

N° d'ordre : 3095

THESE
EN COTUTELLE
Entre
L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR
et
**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
MASUKU**

PRESENTEE A
L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Par
Rodrigue SAFOU-TCHIAMA

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DU BOIS

**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE
STABILITE SUPRAMOLECULAIRE ET REACTIVITE CHIMIQUE
DE QUELQUES ESSENCES TROPICALES**

Soutenu le 14 décembre 2005

Après avis de :

MM : A. Merlin, *Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I/ France* **Rapporteurs**
E. Ngou Milama, *Professeur, Vice-recteur, Université des Sciences de la Santé/ Gabon*

Devant la commission d'examen formée de :

MM : S. Grelier, *Professeur, Université Bordeaux 1/France* **Président**
A. Merlin, *Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I/France* **Rapporteur**
E. Ngou Milama, *Professeur, Vice-recteur, Université des Sciences de la Santé/ Gabon* **Rapporteur**
J. Lébibibi, *Professeur, Recteur, Université des Sciences et Techniques de Masuku/ Gabon* **Examineur**
A. G. Akagah, *Docteur, Université des Sciences et Techniques de Masuku/ Gabon* **Examineur**
B. De Jésus, *Professeur, Université Bordeaux 1/France* **Examineur**

A Claudine,

A Jessica,

A Landry et à Guy-Roger

Mes sincères remerciements ...

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été réalisés en cotutelle de thèse entre l'Université Bordeaux 1 et l'Université des Sciences et Techniques de Masuku (Gabon) à l'aide d'une bourse de mobilité internationale de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF). Je tiens en conséquence, à remercier cette structure de l'Organisation Internationale de la Francophonie (OIF) pour son soutien financier tout au long de ma mobilité entre Franceville et Bordeaux.

Les travaux ont été développés en alternance entre le Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (UPRES EA-494) à l'Université Bordeaux 1 et le Laboratoire de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Masuku.

Monsieur le Professeur André MERLIN, du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) de l'Université Henry Poincaré (Nancy I) a accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse et je l'en remercie. Je lui réitère ma profonde gratitude pour sa disponibilité.

Monsieur le Professeur Edourd NGOU MILAMA, Vice-recteur de l'Université des Sciences de la Santé de Libreville (Gabon), m'a également fait l'honneur de juger ce travail comme rapporteur. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour les suggestions très importantes qu'il a apportées au contenu définitif de ce mémoire.

Je renouvelle ici mes remerciements au Professeur Alain CASTELLAN, Directeur du Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (LCSV) qui a mis à ma disposition, l'ensemble des équipements du LCSV lors de ces trois années de thèse. Qu'il reçoive ici toute ma gratitude.

La présence du Professeur Stéphane GRELIER, ajoute au soutien du LCSV dans le développement de cette thèse. Sa gentillesse, son dévouement et sa disponibilité constituent un ensemble de qualités inoubliables.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur Bernard De JESO, du LCSV, pour avoir accepté de diriger cette thèse. Il m'a apporté son soutien total et une confiance très

précieuse au long de ces trois années de thèse. Il a fait preuve d'une patience, d'une générosité et d'une grande amitié à laquelle je ne saurais rester insensible.

Le Docteur Aristide Gervais AKAGAH, du Laboratoire de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Masuku (USTM), trouvera ici toute ma gratitude pour son implication dans le développement et l'encadrement de cette thèse.

Je suis très sensible à la présence du Professeur Jacques LEBIBI, Recteur de l'USTM, dont la présence au sein de mon jury de thèse m'honore et marque la volonté de l'USTM de développer avec l'Université Bordeaux 1, des relations de coopération scientifiques et techniques utiles au développement des savoirs au Gabon.

J'ai eu le plaisir de partager ces trois années de thèse avec le Docteur Gilles SEBE, du LCSV. Sa participation au programme de recherche européen ne lui a pas permis d'être parmi nous. Je tenais à lui signaler ici toute ma reconnaissance et mon amitié pour son inestimable soutien dans le bon déroulement de cette thèse.

Au début de ce projet de thèse, j'ai eu l'occasion de rencontrer le Docteur Samuel IKOGO, Enseignant-Chercheur à l'USTM, alors Directeur de l'Ecole Nationale des Eaux et Forêts (ENEF) de Libreville. Grâce à ses conseils, j'ai pu rencontrer le Docteur Adèle SAMBO, Directrice de la Recherche et de la Coopération Scientifique et Technique (Ministère de la Recherche Scientifique et de l'Innovation Technologique du Gabon) qui m'a orienté vers le Docteur Aristide Gervais AKAGAH. Je leur adresse mes sincères remerciements pour leur soutien dans la phase de lancement de ce projet.

Au cours de ces trois années, j'ai partagé mon bureau et la paillasse du Laboratoire avec William HOAREAU, Rachid BELALIA, Philippe TINGAUT et Marcel MEDZEGUE. Je leur adresse mes remerciements pour leur gentillesse et leur sens de l'amitié. Que la nouvelle génération, Emmanuel CAZEILS, Nicolas BORDENAVE et Elyse PORTES trouve ici tous mes encouragements pour la suite de leur thèse.

Des contributions diverses m'ont permis de mener à bien ce travail. Que mes amis, le vieux Michel PETRAUD du CESAMO, Jean-Michel LASNIER et Mélanie BOUSQUET de l'Institut reçoivent ici, mes vifs remerciements. Je tiens à remercier également messieurs Philippe NEGRIER du CPMOH et Eric LEBRAUD de l'ICMCB.

Tout au long de mes études qui viennent de s'achever, j'ai eu le plaisir de recevoir le soutien de mon père, Maurice SAFOU-TCHIAMA qui n'a jamais douté de moi. Je ne lui serais jamais assez reconnaissant pour la qualité de vie, et pour l'éducation dont j'ai pu bénéficier. Elles ont incontestablement constitué les fondements de mon épanouissement intellectuel et social.

C'est non sans émotion que je remercie ma mère, Marianne SOUNDA. De là où elle est, qu'elle reçoive toute mon affection et ma reconnaissance pour ses conseils et ses paroles, elles ont de manière indéniable, contribué à la formation de ma personne.

Mes frères et sœur ne seront jamais assez remerciés. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde amitié et de mes remerciements fraternels pour leur soutien tout au long de cette thèse.

La providence m'a permis de compléter ma famille en rencontrant, il y a 25 ans Fernand Nzamba et Maurice Landry Léchiombéka. Deux hommes d'exception auprès desquels, l'amitié prend tout sens et sa signification. Je ne serais jamais assez reconnaissant pour leur présence et leur soutien dans les moments clés de ma vie scolaire et universitaire. Je leur témoigne toute ma reconnaissance pour leur solidarité et leur amitié sincère, qui n'ont d'égale que la fraternité qui nous lie aujourd'hui.

Le soutien et les encouragements permanents de ma femme Claudine, au cours de ces années de thèse n'ont pas de mesure ou de prix. Sans elle, je n'aurais pas pu finir ce travail avec la même qualité. Tout ce que je pourrais dire pour la remercier ne serait pas assez. Je me permets d'utiliser quelques expressions de ma langue maternelle pour t'exprimer ma reconnaissance : *yi ké kuɔol, li yel ntima, ma chérie!!*

**« Le meilleur fétiche pour une bonne récolte,
c'est unealebasse de sueur »**

Proverbe Fang du Gabon

Table de matières

Introduction générale	1
Chapitre I	6
1 Généralité sur les matériaux lignocellulosiques	7
1.1 Introduction	7
1.2 Structure anatomique du bois	8
1.2.1 Structure anatomique.....	8
1.2.2 Structure cellulaire des tissus des végétaux.....	10
1.2.2.1 <i>La paroi primaire</i>	10
1.2.2.2 <i>La paroi secondaire</i>	11
1.2.2.3 <i>La couche externe S₁</i>	11
1.2.2.4 <i>La couche centrale S₂</i>	11
1.2.5.5 <i>La couche interne S₃</i>	12
1.2.5.6 <i>Structure cellulaire des tissus végétaux des bois tropicaux</i>	12
2 Composition chimique et caractérisation physico-chimique	13
2.1 La cellulose	14
2.1.1 Historique et structure.....	14
2.1.2 Caractérisation par DRX.....	16
2.1.2.1 <i>La cellulose I</i>	16
2.1.2.2 <i>Le polymorphisme de la cellulose</i>	16
2.1.3 Caractérisation par RMN CP/MAS ¹³ C.....	18
2.1.4 Caractérisation par IRTF.....	19
2.1.5 Caractérisation par chromatographie.....	29
2.2 Les hémicelluloses	21
2.2.1 Structure et composition.....	21
2.2.2 Caractérisation par DRX.....	24
2.2.3 Caractérisation par RMN CP/MAS ¹³ C et RMN ¹ H.....	24
2.2.3.1 <i>Caractérisation par RMN CP/MAS ¹³C</i>	26
2.2.3.2 <i>Caractérisation par RMN ¹H et RMN ¹³C</i>	26
2.2.4 Caractérisation par IRTF.....	26
2.3 La lignine	26
2.3.1 Structure et composition.....	27

2.3.2	Détermination des structures par voies chimique sèches.....	33
2.3.3	Détermination des structures par <i>UV-Visible</i>	33
2.3.4	Détermination des structures par <i>IRTF</i>	34
2.3.5	Détermination des structures par <i>RMN ¹H et RMN ¹³C</i>	34
2.3.6	Détermination des structures par <i>Py/GC-MS</i>	35
2.3.7	Dosage des fonctions hydroxyles par <i>RMN ³¹P et RMN ¹H</i>	35
2.4	Composition chimique et caractérisation physico-chimique des bois tropicaux.....	36
2.4.1	La cellulose et les hémicelluloses.....	36
2.4.2	Les lignines.....	36
3	Revue des principales modifications chimiques du bois.....	37
3.1	Les réactions d'estérification.....	37
3.1.1	Les anhydrides d'acide non cycliques.....	37
3.1.2	Les anhydrides d'acide cycliques.....	40
3.2	Les réactions des isocyanates.....	46
3.3	Les réactions d'éthérification.....	47
3.3.1	Les époxydes.....	47
3.3.2	Les dérivés benzylés.....	48
3.3.3	Les organosiliciés.....	49
3.4	Modification chimique des bois tropicaux.....	50
4	Conclusion.....	51
5	Bibliographie.....	52
Chapitre II		65
1	Introduction.....	67
2	Extraction des polysaccharides et des lignines.....	68
2.1	Les polysaccharides.....	68
2.1.1	L'holocellulose.....	68
2.1.2	Morphologie des fibres.....	70
2.1.3	La cellulose et les hémicelluloses.....	71
2.1.4	Le fractionnement des polysaccharides.....	71
2.2	Les lignines.....	73
2.3	Les cendres et les extractibles.....	73
3	Caractérisation des sciures et des polysaccharides.....	74

