on distingue trois types de lignines

- Les lignosulfonates
- Les lignines Kraft
- Les lignines Organosolv

Les lignosulfonates sont le type de lignine le plus représenté sur le marché, avec 1,3 millions de tonnes de capacités de production dans le monde. Loin derrière avec des capacités actuelles de production aux alentours de 123 000 tonnes par an, les lignines Kraft constituent la deuxième source, dominée par les grands papetiers des pays scandinaves (Stora Enso, UPM) et nord-américains (West Fraser, Domtar). La demande est croissante, et de nouveaux entrants se positionnent sur ce marché, rendant son évolution difficile à anticiper [44].

Encore timides, les procédés Organosolv (utilisant différents mélanges de solvants pour l'extraction de lignine) peinent à s'industrialiser. Bien qu'ils fassent l'objet de recherches depuis de nombreuses années, ce type de lignine n'en est actuellement qu'à l'échelle pilote, freiné par les lourds investissements nécessaires à son industrialisation. Les quelques acteurs européens et américains disposent d'une capacité totale de quelques dizaines de tonnes par an seulement. Etant des lignines de grandes qualités, les projets s'intensifient mais il faudra encore attendre quelques années avant une production industrielle établie.

Après différentes étapes telles que la dépolymérisation, la fonctionnalisation, la polymérisation, la copolymérisation, la réticulation ou encore l'addition de fibres, des produits variés peuvent être obtenus (film, aérogel, hydrogel, mousses, assemblages nano, composites, panneaux de particules, etc.). La lignine peut avoir un rôle variable dans le développement du matériau, elle peut servir de précurseur, prépolymère, agent de couplage, agent liant, compatibilisant, matrice ou filler [64].

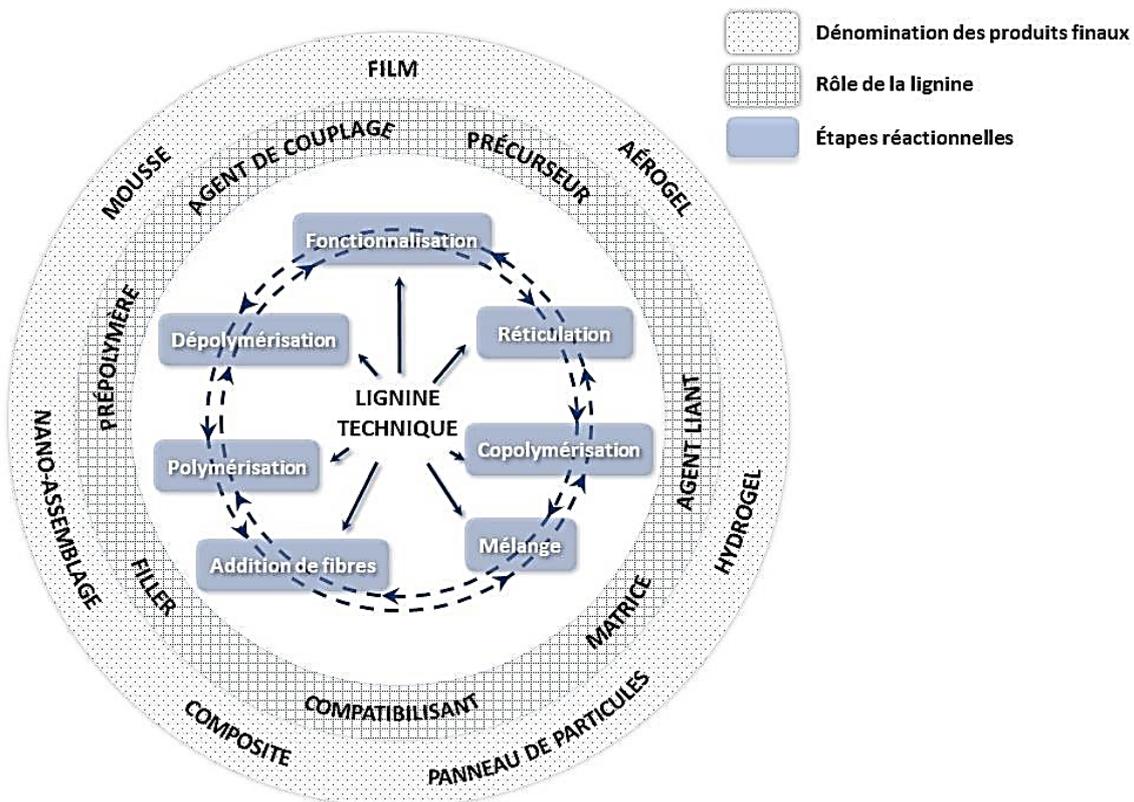


Figure 1. 18. Illustration des voies de valorisation de la lignine dans le domaine des matériaux [64].

La lignine aborde donc un tournant dans sa valorisation chimique : demande croissante, multiplication des applications, diversité des lignines produites. Nul doute que l'avenir chimique de la lignine s'annonce prometteur, en attendant un cadre réglementaire favorable pouvant rendre cet avenir encore plus ambitieux.

En Algérie, le développement la lignine reste à l'échelle du laboratoire avec de la recherche scientifique sur la conversion de lignine en dispersants, en visant notamment les plastifiants pour béton et les peintures.

Chapitre II

Etat d'art

Ce chapitre présente et l'état d'art des travaux réalisés sur la lignine. Les méthodes d'extraction de la lignine, la composition chimique et microstructure sont les parties qui nous intéressent afin d'identifier nos résultats.

Introduction

Les travaux de recherche sur le palmier dattier ont pris de l'importance à partir des années 70 du 19^{ème} siècle. Ce sont les biotechnologiques qui ont prévalu ces recherches. Cependant, ces recherches ont nécessité le passage par des travaux sur la connaissance de la biologie du palmier. Ces dernières ont fait l'objet de nombreuses études permettant de caractériser ses propriétés mécaniques, physico chimiques et thermiques et de chercher la possibilité de l'incorporation dans les matrices thermodurcissables ou thermoplastiques dans différent le domaine afin d'obtenir des composites adaptés aux applications voulus. En 1838, le chimiste français PA YEN 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. [45]

L'évolution de la recherche scientifique dans le monde sur l'extraction et la valorisation de la lignine porte un intérêt croissant. La figure montre l'augmentation du nombre de publication par ans dans la base de données Science directe.

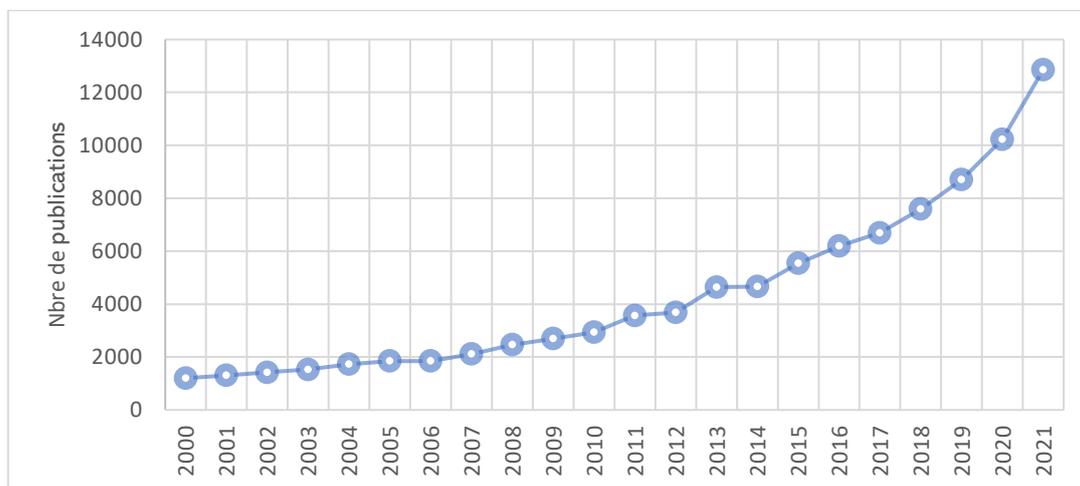


Figure II.1 : Evolution de la recherche sur la lignine [46]

I.1.Extraction et applications de la lignine :

Bien que la lignine est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Actuellement elle est considérée comme une source commerciale prometteuse d'une

large gamme de composés aromatiques, les lignines techniques sont utilisées dans les secteurs suivants [47] [48] :

- Agriculture : alimentation animale, fertilisants, pesticides, séquestration de métaux ;
- Bâtiment : additifs pour l'asphalte, retardateur de prise ou agent de rhéologie dans les ciments
- Industrie chimique : émulsifiant, précurseur de polymère, résines échangeuses d'ions, adhésif
- Electronique : carbone activé, circuits imprimés, stockage d'énergie, batteries
- Transport : précurseur de résines polymères, fibres de carbone
- Textile : dispersant de teintures.

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

Isa Hasanov et son équipe [49] ont utilisés l'acide formique, l'acide acétique glacial, la pyridine, la pyrrolidinium, le diméthyl sulfoxyde (DMSO-d6), la lignine kraft (Indulin-AT). La biomasse brute de bois dur de frêne (*Fraxinus excelsior*), obtenue à de Tartu, en Estonie, a été écorcée et broyée à une taille de 1-2 mm. Elle a ensuite été séchée à l'air et stockée dans un environnement sec avec une humidité de 10%. La teneur en lignine a été déterminée en réduisant en cendres les résidus végétaux (utilisés pour l'analyse des fibres). Hydrolysés avec 72% de H₂SO₄. Toutes les expériences ont été réalisées en triplicata, et la moyenne des trois valeurs a été utilisée. L'analyse de la composition de la biomasse de frêne estimée est présentée dans le tableau II.2.

Tableau II.1 Analyse de la composition de la biomasse du frêne.[49]

Analyse de la composition de la biomasse du frêne	Rendement (%)
Cellulose	51.06 ± 0.9
Hemicellulose	12.9 ± 1.0
Lignine	21.2 ± 0.8
frêne	5.8 ± 0.7
Humidité	5.5 ± 0.9

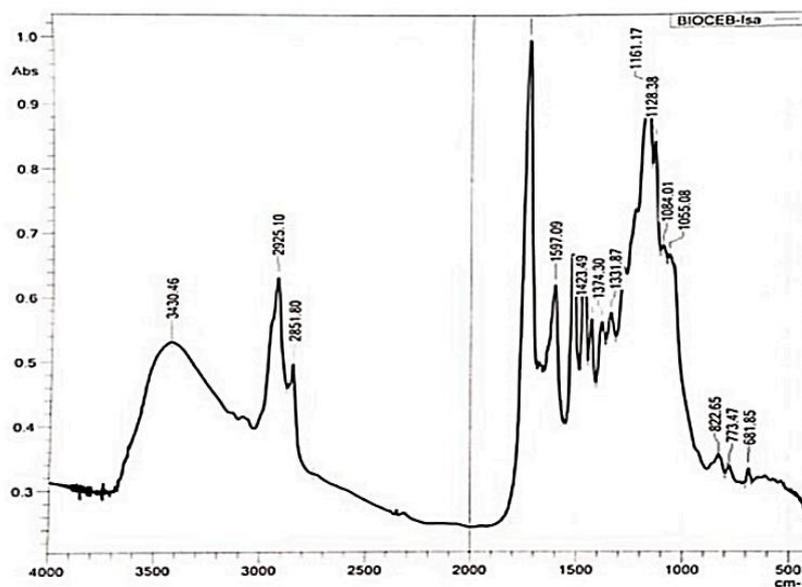


Figure II.2 : Les groupes fonctionnels de la lignine extraite de la biomasse du frêne par (Py)(For) sont présentés dans la figure 3. Le prétraitement avec (Py)(For) à 75°C [49]

Un large pic à 3430 cm^{-1} indique les vibrations caractéristiques de l'étirement OH des alcools phénoliques et aliphatiques, qui sont principalement observées dans les lignines non-lignines sans soufre non ligneuses et d'autres lignines de feuillus. Les bandes centrées entre 2925 et 2851 cm^{-1} ont pour origine provenaient principalement de l'étirement C-H des groupes méthoxyles aromatiques.

Chandra et M.Z. Mubarok [50] Ont étudiés l'influence d'un biopolymère à base de lignine sur l'amélioration de cyanuration par lixiviation pour les recouvrements de l'or et d'argent. Ils ont trouvé que le biopolymère à base de lignine est capable de disperser les particules solides et stabiliser la suspension de minerai dans la lixiviation-boue qui se traduit par un meilleur contact entre le minerai et les agents de lixiviation.

Une dose en biopolymère de 800 mg/l et une concentration en cyanure de sodium de 750 mg/l avec une densité de suspension de 35%, augmente le taux de récupération de l'or avec 4,5% et d'argent avec 6,4%.

Dans le but de voir la composition chimique et pour comprendre les différentes réactions qui se passe pendant la dégradation de lignine de paille de blé **C. Geantet** et son équipe[51] ont fait une hydroconversion de lignine dans un réacteur discontinu, dans un solvant tétraline, avec un catalyseur NiMoS / Al_2O_3 sous pression de H_2 à 350°C. Dans le but de voir la composition chimique et pour comprendre les différentes réactions qui se passe pendant la dégradation de lignine de paille de blé. Ils ont trouvé que les liaisons $\beta\text{-O-4}$ et $\alpha\text{-O-4}$ éther de la lignine sont les premiers clivés, et que la lignine décomposée progressivement en petits hydrogénée et en

fragments de désoxygéné. A la fin de l'hydroconversion ils ont trouvé que la lignine composée principalement des phénols, des aromatiques et des naphthènes monomères.

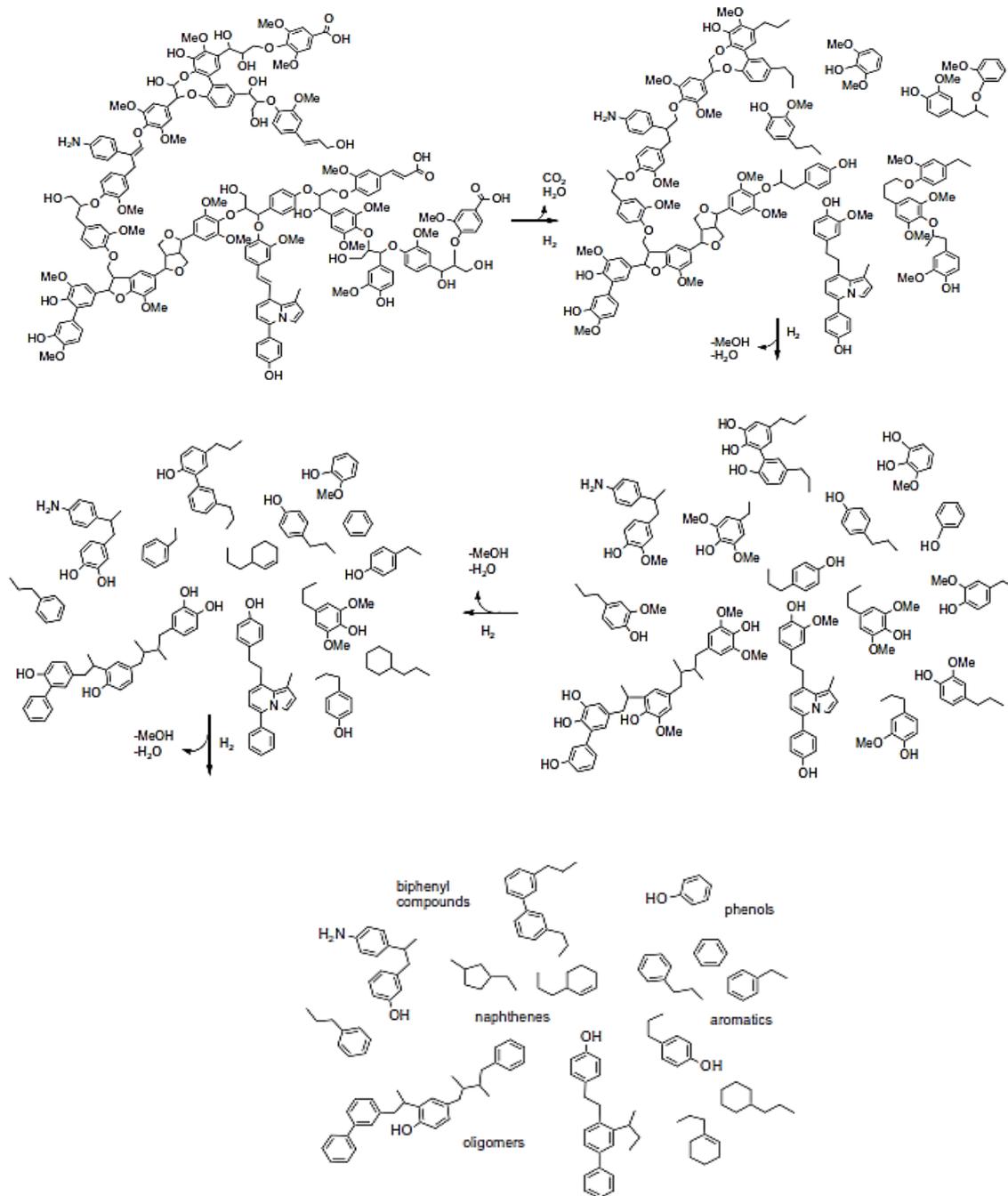


Figure.II.3 : Système de transformation progressive de la lignine à des oligomères et monomères sous hydroconversion catalytique avec NiMo / Al_2O_3 [51]

Dereca Watkins et son équipe [52] ont fait une étude comparative sur les lignines extraites par la méthode d'organosolv de ressources de la biomasse différentes comme fibre du lin, luzerne, paille du blé, et paille du pin. Ils ont trouvé qu'il y a une homogénéité dans la structure

chimique d'échantillons de la lignine extraite, mais le pourcentage massique de la lignine a été propre pour chaque échantillon comme il montre le tableau suivant :

Tableau.II.2 Pourcentage massique de la lignine dans les biomasses. [52]

Source de la lignine	Rendement (%)
Fibres de la luzerne	34%
Paille du pin	22.65%
Paille du blé	20.40%
Fibres du lin	14.88%

Ils ont trouvé également que les lignines extraites n'ont pas les mêmes enthalpies (capacités calorifiques).

Tableau. II. 3 : Capacité calorifique de chaque lignine. [52]

Source de la lignine	Enthalpies (j/g)
Fibres de la luzerne	161,63±1,56
Paille du pin	157,93±15,16
Paille du blé	133,07±2,21
Fibres du lin	190,57±8,64

Nguyen Dang Luong et al [53] Ont développés avec succès une voie facile pour extraire la lignine de la liqueur noire. Dans cette méthode, ils ont utilisé à la place de l'acide sulfurique(H_2SO_4), un produit non toxique qui est le sulfate d'aluminium de potassium dodécahydraté ($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) pour précipiter la lignine d'une manière très rapide et contrôlée. La lignine extraite par cette méthode présente un poids moléculaire M de 6000g/mol et une température de décomposition initiale de 155°C et une température de décomposition maximum de 337°C. Elle présente aussi la même composition chimique par rapport à une lignine extraite par la méthode traditionnelle comme il montre le spectre d'IR suivant :

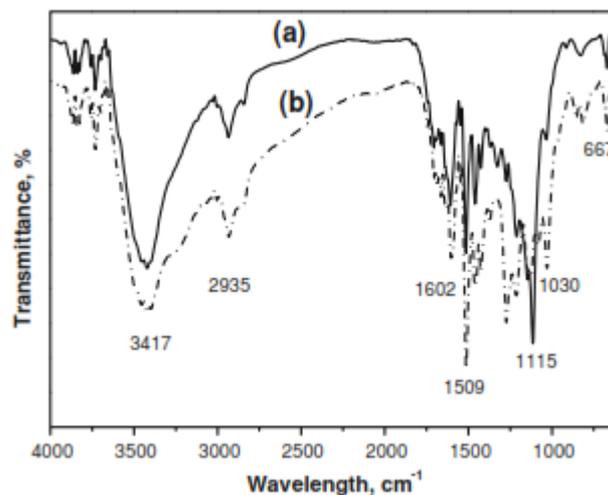


Figure.II.4: spectre IR (a:lignine $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; b : lignine H_2SO_4) [53]

groupe phénolique de MWL favorise l'adsorption de la cellulase, ce qui réduit la performance de la cellulase dans l'hydrolyse enzymatique du MCC, qui a été utilisé comme représentant de la cellulose des copeaux de bois autohydrolysés.

Elodie Melro et al [56] ont étudiés l'effet du cation sur la solubilité de la lignine kraft. La solubilité de la lignine dans les différentes solutions aqueuses alcalines a été évaluée et a évolué dans l'ordre suivant : LiOH - NaOH - KOH - CuAOH -TPAOH -TBAOH. Le cation joue un rôle important dans la dissolution de la lignine puisque plus le rayon ionique du cation est grand, plus la dissolution est mauvaise. Le cation, plus la dissolution est faible. En comparaison avec d'autres biopolymères, la tendance de la dissolution de la lignine pour les hydroxydes avec des cations de métal alcalin est similaire à celle de la cellulose.

La solubilité de la lignine dans les systèmes alcalins, ce qui suggère que ces paramètres solvatochromiques pourraient être de bons indicateurs pour le criblage et le développement de nouveaux systèmes. Les fractions solubles et insolubles de la lignine dans un système de solvant sélectionné (c'est-à-dire NaOH) ont été caractérisées de manière approfondie et les données suggèrent la dissolution des fragments de lignine plus petits après la dégradation partielle des grosses molécules de lignine. De plus, les données montrent également que ces systèmes à base d'alcali dissolvent préférentiellement les molécules de lignine enrichies en groupes sulfureux.

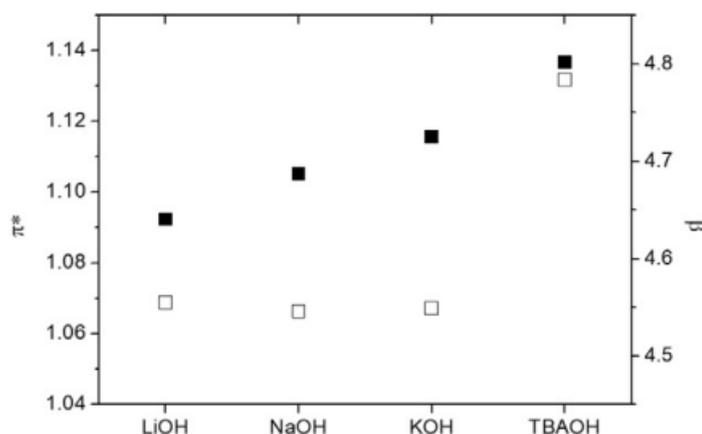


Figure.II.6 : Paramètres solvatochromiques, π^* (symboles pleins) et β (symboles vides), pour les solvants 0,2 M LiOH, NaOH, KOH et TBAOH déterminés à température ambiante. [56]

Hamaguchi A [57] a étudié l'effet de l'hémicellulose dans des conditions alcalines l'extraction de l'hémicellulose est réalisée avec la liqueur verte dans un procédé dit quasi-neutre, avec des solutions alcalines fortes à basse température, ou avec de la liqueur blanche.

Actuellement, le procédé est considéré comme une option pour fractionner et valoriser les composants lignocellulosiques plus de manière plus approfondie. L'utilisation de l'eau chaude peut être favorable pour de nombreuses raisons : la PHL contient une quantité raisonnable d'hémicellulose dissoute dans l'eau. L'hémicellulose dissoute, la fraction centrale (cellulose) n'est que légèrement dégradée, les dépenses en produits chimiques supplémentaire peuvent être réduites et l'utilisation d'eau comme phase aqueuse est moins nocif pour l'environnement. En dépit de ces avantages, Malgré ces avantages, des impacts sur le fonctionnement de l'usine sont attendus et doivent être étudiés.

Le processus d'extraction par organosolv de la lignine Kraft d'Eucalyptus est illustré à la figure 1. La lignine brute a été dissoute dans de l'acétone/eau (9/1, v/v). Après la fin, le surnageant et les précipités insolubles ont été séparés par centrifugation, pour éliminer l'acétone, et la lignine Kraft d'Eucalyptus a été obtenu après lyophilisation.

La lignine Kraft d'Eucalyptus est extrait avec de l'acétate d'éthyle, le surnageant est évaporé par rotation pour éliminer l'acétate d'éthyle afin d'obtenir F1, le précipité a été dissous dans de l'acétone, et F2, Le précipité restant a été extrait avec acétone/eau (8/2, v/v) pour obtenir F3 et le résidu.

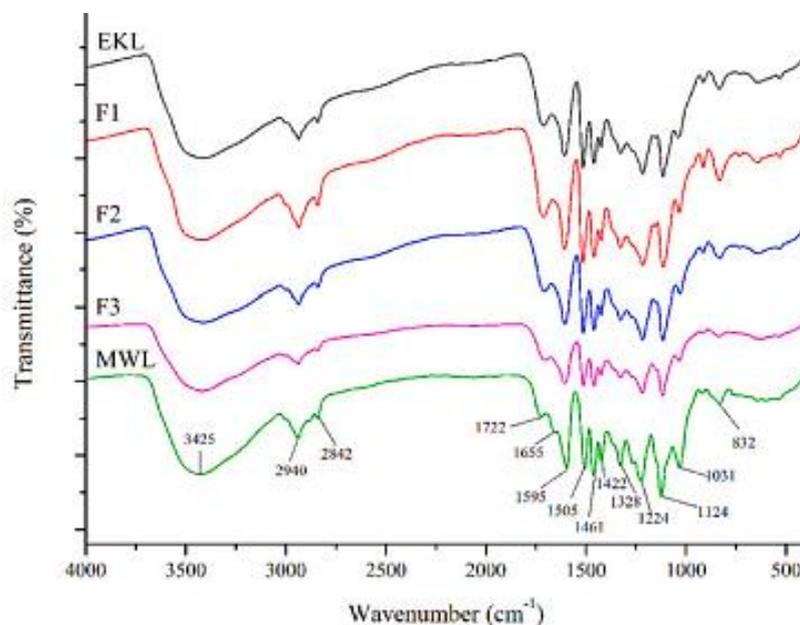


Figure.II.7: FTIR specter EKL, MWL, and the three lignin fractions (F1–3). [57]

La bande à 3425 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement O-H dans les groupes hydroxyle aromatiques et aliphatiques respectivement et aliphatiques. Les pics d'absorption des groupes hydroxyle des cinq échantillons de lignine ont des formes de pic similaires mais des intensités

d'absorption différentes. Les bandes à 2940 et 2842 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations C-H asymétriques et symétriques des groupes méthyle ($-\text{CH}_3$) et méthylène ($-\text{CH}_2$), respectivement. Dans la lignine, le signal méthyle provenait principalement des groupes méthoxyle, et l'intensité du pic d'absorption du méthyle de F1 était plus élevée que celle des quatre autres lignines, ce qui indique que F1 peut contenir plus de groupes méthoxyles.

Les pics d'absorption à 1722 cm^{-1} ont été attribués à l'étirement C-O de la cétone non conjuguée des groupes cétone et carbonyle non conjugués des fractions de lignine. Les pics de F1, F2 et F3 ont montré une tendance à la baisse, ce qui pourrait être causé par la réaction de condensation de la lignine. De la réaction de condensation de la lignine. Le pic étroit à 1655 cm^{-1} a été causé par l'étirement C-O des groupes cétone et carbonyle conjugués. Par rapport au MWL, les pics de l'EKL et du F1-3 ont disparu à 1655 cm^{-1} , ce qui indique que la liaison C-O, présente dans les groupes hydrocarbonés aromatiques de la chaîne latérale de la lignine a été dépolymérisée pendant la cuisson kraft.

Juliana M. Jardim et al [58] Ont fait la séparation de la lignine de la liqueur noire générée pendant le procédé de fabrication de la pâte kraft peut être réalisée par acidification et par des membranes d'ultrafiltration. La technique d'acidification est basée sur l'équilibre de dissociation des groupes acides faibles qui affecte le comportement de solubilité des espèces chimiques liées à la lignine. Les procédés de séparation par membrane, quant à eux, peuvent être efficaces et rentables dans de nombreux cas. Dans de nombreux cas, mais ils présentent deux limites essentielles : premièrement, ces procédés sont de plus en plus difficiles à contrôler lorsque la concentration de la matière retenue augmente. Contrôle au fur et à mesure que la concentration de la matière retenue augmente. Deuxièmement, le flux de perméat passant à travers une membrane a tendance à diminuer lors d'une utilisation continue en raison de bouchage des pores et la formation de gâteau. Les procédés LignoBoost et LignoForce sont les deux principales technologies commerciales de précipitation de la lignine à partir de la liqueur noire, et tous deux peuvent être utilisés pour obtenir de la lignine kraft de bois dur. Le procédé LignoBoost utilise du dioxyde de carbone (CO_2) dissous pour réduire le pH du flux de traitement de ~13 à 10. Il est bien connu que lorsque le BL est acidifié, les groupes phénoxydes de la lignine dissoute deviennent protonés. Dissous deviennent protonés et la solubilité de la lignine diminue, c'est-à-dire que la lignine précipite. Après la précipitation, les solides sont séparés par filtration, puis remis en suspension dans de l'eau et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour obtenir un pH inférieur de ~2,5 afin d'éliminer les impuretés. Lignine dissoute deviennent protonées et la solubilité de

la lignine diminue, c'est-à-dire que la lignine précipite. Après la précipitation les matières solides sont séparées par filtration, puis soumises à un traitement thermique.

Jean-Luc Wertz. [1] But de la recherche est d'évaluer l'utilisation de la lignine extraite par les méthodes organosolv et kraft comme matière première pour des matériaux polymères et ses applications en biocarburants. L'analyse immédiate a été utilisée pour prédire les valeurs de chauffage. Une modification chimique, basée sur la réaction d'estérification avec le chlorure de méthacryloyle, a été appliquée pour introduire des groupes vinyliques dans les macromolécules de lignine pour une réactivité accrue. Kraft Eucalyptus et les lignines d'épinettes ont une structure plus condensée que les lignines organosolv, ce qui implique une plus grande stabilité thermique pour ces lignines. Pour différentes espèces au sein d'un même processus, les paramètres thermiques ont montré une corrélation avec certains paramètres de structure et de composition (cendres et teneur en sucres, le poids moléculaire et le degré de condensation). Organosolv épinettes lignine produit la valeur le plus élevé de chauffage de 24 MJ / kg, ce qui est approprié pour les biocarburants. La teneur en groupes OH phénolique était plus élevée pour les lignines de kraft et surtout plus élevée pour les lignines résineuses, tant organosolv et kraft. Le degré de méthacrylation, estimée à partir de la teneur en groupes vinyle par unité C9 lignine est significativement plus pour lignines organosolv que pour les lignines kraft, en dépit des plus élevés des groupes OH contenus dans cette dernière.

Les Propriétés thermiques et les courbes d'analyse DSC de toutes les lignines sont présentées sur la Figure II.8. Généralement, T_g dépend du poids moléculaire du polymère et, pour les lignines non dérivatisée, ont été trouvés à des températures entre 90 et 180°C.

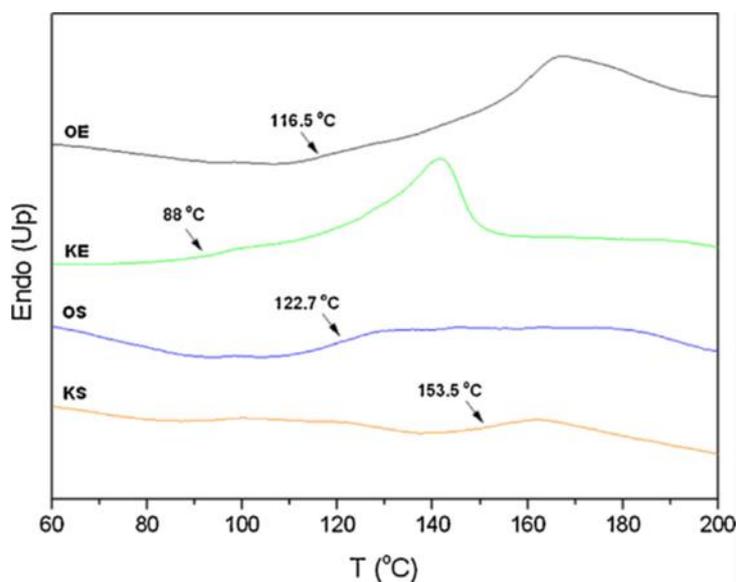


Figure II.8: DSC de différents échantillons de lignine. [59]

Les études de stabilité thermique sont faites sur les lignines extraites de diverses fibres considérées dans cette étude ont été réalisées grâce à DSC où la chaleur de réaction a été mesurée. Les mesures d'enthalpie obtenu à partir de DSC a été observée à être plus élevés pour la lignine à partir de fibres de lin et de la luzerne à 190,57 et 160,90 J / g, respectivement comme on le voit sur la Figure II.9. Ceci suggère qu'une 'énergie élevée est nécessaire pour briser les liens dans ces compositions de lignine ce qui donne un matériau retardateur plus stable et des flammes [61]

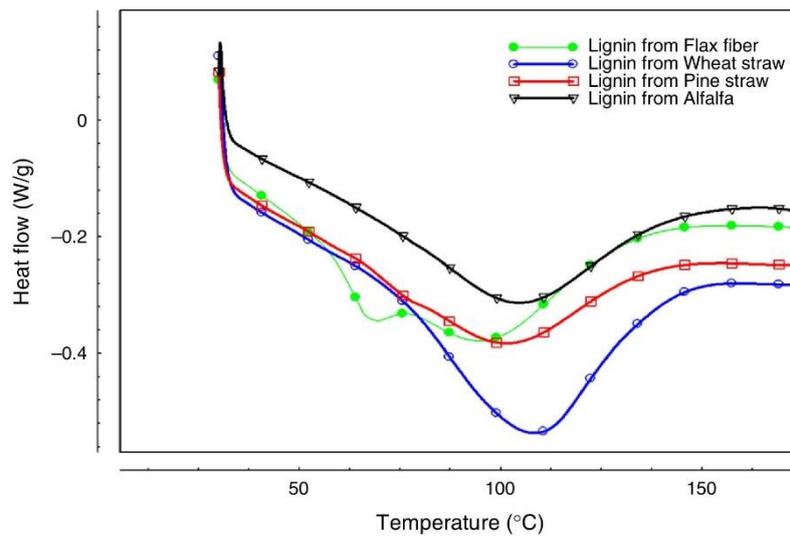


Figure II.9: DSC chaleur de thermographe de réaction de la lignine de la fibre de lin, la luzerne, la paille de pin, et la paille de blé obtenue à 5 °C / min. [61]

R.A. Nandanwar et al [60] ont utilisés la lignine kraft obtenue sous la forme de liqueur noire auprès de Simplex Paper Mills, Gondia, et Maharashtra. La lignine solide est précipitée de la liqueur noire par acidification avec du HCl dilué. La dégradation pyrocatalytique de la lignine réalisée en présence de l'agent d'activation $ZnCl_2$.

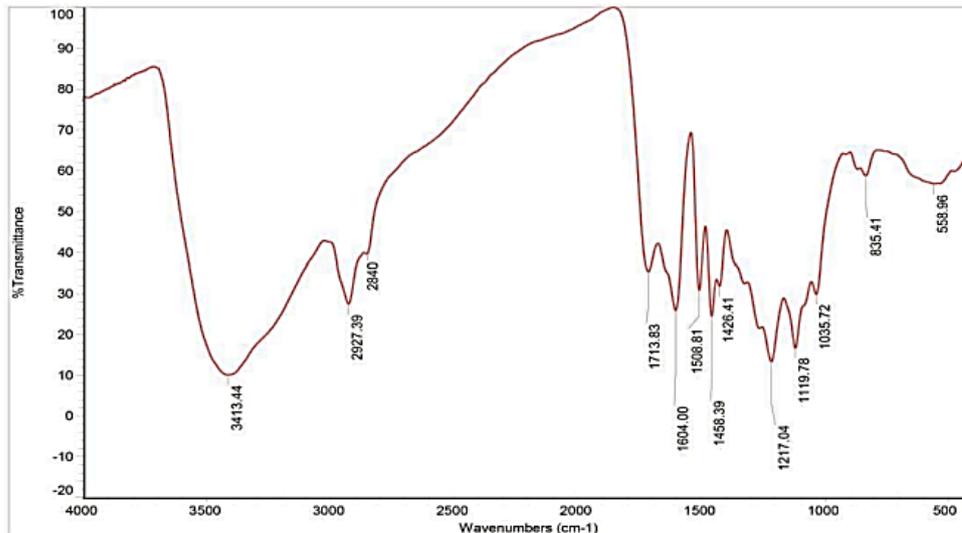


Figure II.10: Spectre FTIR pour pure lignine. [60]

Ces études sur le coke ont montré les changements structuraux survenus pendant les traitements thermiques. L'étude comparative de l'IR a montré un aplatissement des pics maximums dans le coke obtenu lors de la dégradation thermique de la lignine. Après carbonisation, tous les pics liés aux groupes C-OH, CH, CH₂, CH₃, CO et C=O ont été considérablement réduits dans le coke préparé.

Le premier pic à 3413.44 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'étirement OH du groupe hydroxyle de la lignine. Étirement symétrique pour CH₃ du groupe méthoxyle est apparu à 2840 cm⁻¹.

L'absorbance à 2927,39 cm⁻¹ provient de l'étirement C-H des groupes méthyle et méthylène. Un pic à 1713,83 cm⁻¹ attribué au groupe carbonyle des groupes cétone et carboxyle non conjugués. Le pic à 1508,81 cm⁻¹, 1458,39 cm⁻¹ et 1426,41 cm⁻¹

Correspond aux vibrations du squelette aromatique, la bande de la liaison β-O-4 éther à 1119,78 cm⁻¹ l'étirement du carbonyle à 1713,83 cm⁻¹. Un petit pic à 1035 cm⁻¹ peut être dû à une déformation aromatique CH dans le plan, de type gäicycle et à l'étirement C-O pour l'alcool primaire.