3.1 Caractérisation des sciures	74
3.1.1 Caractérisation des sciures en <i>IRTF</i>	74
3.1.2 Caractérisation des sciures par <i>RMN CP/MAS ¹³C</i>	78
3.1.3 Caractérisation des sciures par <i>DRX</i>	81
3.2 Etude de la structure supramoléculaire des différentes essences à partir de leurs celluloses natives	84
3.2.1 Etude de la structure supramoléculaire par diffraction des rayons-X.....	84
3.2.2 Etude de la structure supramoléculaire par diffraction <i>RMN CP/MAS ¹³C</i>	86
3.2.2.1 <i>Mesure de l'index de cristallinité (X) et de la taille des cristallites (L)</i>	86
3.2.2.2 <i>Détermination des allomorphes I_α et I_β des différentes fibres de cellulose</i>	89
(i) <i>La zone du C₁ cristallin</i>	90
(ii) <i>La zone des C₄ cristallins</i>	94
(iii) <i>La zone des C₆ cristallins</i>	96
4 Etude structurale des lignines	98
4.1 Par <i>IRTF</i>	98
4.1.1 La lignine de l'Izombé.....	101
4.1.2 La lignine du Béli.....	101
4.1.3 La lignine de l'Okoumé.....	101
4.1.4 La lignine du Douka.....	101
4.2 Etude de la structure des lignines par <i>UV-Visible</i>	102
4.3 Etude de la structure par <i>RMN ¹H</i>	104
4.4 Etude de la structure des lignines par <i>RMN ¹³C</i>	109
4.5 Etude de la structure des lignines par <i>Py/GC-MS</i>	114
4.6 Dosage des hydroxyles aliphatiques et phénoliques des lignines par <i>RMN ³¹P</i>	127
5 Conclusion	131
6 Bibliographie	133
Chapitre III	140
1. Introduction	142
2. Réactivité face à l'anhydride succinique	143
2.1 Etude du gonflement en milieu organique (<i>DMF/Pyridine</i>)	143
2.1.1. Greffage de l'anhydride succinique sur les sciures et les plaquettes.....	146
2.1.2 De l'incidence de la lignine	152

2.1.3 De la contribution des OH des polysaccharides.....	152
2.1.3.1 Réactivité des OH de l'holocellulose face à l'anhydride succinique.....	153
2.1.3.2 Réactivité des OH de la cellulose face à l'anhydride succinique.....	158
2.1.4 Stabilité supramoléculaire du réseau cristallin après greffage de l'anhydride succinique sur les sciures et les fibres de cellulose.....	162
2.1.4.1 Par DRX.....	162
2.1.4.2 Par RMN CP/MAS ¹³ C.....	164
(i) Spectres des celluloses modifiées avant augmentation de la résolution.....	166
(ii) Spectres des celluloses modifiées après augmentation de la résolution.....	166
3 Réactivité face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique.....	170
3.1 Réactivité des sciures face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (OSA).....	171
3.2 Réactivité des plaquettes face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique.....	172
4 Contrôle de la durabilité naturelle face à l'action de deux agents fongiques: <i>Antrodia s.p</i> et de <i>Pycnoporus sanguineus</i>.....	173
4.1 Durabilité face à l'action d'<i>Antrodia s.p</i>.....	174
4.1.1 Mode d'action d' <i>Antrodia p.s</i>	174
4.1.2 Contrôle de la perte de masse des échantillons soumis à l'action d' <i>Antrodia s.p</i>	175
4.2 Durabilité face à l'action de <i>Pycnoporus sanguineus</i>.....	176
4.2.1 Mode d'action de <i>Pycnoporus sanguineus (p.s)</i>	176
4.2.2 Contrôle de la perte de masse des échantillons soumis à l'action d'action de <i>Pycnoporus sanguineus</i>	177
5 Conclusion.....	180
6 Bibliographie.....	182
Chapitre IV.....	188
1. Procédures générales.....	190
1.1 Matériaux utilisés.....	190
1.1.1 Produits chimiques.....	190
1.1.1.1 Les solvants d'extraction.....	190
1.1.1.2 Les réactifs.....	190
1.1.1.3 Les matières premières.....	190
1.1.1.4 Extraction et conditionnement des échantillons.....	191

2. Partie expérimentale du Chapitre II.....	191
2.1 Extraction des polysaccharides.....	191
2.1.1 Extraction de l'holocellulose.....	191
2.1.1.1 Préparation de la solution d'acétate de sodium et de chlorite de sodium.....	191
2.1.1.2 Mode opératoire d'extraction de l'holocellulose A.....	191
2.1.1.3 Obtention de l'holocellulose B.....	192
2.1.2 Extraction de la cellulose.....	193
2.1.2.1 Obtention de la cellulose A.....	193
2.1.2.2 Obtention de la cellulose B.....	193
2.1.3 Etude de la morphologie des fibres.....	194
2.1.3.1 Extraction des fibres.....	194
2.1.3.2 Mesure de la longueur des fibres.....	194
2.1.4 Fractionnement des polysaccharides.....	195
2.1.4.1 Préparation de la solution d'acide sulfurique à 72%.....	195
2.1.4.2 Préparation de la solution d'hydroxyde de baryum à 8 molécules d'eau pour analys.....	195
2.1.4.3 Hydrolyse des polysaccharides.....	195
2.1.4.4 Dosage des sucres par HPLC.....	196
(i) Préparation des solutions contenant les sucres à caractériser	196
(ii) Préparation des étalons externes pour HPLC.....	196
(iii) Acquisition des données par HPLC.....	196
(iv) Calcul de la teneur en sucres.....	196
2.2 Dosage du taux de lignines.....	197
2.2.1 Taux de lignines de Klason.....	197
2.2.2 Extraction des lignines dioxane/acide.....	197
2.3 Les cendres et les extractibles.....	198
2.3.1 Les extractibles.....	198
2.3.2 Les cendres.....	198
2.4 Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF).....	198
2.5 Spectroscopie UV-Visible.....	199
2.6 Diffraction des rayons-X (DRX).....	199
2.7 Acquisition des spectres RMN CP/MAS ¹³C.....	199
2.8 Augmentation de la résolution des spectres RMN CP/MAS ¹³C.....	200
2.9 Spectres RMN ¹H.....	200
2.9.1 Acétylation des lignines.....	200

2.9.2	Acquisition des spectres des lignines acétylées.....	200
2.10	Spectres $RMN^{13}C$.....	201
2.11	RMN du phosphore ^{31}P ($RMN^{31}P$).....	201
2.11.1	Phosphitylation des lignines.....	201
2.11.2	Acquisition des spectres par $RMN^{31}P$	202
2.12	Spectres de pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectroscopie de masse ($Py/GC-MS$).....	202
3.	Partie expérimentale du Chapitre III.....	203
3.1	Contrôle du gonflement volumique des plaquettes.....	203
3.2	Influence du DMF/Py résiduel dans le gonflement volumique.....	204
3.3	Greffage de l'anhydride succinique et du $2-Octen-1-yl$ d'anhydride succinique sur les échantillons.....	205
3.3.1	Principe général de la réaction de greffage de l'anhydride succinique et du $3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione$ <i>trans</i>	205
3.3.1.1	Réaction de greffage sur les sciures.....	206
3.3.1.2	Réaction de greffage sur les plaquettes.....	207
3.4	Contrôle de la durabilité naturelle des essences face à <i>Antrodia s.p</i> et <i>Pycnoporus sanguineus</i>.....	208
3.4.1	Préparation des milieux de culture.....	208
3.4.1.1	Préparation des milieux gélifiés.....	208
3.4.1.2	Mise en culture des pourritures.....	208
3.4.2	Conditionnement des plaquettes.....	209
3.4.3	Calculs des pertes de masse.....	209
4	Bibliographie.....	211
	Conclusion générale.....	213

Introduction Générale

Parmi les conséquences de la crise financière ayant touché la zone Asie en 1998 et en 2001, la réduction du commerce des bois d'Afrique tropicale, vendus sous forme de grumes dans des pays tels que la Malaisie et la Chine demeure la plus marquante. La mévente de cette ressource stratégique, deuxième source de revenu de l'Etat et dont les entrées en devises se chiffrent à plus de 10 milliards de FCFA a constitué pour le Gabon, un véritable manque à gagner. Parmi les leçons tirées de cette crise, une réorientation de la politique forestière, fondée sur le développement d'une industrie tournée vers la transformation plus poussée du bois en produits finis a été entreprise par les décideurs publics des principaux pays exportateurs de grumes de la sous région. Elle a abouti au Gabon, à l'adoption en décembre 2001, du nouveau code forestier définissant un nouveau cadre de développement de la filière, avec pour objectif la transformation de près de 75% des grumes à l'horizon 2010, afin de rattraper le retard accusé face au Cameroun et à la Côte d'Ivoire, concurrents immédiats dont les taux de transformation s'élèvent respectivement à plus de 64 et 80% de la production totale de grumes.

Cette réforme a abouti à l'amorce d'une industrialisation dominée par les produits d'exportation (déroulage de l'Okoumé pour la production de contre plaqués, tranchage des bois dits divers, autres que l'Okoumé et l'Ozigo dont les produits sont très prisés en Europe en particulier). Les activités de débits de bois sous forme de lattes, de planches ou de chevrons, ou celles de menuiserie et d'ébénisterie sont en pleine expansion et alimentent le marché local de l'ameublement et de la construction. L'ensemble de ces activités industrielles ont fait progresser le taux de transformation de 15% en 2000 à 24% en 2004 pour un volume total de 2,2 millions de m³ (rapport de la banque de France. www.banque-france.fr). Toutefois, une quantité considérable de déchets issus des différents segments industriels (cœur d'Okoumé, copeaux, dosses de sciage etc.) à laquelle doivent s'ajouter les grumes déclassées et le houppier abandonné en zone d'abattage constitue aujourd'hui une ressource considérable et mal exploitée.

Nous ne dénombrons, en l'état actuel de l'organisation de la filière bois tant au Gabon, que dans les principaux pays producteurs de bois en Afrique, à l'exception de l'Afrique du Sud, aucune solution de valorisation viable des déchets des industries de transformation du bois. Les voies de valorisation dénombrées, dans le cas du Gabon sont celles de la production artisanale de charbon de bois ou de séchage traditionnel des aliments.