I.2. Morphologie de la lignine

SAIDI Amina [2] Les images typiques et à grande échelle des échantillons de lignines ont été observées par SEM (Figure II.11), présentant deux observations des positions avec différents facteurs d'agrandissement.

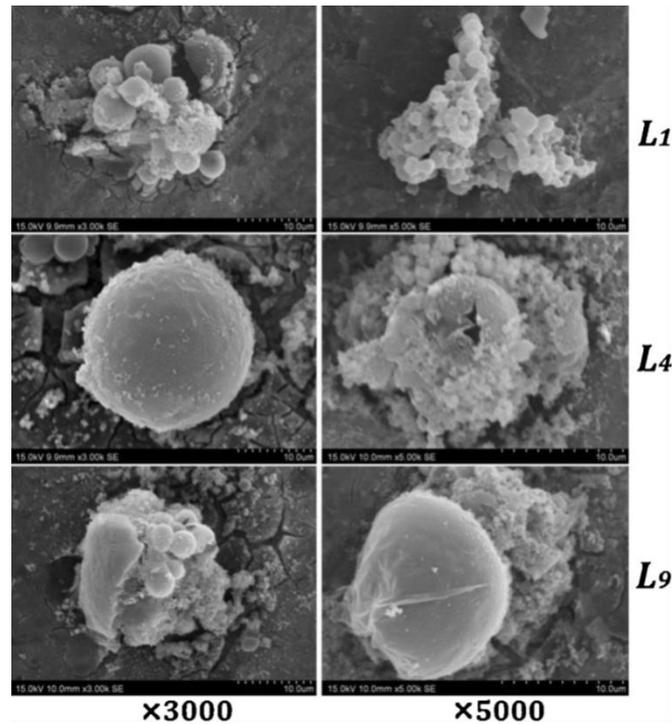


Figure II.11: SEM images (gauche : 3000 \times ; droite: 5000 \times) des fractions de lignine sélectionnées L_1 , L_4 et L_9 . [2]

Dans l'ensemble, l'agrégation forte et aléatoire sphère relativement complète, la visualisation directe des propriétés inhomogènes UO et rhéologiques de la lignine ont été observées par l'analyse multi-échelle, qui est l'objectif principal de cette étude. L'état d'agrégation de la lignine macromolécule nous permet d'envisager sa variation morphologique [2]. Dans l'ensemble, l'agrégation forte et aléatoire sphère relativement complète étaient clairement identifiées à partir de l'échantillon de lignine (L_1), traitée dans les conditions les plus faibles. Comme un biomacromolécule amphiphique naturel, a été maintenue sous condition actuelle et organisée dans une surface minimale d'énergie. En augmentant la température à 130°C (L_4), la structure biomacromolécule de la lignine est modifiée selon l'esprit de variation sur les liens et les obligations. En dépit de la taille réduite de particules, le noyau sphérique est maintenu et la structure lamellaire est nettement remarquée à la marge. La micrographie de l'Etat agrégatif a indiqué que le globule de lignine était très inhomogène

Selon KHENNAOUI Badis [62], les micrographies présentées sur la Figure II.12 non estérifiée Induline AT lignine avait la particule d'un diamètre allant de 30 à 100 μm , et sont des particules plus lisses et plus larges que le CO_2 précipité lignines (Wayagamack et Windsor) avec un le diamètre des particules variant entre 2 et 50 μm . Ces différences peuvent être expliquées par le processus appliqués pour la lignine précipitation. Les surfaces de ces lignines ne présentaient aucun élément de porosité. La particule d'un diamètre de lignines maléatée a été déterminée

comme étant comprise dans l'intervalle entre 10 et 500 μm . Les lignines estérifiées semblent être moins en cluster que les lignines non estérifiées. Par ailleurs, la plus importante observation a été la porosité prononcée des lignines maléatée, avec la présence de micropores (<2 μm) et mésopores (entre 2-50 μm) qui pourraient être expliquées par le Procédé d'estérification (de solubilisation et une re-précipitation), ou par l'estérification lui-même.

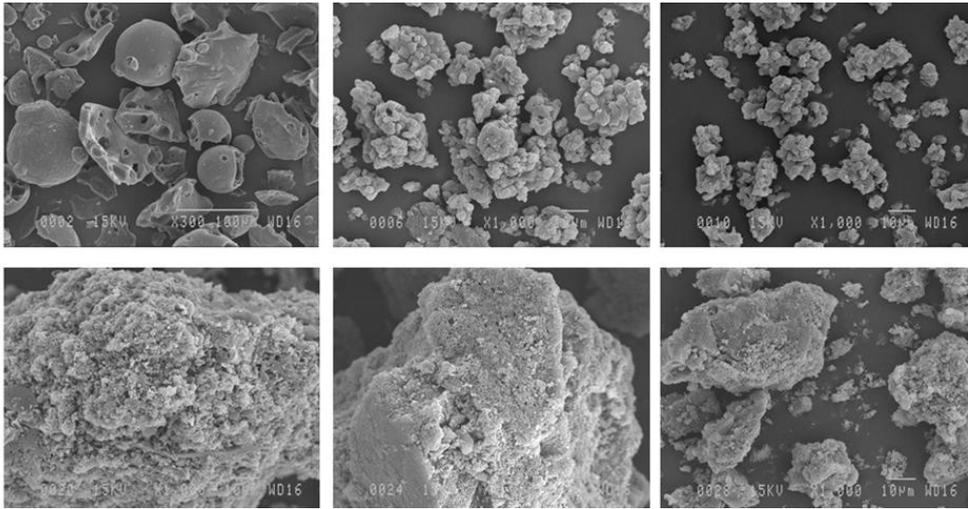


Figure II.12 : MEB micrographies de trois non-estérifié et maléate Kraft lignines (zoom x 1000, à l'exception non estérifié Induline AT lignine avec un zoom x 300) [62]

Chapitre III

Méthodes expérimentales et matériaux

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes expérimentales et matériaux utilisés au cours de cette étude. Dans la première partie, nous présentons les techniques et les protocoles d'analyses avec quelques rappels théoriques sur les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation des échantillons. La deuxième partie est consacrée aux matériaux et les produits chimiques utilisés dans les protocoles d'extraction et de valorisation de la lignine du bois de palmier dattier.

I. Techniques de caractérisation :

I.1. Masse volumique

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'une substance par unité de volume. Cette grandeur est notée par les lettres grecques ρ (rho) ou μ (mu) en fonction des situations rencontrées. La masse volumique des poudres de bois de la lignine est calculé par la formule (Eq 1) :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Eq 1})$$

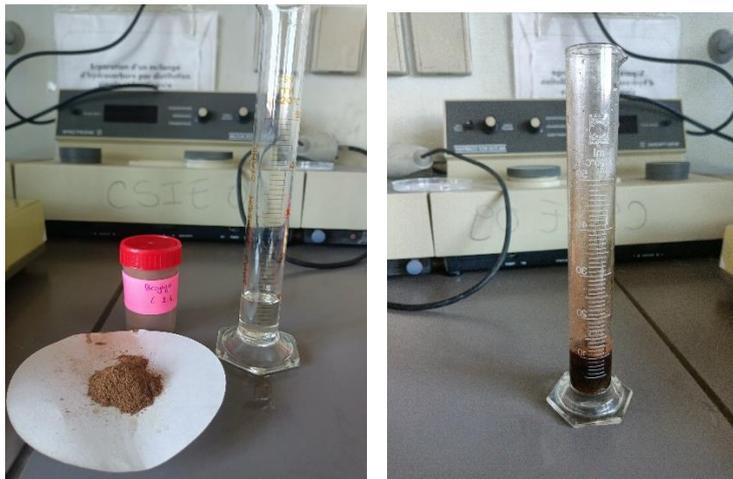


Figure III.1. Mesure de la densité

I.2. Densité

La densité est une grandeur physique qui caractérise la masse volumique d'une substance sur la masse volumique d'eau. La densité des solides sont déterminées à l'aide d'une éprouvette et un solvant (benzène). Elle est calculée par la formule (Eq 2) :

$$\rho = \frac{\frac{m}{v}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (\text{Eq 2})$$

Pour les solutions, nous avons utilisé un densimètre du laboratoire (Figure III.2)



Figure III.2. Densimètre

I.3. Le potentiel d'hydrogène (pH mètre)

Le pH est une des variables utilisées pour caractériser les propriétés des milieux. Le pH est utilisé dans de nombreux domaines comme variable opératoire, caractérisation du produit fini ou encore à des fins de contrôle de qualité. De nombreuses études se sont attachées à corrélérer sa valeur à des lois cinétiques de réactions, des qualités organoleptiques de produits ou encore des activités enzymatiques.

Les valeurs de pH sont déterminées à l'aide d'un pH mètre de type OHAUS (figure III.3).



Figure III.3. Potentiel d'hydrogène (pH mètre)

I.4. Taux des extractibles

Les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organique (éthanol, acétone,) et dans l'eau. On a soumis la poudre de palmier à deux traitements afin d'isoler les différentes substances, premièrement avec de l'eau distillée et deuxièmement avec des solvants organiques pour éliminer les matières extractibles.

Pour déterminer le taux d'extractibles éliminé, on a pesé la poudre de palmier de chaque échantillon avant (la masse initiale) et après le séchage à l'étuve à 60°C. La perte en masse représente la quantité des extractibles et calculé par la formule (Eq3) :

$$E\% = \frac{M_{\text{traité}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \times 100\% \quad (\text{Eq3})$$

E% : taux des extractibles

M_{traité} : masse de palmier traité

M_{sec} : masse de palmier avant le traitement

I.5. Composition Chimique par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Afin de confirmer les compositions chimiques des produits extraits dans chaque étape d'extraction, nous avons utilisé un appareil de type IRTracer-100 (Figure III.4 (b))

Pour les échantillons liquides, nous avons utilisé l'appareil de Réflectance Totale Atténuée ATR (Figure III.4(c))

Lors de l'analyse ATR, l'échantillon est maintenu en contact avec un cristal prévu pour permettre une réflexion interne totale. Un rayon infrarouge arrive sur le cristal où est déposé le matériau à étudier (figure III.22 (c)). La réflexion interne du rayon dans le cristal crée une onde évanescente qui, à chaque réflexion, continue au-delà de la surface du cristal et pénètre l'échantillon sur environ 1 μm d'épaisseur. La profondeur de pénétration est fonction de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du cristal et du matériau du cristal.

Des spectres sont ainsi obtenus (courbes absorbance en fonction de la longueur d'onde) qui contiennent des pics d'adsorption, caractéristiques des fonctions présentes à la surface de la membrane.

La FTIR-ATR est une méthode sensible, non destructive et qui peut être utilisée qualitativement et quantitativement. Cependant, elle nécessite le séchage au préalable de l'échantillon de membrane.

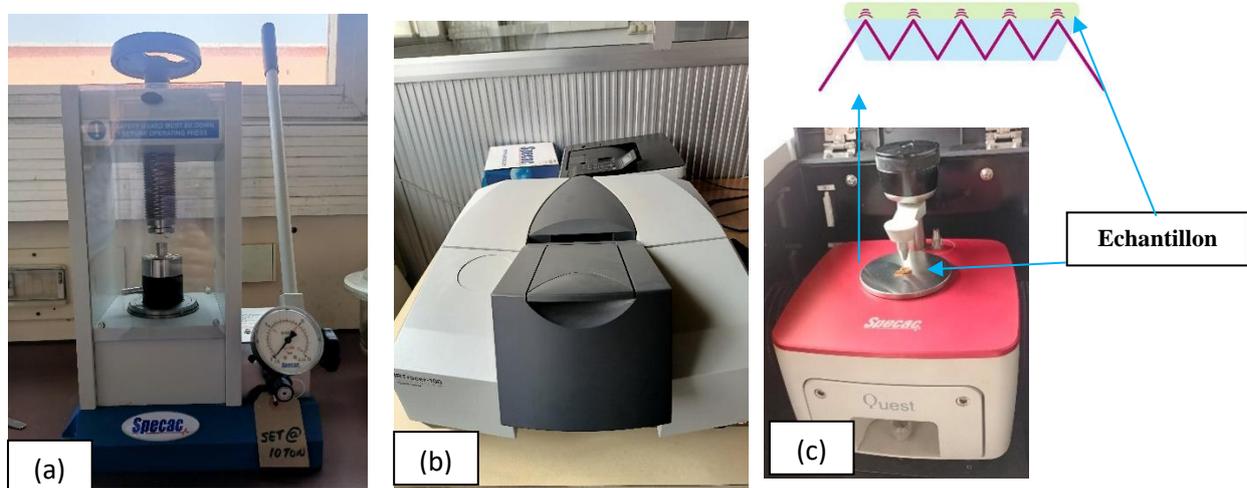


Figure III.4. (a) Pastilleuse. (b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (c) Réflectance Totale Atténuée ATR (IAP-Sonatrach)

I.6. Granulomètre à laser

L'analyse granulométrique des échantillons en poudre a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à Laser de type **LA 950** (Figure III.5) qui est un kit composé des éléments suivants :

1 – Un analyseur, comprenant principalement un générateur de source laser, deux possibilités d'analyses (voie humide et voie sèche), une façade de convergence de lumière, 87 détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'interface.

2 – Deux échantillonneurs (voie humide et voie sèche)

- La voie liquide avec une gamme granulométrique de 0.01 microns jusqu'à 3000 microns
- La voie sèche avec une gamme granulométrique de 0.1 microns jusqu'à 3000 microns

3 – Un logiciel de calcul de conception OPEXCEL



Figure III.5. Granulomètre à laser de type LA 950. (CRD-Sonatrach)

I.7. Analyse microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'observer la morphologie d'un échantillon. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe de cette technique consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface. Les images ont été prises par un microscope QUANTA 650 (Figure III.6)



Figure III.6. Microscopie électronique à balayage MEB(CRD-Sonatrach)

I.8. Analyse calorimétrique différentielle :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une technique qui permet de détecter les effets thermiques qui se produisent lors d'un changement d'état physique ou d'une transition d'une phase cristalline en une autre phase cristalline du matériau. En effet, lors de ces changements, le matériau absorbe ou dégage de la chaleur. L'appareil enregistre ces changements.

L'étude thermique et la température de transition vitreuse TG a été menée à l'aide d'appareil d'analyse enthalpique différentielle de type Mettler Toledo 823 DSC, avec une vitesse de chauffe de 10°C /min de de 30°C à 600°C, sous courant d'azote.



Figure III.7. Appareil d'analyse enthalpique différentielle de type Mettler Toledo 823 DSC (LMP-USTHB)

I.9. Viscosimètre

Afin d'étudier le comportement rhéologique des boues de forages et l'influence de la lignine alcaline sur la viscosité de système argile /eau, un viscosimètre de type Couette (cylindres concentriques rotatifs) est utilisé. C'est la classe de rhéomètres la plus fréquemment utilisée dans le domaine de fluide de forage.

Le principe consiste à appliquer sur le fluide des contraintes de cisaillement qui provoquent son écoulement et à mesurer la variation de viscosité en fonction de temps. Les fluides peuvent réagir de manière différente au cisaillement. En effet, certaines matières voient leurs viscosités dépendre des contraintes qu'on leur applique, on les appelle les fluides non newtoniens. Un fluide dont la viscosité est indépendante des contraintes de cisaillement (ou du gradient de vitesse) est newtonien.

On distingue deux types de fluide non newtonien, les rhéofluidifiants et les rhéoépaississants. Pour un fluide rhéofluidifiant, la viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse augmente, alors que pour un fluide rhéoépaississant, la viscosité augmente lorsque le gradient de

cisaillement augmente. Un fluide non newtonien peut être caractérisé selon la loi de puissance d'Ostwald :

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{avec } n \leq 1 \quad (\text{Eq4})$$

Avec :

σ : contrainte de cisaillement

K : consistance

$\dot{\gamma}$: vitesse du cisaillement

n : indice de fluidité :

Pour un fluide rhéofluidifiant $n < 1$

Pour un fluide newtonien $n = 1$

Pour un fluide rhéoépaississant $n > 1$

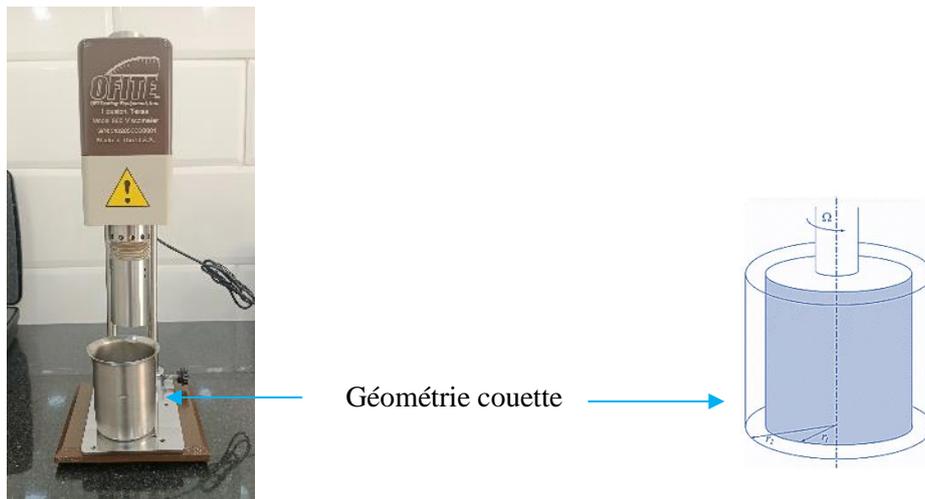


Figure III.8. Viscosimètre (IAP-Sonatrach)

II. Matériaux utilisés :

Cette étude est consacrée à l'extraction et la valorisation de la lignine « liqueur noire issue du palmier dattier » afin de l'appliquer comme fluidifiant dans les fluides de forage.

II.1. Matière première :

Nous utilisons dans notre étude le bois du palmier dattier comme matière première. Sa préparation passe par les étapes :

II.2. Echantillonnage

Les échantillons de bois de palmier dattier examinés sont collectés dans la région de Tolga à la wilaya de Biskra dans une ferme de palmier (Deglette Nur) (voir figure III.9). Il s'agit d'un déchet d'un palmier de 8 mètres d'hauteur et de diamètre moyen de 50cm.



Figure III.9. Localisation géographique de la zone de prélèvement d'échantillon (Tolga Biskra).

L'échantillonnage est effectué sous forme d'un tronc du palmier de forme cylindrique.

II.3. Préparation des échantillons :

Avant de procéder à l'opération d'extraction, les échantillons passent par deux étapes pour récupérer à la fin une poudre fine d'une granulométrie homogène.