Cette sous utilisation de la ressource ligneuse nous a interpellé sur la nécessité d'explorer d'autres voies de valorisation des déchets de la filière bois parmi lesquelles, leur utilisation rationnelle pour la production des panneaux de particules, des panneaux de fibres de densité moyenne ou *MDF*, des panneaux de fibres orientées (*OSB*) ou des composites bois/polymères (*WPC*). Ces derniers présentent le double intérêt de valoriser non seulement les déchets de la filière bois, mais aussi ceux issus des matières plastiques tels que le polypropylène (*PP*) et le polyéthylène (*PE*). Les propriétés finales de ces composites à base de matériaux lignocellulosiques dépendent de leur composition chimique. Celle-ci conditionne sa compatibilisation avec les résines et sa capacité à former des liaisons covalentes avec les agents de couplage comme le maléate de polypropylène (*MAPP*) ou le maléate de polyéthylène (*MAPE*). L'organisation supramoléculaire et la morphologie de la matrice fibreuse ligneuse assurant les propriétés mécaniques intrinsèques du composite. Ces paramètres physico-chimiques sont mal connus pour une majeure partie des bois tropicaux d'Afrique, y compris pour une essence très commercialisée et mondialement connue comme l'Okoumé.

La production de ces matériaux composites est aujourd'hui en pleine expansion en Europe et en Amérique du Nord. Des pays de la zone Asie tel que la Malaisie, principal concurrent des pays exportateurs d'Afrique, avec le bois de Méranti ou la Chine, avec des ressources non ligneuses comme la paille de blé, diversifient leurs économies et restructurent les systèmes de formation scientifique et technologique, pour les rendre plus adéquats à la production de ces nouveaux matériaux.

La notion de transfert de connaissance des lieux de formation vers les entreprises étant l'un des objectifs majeurs du nouveau code forestier gabonais, il nous a semblé utile de proposer une réponse à cette exigence, en développant un projet de co-tutelle de thèse entre l'Université Bordeaux 1 (France) et l'Université des Sciences et Techniques de Masuku (Gabon) avec le soutien de l'Agence Universitaire de la Francophonie. Ce projet qui consiste en une élucidation de la composition chimique, de la structure des polymères constitutifs, de la réactivité chimique et de la durabilité naturelle comparée des déchets industriels des bois de *Tesula gabonensis* (Izombé), d'*Holoptelea grandis* (Béli), d'*Aucoumea klaineana* Pierre (Okoumé) et de *Tieghemella Africana* (Douka) se déclinera en trois parties :

- Dans le premier chapitre, nous effectuerons une revue de la littérature sur la description des matériaux lignocellulosiques, suivi d'un bref rappel sur l'organisation supramoléculaire de la cellulose. Nous présenterons ensuite la constitution des hémicelluloses et des lignines avant d'effectuer un rappel de leurs méthodes de caractérisation respectives. Une synthèse générale de la littérature sur les modifications chimiques du bois dans le cadre de la formulation des matériaux composites sera présentée. L'ensemble de ces points intégrera un état des lieux de la recherche sur les bois tropicaux d'Afrique.
- Le deuxième chapitre sera consacré à la caractérisation physico-chimique de ces essences. Nous doserons les taux de lignine, de cellulose et d'hémicellulose. Puis une étude morphologique de leur structure fibreuse sera présentée. Nous donnerons ensuite les résultats liés à l'organisation de la structure supramoléculaires des fibres de cellulose de chacune de ces essences. Une caractérisation des lignines dioxane/acide par voie spectroscopique mettra en évidence la distribution des unités syringyles (S) et guaiacyles (G) et le nombre de fonctions hydroxyles (*OH*) présentes au sein de ces polymères.
- Nous consacrerons le troisième chapitre de cette thèse à l'étude de la réactivité de chaque essence face à l'*anhydride succinique*, unité réactive des agents de couplage du type MAPP ou MAPE et face au *3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione trans*, composé modèle des agents de couplage ; eu égard à sa composition chimique, à sa structure morphologique et à son organisation supramoléculaire. Les résultats traitant de la stabilité supramoléculaire du réseau cristallin de ces essences face à l'*anhydride succinique* seront présentés dans ce chapitre que nous conclurons par une étude préliminaire de la durabilité naturelle des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka face à deux agents fongiques, de la famille des basidiomycètes, *Antrodia s.p* et *Pycnoporus sanguineus*, étant respectivement une pourriture brune et une pourriture blanche.

CHAPITRE I

Mise au Point Bibliographique

1 Généralité sur les matériaux lignocellulosiques

1.1 Introduction

La formulation de matériaux composites associant des fibres ou des farines de bois modifiées ou non modifiées chimiquement, avec des systèmes de résines type phénol/formaldéhyde ou urée/formol, ou avec des matières plastiques vierges ou recyclées, est l'une des voies de valorisation les plus courantes des déchets des industries de première et de deuxième transformation du bois. Ces produits connaissent une croissance remarquable depuis plusieurs décennies. Ainsi, l'industrie des panneaux de particules orientées (*OSB*) a connu une augmentation de +2%. Celle des panneaux de fibres de moyenne densité (*MDF*) a connu une augmentation de +3% grâce au dynamisme du marché Nord Américain. Le Canada a enregistré une augmentation de +18% de ses exportations d'*OSB* et de *MDF*. Les USA et l'Extrême-Orient en sont les principaux importateurs (www.fao.org).

Les propriétés finales de ces composites sont intimement liées à la morphologie intrinsèque des fibres (longueur et largeur) et à l'interaction entre les fonctions chimiques de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses constitutifs du bois et les molécules organiques (agents de couplage, résines, polymères ou adjuvants divers) intervenant dans leur formulation.

Dans ce premier chapitre, une synthèse générale de la littérature sur la modification chimique du bois sera présentée. Nous aborderons cette thématique par une description préliminaire du bois et de ses constituants. Les différents moyens de caractérisation de la morphologie et de la structure supramoléculaire de la cellulose, de la composition des hémicelluloses et de la distribution des unités syringyles, guaiacyles et *p*-hydroxyphényles de la lignine seront successivement présentés. Nous traiterons à la fin de ce chapitre, la question proprement dite de la modification chimique du bois afin d'améliorer sa complémentarité avec la matrice utilisée dans le cadre de la formulation des composites à base de matériaux lignocellulosiques.

1.2 Structure anatomique du bois

1.2.1 Structure anatomique

Le bois est un ensemble de tissus d'origine secondaire à parois lignifiées. L'analyse d'une section transversale d'un tronc d'arbre montre une organisation structurale concentrique où l'on peut distinguer deux zones bien distinctes, le bois et l'écorce (Figure I-1)¹. L'écorce comprend l'écorce externe (constituée de cellules inertes) et l'écorce interne (constituée de cellules vivantes)⁷. Le bois assure les fonctions de conduction de la sève brute (eau, substances minérales des racines aux feuilles), et de la sève élaborée (eau, sucres, métabolites) vers les organes de la plante. Il est en outre le support de la plante. L'écorce a quant à elle pour fonction, d'isoler et de protéger des agressions extérieures. On peut remarquer que le bois est largement majoritaire par rapport à l'écorce.

Le bois est divisé en bois de cœur et en aubier. Le bois de cœur est composé de cellules physiologiquement inactives, bien qu'elles jouent le rôle de support physique de l'arbre. L'aubier est composé de cellules vivantes (entre 10 et 40 %) et de cellules inactives. On s'aperçoit que le bois de cœur est généralement plus foncé que l'aubier. En effet, en fin de vie, les cellules de bois de cœur sécrètent des phénols qui se colorent en s'oxydant.

Un point remarquable est la formation de cernes annuels de croissance (Figure I-1). Leur formation se fait par l'addition d'une nouvelle couche de bois entre l'aubier et l'écorce à chaque saison de croissance. Au début de la saison (printemps), la croissance des cellules est très rapide car les conditions (humidité, température, luminosité) sont très favorables. Les cellules sont grosses. A la fin de la saison (été-automne), les conditions sont beaucoup moins favorables, la croissance est ralentie, la taille des cellules est réduite, ceci donne une teinte sombre aux tissus. Au début de la saison suivante, les cellules sont de nouveau larges et cette transition brusque, très remarquable est à l'origine des cernes de croissance.

Les bois sont en général classés en deux catégories, les gymnospermes et les angiospermes². Les gymnospermes représentent les bois résineux ou bois tendres, à feuillage persistant, ils contiennent des cellules longitudinales appelées trachéïdes assurant le double rôle de transport et de support. Les Angiospermes sont appelées bois Feuillus,

bois durs ou bois à feuillage caduc, ils possèdent des vaisseaux responsables de la conduction de l'eau, et des fibres assurant les fonctions de support. La principale différence entre les deux types de bois est liée à la différence morphologique des tissus (Figure I-2 et I-3).