Chaque tronc du palmier est devisé en cinq échantillons : pour le premier tronc (échantillon 1) : partie extérieur (E1.1) et l'intérieur (E1.2), et de même pour le deuxième tronc (échantillon 2) : partie extérieur (E 2.1) et l'intérieur (E 2.2). Enfin, le palme (le rachis) est notre cinquième échantillon (E 3). (Voir la figure III.10)

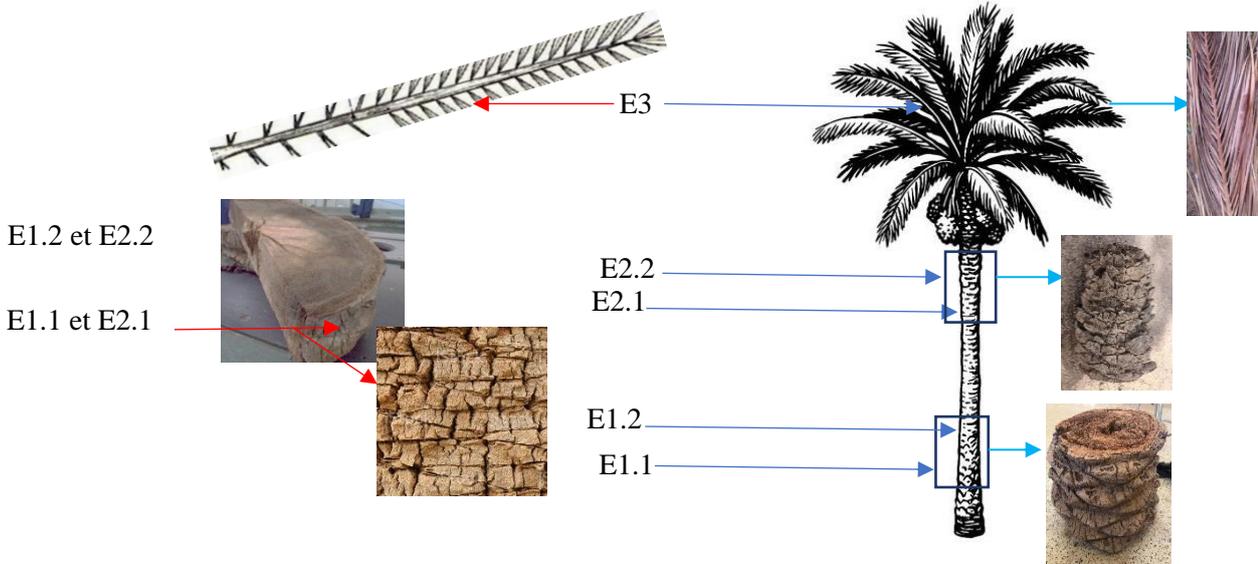


Figure III.10. Les différents échantillons

- **Echantillon 1 (tronc du bas du palmier dattier)** :60 cm de diamètre et de 39 cm longueur.
- **Echantillon 2 (tronc du haut du palmier dattier)** : 23 cm de diamètre et 52cm de longueur.
- **Echantillon 3 (palmes, ou djerid)**

II.3.1. Broyages :

Le broyage du bois est réalisé au niveau de laboratoire de département de chimie de la faculté des sciences UMBB.

L’opération du broyage est effectuée en deux étapes : la première manuelle avec un déchiquetage à la main et seconde à l’aide d’un moulin automatique (voir la figure III.12)



Figure III.11. Broyage manuel



Figure III.12. Broyage automatique d’un moulin électrique

II.3.2. Tamisages :

Une fois la poudre récupérée, on la sépare avec Tamis pour obtenir une granulométrie inférieure à 0.5 mm (voire la figure III.13). Nous avons broyé à nouveau le refus sur tamis.



Figure III.13. Tamisages de la pulpe de palmier dattier

II.3.3. Solvants

Les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- Ethanol
- Acétone
- Hydroxyde de sodium
- Acide sulfurique

III. Extraction

Dans cette étude, nous utilisons le procédé Kraft pour extraire la lignine du bois de palmier dattier. Le procédé Kraft, ou sulfate, est le plus important des procédés pour la fabrication de pâte dans le monde, représentant 84% de la production mondiale de pâte chimique (cellulose)

Ce procédé alcalin vise à éliminer les extractibles, les pectines, les hémicelluloses et la cellulose à travers les étapes suivantes :

III.1. Elimination des extractibles

Pour assurer l'élimination des extractibles, les 05 échantillons de la pulpe du palmier dattier passe par deux lavages (lavage à l'eau distillée et lavage dans un soxhlet).

III.1.1. Lavage à l'eau distillée

La poudre obtenue après broyage est lavée et bouillie avec de l'eau distillée à une température de 80°C pendant une heure de temps et avec une agitation magnétique, afin d'éliminer la poussière présente dans la poudre.

L'agitation de la pulpe de palmier dattier provoque une importante quantité de mousse ce qui signifie que la propriété tensioactive recherchée présente dans le bois.

Après la fin de cette étape, la poudre est séchée dans l'étuve à 60°C pendant 3 jours (Voir la figure III.14).

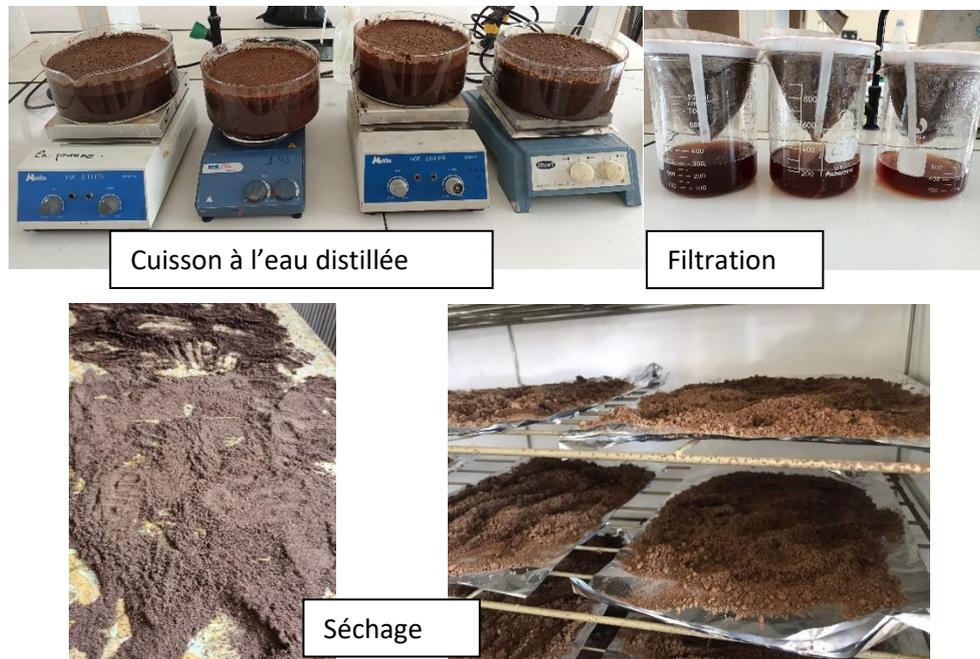


Figure III.14. Les étapes de lavage à l'eau distillée

III.1.2. Lavages dans un soxhlet

La pré-extraction ou lavage des poudres des 5 échantillons est réalisée avec le montage de soxhlet (Voir la figure III.15), afin d'éliminer les extractibles pour avoir une lignine pure.

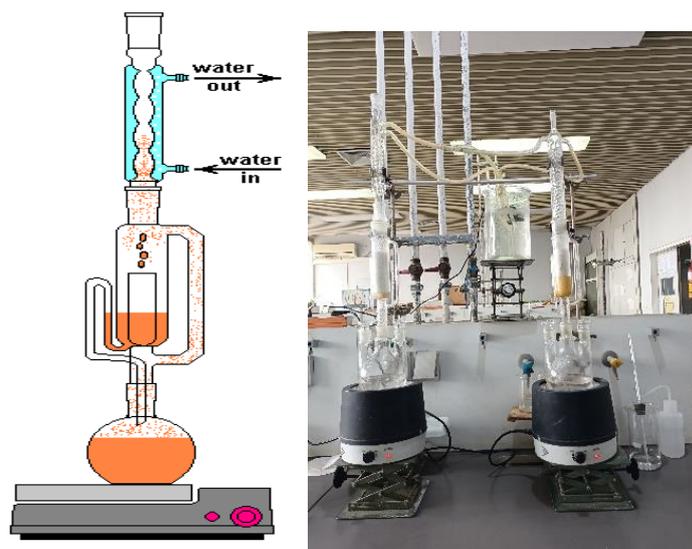


Figure III.15. Montage de soxhlet

Dans cette étape de pré-extraction, la poudre lavée à l'eau distillée est traitée avec une solution composée d'un mélange de solvants organiques éthanol / acétone (2v/1v), pendant 1 heure et 30 minutes. Cette combinaison de solvants organiques forme un mélange azéotrope dont le point d'ébullition est de 76°C.

Après cette extraction les échantillons sont séchés dans une étuve à une température de 60°C pendant 3 jours. Après séchage, les échantillons sont pesés afin de déterminer le taux des extractibles.

L'extraction par le montage soxhlet (Fig.III.16) se fait comme suite : on pèse une masse $m=16.66\text{g}$ de la poudre qu'on met dans la cartouche, et on place le solvant utilisé pour l'extraction dans un ballon à fond rond placé dans un chauffe-ballon, dès que la température atteint la température d'ébullition du solvant, des bulles commencent à se former, la vapeur surmonte et se condense au niveau du réfrigérant et elle forme des gouttelettes. Ces dernières tombent en goutte à goutte dans la chambre d'extraction contenant la cartouche et passe par la poudre, le solvant reste dans la chambre puis une fois qu'il atteint le niveau maximum il tombe dans le ballon. On fait plusieurs cycles afin d'avoir le maximum d'extractible. Quand le solvant dans la chambre gagne une couleur claire, on arrête l'opération.



Figure III.16. Lavages au soxhlet

III.2. Extraction de la liqueur noire :

Afin de séparer la lignine de la cellulose il faut attaquer la poudre de la pulpe du palmier dattier avec une solution alcaline, à l'aide d'un autoclave qui nous permet de régler plusieurs facteurs comme la température et la pression.

L'extraction de la lignine par l'autoclave, consiste une cuisson de la poudre de la pulpe du palmier dattier préparée par les étapes précédente, dans une solution fortement alcaline de 15% NaOH préparé 24h avant. La cuisson se fait pendant 02 heures à une pression de 3 bars et une température de 120°C (Figure III.17).



Figure III.17. Extraction de la liqueur noire à l'aide d'un autoclave

A la fin on récupère le mélange qui contient la liqueur noire et la cellulose. Le mélange récupéré est filtré à l'aide d'un entonnoir Büchner et un papier filtre pour séparer la cellulose de liqueur noire (figure III.18). La cellulose récupérée est séchée et stockée à part.

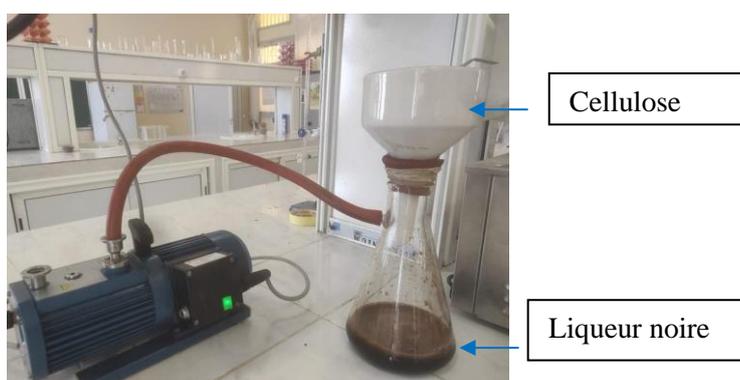


Figure III.18. Filtration Büchner

III.3. Précipitation et purification de la lignine kraft :

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

Un autre problème dans cette méthode, pourrait être la difficulté de contrôler la masse moléculaire des fragments de lignines

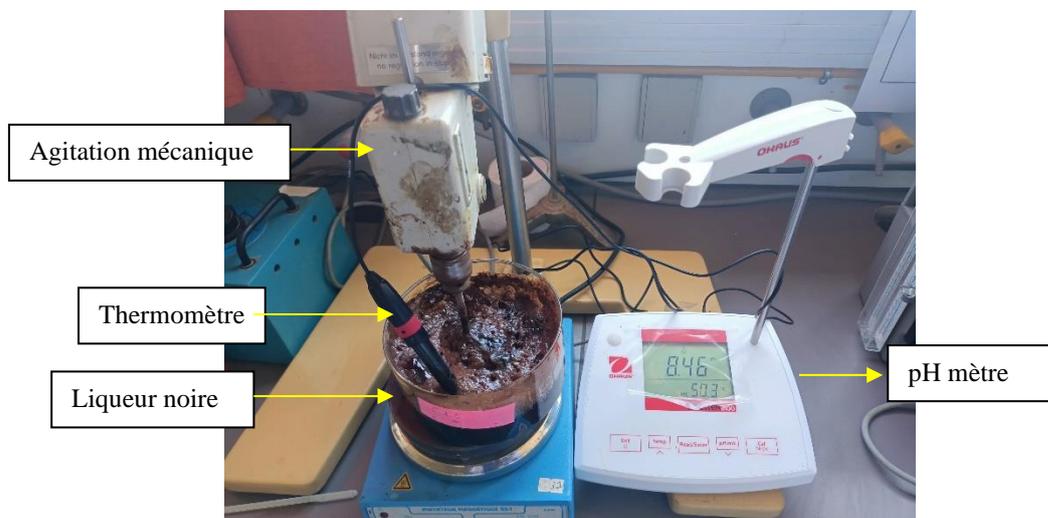


Figure III.19. Précipitation des lignines kraft

A la fin de chaque cuisson et après refroidissement de la solution, on récupère la lignine par filtration (Figure III.20) et enfin, le précipité est séché à l'étuve à 60°C pendant 3 jours. Ce séchage permet de diminuer la quantité de solvant lors de la purification.



Figure III.20. Filtration de la lignine kraft

III.4. Purification des lignines :

Le protocole utilisé nécessite de chauffer la lignine non purifiée dans de l'acide sulfurique à 1 M pendant une heure à 70°C (proportion : 1 L de H₂SO₄ à 1 M pour 200 g de lignine sèche non purifiée). Ce chauffage permettra aux particules de lignines de s'agréger ce qui facilitera la filtration. L'acide sulfurique a pour effet de laver la lignine des sels présents (sodium essentiellement) et des sucres. Par la suite, la solution est laissée refroidir pour avoir une filtration facile sur Büchner. Enfin lors de la filtration, la lignine est lavée intensément avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'acide et des ions carbonates (proportion : 2,5 L d'eau distillée

pour 200 g de lignine sèche au départ). La lignine purifiée peut alors être mise dans des bacs en aluminium et séchée à l'air ambiant pendant une semaine ou à l'étuve à 60 °C pendant trois jours



Figure III.21. Purification de la lignine

IV. Valorisation de la lignine :

La valorisation de la lignine comme fluidifiant dans les systèmes argileux a été testé. Plusieurs substitutions dans les formulations de la boue de forage à base d'eau ont été testées. Dans ce cas d'étude, l'effet de la lignine sur le comportement rhéologie de la boue de forage à base d'eau est primordial afin d'analyser le pouvoir fluidifiant de la lignine.



Figure III.22. Formulation de la boue de forage à base d'eau

Chapitre IV

Résultats et discussions

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première présente les résultats d'analyse physico-chimiques des produits extraits du bois de palmier dattier jusqu'à l'obtention de la lignine purifiée. La deuxième partie est consacrée aux résultats de l'effet de la lignine sur le comportement rhéologique de la boue de forage à base d'eau.

I. Caractérisation physico-chimique des poudres de bois de palmier

Après préparation et broyage des différents échantillons, nous effectuons une analyse de la distribution granulométrique poudres avec un granulomètre à laser et l'identification de la composition chimique par FTIR. Ces analyses nous guident à identifier l'influence des paramètres de broyage sur les taux d'extractible de la lignine.

Comme mentionner dans le chapitre III, cinq (5) échantillons ont été préparé à partir des parties d'arbre de palmier dattier (figure IV.1). Ce dernier est récupéré comme déchet de la variété Deglet-Noor de la palmeraie de la région de Biskra en Algérie. Cette variété constitue 61.45% de nombre total des palmiers en Algérie. Donc c'est la variété qui génère plus de déchets.



Figure IV.1. Les différentes poudres de palmier dattier

I.1. Analyse de la distribution granulométrique des poudres brutes

Selon l'étude réalisé par Binechab S.E. [65] la granulométrie joue un rôle important et influe sur le taux de la lignine extraite, une poudre de bois d'une granulométrie supérieur à 8 mm donne moins de lignine par apport une poudre d'une granulométrie inférieure à 8mm. A cet effet, la poudre de bois de palmier est broyée et tamis avec un tamis de diamètre 5mm.

L'analyse de la distribution granulométrique des différentes poudres de bois sont présenté dans la figure IV.2

L'abscisse(X) indique le diamètre des grains en μm et l'ordonnée (Y) avec deux échelles, dont l'échelle de gauche est relative aux pourcentages (%) des fractions lues sur la courbe de fréquence ; l'échelle de droite, indique le pourcentage (%) cumulé de la courbe cumulative (forme de « S »).

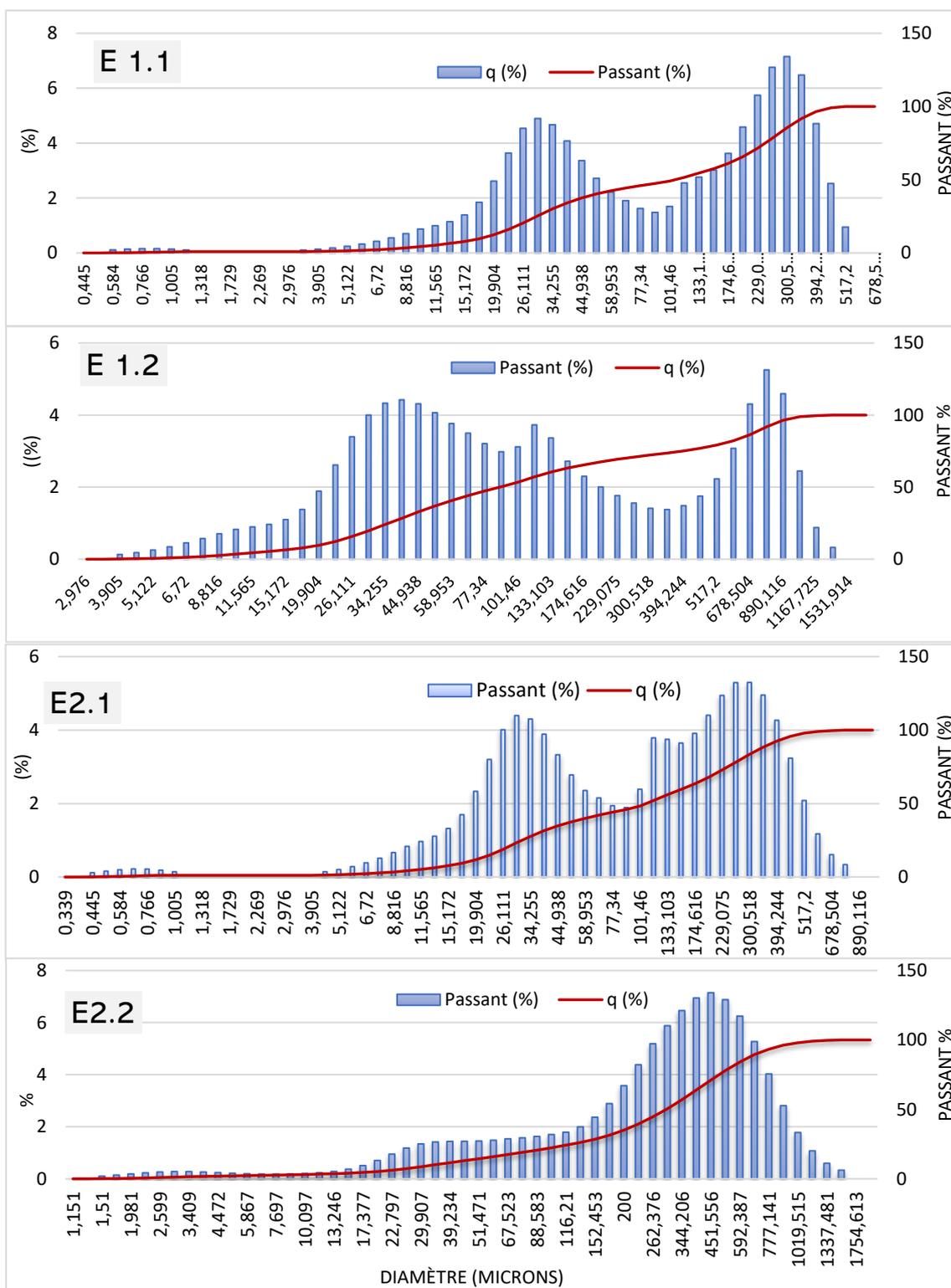


Figure IV.2. Analyse de la distribution granulométrique des poudres brutes

E1.1 : L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 0.58 μ m et 517.2 μ m et trois classes granulométriques, la première varie de 0.58 μ m

à 1.15 μm , la deuxième de 3.40 μm à 88.58 μm , et la troisième varie de 101.46 μm à 517.20 μm avec une taille médiane de 106.21 μm

- **E 1.2** : L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 3.90 μm et 1337.48 μm et deux classes granulométriques, la première varie de 3.90 μm à 300.51 μm , et la deuxième de 344.20 μm à 1337.48 μm , avec une taille médiane de 87.38 μm
- **E 2.1** : L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 0.44 μm et 777.14 μm et trois classes granulométriques, la première varie de 0.44 μm à 1.00 μm , la deuxième de 4.47 μm à 77.34 μm , et la troisième varie de 88.58 μm à 777.14 μm avec une taille médiane de 107.79 μm
- **E2.2** : L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 1.51 μm et 1531.90 μm , avec une taille médiane de 297.52 μm
- **E3**. L'échantillon prélevé de la palme présente une forme fibreuse et ne passe pas au granulomètre à laser

Tableau IV.1. Distribution granulométrique des poudres brutes

Échantillons	Gamme granulométrique (μm)	Percentiles			Ø Moyen (μm)	Span
		Particules Fines à 10% (μm)	Particules Médianes à 50% (μm)	Grosses Particules à 90% (μm)		
Échantillon E-1.1	0.58 – 517.20	17.64	106.21	331.34	144.22	2.95
Échantillon E-1.2	3.90 – 1337.48	20.21	87.38	742.67	239.40	8.26
Échantillon E-2.1	0.44 – 777.14	18.04	107.79	363.40	152.87	3.20
Échantillon E-2.2	1.51 – 1531.91	33.85	297.52	692.70	338.49	2.21

I.2. Composition chimique de la poudre brute

La composition chimique de la poudre brute de palmier dattier est identifiée à l'aide de la spectroscopie infrarouge de Fourier FTIR (Figure IV.3). Cette technique ne permet pas de définir exactement la structure d'une molécule. Cependant les résultats obtenus permettent de constater des différences majeures dans les composantes principales du palmier dattier.

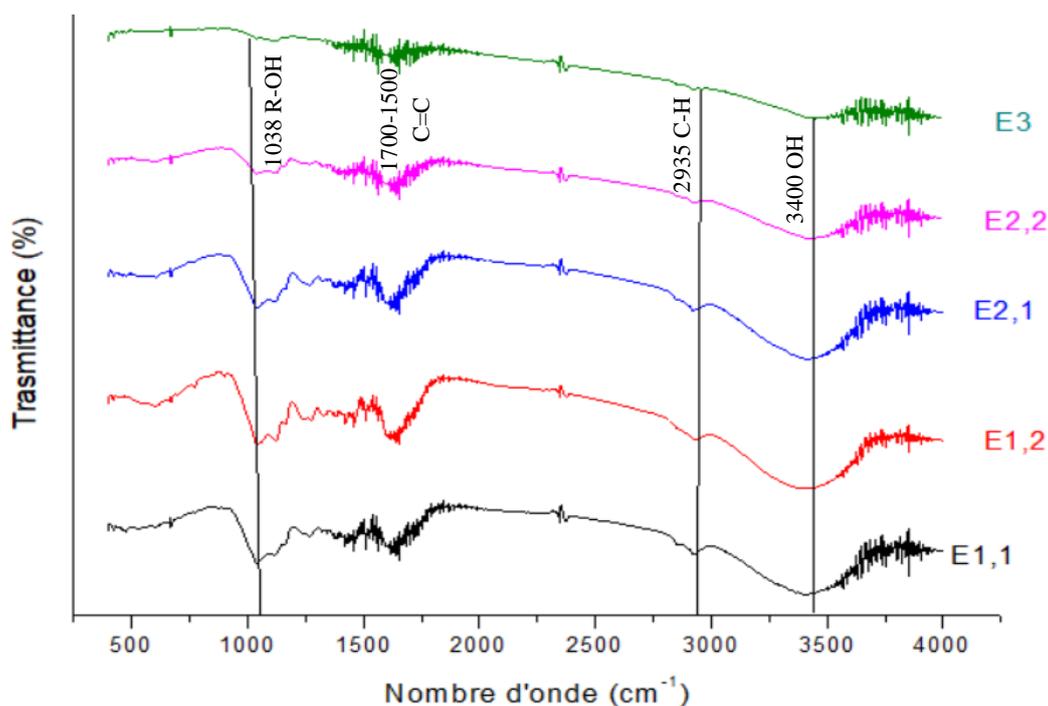


Figure IV.3. Composition chimique de la poudre brute

On remarque sur le spectre infrarouge, la présence des groupements hydroxyles (OH), représentés par une large bande dans la région de $3\ 400\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations de valence reliées aux C-H aromatiques sont aussi communes dans tous les échantillons. Elles sont caractérisées par des absorptions dans la région de 2935 cm^{-1} . Les fonctions caractéristiques des unités de base de la lignine sont les fonctions aromatiques, carbonyles (C=O), les alcools et les éthers. Les fonctions aromatiques sont caractérisées en infrarouge, par des bandes d'absorption dans la région de $1\ 500\text{ à }1\ 600\text{ cm}^{-1}$, ce qui est caractéristique des vibrations C=C du squelette

I.3. Densité

La mesure de la densité apparente des différentes variétés de la poudre du bois de palmier dattier consiste à mesurer le volume des cinq échantillons présent de chaque variété. Pour réaliser cette mesure nous avons suivi le protocole suivant :

- Remplir une éprouvette graduée avec un volume v (ml) de benzène.
- Peser un échantillon m (g).

$$\rho = \frac{m}{\rho_{\text{eau}} v} \quad (\text{Eq 2})$$



Figure IV.4. Mesure de la densité

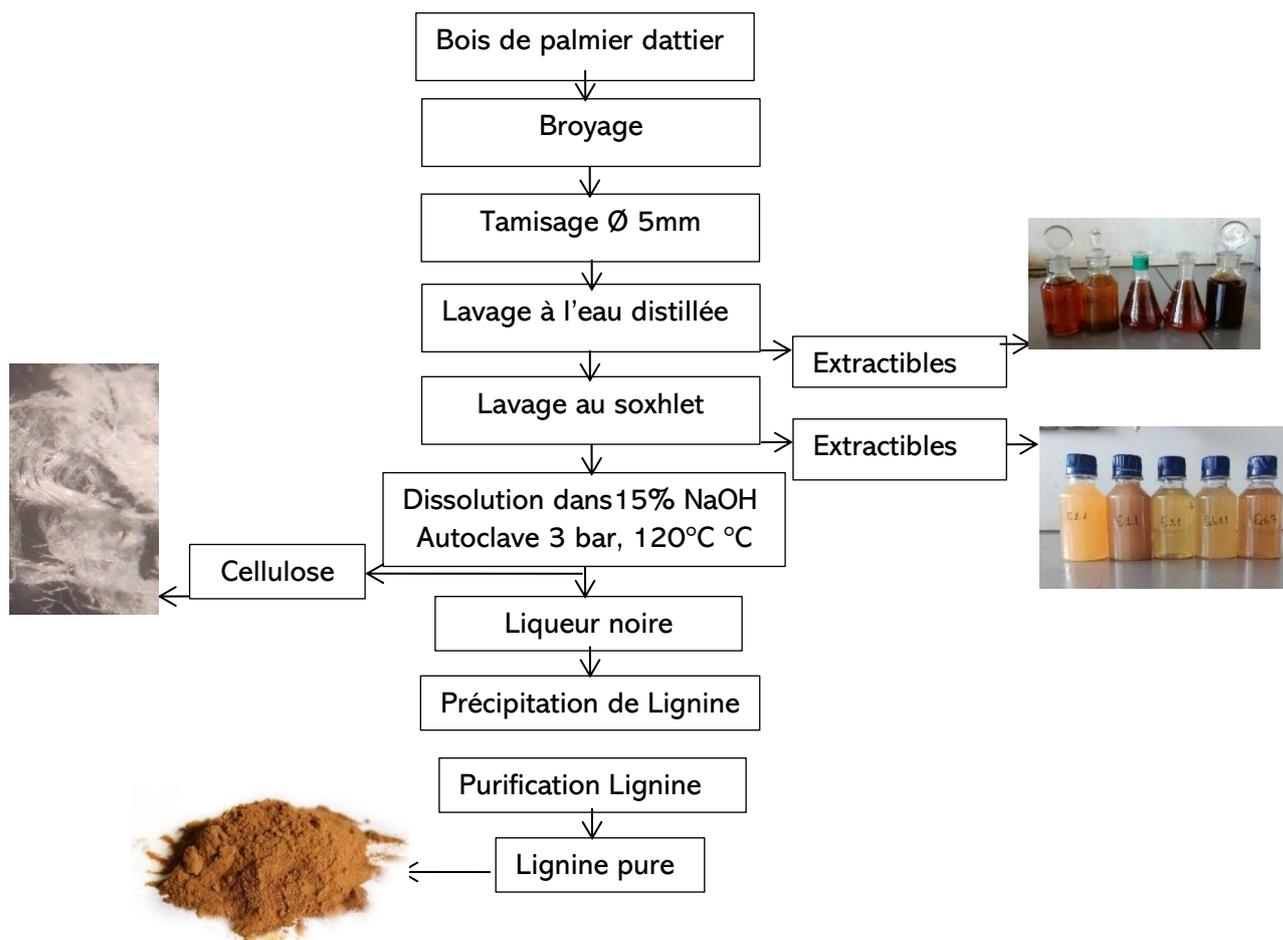
Tableau IV.2. Mesures de la masse volumique et de la densité de poudre brute

Echantillons	Masse volumique (g/ml)	Densité
E1.1	0.89	0.89
E1.2	0.85	0.85
E 2.1	0.87	0.87
E 2.2	0.86	0.86
E 3	0.89	0.89

D'après les résultats, la densité des échantillons est faible. Ce type de bois se caractérise par une souplesse que lui rend plus facile à traiter. La faible densité du bois de palmier dattier est due à son état sec comme déchet. La faible densité du bois présente un avantage économique vis-à-vis la réduction de la consommation d'énergie lors du processus de transport d'une part, et de l'autre ça facilite son traitement et son utilisation.

II. Extraction de la lignine

Extraction de la lignine est réalisée par méthode kraft.

**Figure IV.5.** Extraction et purification de la lignine par méthode Kraft

III. Caractérisation de la lignine

Après extraction et purification de la lignine, une caractérisation physico-chimique sur les échantillons obtenus est effectuée afin d'identifier ses propriétés et le procédé idéal d'extraction pour ce type de bois.

Elle se caractérise par un taux d'humidité de 0,1% et d'une densité de 0.82. La figure suivante montre des textures et des formes différentes de la lignine. Cette différence dépend principalement de la partie de prélèvement dans le palmier, et de type de solvant utilisé dans l'extraction.



Figure IV.6. Les différentes poudres de la lignine pure

III.1. Composition chimique de la lignine

Selon les études ultérieures résumées dans le chapitre II, la composition de la lignine et ses groupements fonctionnels dépendent de l'espèce de la plante ou du bois et du procédé d'extraction. Généralement, la lignine est composée d'un grand nombre de noyaux aromatiques, mais aussi de groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles phénoliques et aliphatiques, des fonctions méthoxyles, des fonctions carboxyles et carbonyles.

Les spectres FT-IR des échantillons de la lignine et l'attribution de leurs principales bandes d'absorption sont présentés en figure IV.7

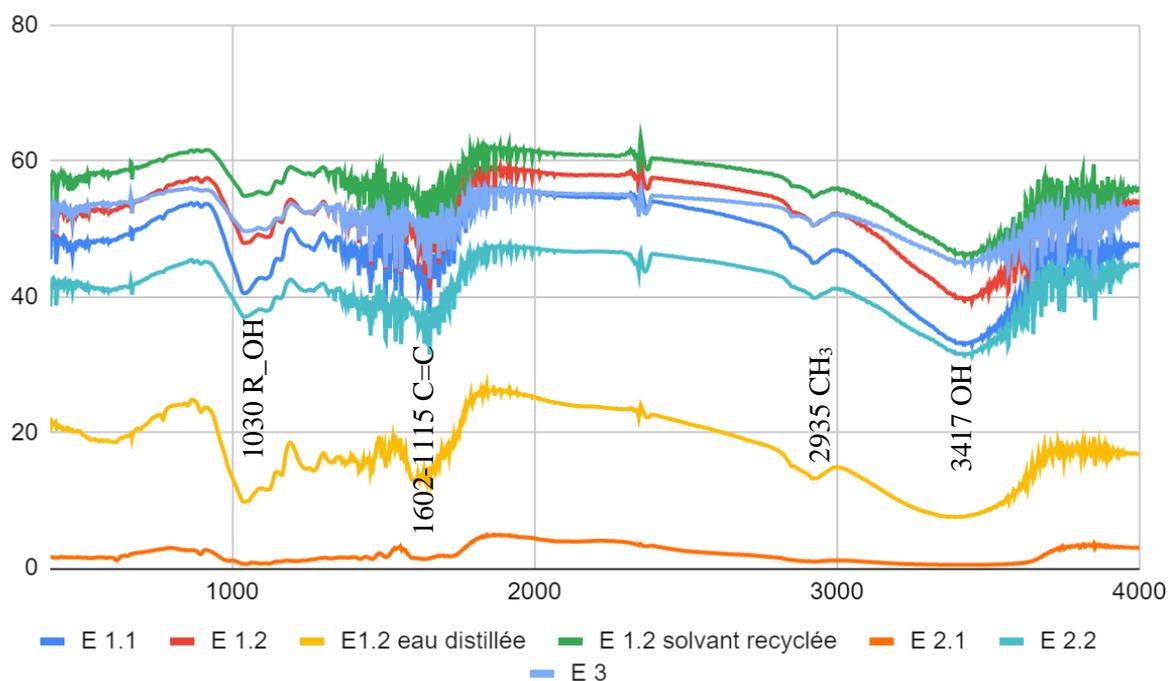


Figure IV.7. Spectres FTIR des échantillons de la lignine purifiée

Le spectre infrarouge présente les groupements fonctionnels de la lignine. Deux bandes à 1 509 et 1 602 cm^{-1} sont des pics caractéristiques des cycles benzéniques dus à la présence d'un groupe méthylène les deux pics caractéristiques des cycles benzéniques dus aux vibrations. Le pic fort et large à 3,417 cm^{-1} est un pic caractéristique des groupes OH ou des composés phénoliques. La bande à 1115 cm^{-1} est considérée comme l'étirement de l'éther. Le pic aigu à 667 cm^{-1} est caractérisé par le groupe CS, qui se forme pendant les processus de fabrication de la pâte Kraft.

III.2. Taux de la lignine

Taux de Lignine Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. La lignine n'est soluble ni dans l'eau ni dans les acides, c'est en se basant sur cette caractéristique qu'on peut l'extraire.

Le taux de lignine s'exprime comme suit :

$$Lig \% = \frac{w_f}{w_i} \times 100\% \quad (\text{Eq4})$$

Avec :

Lig% : pourcentage de lignine

W_f : masse de lignine

W_i : masse de l'échantillon initial

Tableau IV.3. Taux d'extrait sec de la lignine

	E1.1	E1.2	E1.2 SR	E1.2 E	E2.1	E 2.2	E3
Lignine %	1	15	10,46	18,12	7,1	4,02	4,36

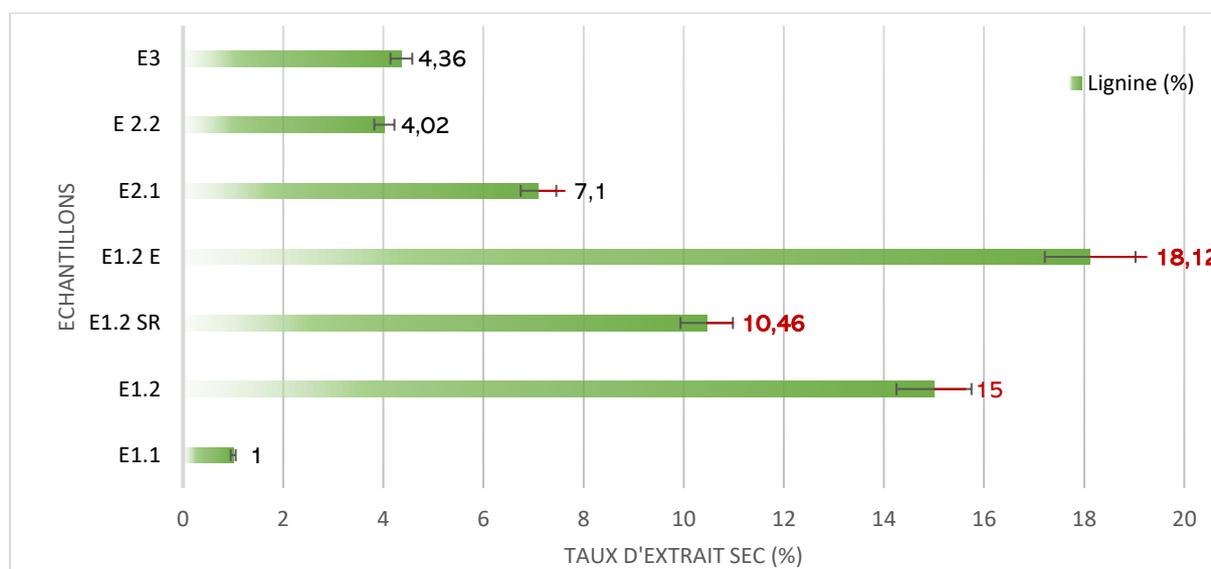


Figure IV.8. Taux d'extrait sec de la lignine

Le pourcentage de la lignine dans 50 g de chaque échantillon sont différents. L'échantillon E1.2 contient le pourcentage le plus élevé.