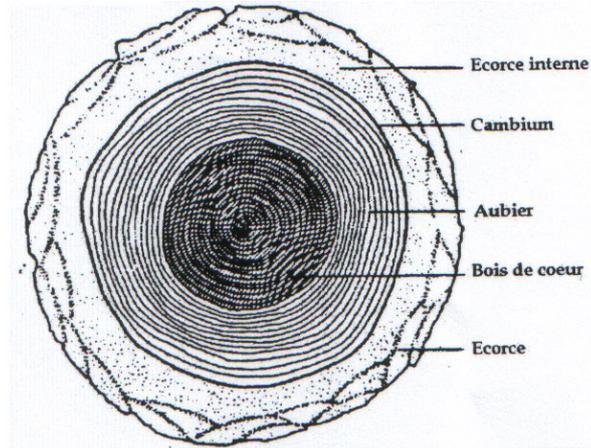


Figure I-1- Section transversale d'un tronc d'arbre

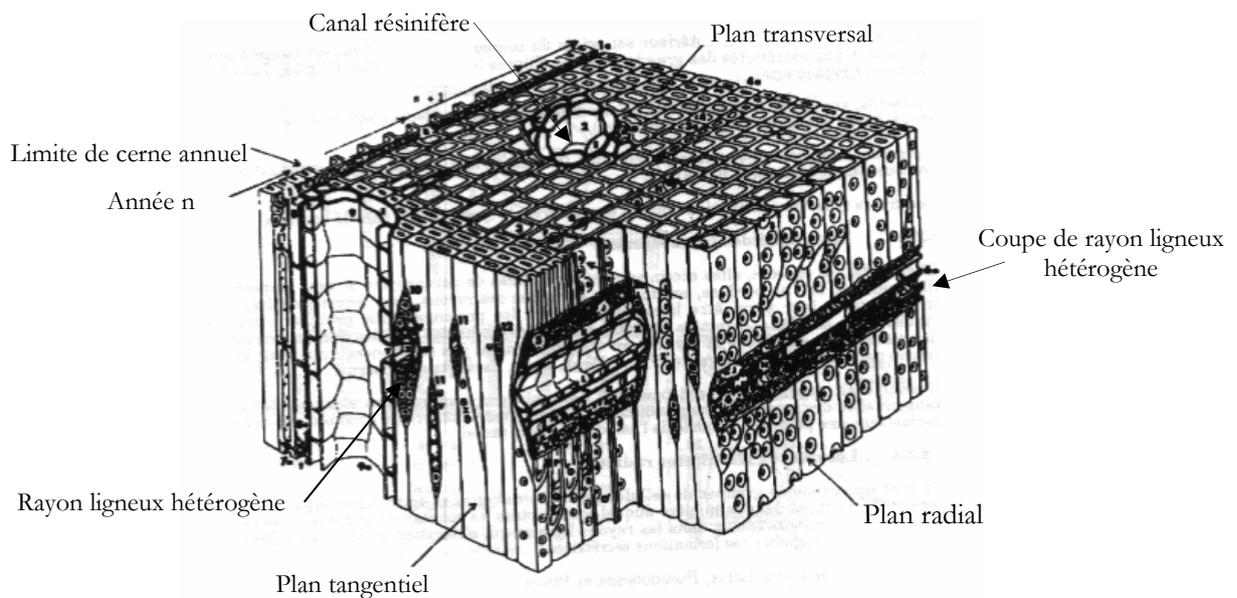


Figure I-2- Diagramme schématique d'un bloc de bois tendre, exemple du Pin³

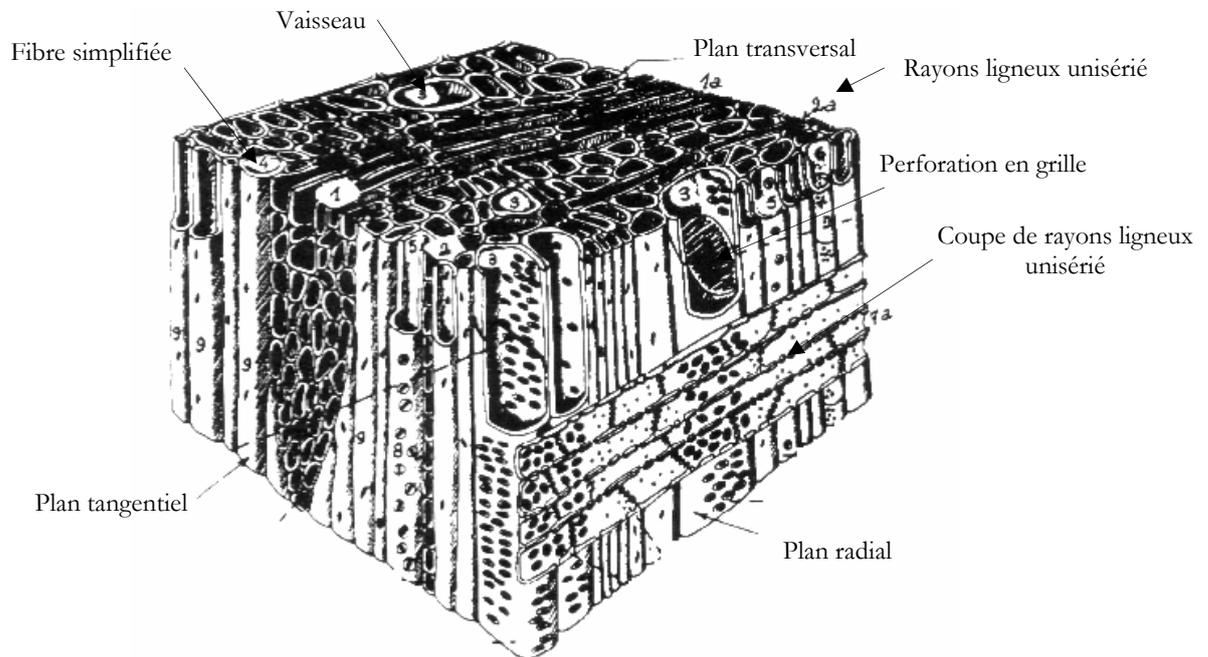


Figure I-3- Diagramme schématique d'un bloc de bois dur, exemple du hêtre⁴

1.2.2 Structure cellulaire des tissus des végétaux

L'observation d'une cellule végétale à l'aide d'un microscope électronique permet la visualisation des démarcations nettes entre les couches composant la paroi cellulaire, ainsi que la lamelle mitoyenne (*LM*), région de jonction entre deux cellules (Figure I-4a). La paroi est formée par diverses couches concentriques qui diffèrent les unes des autres par leur composition chimique et par l'orientation des fibres (Figure I-4b)^{1,5,6}.

La paroi cellulaire présente deux sous-divisions : la primaire (*P*) et la paroi secondaire (*S*). C'est la première paroi à être achevée lors de la construction de la cellule végétale.

1.2.2.1 La paroi primaire

C'est une couche très fine mesurant entre 0.1 et 0.2 μm . Elle contient beaucoup d'eau ; dans le bois sec, son retrait réduit son épaisseur de 0.03 μm ⁷. La paroi primaire contient un taux de cellulose relativement faible. Elle est constituée de plusieurs couches de

microfibrilles de cellulose enchevêtrées dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses. La structure dispersée de cette membrane est caractéristique et résulterait d'un dépôt de microfibrilles orientées plus ou moins perpendiculairement à l'axe de la cellule⁷.

1.2.2.2 *La paroi secondaire*

Elle se dépose sur la paroi primaire, c'est une couche d'épaisseur relativement dense et rigide contenant une forte proportion de cellulose. Par sa structure et son volume, elle constitue la partie la plus résistante mécaniquement. La paroi secondaire présente une structure en couche qui se dépose successivement, les fibrilles de cellulose s'orientant en une texture parallèle, différente de celle qu'on observe dans la paroi primaire. Comme la paroi primaire, elle comprend des substances pectiques, des hémicelluloses et de la lignine qui vient s'y déposer. Chez les trachéides des résineux et les fibres de Feuillus, la paroi secondaire est composée de trois sous couches ; la couche S_1 , la couche S_2 et la couche S_3 .

1.2.2.3 *La couche externe S_1*

Elle a des microfibrilles de cellulose disposées en hélice d'orientation variable et alternée mais dont l'angle atteint dans la zone la plus interne 60 à 80° par rapport à l'axe de la cellule ; son épaisseur varie de 0.1 à 0.35 μm et elle représente 5 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane cellulaire. Cette structure en réseau croisé expliquerait la forte résistance à la traction transversale de cette zone de la paroi cellulaire et serait aussi responsable du fait que les variations dimensionnelles en fonction de la perte ou de la fixation d'eau, se fassent dans S_1 presque uniquement dans le sens longitudinal.

1.2.2.4 *La couche centrale S_2*

Elle constitue la partie la plus volumineuse de la paroi. Elle est formée d'une organisation de lamelles de microfibrilles de cellulose, en hélices parallèles dont l'angle dans le bois normal est compris entre 5 et 30° par rapport à l'axe de la cellule. L'épaisseur de la paroi S_2 varie de 1 à 10 μm ; elle représente 75 à 85% de l'épaisseur totale de la paroi

cellulaire. L'orientation de la matière dans la paroi S_2 , et l'importance de cette couche qui forme la masse essentielle de la cellule, sont largement responsables du comportement physique de la paroi cellulaire de la cellule ligneuse.

1.2.2.5 La couche interne S_3

Appelée aussi paroi tertiaire par certains auteurs, elle présente des microfibrilles strictement moins parallèles entre elles que dans S_2 . L'orientation générale ferait ressortir un angle des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule d'environ 60 à 90°, mais il semble que diverses configurations existent. La couche interne est relativement mince, son épaisseur est de l'ordre de 0.5 à 1.1 μm ⁷.

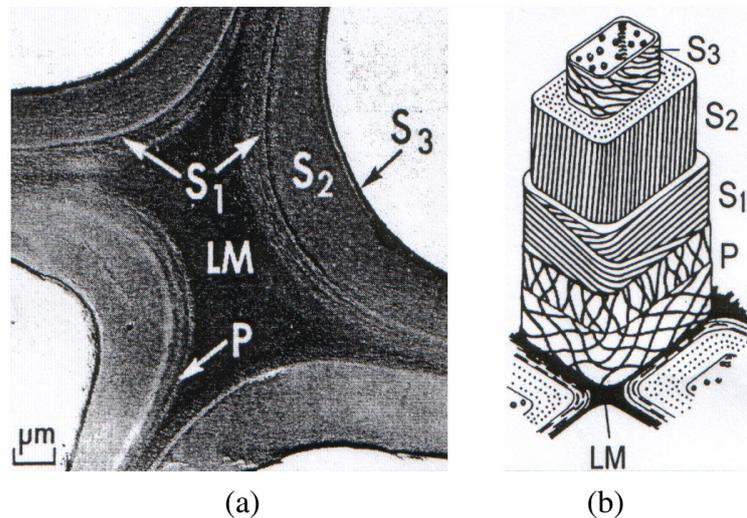


Figure I-4- Micrographie (a) et schéma d'une cellule végétale (b)

1.2.2.6 Structures cellulaires des tissus végétaux des bois tropicaux

Généralement classés dans la catégorie des bois durs Feuillus, et compte tenu de la diversité géographique de la zone tropicale, on dénombre une variété d'études traitant de la structure cellulaire des tissus des bois tropicaux. L'essentiel de ces études portent sur l'anatomie des bois tropicaux hors Afrique tropicale^{8,9,10,11,12,13,14,15}. On dénombre cependant quelques données générales à caractère technologique et commercial faisant mention de la

structure anatomique des bois tropicaux d'Afrique¹⁶. Des travaux à caractère académique ont cependant été réalisés par Wagenführ¹⁷.

2 Composition chimique et caractérisation physico-chimique

La première classification chimique des substances constituant le bois et les autres espèces végétales se fait par leur masse molaire (Figure I-5)⁵. On trouve ainsi des substances de masse moléculaire élevée telles que la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Des substances de faibles masse molaire comme les substances organiques extractibles, et les inorganiques généralement classées comme cendre car leur dosage se fait par pyrolyse complète du bois.

Les substances macromoléculaires sont clairement majoritaires dans ces matériaux. On les trouve à 90% chez essences tropicales et à plus de 97% dans les arbres des zones tempérées⁵. De plus, la distribution de la matière vivante entre les végétaux et les animaux étant largement favorable aux premiers (99%), ces composants macromoléculaires constituent la quasi totalité du carbone (96%) présent dans la matière organique vivante (Figure I-6).