On peut conclure que les échantillons E 1.1 et E 2.1 qui représentent l'archis du palmier donne des rendements très faibles en lignine. (1~7,1%). Pareil pour l'échantillon E3 de pétiole de la palme qui donne un taux faible de (4,36%).

Cependant le rendement est meilleur pour les échantillons de stipe, néanmoins le taux d'extractible varié en fonction du solvant utilisé ; on note un rendement de 18,12 % pour l'échantillon E1.2 extrait avec l'eau distillée. Ce résultat est très intéressant et considérer comme amélioration du procédé kraft qui utilise des solvant organique très couteux et toxique. Par conséquent, la valorisation de la lignine porte sur l'échantillon E1.2.

III.3. Analyse de la distribution granulométrique

La granulométrie des lignines a son intérêt pour leur mise en œuvre dans des systèmes argiles/eau et peut orienter consistance de mélange. Par exemple, la taille des poudres Conditionne le rapport surface/volume.

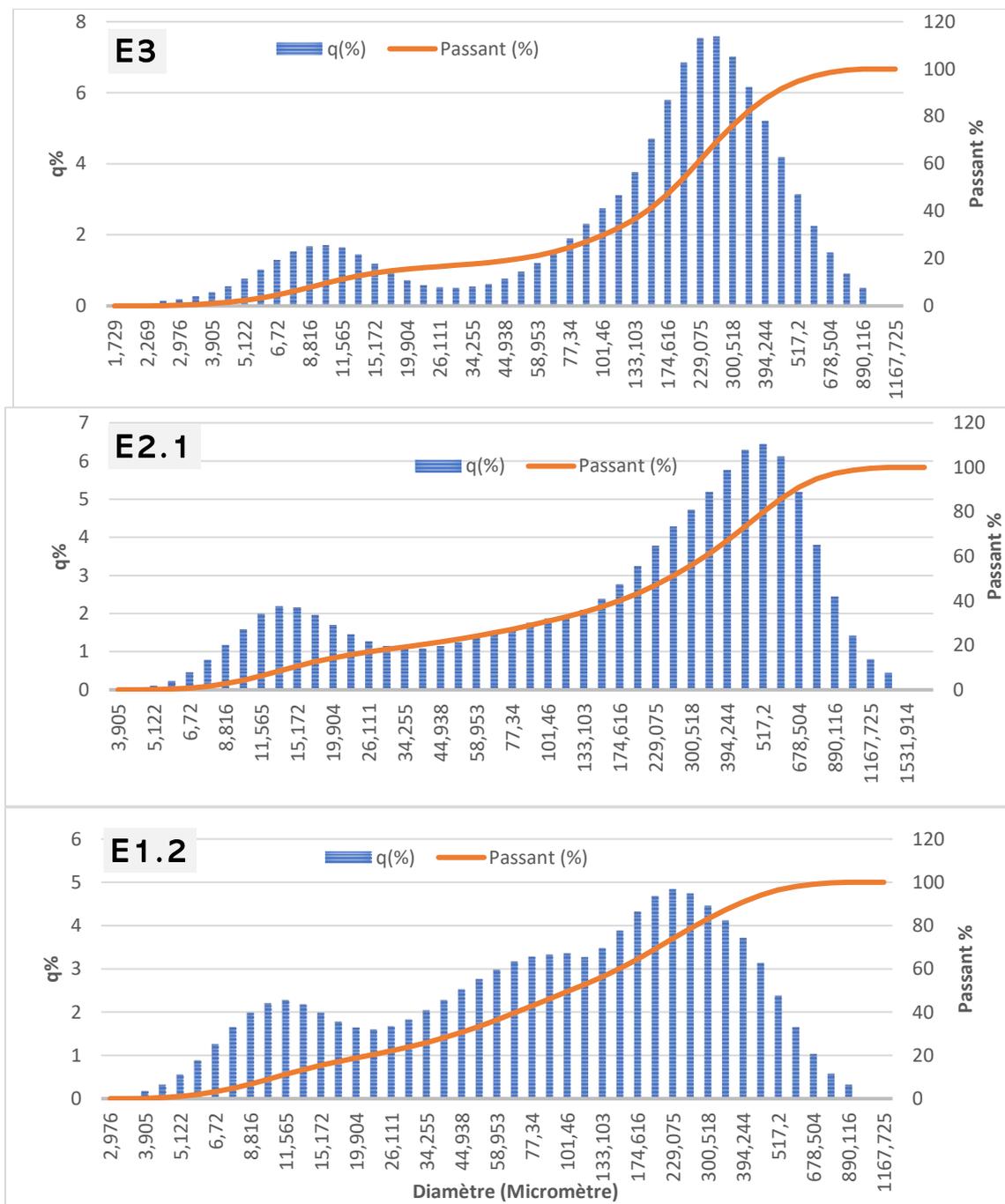


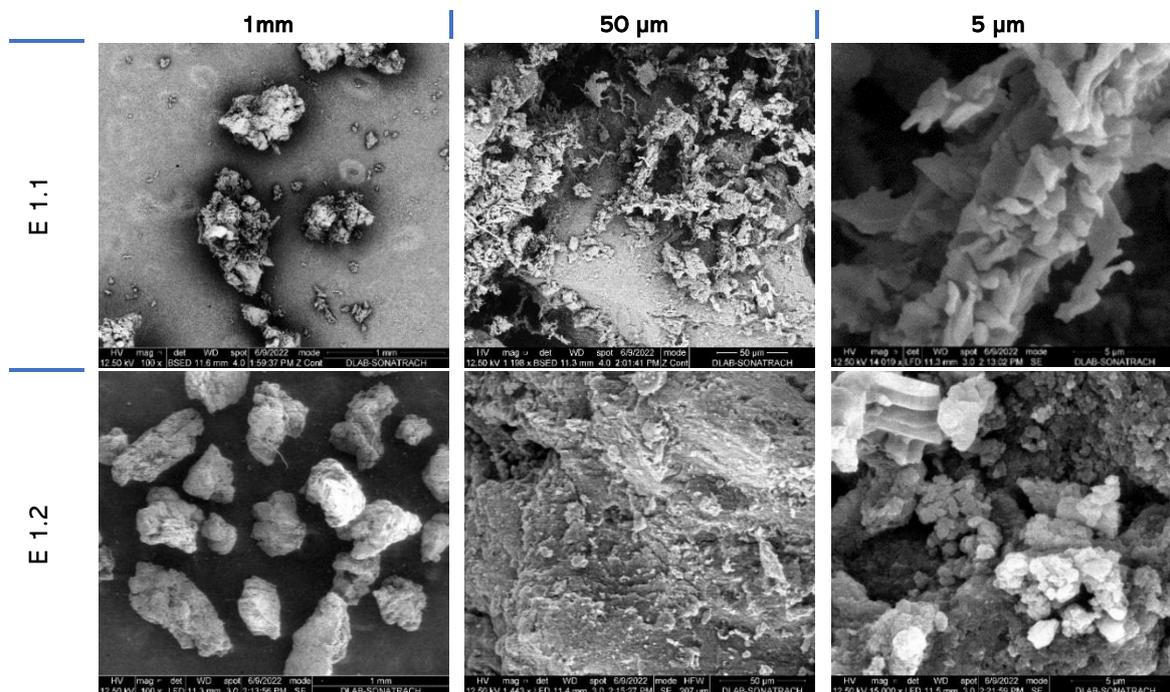
Figure IV.9. Analyse de la distribution granulométrique de la lignine

- **E 1.2** L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 3.90 μ m et 890.11 μ m, avec une taille médiane de 103.43 μ m
- **E 2.1** L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 5.12 μ m et 1337.48 μ m, avec une taille médiane de 251.19 μ m
- **E-3** L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 2.59 μ m et 890.11 μ m, avec une taille médiane de 184.68 μ m

Les lignines Kraft ont une distribution granulométrique plus large que la bentonite, laissant à penser à la formation d'agglomérats de particules. La bentonite a une distribution uniforme et sans agglomérat. La médiane des tailles de E1.2, 2.1 et E3 est respectivement de 103.43, 251.19 et 184.68 μ m (FigureIV.24). Plus leur granulométrie est importante et plus les particules risquent de s'agglomérer dans la boue.

III.4. Analyse morphologique

Afin d'étudier la morphologie de la poudre de la lignine extraite et l'influence de différents procédés d'extraction, une analyse d'image au microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée avec des agrandissements de 1mm, 50 μ m et 5 μ m illustrés sur la figure IV.10



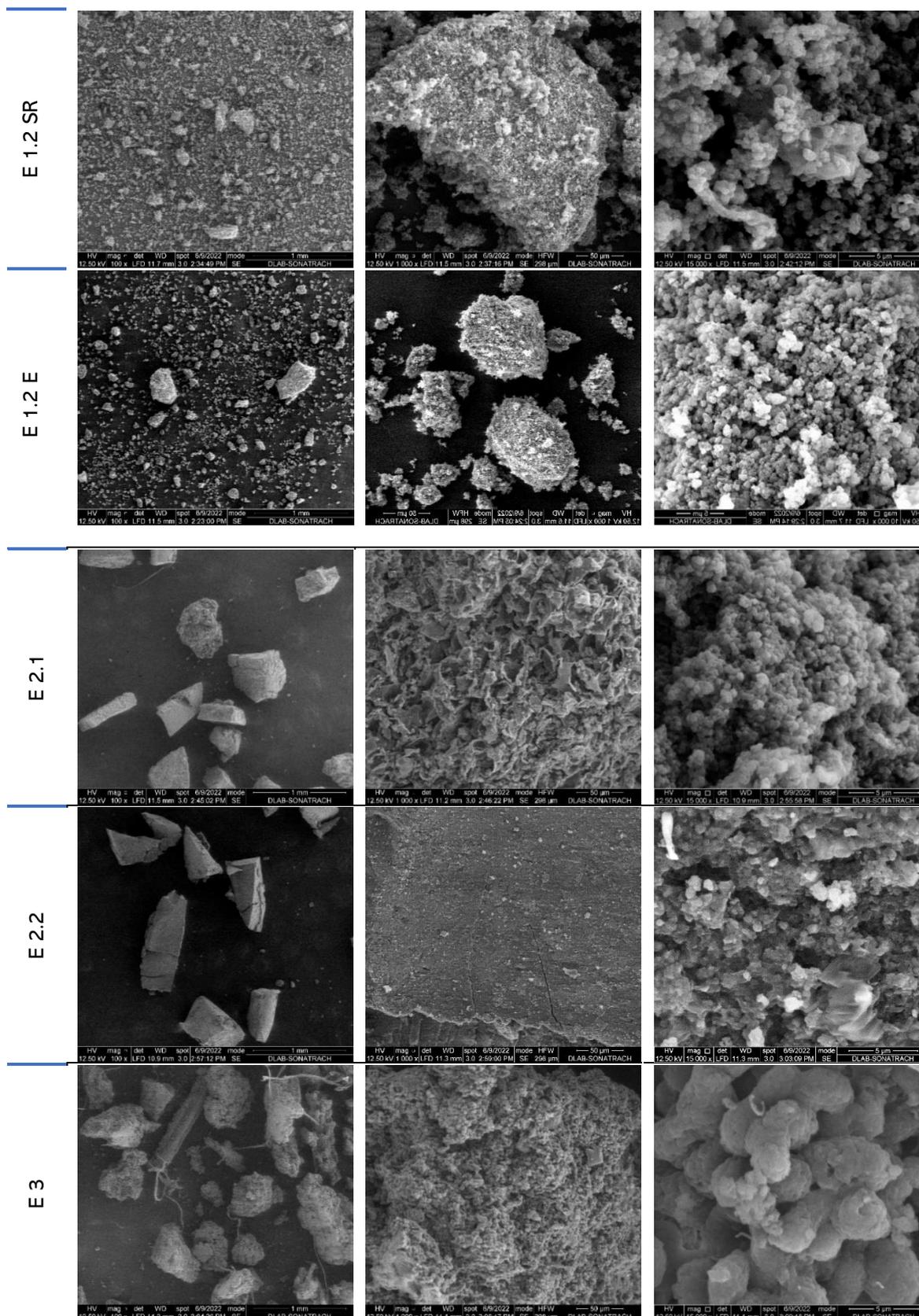


Figure IV.10. Images au microscope électronique à balaye (MEB) à 1mm, 50 µm et 5 µm de la lignine

Les morphologies au microscope électronique à balayage de la lignine révèlent des structures spongieuses avec un degré élevé d'agglomération dans le cas de la lignine des échantillons E1.1 et E3, contrairement à la lignine E 1.2 et E 2.2 qui apparaît manifestement comme une structure rocheuse avec une taille de particules différente et une surface relativement poreuse.

La structure poreuse facilite la solubilité de la lignine dans l'eau ce qui facilite son utilisation dans les boues de forage

III.5. Analyse thermique

Les expériences de l'analyse thermique ont été réalisées à l'aide d'appareil de type Mettler Toledo 823 DSC à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous une atmosphère inerte d'azote. Avant l'analyse, les échantillons de la lignine sont préalablement séchés sous vide à 40 °C pendant 24 h.

En fonction du temps, on enregistre les courbes :

- La température (°C)
- ATD (%/°C);
- La perte de poids (ATG en %);

Dans cette étude nous testons les deux échantillons au taux d'extrait sec élevé (E1.2 et E 1.2 SR). La composition chimique est proche pour les deux échantillons avec cependant des taux d'extraits secs variables.

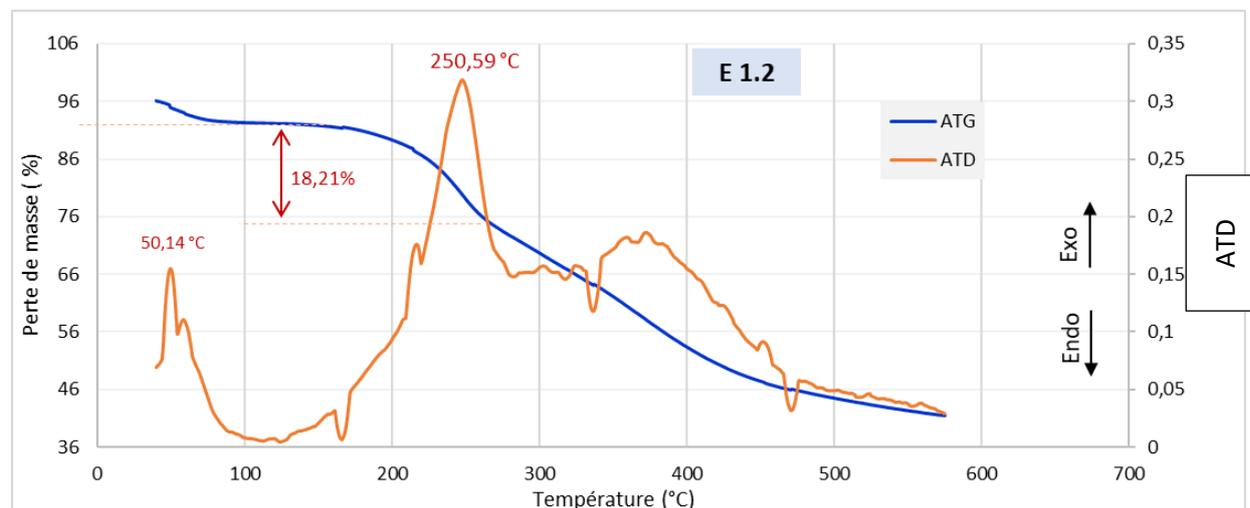


Figure IV.11. Analyse ATD-ATG de la poudre de la lignine pure d'échantillon E 1.2

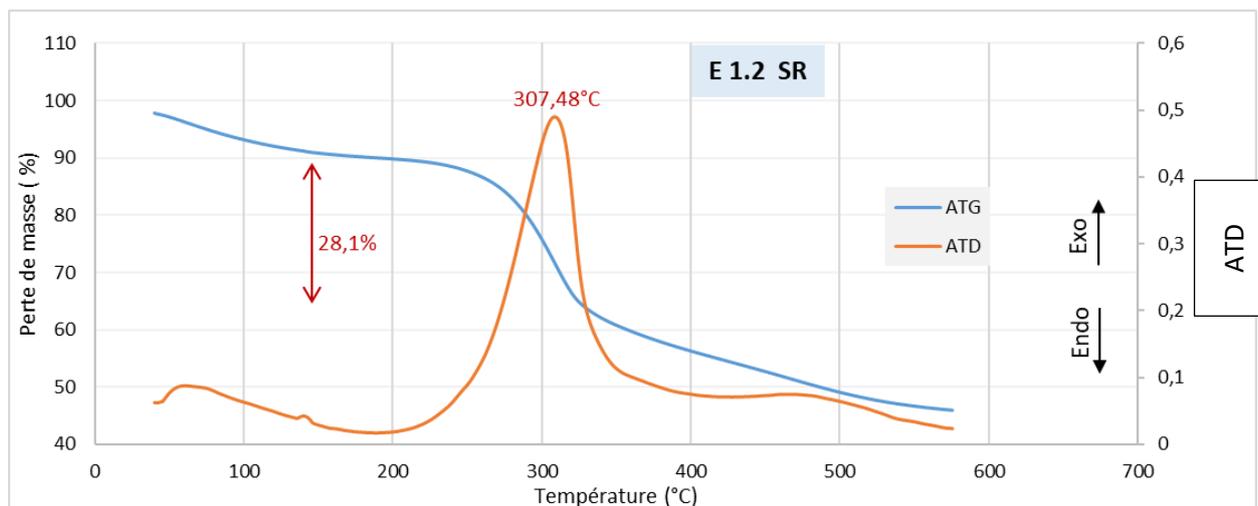


Figure IV.12. Analyse ATD-ATG de la poudre de la lignine pure d'échantillon E 1.2 SR (SR : Solvant recyclé)

Les Figures IV.11 et IV.12 ont des allures proches avec un pic exothermique en ATD plus grand pour l'échantillon E1.2 SR ; il en est de même pour les pics DTG. Le pic ATD de la Figure IV.11 présente une température 250,59°C légèrement inférieure à celle à 307,48°C de la Figure IV.12, à cause probablement de la présence de moins de 10% de matières extractibles dans les E 1.2 SR.

La température de transition vitreuse a été fiable et pratique pour expliquer le comportement de phase des matériaux. Comme le montre la figure IV.12, la température de transition vitreuse de la lignine extraite avec de solvant recyclé était beaucoup plus élevée (150°C) que celle de la lignine (50°C). Ce résultat suggère que l'extraction au solvant recyclé était électivement capable de rigidifier de la chaîne de la lignine, et donc en augmentant la stabilité thermodynamique de la lignine.

IV. Etude de l'effet de la lignine sur les propriétés rhéologiques de la boue de forage à base d'eau

La boue de forage est un mélange plus ou moins complexe basé le plus souvent sur une suspension colloïdale à base d'eau ou d'huile, utilisée pour le forage des puits. Cette boue, injectée dans le train de tiges de forage, circule par un mouvement ascendant dans l'espace annulaire compris entre les parois des formations géologiques forées et le train de tiges. Ses fonctions sont multiples : outre refroidir et lubrifier sans corroder l'outil de forage, la boue doit pouvoir remonter à la surface les débris arrachés aux formations. Il faut pour cela que la boue soit suffisamment visqueuse et que sa portance soit telle que les débris puissent tenir en suspension dans la boue quand le débit de celle-ci est nul. La densité de la boue doit être

suffisamment élevée de façon à équilibrer la pression des pores des formations et ainsi éviter l'invasion du puits par les fluides des formations. Cette densité toutefois ne doit pas être trop élevée pour ne pas pénaliser l'avancement du forage, ou fracturer les formations.

La boue de forage, appelé aussi fluide de forage, est un système composé de différents constituants liquides (eau, huile) et/ou gazeux (air ou gaz naturel) contenant en suspension d'autres additifs minéraux et organiques (argiles, polymères, tensioactifs, déblais, ciments, ...) [63].

Les fluides de forage sont le plus souvent des fluides non-newtoniens, visqueux ou viscoélastiques. La viscosité de ces fluides dépend avant tout de la teneur en solides contenue dans la boue et de la présence des polymères et son basé sur la densité, viscosité, filtrat et la réactivité.

Du point de vue rhéologique, les solutions concentrées en polymères ont souvent un comportement pseudo-plastique ou rhéofluidifiant. Plus le taux de cisaillement est élevé, plus la viscosité est faible. Ceci est le comportement idéal pour les fluides de forage, du fait qu'une basse viscosité est nécessaire dans les zones à taux de cisaillement élevé près de l'outil alors que des viscosités plus élevées sont requises dans des zones à taux de cisaillement plus faible (espace annulaire) pour transporter les déblais vers la surface.

IV.1. Constituants de la boue de forage

IV.1.1. La bentonite

La bentonite est une argile plastique très molle composée principalement de montmorillonite, un silicate d'aluminium hydraté appartenant au groupe des smectites et constitué de fines particules. La plupart des bentonites proviennent de l'érosion hydrique des cendres et roches volcaniques. Au contact de l'eau, le volume de la bentonite augmente et elle se transforme en une substance gélatineuse et visqueuse. Dispersé en milieu aqueux, ce minéral argileux forme facilement une suspension colloïdale stable. La bentonite possède des propriétés spécifiques telles que le gonflement, l'absorption d'eau, la viscosité et la thixotropie (diminution de la viscosité sous l'effet d'une contrainte mécanique).



Figure IV.13. La bentonite de Maghnia

IV.1.1.1. Caractérisation de la Bentonite

L'argile utilisée dans notre étude est une bentonite de Maghnia (ouest d'Algérie) commercialisée par la Société Bental. L'analyse MEB -EDX réalisée sur cette argile a montré une composition cristalline à forte présence de smectite (Na). Nous avons pu identifier également d'illite, des traces de kaolinite, feldspath (K et Na) et du quartz.

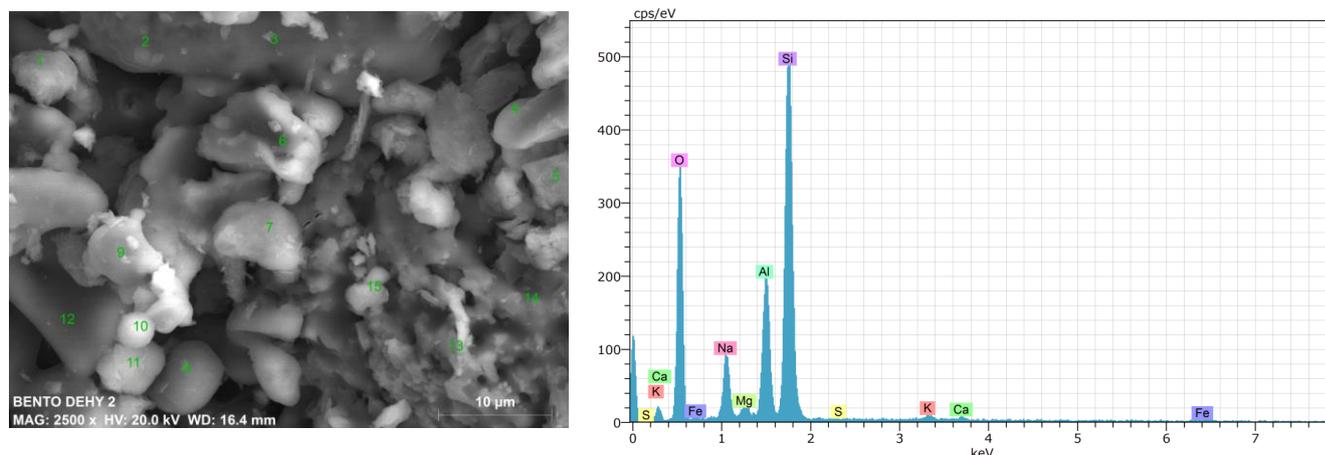


Figure IV.14. Analyse MEB -EDX de la bentonite de Maghnia

Tableau IV.4. Composition chimique par fluorescence X de la bentonite

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	CO ₂	PAF
%	49.65	18.31	1.94	0.0482	3.98	0.89	1.08	0.233	0.699	7.69	15,24

PAF : perte au feu a 1100°C.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la bentonite de Maghnia est conforme à la norme API 13A.

IV.1.2. Gomme de xanthane

La gomme de xanthane, un polysaccharide anionique produit par la bactérie *Xanthomonas campestris*, ce polymère montre une certaine stabilité à la température et à la salinité [66]. Il est semi rigide, sa rigidité diminue en fonction de l'augmentation de la force ionique [67]. Le xanthane joue le rôle de viscosifiant dans le fluide de forage à base d'eau, le xanthane utilisé dans cette étude est commercialisé par VWR Prolabo (Rhodigel), sa masse moléculaire est de 2.106g/mol.

IV.1.3. La lignine

D'après les résultats d'analyse de la composition chimique effectuée à l'aide d'une spectroscopie infrarouge FTIR, la lignine est caractéristique des groupes OH ou des composés phénoliques, donc on peut considérer que la lignine est un tensioactif qui est une substance naturelle dont les molécules possèdent une structure dite amphiphile (Figure IV.15). Ces molécules sont ainsi dotées :

- D'une tête polaire, ionisée ou non, capable de développer des interactions de type Van der Waals, acide-base de Lewis et éventuellement coulombien lorsqu'une fonction ionisable est présente : cette partie hydrophile possède une affinité pour les surfaces chargées et pour les liquides à fort caractère polaire tels que l'eau.
- D'une partie apolaire, typiquement une chaîne hydrocarbonée (ou "grasse") capable uniquement d'interactions de Van der Waals et donc ayant peu d'affinité pour l'eau.

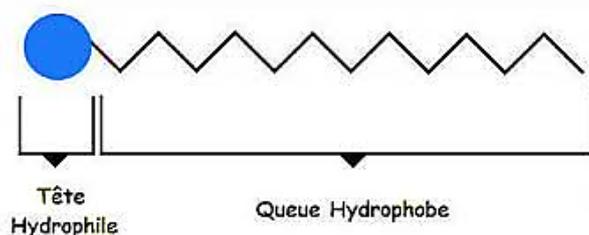


Figure IV.15. Structure amphiphile

IV.2. Formulations de la boue à base d'eau

Cette partie est consacrée à l'étude rhéologique des huit (08) formulations de boue de forage à base d'eau formulations (Voir le tableau IV.5). Elle a pour objectif de mettre en évidence et de comprendre l'influence de la lignine seule et substituée à certains constituants tel que les polymères ; xanthane et PAC sur les propriétés rhéologiques du système.

Tableau IV.5. Les formulations de la boue à base d'eau dans un ½ L d'eau

	Eau	Bentonite	KCl	NaCl	PAC	Xanthane	Lignine
F1	500ml	30g	0g	0g	0g	0g	0g
F2	500ml	30g	0g	0g	0g	0g	12g
F3	500ml	30g	4g	0g	0g	0g	0g
F4	500ml	30g	4g	0g	0g	0g	12g
F5	500ml	30g	0g	4g	0g	0g	0g
F6	500ml	30g	0g	4g	0g	0g	12g
F7	500ml	30g	0g	0g	2.5g	0.5g	0g
F8	500ml	30g	0g	0g	2.5g	0.5g	12g

IV.3. Comportement rhéologique de la boue de forage à base d'eau

L'évolution des caractéristiques rhéologiques et physico-chimiques sera étudiée pour des systèmes de fluides avec et sans bentonite. Le pH est maintenu entre 9 et 11 par l'ajout d'une solution de soude.

Le viscosimètre utilisé est de type Couette (cylindres concentriques rotatifs). C'est la classe de rhéomètres la plus fréquemment utilisée dans le domaine de forage.

IV.3.1. Types de cellules de mesure disponibles

Les cellules de mesure de l'appareillage sont de type « Couette » : la substance étudiée est cisailée entre deux surfaces solides, l'une en mouvement, l'autre immobile. Deux géométries dans cette catégorie peuvent être utilisées : les cylindres coaxiaux ou les modules cône-plan.

IV.3.1.1. Cylindres coaxiaux

Le fluide est contenu dans l'entrefer de deux cylindres coaxiaux, de rayons R_1 et R_2 . Le cylindre externe est fixe dans le cas de notre dispositif et le cylindre interne tourne à une vitesse angulaire ω_0 . Le fluide est ainsi soumis à un mouvement laminaire de cisaillement (ou mouvement de cisaillement simple).

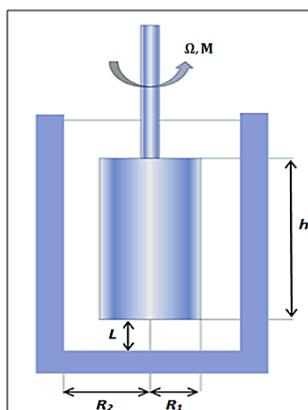


Figure IV.16. Cellule de couette de type cylindres coaxiaux

IV.4. Comportement rhéologique du système bentonite/eau

Afin de sélectionner un comportement de référence et comparer l'effet de la lignine sur les différents mélanges, la boue de forage bentonitique avec polymères et sans polymères a été testé.

La figure IV.17 montre le comportement rhéologique de la formulation F1 constitué uniquement de la bentonite de d'eau.

D'après ces résultats la boue diluée a un comportement Newtonien du fait de l'absence d'interactions entre les solides en suspension. La contrainte exercée sur le matériau est proportionnelle au taux de cisaillement. Cette relation n'est plus valable si le matériau est « concentré ». Dans ce cas-là, la caractérisation complète des propriétés rhéologiques revient à déterminer l'ensemble des paramètres de l'équation constitutive du F1 (Eq 5)

$$\tau = 0,0015\dot{\gamma} + 122,88 \quad (\text{Eq5})$$

Où :

τ : Contrainte de cisaillement

$\dot{\gamma}$: Gradient de Cisaillement

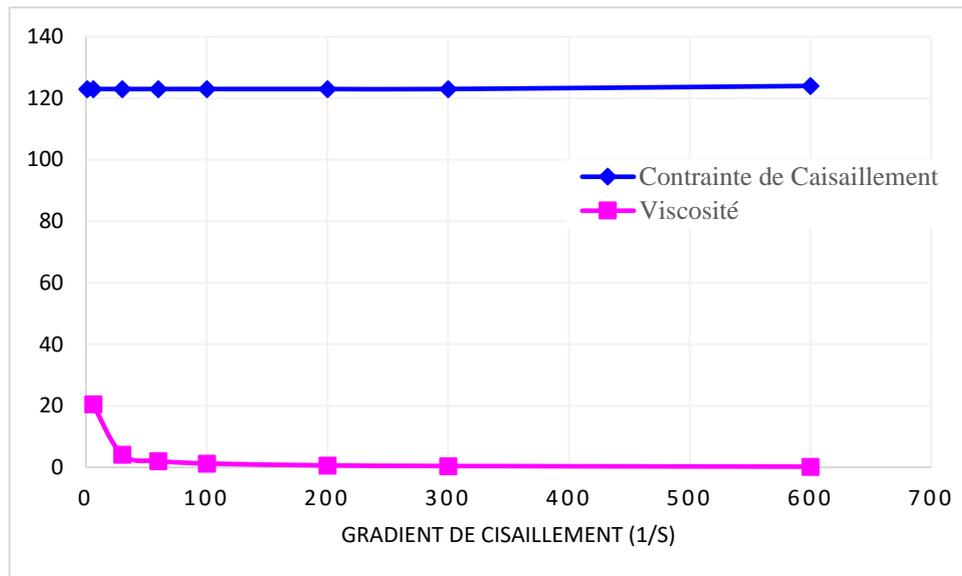


Figure IV.17. Comportement rhéologique de la formulation F1 (Eau/Bentonite)

IV.5. Comportement rhéologique de fluide de forage au polymère et lignine

Le comportement rhéologique des formulations de fluides de forage au polymères et lignine F2→F8 a été testé à la température ambiante.

D’après ces résultats la lignine a un comportement fluidifiant sur la bentonite, plus la vitesse augmente, plus la structure se détruit par l’effet de cisaillement. On note également que quelle que soit la teneur en matière organique, la boue passe d’un comportement Newtonien à celui d’un fluide à seuil simple.

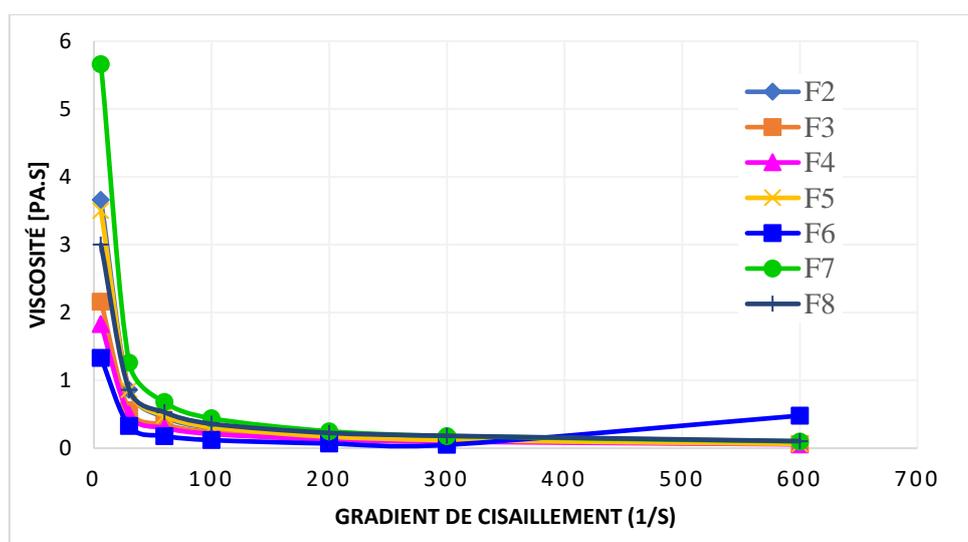


Figure IV.18. Rhéogrammes de la variation de la viscosité des formulations

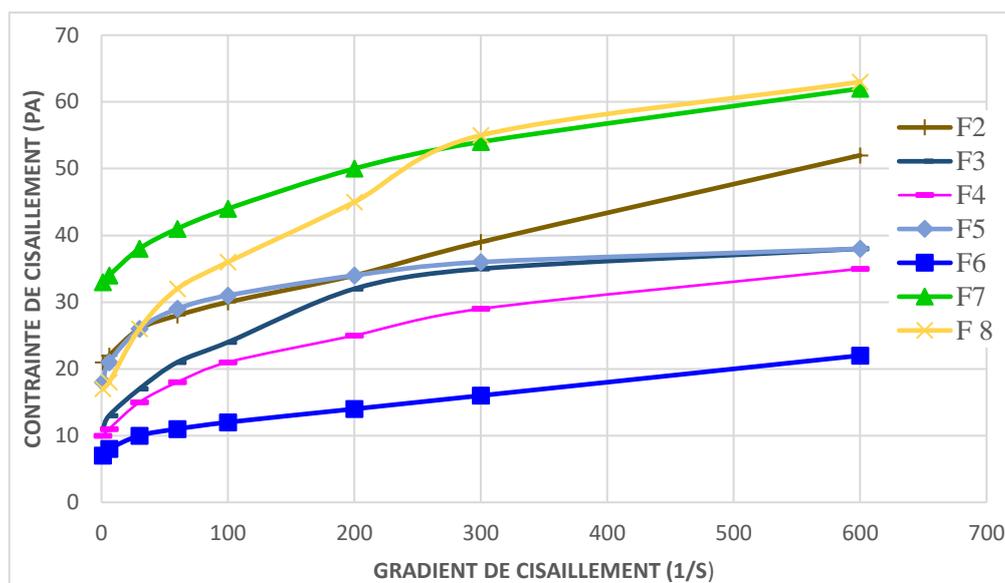


Figure IV.19. Rhéogrammes de la variation de la contrainte de cisaillement des formulations

Les propriétés rhéologiques des solutions de xanthane (F7 et F8) dépendent en premier lieu du degré d'association des molécules et donc du régime de concentration en polymère dans lequel on se place. La masse moléculaire est un paramètre qui influe largement sur les résultats rhéologiques.

Une fois dispersés dans l'eau, les molécules de haut poids moléculaire du xanthane forment des agrégats complexes par les liaisons hydrogènes et l'enchevêtrement des chaînes du polymère. En raison de ces réseaux fortement ordonnés, les solutions de xanthane montrent une viscosité élevée à faibles taux de cisaillement mais à plus grands taux on remarquera une diminution de la viscosité, dû à la désagrégation du réseau et à l'alignement des différentes macromolécules dans la direction du cisaillement.

Les formulations avec la lignine (F2, F4, F6 et F8) montrent un écoulement des à caractère pseudoplastique (rhéofluidifiant) obéissant au model rhéologique de loi de puissance, où la viscosité augmente avec l'ajout du PAC est diminué avec l'augmentation du taux de cisaillement (F8).

Pour la formulation (F6), on contacte que lorsqu'on ajoute du sel (NaCl), les chaînes se replient et la solution devrait perdre de la viscosité. Les charges électrostatiques du motif de la lignine sont écartées. Les chaînons latéraux se replient et s'alignent le long du squelette principal en provoquant l'abaissement de la viscosité.

D'après les rhéogrammes dans la figure (IV.18) et de la figure (IV.19). Toutes les solutions montrent un écoulement non Newtonien, la même observation a été donnée par d'autres auteurs.