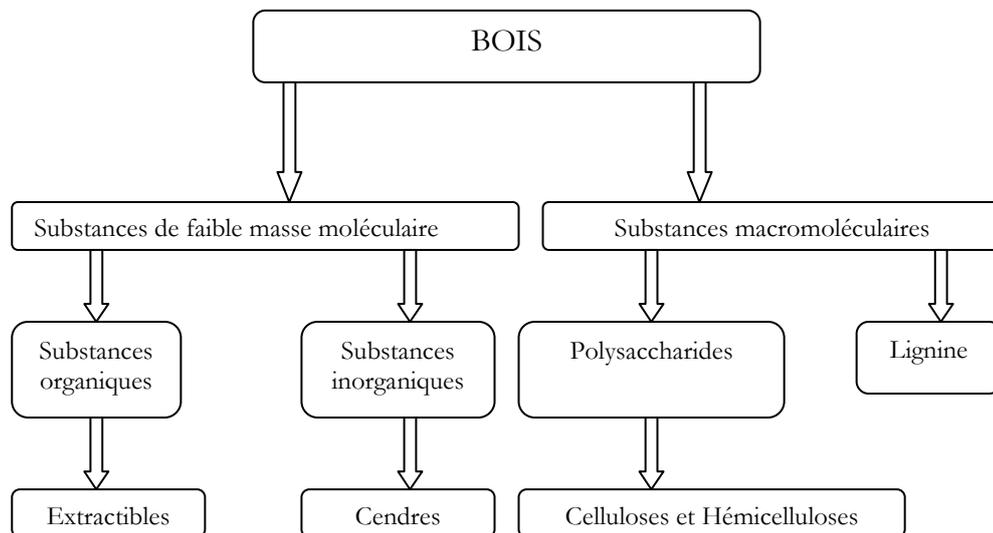


Figure I-5- Classification chimique des composants du bois ⁵

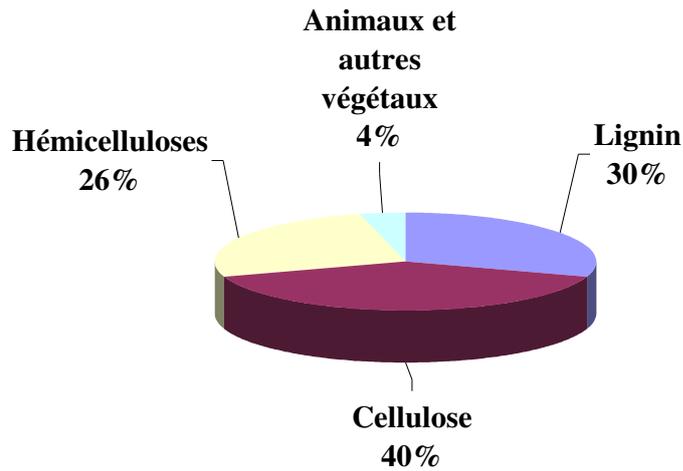


Figure I-6- Distribution du carbone dans la matière vivante⁵

2.1 La cellulose

2.1.1 Historique et structure

La cellulose a été découverte en 1838 par le chimiste français Anselme Payen¹⁸. Plusieurs milliers d'années avant la découverte des sucres des parois cellulaires des plantes, la cellulose sous forme de bois, de coton ou de plantes fibreuses était utilisée comme source d'énergie, de matériaux de construction ou comme fibres vestimentaires. Depuis les papyrus Egyptiens, une part important de la culture de l'humanité a été écrite sur les matériaux cellulosiques.

La cellulose est le plus abondant des polymères renouvelables à travers le monde. Environ 1.210^{12} tonnes de cellulose sont produites chaque année par la biomasse. C'est une source de matière première utile à la production de matériaux biocompatibles^{19,20,256,257}. La Figure I-7 montre la structure moléculaire de la cellulose. C'est une chaîne polymère constituée d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons covalentes acétals entre la fonction hydroxyle (OH) du carbone 4 (C_4) en position équatoriale d'une molécule de glucose et le carbone 1 (C_1) de l'autre molécule de glucose. Elle forme ainsi une chaîne polymère dont l'unité répétitive est le cellobiose.

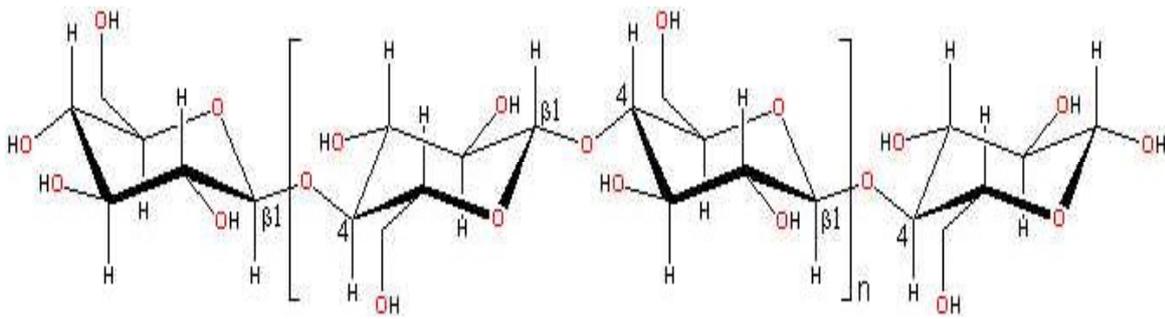


Figure I-7- Structure moléculaire de la cellulose

La structure moléculaire de la cellulose détermine ses propriétés caractéristiques : hydrophilie, dégradabilité et grande réactivité chimique. Elle est également le siège d'un très grand nombre de liaisons hydrogènes qui lui confèrent une structure fibreuse partiellement cristalline. Les propriétés de la cellulose sont ainsi déterminées par son organisation supramoléculaire, cette dernière étant directement liée à l'organisation des microfibrilles (Figure I-8).

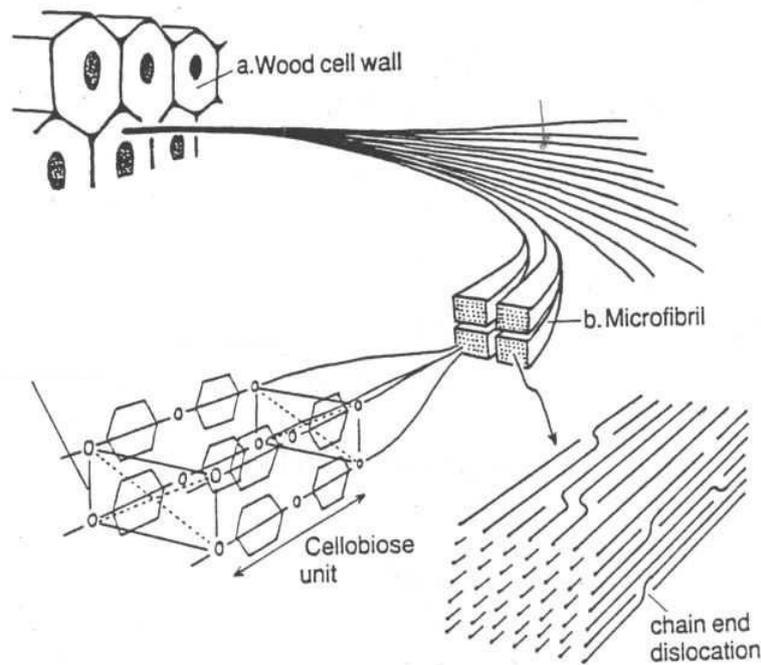


Figure I-8- Organisation supramoléculaire des microfibrilles

L'organisation structurale de la cellulose montre qu'elle est formée d'un ensemble de liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyles. Elle a été depuis plus de 100 ans, l'objet d'intenses recherches marquées par de fréquentes controverses^{21,22,23}.

La détermination de la structure de la cellulose est directement liée au progrès de l'analyse structurale en diffraction des rayons-X (*DRX*), en microscopie électronique (*ME*), en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire haute résolution du carbone 13 (*RMN ¹³C*) et en diffraction des neutrons.

2.1.2 Caractérisation par *DRX*

2.1.2.1 *La cellulose I*

La structure cristalline de la cellulose native, c'est-à-dire la cellulose I a été décrite en 1937 par Meyer et Misch²⁴ comme étant de maille monoclinique constituée de deux chaînes antiparallèles dont l'unité répétitive est le cellobiose (Figure I-9a). Mais d'autres auteurs proposent un modèle de cellulose I constitué d'une hélice de deux chaînes de cellulose parallèles à l'axe^{23,25,26}. Parmi ces modèles, nous pouvons citer celui de Kolpak et Blackwell^{25,26} (Figure I-9b) qui met en évidence deux liaisons hydrogènes intramoléculaires. Une première liaison entre le O_6 et le $O_{2'}$ et une seconde entre le O_3 et le $O_{5'}$ d'une chaîne. Les deux chaînes parallèles sont liées entre elles par deux liaisons hydrogènes intermoléculaires entre le O_3 et le $O_{6'}$ d'une chaîne, et le O_6 et le $O_{3'}$ de la chaîne parallèle.

2.1.2.2 *Le polymorphisme de la cellulose*

En dehors de la cellulose I, la cellulose II est d'un point de vue technique et commercial, l'une des plus importantes formes cristallines de la cellulose. La cellulose II peut être préparée par précipitation de la cellulose I dans un milieu aqueux contenant de la soude (NaOH) à une concentration allant de 17% à 20% (m/v), suivie d'une phase de lavage à l'eau. C'est le procédé de préparation typique des fibres de cellulose des produits manufacturés, plus connu sous le nom de mercerisation. La structure cristalline de la cellulose II est thermodynamiquement plus stable que celle de la cellulose I. Elle a une

structure cristalline différente de celle de la cellulose I²⁵. Les plans des molécules de cellulose sont approximativement alignés dans la direction 10-1⁵. Cependant, des avis divergent quant aux liaisons des chaînes dans la maille de la cellulose II. Si Sarko²⁵⁸ décrit un modèle de cellulose II constitué de liaisons hydrogènes inter et intra plans. Blackwell décrit par contre un modèle avec des liaisons hydrogènes seulement dans le plan 10-1²⁶. Les deux auteurs décrivent toutefois un modèle de cellulose II ayant des chaînes orientées de manière antiparallèle.

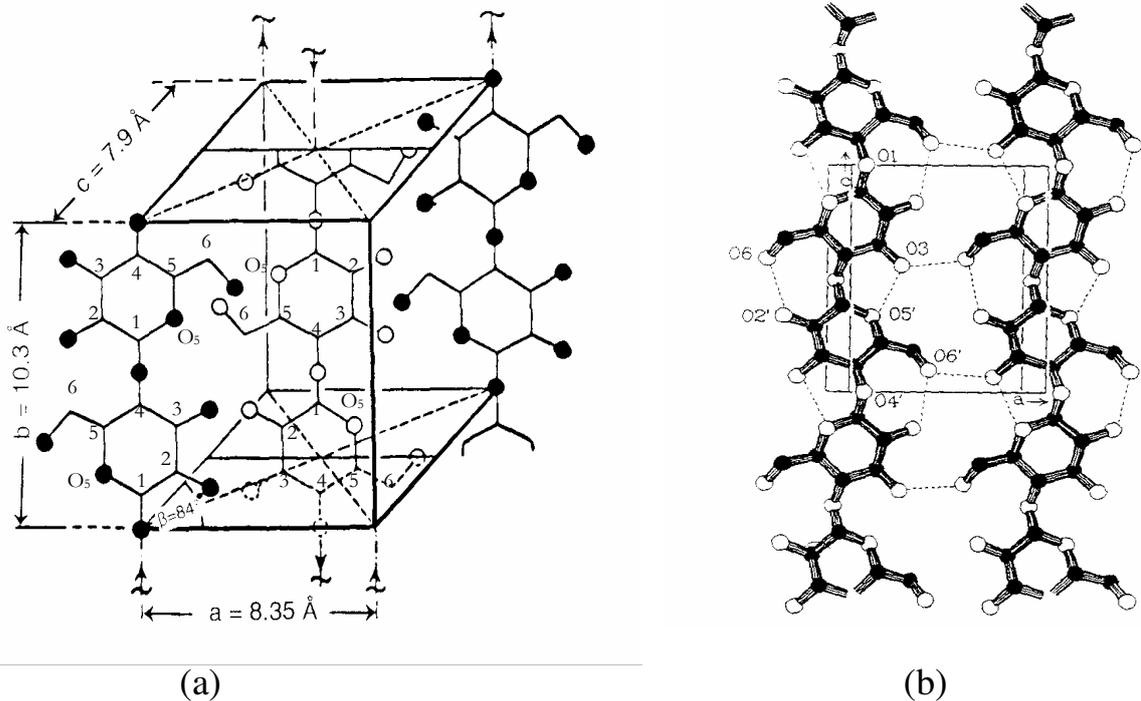


Figure I-9— La figure I-9a montre la structure cristalline d'une maille de cellulose I d'après le modèle de Meyer-Misch²⁴. En I-9b, nous avons une structure de la cellulose I, jugée la plus probable, proposée par Kolpak et Blackwell^{25,26}.

La structure de la cellulose, schématisée à la Figure I-10 montre qu'elle est constituée, en plus de sa partie cristalline, d'une zone amorphe et d'une fraction de vide (espace vide) qui jouent un rôle important dans la pénétration et la diffusion des solvants et des réactifs à travers les fibres. La fraction de vide influe sur les propriétés d'absorption des fibres²⁷. Sa proportion varie selon le type de fibre et peut être plus abondante dans des fibres de cellulose à index de cristallinité élevé. Elle est à l'origine de la forte absorption de certaines

fibres de cellulose à fort index de cristallinité, théoriquement moins absorbantes que les fibres à faible index de cristallinité^{27,28,29,30}.

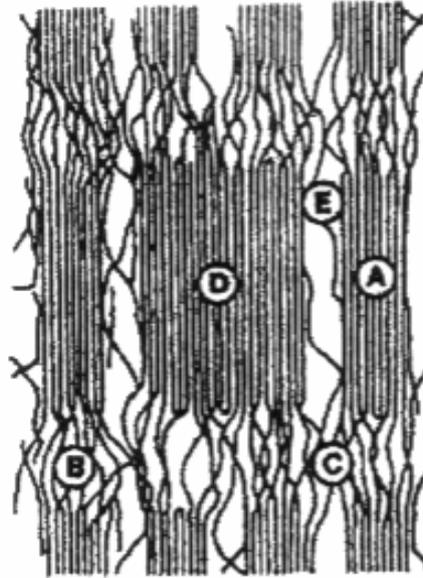


Figure I-10- Structure fine des fibres de cellulose montrant les cristallites (A), les zones amorphes (B), les jonctions interfibrillaires (C), les clusters (D) et les espaces vides (E).

2.1.3 Caractérisation par RMN CP/MAS ¹³C

Dans les années 80, les découvertes obtenues en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à polarisation croisée à rotation à l'angle magique du carbone 13 (RMN CP/MAS ¹³C) par Attala et Van de Hart³¹ ont montré que la cellulose native (cellulose I) est constituée de deux formes cristallines, la cellulose I_α et la cellulose I_β. Le rapport cellulose I_α/I_β est fonction de l'origine de la cellulose³¹. Les techniques de diffraction des électrons³² et la combinaison de la diffraction des rayons-X et de la diffraction des neutrons³³ ont montré récemment que la cellulose I_α a une forme cristalline triclinique alors que la cellulose I_β répond quant à elle à une forme cristalline monoclinique. La Figure I-11 montre la forme schématique de la structure cristalline la celluloses I_β. On note l'existence de deux liaisons hydrogène intramoléculaire chez l'allomorphe I_β. Les deux chaînes disposées parallèlement seraient liées entre elles par deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires. On ne dénombre cependant qu'une

seule liaison hydrogène intramoléculaire au sein de l'allomorphe I_α . Les travaux d'Hayashi³⁴ ont montré chez *Cladophora*, une dégradation enzymatique sélective de la cellulose I_α par rapport à la cellulose I_β . D'autres recherches ont mis en évidence une réactivité plus importante de l'allomorphe I_α par rapport à l'allomorphe I_β lors des réactions d'acétylation de la cellulose de *Valonia*³⁵. Il semble, à la lumière des ces deux résultats que les allomorphes I_α et I_β jouent un rôle important dans la réactivité des fibres de cellulose.

2.1.4 Caractérisation par IRTF

Hors mis la RMN CP/MAS ^{13}C et la DRX, la détermination de la structure supramoléculaire de la cellulose peut aussi s'effectuer par IRTF. Cette spectroscopie permet, par déconvolution des signaux et intégration des intensités des bandes à 750 $\delta(\text{O-H})$ et à 3240 $\nu(\text{O-H})$ cm^{-1} et celles à 710 $\delta(\text{O-H})$ et à 3270 $\nu(\text{O-H})$ cm^{-1} , de déterminer les fractions relatives des allomorphes I_α et I_β de la cellulose³⁵. Les variations de l'ordre du réseau cristallin peuvent également être mesurées à partir des changements des vibrations caractéristiques des liaisons C-H et des liaisons C-OH de la chaîne de cellulose³⁶. Le contrôle de la variation de l'ordre du réseau cristallin à partir du rapport des aires des pics à 1429 $\delta(\text{C-H})$ et à 894 (C_1 anomérique dans la jonction β de la cellulose), et des pics à 1372 $\delta(\text{C-H})$ et 894, connu sous le nom de critère de O'Connor^{37,38} a été confirmé par certains auteurs³⁹.

2.1.5 Caractérisation par chromatographie

L'intérêt principal des chromatographies réside dans leur efficacité pour le dosage du nombre de monomère constitutif de la cellulose. Parmi les chromatographies les plus utilisées pour la caractérisation des sucres, nous pouvons citer la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Cette technique est utilisée pour la détermination du nombre d'unité glucose d'un mélange de polysaccharides⁴⁰.

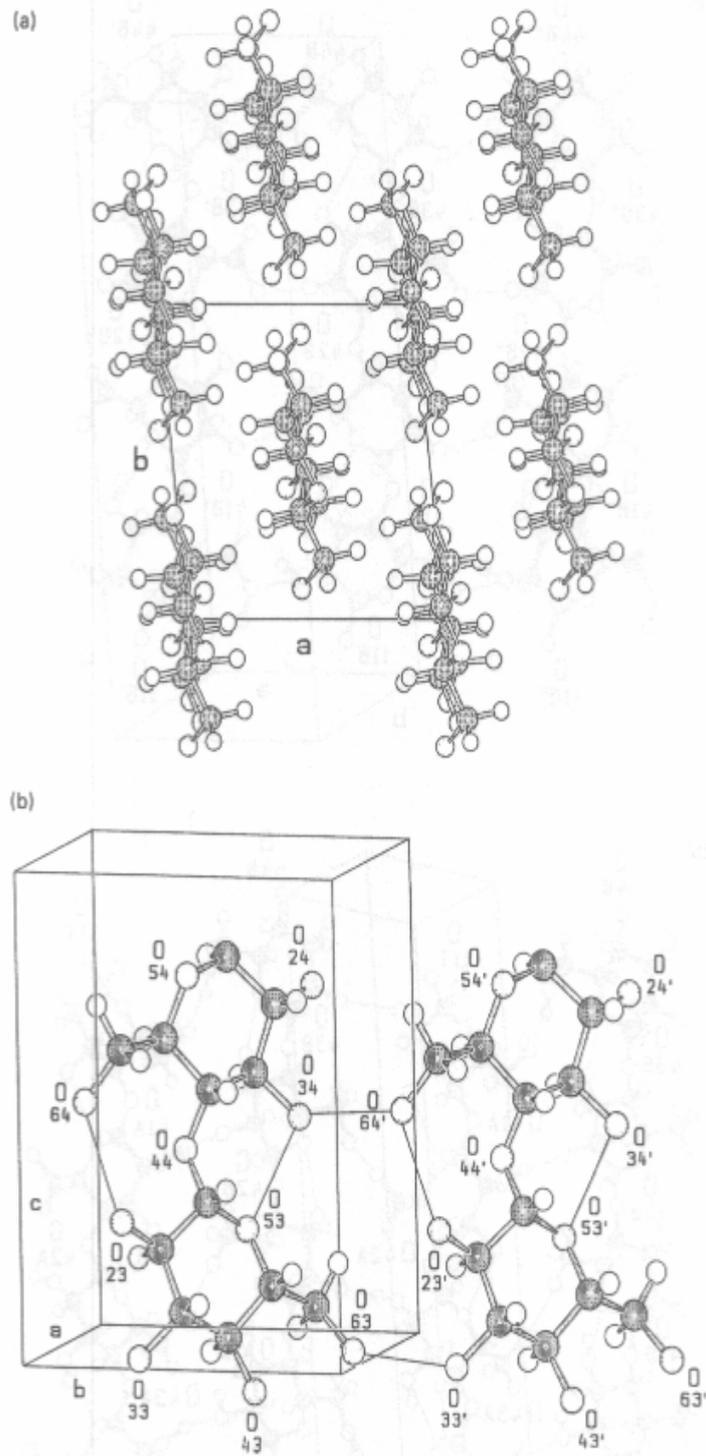


Figure I-11- Représentation du modèle de la chaîne de la cellulose cristalline I β dans deux projections (a) dans le plan a - b , (b) dans la maille (001) de la molécule d'après³³

2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des copolymères d'oses et diffèrent en cela de la cellulose. De plus, les chaînes sont beaucoup plus courtes et ramifiées. Les unités oses sont constituées par des pentoses, des hexoses, des acides uroniques et désoxyoses.