Les différents types de boue aux polymères et lignine avec lesquels on a travaillé indiquent un caractère rhéologique semblable du type loi de puissance (Figure IV.18), le modèle rhéologique d'Ostwald de Waele a été retenu pour les 07 systèmes :

Modèle d'Ostwald de Waele

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq 6})$$

Le comportement rhéologique de la formulation F6 est exprimée par le modèle d'Ostwald de Waele avec l'équation suivante

$$\tau = 6,149\dot{\gamma}^{0,1656} \quad (\text{Eq 7})$$

Ou

k : Indice de consistance (Pa.sn)

n : Indice d'écoulement

$\dot{\gamma}$: Gradient de Cisaillement

D'après ces résultats, on constate l'effet visible de la lignine sur le l'écoulement de la boue de forage avec un comportement rhéofluidifiant différent d'une formulation à l'autre selon les ajouts. La loi rhéologique d'Ostwald de Waele s'est montrée comme étant la plus adéquate pour décrire le comportement rhéologique de ce type de substitution.

L'ajout de la lignine montre une bonne efficacité pour la stabilisation des cutines d'argiles. Cet additif ne colmate pas les pores, ne modifie pas la perméabilité des argiles et ne retarde pas la pénétration de la boue. Par conséquent, la lignine peut remplacer le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) dans le système de fluides de forage en sa qualité de fluidifiant ou dispersant.

Conclusion générale

Conclusion générale

La valorisation de la lignine, est une thématique particulièrement prometteuse. En effet, la lignine est la principale matière première renouvelable composée de motifs aromatiques. Ce polymère est le plus souvent valorisé uniquement par combustion dans les papeteries pour la production d'énergie. Face à l'épuisement annoncé des énergies fossiles, en particulier du pétrole, et à l'accroissement des émissions de gaz carbonique que génère le prélèvement de carbone fossile, la biomasse par son caractère renouvelable et sa grande diversité apparaît de plus en plus comme la ressource alternative.

L'exploitation des productions agricoles pour l'alimentation humaine d'une part, et comme matière première pour la production d'énergie des produits chimiques est l'un des objectifs principaux du développement durable.

Le travail présenté dans ce mémoire vise à valoriser l'utilisation du bois de déchet de palmier dattier comme source alternative de d'écoproduits en Algérie. Ceci par l'extraction de la lignine par le procédé kraft et sa valorisation comme un adjuvant fluidifiants dans les boues de forages des puits pétroliers. Les divers constituants chimiques de la boue de forage la rendent comme une grande source de pollution et de danger.

Ainsi, la première partie de notre étude expérimentale, a été consacrée à l'extraction de la lignine des cinq (05) parties renouvelables du bois de palmier de la variété Deglat Noor qui provient d'une palmeraie située dans la région de Biskra.

Les résultats de caractérisation obtenus nous ont permis de concevoir une base de données sur chaque partie de bois de déchet de palmier dattier d'une part, et d'autre part comparer le rendement et les caractéristiques de la lignine extraite. Les résultats expérimentaux obtenus dans cette partie indiquent que seule la partie de stipe qui donnent des rendements importants d'ordre de (18%). En revanche les parties qui représentent l'archis et le pétiole du palmier donne des rendements très faibles en lignine d'environ (1~7,1%).

La composition chimique de la lignine par analyse spectroscopique FTIR nous a permis d'identifier les principaux composants. C'est une lignine représentée sous forme d'un copolymère d'unités phényl-propane (avec 9 carbones). Elle représente environ 18% (en masse sèche) de bois broyé. Les liaisons peuvent être des liaisons éther ou des liaisons carbone/carbone.

Les lignines Kraft purifiées ont une distribution granulométrique plus large que celle des argiles, laissant à penser à la formation d'agglomérats de particules. La bentonite a une distribution uniforme et sans agglomérat. La médiane des tailles de E1.2, 2.1 et E3 est respectivement de 103.43, 251.19 et 184.68 μm (Figure IV.9). Plus leur granulométrie est importante et plus les particules risquent de s'agglomérer dans la boue.

Les morphologies au microscope électronique à balayage de la lignine révèlent des structures spongieuses avec un degré élevé d'agglomération dans le cas de la lignine des échantillons E1.1 et E3, contrairement à la lignine E 1.2 et E 2.2 qui apparaît manifestement comme une structure rocheuse avec une taille de particules différente et une surface relativement poreuse. Cette structure poreuse facilite la solubilité de la lignine dans l'eau ce qui facilite son utilisation dans les boues de forage

L'utilisation de lignine pour développer de nouveaux matériaux biosourcés et/ou biodégradables s'inscrit dans une démarche de bioéconomie. Nous nous sommes intéressés par ses caractéristiques tensions actives qui peuvent remplacer les (PHPA) dans le système de fluides de forage en sa qualité de fluidifiant ou dispersant. Son impact sur la santé humaine et l'environnement est réduit comparativement aux polymères synthétiques

Afin de comprendre l'effet de la lignine sur le comportement rhéologique de la boue de forage à base d'eau, huit (08) formulations ont été testées. Dans la boue de forage, les colloïdes organiques, sont utilisés comme réducteurs de filtration, d'autres comme viscosifiants, d'autres encore comme fluidifiants. L'introduction de la lignine peut intervenir comme fluidifiant dans la composition de la boue quand les viscosités augmentent fortement sous l'effet d'une augmentation de la charge argileuse.

D'après les résultats des tests rhéologiques, on constate un effet visible de la lignine sur le l'écoulement de la boue de forage avec un comportement rhéofluidifiant différent d'une formulation à l'autre selon les ajouts. Le modèle rhéologique d'Ostwald de Waele s'est montrée comme étant la plus adéquat pour décrire le comportement rhéologique de ce type de substitution. L'ajout de la lignine montre une bonne efficacité pour la stabilisation des cutines d'argiles. Cet additif ne colmate pas les pores, ne modifie pas la perméabilité des argiles et ne retarde pas la pénétration de la boue. Par conséquent, la lignine peut remplacer le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) dans le système de fluides de forage en sa qualité de de fluidifiant ou dispersant.

La lignine compose 15 – 18 % de la masse sèche du bois de palmier. Elle constitue une ressource renouvelable abondante mais du fait de sa structure chimique complexe et hétérogène, prétraitement du bois et utilisation d'un tel polymère naturel nécessitent de surmonter plusieurs obstacles techniques et de réaliser des compromis entre pureté et rendement.

La valorisation de la lignine est un des enjeux majeurs de la bioéconomie. Des technologies de prétraitement existent pour extraire la lignine de la biomasse lignocellulosique. Elles doivent cependant être optimisées et développées au niveau industriel. Les technologies de conversion de la lignine existent, certaines au stade du laboratoire, d'autres au stade industriel. Leur déploiement industriel devrait s'échelonner au cours des 10 prochaines années.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Jean-Luc Wertz. Le bioraffinage ou valorisation optimale de la biomasse, Valorisation de la biomasse asbl, " Farr-Wal " (Avec le soutien de la Région Wallonne – DGARNE), 2009_JLW, 2010
- [2] SAIDI Amina. La biomasse lignocellulosique et la bioénergie, bulletin Recherche et Développement, CDER, N° 21 2011. www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_021_03.pdf masse asbl, " Farr-Wal " (Avec le soutien de la Région Wallonne – DGARNE), 2009_JLW, 2010
- [3] Y. Wang, A. Akbarzadeh, L. Chong, J. Du, et N. Tahir, « Chemosphere Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review », *Chemosphere*, vol. 297, n° February, p. 134181, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134181.
- [4] Baruah, J., Nath, B.K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R.C., Baruah, D.C., Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value added products. *Front. Energy Res.* 6, 141.)
- [5] S. Y. Foong, Y. H. Chan, W. Y. Cheah, et N. Haziqah, « Progress in waste valorization using advanced pyrolysis techniques for hydrogen and gaseous fuel production », *Bioresour. Technol.*, p. 124299, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.
- [6] Y. Wang, A. Akbarzadeh, L. Chong, J. Du, et N. Tahir, « Chemosphere Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review », *Chemosphere*, vol. 297, n° February, p. 134181, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134181.
- [7] A. Sahoo, S. Kumar, J. Kumar, et T. Bhaskar, « Bioresource Technology A detailed assessment of pyrolysis kinetics of invasive lignocellulosic biomasses (*Prosopis juliflora* and *Lantana camara*) by thermogravimetric analysis », *Bioresour. Technol.*, vol. 319, n° July 2020, p. 124060, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124060.
- [8] P.John ., AG .Kummer., Riedstr., Adhésif époxyde - Guide d'application – 4.0 -Analyse thermogravimétrique (TGA), Suisse,
- [9]. Gilles Labat, Denilson Da Silva Perez, Sandra Tapin-Lingua, Michael Lecourt et Michel Petit-Conil. Valorisation des matières lignocellulosiques pour les matériaux biosourcés. Institut Technologique FCBA Pôle INTECHFIBRES Bordeaux, Grenoble France. 2015.
- [10] C.Gourier, 2017, Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin , Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Sud.
- [11] Xue Li. Lope G., Tabil. Satyanarayan Panigrahi., 2007, Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*.
- [12] M. Dallel, 2012 Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*): caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace
- [13] I.Juan ., Mora'n.veraA., Alvarez. P.Viviana ., Cyras., Analia Va'zquez., 2007, Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* ISSN : 0969-0239
- [14] Aline BARBAT. Extraction, Caractérisation chimique et valorisation biologique de glucuronoxylanes bois de châtaignier. Développement de nouveaux procédés de délignification. Université de LIMOGES. 2009.

- [15] Lise JOUANIN. Modification des lignines en vue d'améliorer les produits végétaux : Exemples chez le maïs et le peuplier Document Biologie cellulaire. Bulletin annuel A.S.F. Association des Sélectionneurs Français. Vol, 57, 25-28, 2006.
- [16] Parviz Navi, Frédéric Heger. Comportement thermo-hydrromécanique du bois : Applications technologiques et dans les structures. Presse polytechnique et universitaires romandes. 2005
- [17] R. VANHOLME, B. DEMEDTS, K. MORREEL, J. RALPH and W. BOERJAN, Plant Physiol. 153, 895, 2010 sur <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/full/153/3/895>.
- [18] Jean-Luc Wertz, Aurore Richel, Patrick Gerin. Molécules issues de la valorisation de la lignine. ValBioMag - Newsletter ValBiom. Valorisation de la biomasse. 2015. <http://www.valbiom.be>.
- [19] Ben Abbes Farah. Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes « Phoenix dactylifera L. ». Université FERHAT ABBAS-SETIF. 2011.
- [20] S.Amroune ,2016, Caractérisations mécaniques et étude de l'endommagement des matériaux composites renforcés par des fibres de palmier, Thèse de Doctorat, Université du 8 Mai 1945 Guelma.
- [21] Do.Thi Vi Vi, 2011, Matériaux composites fibres naturelles /polymère biodégradables ou non, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble et Université des sciences de Hochiminh Ville,
- [22] Wejdene Saffar et al.(2022), Towards the identification of wild African date palms in Kerkennah Islands from Tunisia by morphometric and genetic analyses, Scientia Horticulturae Volume 297, 110973 <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.110973>
- [23] Mulugeta Betemariyam, Tamiru Kefalew,(2022), Carbon stock estimation of mixed-age date palm (Phoenix dactylifera L.) farms in northeastern Ethiopia, Heliyon, Volume 8, 103177.
- [24] T. Date *et al.* « Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications », vol. 6, p. 265-281, 2011.
- [25]. Adil Sbiai. Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. PhD thesis, Lyon, INSA, 2011
- [26] Gilles Peyron. (2000). Cultiver le palmier-dattier. CIRAD. France. EAN13 eBook : 9782759202577
- [27] Nagy, P.Shaw, M.K. Veldhuis, Citrus Science and Technology, 1977, The AVI Publishing Company, Inc., vol. 1, , p:74-427.
- [28] N. benmansour, B. Agoudjil, A. Boudenne, "Etude des performances de produits renouvelables et locaux adaptés à l'isolation thermique dans le bâtiment", 2011. Universitaires de Génie Civil. Tlemcen.
- [29] F. Touloum, A. Benchabane, et A. Kaci, n° January 2016, 2011 « Nouveau bio-composite local à base de fibres cellulosiques. Application à l'isolation thermique en bâtiment. ».
- [30] M. Gros-Balthazard., C. Newton., S. Ivorra, Margareta Tengberg., J.-C. Pintaud., J.-F. Terral, 2013, Origines et domestication du palmier dattier (Phoenix dactylifera L.). État de l'art et perspectives d'étude, Rev. D'ethnoécologie
- [31] E. Benziouche, 2017, L'agriculture biologique, un outil de développement de la filière dattes dans la région des Ziban en Algérie, Article in Cahiers Agricultures
- [32] Rapport annuel de ministère de l'Agriculture et du développement Rural, 2018)

- [33] MESSAR EM., 1993_Le secteur phoénicole Algérien : Situation et perspectives à l'horizon 2010. In FERRY Michel. (ed.),
- [34] TAHRI Kenza. Etude de l'architecture et de la biomasse du système racinaire de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) ADULTE. Mémoire de magister 2018. Université – BISKRA.
- [35] K. Murali Mohan Rao., K. Mohana Rao, 2007, Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo Composite Structures
- [36] K. Murali Mohan Rao., K. Mohana Rao, 2007, Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo Composite Structures
- [37] R.Tokoro ., Minh Vu D.,K Okubo .,T. Tanaka ., T. Fujii ., T. Fujiura . 2008, How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers, J.Mater Sci.
- [38] T. Djoudi., M. Hecini, Y.Djebbloun ., H. Djemai., 2018,Caractérisation Physicomécanique des Matériaux Bio-Composites Epoxy/Fibres de Palmier Dattier (Material and amp; Processes).
- [39] L. BENABOU, 2013. Le Matériau Bois : Structure Anatomique. Mécanique des solides déformables. ValBiom – Gembloux Agro Bio Tech.
- [40] Hirokazu Kobayashi, Hidetoshi Ohta, Atsushi Fukuoka. Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis. *Catalysis Science & Technology*. 2012,2, 869-883. DOI : 10.1039/C2CY00500J.
- [41] Oihana Gordobil, Rosana Moriana, Liming Zhang, Jalel Labidi, Olena Sevastyanova, (2016) Assessment of technical lignin's for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification, *Industrial Crops and Products*, Vol. 83, www.elsevier.com/locate/indcrop.
- [42] Zhang Qi, Chen Qian, Chen Jing Huan, Wang Kun, Yuan Sheng Guang, Sun Run Cang, (2015) Morphological variation of lignin biomacromolecules during acid-pretreatment and biorefinery-based fractionation, *Industrial Crops and Products*, Vol. 77 10.1016/j.indcrop.2015.09.021.
- [43] ADEME, « Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France », Rapport final, Septembre 2015.
- [44] Lauri Lehtonen. Bio-based carbon materials for batteries. Division Biomaterials. 2019
- [45] Amadou Diop, (2014). Extraction, dépolimérisation et valorisation de la lignine Kraft de la liqueur noire. Thèse. De doctorat. Université du québec
- [46] Lignine, *SCIENCE DIRECTE*,2000-2021, <https://www.sciencedirect.com/search?q=lignin>.

- [47] William O.S.Doherty^aPayamMousavioun^aChristopher M.Fellows, Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers, Volume 33, Issue 2, March 2011, Pages 259-276, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>
- [48] Xu, C., Ferdosian, F. (2017). Utilization of Lignosulfonate as Dispersants or Surfactants. In: Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. Green Chemistry and Sustainable Technology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9_5
- [49] IsaHasanov SabarathinamShanmugam TimoKikas ,Extraction and isolation of lignin from ash tree (*Fraxinus excelsior*) with protic ionic liquids (PILs), 2022, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133297>
- [50] Chandra M.Z.Mubarak,On the use of lignin-based biopolymer in improving gold and silver recoveries during cyanidation leaching,2016, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.014>
- [51] B. Joffres, D. Laurenti, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard and C. Geantet Conversion thermochimique de la lignine en carburants et produits chimiques : une revue,2013, <https://doi.org/10.2516/ogst/2013132>
- [52] Dereca Watkins Md.Nuruddin Mahesh HosurAlfred Tcherbi-Narteh Shaik Jeelani,Extraction and characterization of lignin from different biomass resources,2015, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
- [53] Nguyen Thi Thanh Binh ,Nguyen Dang Luong ,Dong Ouk Kim ,Seong Hun Lee ,Baek Jin Kim , Yong Sang Lee & Jae-Do NamSynthesis of Lignin-Based Thermoplastic Copolyester Using Kraft Lignin as a Macromonomer,2009
- [54] Iwona Cybulska Grzegorz Brudecki Kurt Rosentrater James L.Julson^aHanwu LeiComparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover,2012, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.073>
- [55] Wenchao Jia Haiqiang Shi XueruSheng Yanzhu Guo Pedram Fatehi MeihongNiu Correlation between physicochemical characteristics of lignin deposited on autohydrolyzed wood chips and their cellulase enzymatic hydrolysis, Bioresource Technology 350 (2022) 126941
- [56] Elodie Melro Alexandra Filipe Dora Sousa Artur J.M.Valente Anabela Romano Filipe E.Antunes Bruno Medronho . Dissolution of kraft lignin in alkaline solutions, Volume 148,1 April 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.153>
- [57] Marcelo Hamaguchi Jesse Kautto Esa Vakkilainen .Effects of hemicellulose extraction on the kraft pulp mill operation and energy use: Review and case study with lignin removal, July 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.006>
- [58] Juliana M. Jardim,Peter W. Hart,Lucian Lucia and Hasan Jameel.Insights into the Potential of Hardwood Kraft Lignin to Be a Green Platform Material for Emergence of the Biorefinery,2020, polymers, POUR REVUE PAR LES PLEURS 3 de 25 <https://doi.org/10.3390/polym12081795>
- [59] Le bioraffinage ou valorisation optimale de la biomasse, Valorisation de la biomasse asbl, " Farr-Wal " (Avec le soutien de la Région Wallonne – DGARNE), 2009_JLW, 2010.

- [60] Animeshchandra Haldar , Archana Chaudhari , Jayant Ekhe , R A Nandanwar Adsorptive Removal of Malachite Green using the Coke Obtained from Pyrolysis of Industrial Waste Lignin, 2016, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences
- [61] Diane Schorr. Caractérisation et modification des lignines industrielles, Université LAVAL Québec - Canada, 2014.
- [62] KHENNAOUI Badis. Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Université Mentouri CONSTANTINE. 2009
- [63] Mohamed khodja, les fluides de forage, ETUDE DES PERFORMANCES ET CONSIDERATIONS ENVIRONNEMENTALES Thèse de doctorat ,2008
- [64] Amelie Tribot. Valorisation de la "partie lignine" des effluents de prétraitement de biomasse forestière : élaboration et caractérisation d'agrocomposites. Matériaux. Université Clermont Auvergne [20172020], 2020. Français. NNT: 2020CLFAC030
- [65] BINECHAB Salah Eddine. Extraction et valorisation de la lignine issue du palmier dattier comme adjuvant dans le béton. Mémoire de master Université de Boumerdes 2016
- [66] Xie W and Lecourtier J (1992). Xanthan behaviour in water-based drilling fluids . 38, 155-164
- [67] Camesano TA and Wilkinson KJ (2001) Single molecule study of xanthan conformation using atomic force microscopy. Biomacromolecules, 2, 1184-1191