2.2.1 Structure et composition

La chaîne principale d'un polyose peut être constituée d'une seule unité (homopolymère), telle que celle des *xylanes* des Feuillus (Figure I-12). Ce sont les hémicelluloses les plus abondants chez les Feuillus. Les unités xylose de ces polyoses sont reliées entre elles par des liaisons β -1,4 glycosidiques. Les chaînes de xylanes sont liées, à intervalle irrégulier à des structures acides 4-O-méthylglucuroniques par des liaisons glycosidiques α -1,2 (Figure I-12). Les groupements OH portés par les carbones C₂ et C₃ peuvent être aussi substitués par des groupements *O-acétyles*. Les xylanes extraits des Feuillus présentent un rapport xylose : acide 4-O-méthylglucuronique de l'ordre de 10 :1. Le degré de polymérisation (DP) des xylanes varie selon les espèces, il peut atteindre chez les espèces Feuillus, des valeurs allant de 100 à 200.

A la différence des Feuillus, les xylanes des Conifères ne portent pas de groupements acétyles sur la chaîne principale (Figure I-13). On note cependant la présence d'unités arabinofuranoses liées à la chaîne xylane principale par des liaisons glycosidiques α -1,3. Il a été observé que les molécules des xylanes des Conifères sont plus courtes que celles des Feuillus, ils ont DP variant de 70 à 130⁷.

Marchessault et Setterini ont montré qu'en l'absence de groupements acétyles ou d'acides uroniques, les xylanes sont capables de cristalliser sous forme de cristaux de maille élémentaire hexagonale⁴². D'autre part, la capacité des xylanes à former des liaisons hydrogènes entre eux ou à adsorber des molécules d'eau ou des métaux cationiques polyvalents est fortement conditionnée par les groupements acétyles portés par les unités glucose et mannose de la chaîne principale⁴³.

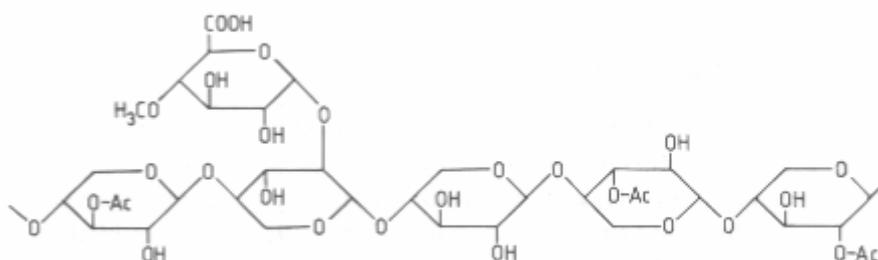


Figure I-12-Structure chimique d'un 4-O-méthylglucurunoxyane chez les Feuillus

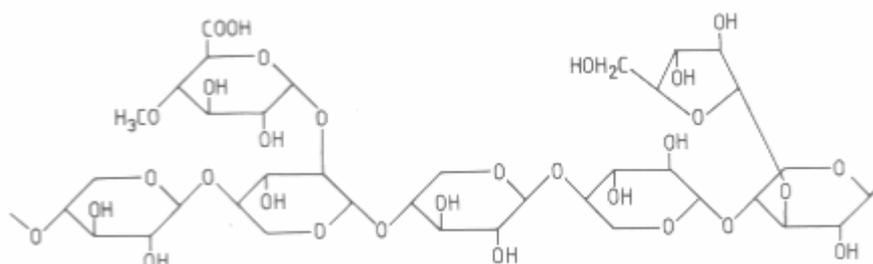


Figure I-13-Structure partielle d'un arabino-4-O-méthylglucurunoxyane chez les Conifères

D'autres hémicelluloses telles que les *glucomannanes* ont une chaîne principale constituée de plus d'une unité. Ce sont des hétéropolymères (Figure I-14). Ils représentent la famille la plus abondante d'hémicelluloses des bois tendres ; leur taux de mannanes représente 20 à 25% de la valeur totale des hémicelluloses des bois de Conifères dont la chaîne principale des glucomannanes est un hétéropolymère constitué d'unités mannoses et de glucose dans la proportion 3:1, liées entre elle par des liaisons glycosidiques β -1,4. Les unités glucoses et mannoses de la chaîne principale portent des groupements acétyles, sur les unités glucose et sur les C_2 et C_3 des mannanes^{41,7}, des résidus galactose sont attachés latéralement à la chaîne principale par des jonctions α -1,6.

La fraction de glucomannanes des Feuillus est très faible, elle varie de 3 à 5%. Le rapport mannose : glucose est de l'ordre de 1,5:2,1 chez la plupart des Feuillus (Hêtre, Erable, Orme, Peuplier). Un rapport de 1:1 a été cependant trouvé dans la chaîne de glucomannane du Bouleau, montrant ainsi que le rapport mannane : glucose est

variablement distribué en fonction de la nature de l'espèce. Le degré de polymérisation des glucomannanes des Feuillus est faible, il est compris entre 60-70 ⁷.

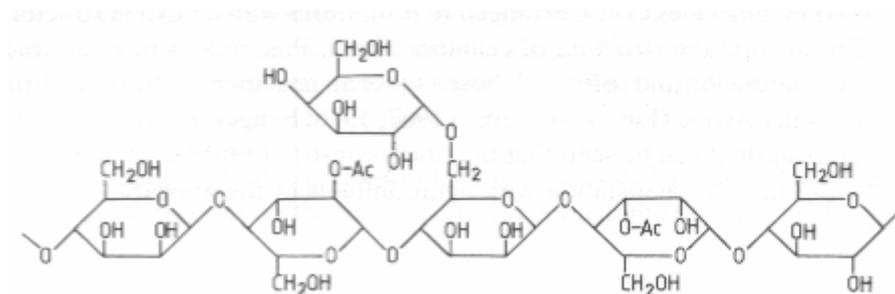


Figure I-14-Structure chimique partielle d'un O-acétylgalactoglucomanne chez les Conifères

D'autres types d'hémicelluloses, tels les *glucanes* et les *galactanes* sont rencontrés dans le bois. La faible teneur de ces polysaccharides en fait des constituants mineurs par rapport aux glucomannanes et aux xylanes. Des espèces telles que *Pinus*, *Acer*, *Fagus* et *Betula* ont en particulier des taux de galactane variant de 0,5 à 3% ⁷.

Les *xylanes* et les *glucomannanes* étant les hémicelluloses les plus abondants chez les bois durs, nous leur consacrerons en conséquence, l'essentiel de notre discussion sur le rôle des hémicelluloses dans la diffusion des solvants et des réactifs à travers les espaces vides, les parties amorphes et cristallines des fibres de cellulose des parois cellulaires du bois.

Ce choix est soutenu par les résultats obtenus en caractérisation par DRX des fibres de cellulose de bactéries. La présence de *xylanes* et de *glucomannanes* incorporés dans leurs microfibrilles cause la réduction de la taille des cristallites et du taux de l'allomorphe I_α ⁴⁴.

A la lumière de ces résultats, la forte interaction hémicelluloses-cellulose a un effet sur la taille et l'organisation des cristallites de cellulose. Elle influe de façon significative sur l'aptitude des fibres de cellulose à s'agréger entre elles. Les hémicelluloses semblent avoir également un effet sur la porosité de la surface externe des fibres de cellulose^{45,46}. Leur élimination pendant les processus de pulping des fibres papetières est connue pour avoir un effet d'accroissement du volume des pores ; celle-ci favorise également l'augmentation du phénomène de collapse des fibres de cellulose du bois⁴⁷. Des travaux relatifs à la réactivité comparée des polymères du bois ont montré que les hémicelluloses présentent

un taux d'acétylation plus élevé que celui de la cellulose^{48,49,50}. Cette observation a également été effectuée par Abou-State lors des réactions d'acétylation des fibres de cellulose du coton et de la bagasse⁵¹. Il semble, à la lumière de ces travaux, que les chaînes de xylane et de glucomannane, disposées à la surface des fibres ou entre les fibrilles de cellulose influent de manière significative sur la morphologie, la diffusion des solvants, des réactifs et partant sur la réactivité du complexe fibreux constitué par l'association hémicellulose-cellulose⁵² dans les parois cellulaires des matériaux lignocellulosiques en général et du bois en particulier.

2.2.2 Caractérisation par DRX

La plupart des hémicelluloses sont des polymères amorphes. Ils peuvent, s'ils sont désacétylés ou dépourvus d'acides uroniques, adopter des formes cristallines hexagonales⁴².

2.2.3 Caractérisation par RMN CP/MAS ¹³C et RMN ¹H

2.2.3.1 Caractérisation par RMN CP/MAS ¹³C

Les complexes hémicellulose-cellulose, associant les polymères de xylanes et/ou de glucomannanes aux fibres de cellulose ont été mis en évidence en RMN CP/MAS ¹³C par divers auteurs^{40,53,54}. L'agencement de ces polymères dans les parois cellulaires du bois conditionne des propriétés essentielles telles que l'absorption des molécules d'eau⁵⁵ et la plasticité des matériaux lignocellulosiques⁴³. Il est également reconnu aux hémicelluloses un rôle régulateur dans l'association des chaînes de celluloses. Elles influencent l'organisation des celluloses en fibrilles ou en agrégats pendant la biogenèse de la cellulose des parois cellulaires des plantes supérieures^{56,57}. Le rôle des hémicelluloses dans le maintien et la distribution de la nature fibreuse des pâtes bisulfite de l'Epicéa norvégien a été établi lors de leur caractérisation supramoléculaire en résonance magnétique nucléaire du solide⁵⁸. L'absence des hémicelluloses semble être responsable de l'organisation des fibres de cellulose en agrégats. L'influence de ces derniers sur les propriétés mécaniques des pâtes chimiques a été discutée par Duschene⁴⁶

La dégradation enzymatique des hémicelluloses liées aux fibres de pâtes blanchies d'*Eucalyptus globulus* a permis de montrer que les xylanes se déposent à la surface des fibres de cellulose⁴⁰ et constituent une barrière physique à la pénétration des réactifs et des solvants⁵⁹. La disposition des glucomannanes et des xylanes par rapport à la cellulose varie selon le type de bois. Les études menées sur la dégradation sélective des xylanes et des glucomannanes des pâtes chimiques de Pin et de Bouleau ont montré des dispositions différentes des xylanes et des glucomannanes par rapport à la cellulose de ces essences⁴⁰. Les xylanes semblent avoir une distribution régulière au sein des fibres des pâtes de Pin^{60,61}. Cependant, une quantité considérable de xylanes a été observée à la surface des fibres de pâtes de Bouleau. Les tests d'hydrolyse des xylanes et des glucomannanes, respectivement par les endoxylanases et les endomannanases, suggèrent que chez le Pin, les xylanes couvrent partiellement les glucomannanes⁴⁰. La disposition des xylanes et des glucomannanes par rapport aux fibres de cellulose expliquerait que les hémicelluloses, polymères amorphes et facilement accessibles soient plus disposées à la solubilisation par les enzymes lors des processus de dégradation des polysaccharides.

La forte association hémicellulose-cellulose a fait l'objet de nombreux travaux. Divers auteurs ont montré, à l'aide de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide que les hémicelluloses incorporées dans les fibres de cellulose réduisent l'index de cristallinité de la cellulose^{56,62,46}. L'interférence des xylanes dans la réduction de la largeur des fibrilles de cellulose du Bouleau, ou dans la surestimation des chaînes accessibles à la surface des fibres de cellulose mesurée en RMN CP/MAS ¹³C a également été attestée respectivement par les travaux de Wilckholm⁶³ et de Larsson⁶⁴. La présence des résidus de chaînes d'hémicelluloses intimement liées aux fibres de cellulose d'*Eucalyptus saligna* et de *Pseudotsuga menziesii* ont été observées en RMN CP/MAS ¹³C haute résolution par Newman à 102 et 82.6 ppm⁶⁵. L'augmentation de l'intensité des pics de la phase amorphe de la cellulose du Bouleau, due aux interactions du complexe hémicelluloses-cellulose a également été confirmée par les travaux de Maunu⁶⁶. Des pics attribués aux carbones C₁ et C₄ des formes ordonnées du mannose des chaînes relativement ordonnées de glucomannanes de *Pinus koraiensis*, respectivement à 102 et 81,4 ppm^{67,68} montrent l'existence d'interactions fortes entre les hémicelluloses et les fibres de cellulose.

2.2.3.2 Caractérisation par RMN ^1H et RMN ^{13}C

Les techniques de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone permettent l'élucidation des structures des hémicelluloses. Elles permettent en particulier de déterminer la nature des jonctions de la chaîne principale et des chaînes latérales. Par ces deux techniques, on peut accéder aux protons (H) et aux carbonyles ($C=O$) des groupes acétyles des xylanes^{69,70,71}.

2.2.4 Caractérisation par IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier figure parmi les outils dits de « routine » généralement utilisés pour la caractérisation des hémicelluloses. Elle permet notamment de contrôler le degré d'acétylation hémicelluloses à l'aide du pic à 1740-1717 cm^{-1} caractéristique des $C=O$ des acides carboxyliques et des esters des xylanes⁵⁸. L'IRTF permet en outre d'effectuer une analyse qualitative de la nature des oses constitutifs de la chaîne polymère. A partir des bandes à 808-807 et à 760-774 cm^{-1} , il est possible de distinguer respectivement, la présence des glucomannanes et des xylanes⁵⁸. Des travaux récents montrent par ailleurs qu'il est possible d'étudier les interactions hémicellulose-eau à l'aide de l'IRTF⁷².

2.3 La lignine

Les lignines représentent entre 15 et 35% de la masse sèche des matériaux lignocellulosiques. Elles sont biosynthétisées par polymérisation enzymatique oxydative à partir de trois précurseurs, les alcools *p*-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I-15a, I-15b et I-15c, respectivement^{73,74,75}).

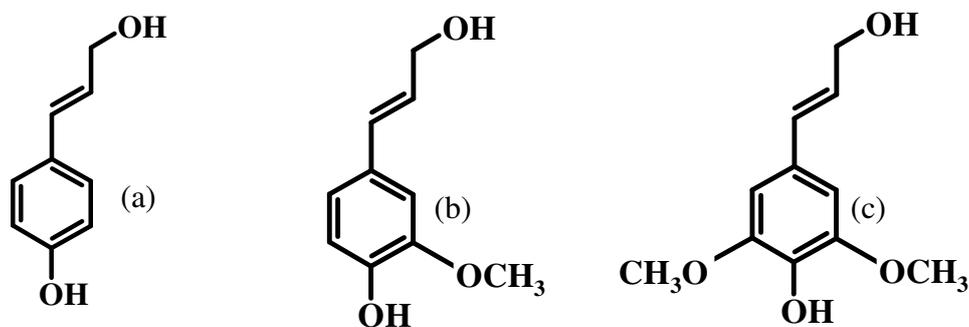
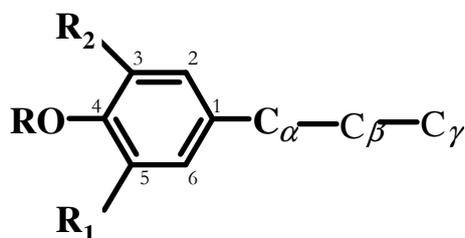


Figure I-15-Unités précurseurs de la biosynthèse de la lignine

2.3.1 Structure et composition

L'abondance des trois monomères précurseurs de la biosynthèse de la lignine diffère selon l'origine des plantes. Leur répartition varie au sein des tissus et des parois cellulaires. Ils sont liés entre eux par des liaisons carbone-carbone telles les liaisons β -5, β -1, 5-5', β - β , α - β et par des liaisons alkyles aryles éthers type α -O-4 et β -O-4⁷⁶. Ce sont les substances polyphénoliques les plus abondantes chez les végétaux^{5,77,78}. Le degré d'enchevêtrement élevé de la lignine confère aux matériaux lignocellulosiques leur résistance mécanique. La lignine assure la jonction entre les cellules végétales, on dit qu'elle est le ciment intercellulaire des plantes. Les polymères de lignine ont pour base des unités phénylpropanes. La nomenclature employée pour les carbones de ces unités est présentée ci-dessous⁷⁸ :



R₁ = H, R₂ = H : Unité *p*-hydroxyphényle (H)
 R₁ = OCH₃, R₂ = H : Unité guaiacyle (G)
 R₁ = OCH₃, R₂ = OCH₃ : Unité syringyle (S)

Les lignines résultent de l'association de plusieurs structures ; des structures constituées de liaisons éthers (Figure I-16) et de liaisons carbone-carbone (Figure I-17), les lignines sont des polymères très hétérogènes. La distribution des unités syringyles et guaiacyles diffère entre les bois durs et les bois tendres^{79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,90,91,92}. La lignine des bois durs est composée d'un mélange d'unités S et d'unités G, celle des bois tendres est par contre constituée d'unités G. Les bois durs et les bois tendres ont des proportions variables d'unités H. La proportion d'unités H est très faible chez les bois durs⁹³, elle varierait de 1 à 6%⁸⁹. Elle atteindrait des taux légèrement plus élevés chez les bois tendres^{94,95}.

Divers auteurs ont proposé des structures modèles de la lignine. Les modèles de Freudenberg en 1964⁷³, Adler⁷⁶, Sakakiraba⁹⁶ et Glasser⁹⁷ ont été proposés pour les bois tendres. Ceux de Nimz⁹⁸ et Pilo-Veloso⁹⁹ pour les bois durs. Les Figures I-18 et I-19

montrent respectivement des exemples de modèles de lignines de bois durs, *Eucalyptus grandis* et de bois tendres, le Sapin.

La distribution des unités syringyles, guaiacyles et *p*-hydroxyphényle varie au sein des parois cellulaires du bois. Les études de répartition de la lignine et la nature des monolignoles dominants des parois cellulaires du Bouleau, menées par Fergus et Goring ont montré que la lamelle mitoyenne est riche en unités G^{100,101}. Le taux d'unités guaiacyles diminue fortement dans la paroi S_2 des fibres trachéides lors de la formation du bois de réaction du *Magnolia obovata*¹⁰². De même, la paroi S_2 des fibres trachéides du Chêne présente une diminution importante en unités G, le rapport syringyle/guaiacyle, que nous noterons S/G y est fortement élevé¹⁰³. La mesure du rapport S/G de la paroi S_2 de *Eucalyptus* et du *R. pseudoacacia* confirme la faible teneur de la lignine de la paroi S_2 des bois durs en unités G. Ces travaux montrent que la paroi S_2 des bois durs est riche en unités S¹⁰⁴. Une étude comparée de la constitution des parois S_2 du bois de compression et du bois normal de l'Épicéa norvégien indique que la paroi S_2 du bois de compression est plus riche en lignine¹⁰⁵ que la paroi S_2 du bois normal¹⁰⁶. L'investigation de la composition de la paroi S_2 de l'Épicéa norvégien a révélé, qu'en plus de la présence d'unités guaiacyles caractéristiques des bois tendres, on y trouve une proportion importante d'unités *p*-hydroxyphényles¹⁰⁷, de l'ordre de 70%⁵.

Dans la paroi cellulaire S_2 , la lignine assure la cohésion du complexe lignine-carbohydrate (LCC)¹⁰⁸. Elle protège les polysaccharides du bois contre les attaques biologiques, enzymatiques et chimiques¹⁰⁹. Constituée d'une forte proportion de noyaux aromatiques et de chaînes phénylpropanes hydrophobes, la lignine assure l'imperméabilité à l'eau des tissus transporteurs de sève de la paroi cellulaire¹¹⁰. Elle colmate les vides présents au sein des complexes lignine-carbohydrate et jouerait un rôle majeur dans l'élasticité de la paroi cellulaire¹¹¹. Les associations des polymères au sein des LCC sont assurées par des liaisons covalentes type liaisons glycosidiques benzyléthers ou benzylesters. D'autres liaisons, telles les liaisons carbone-carbone assurent la stabilité des LCC pendant les procédés de délignification⁴⁰.

L'existence de liaisons esters entre la lignine et les acides glucuroniques des xyloxygènes du hêtre a été proposée par Takahashi et Koshijima¹¹². Les fonctions hydroxyles portées par

le carbone en position alpha ($C_{\alpha}OH$) de la chaîne phénylpropane de la lignine seraient impliquées dans la formation de liaisons esters avec les acides uroniques des xylofanes¹¹³.

En plus de sa fonction de ciment intercellulaire et d'élément de cohésion du complexe fibreux cellulose-hémicellulose ou complexe hydrates de carbone (CC), la lignine influe sur les propriétés mécaniques du bois¹⁰⁷. Cette influence est beaucoup plus marquée pour les tissus du bois en croissance que pour le bois mature¹¹⁴. Elle est aussi directement liée au degré de lignification de la paroi S_2 et de la lamelle mitoyenne^{87,115,107,116}. Des propriétés aussi importantes que les propriétés thermiques des matériaux lignocellulosiques sont étroitement liées au taux de lignine¹⁰⁷.

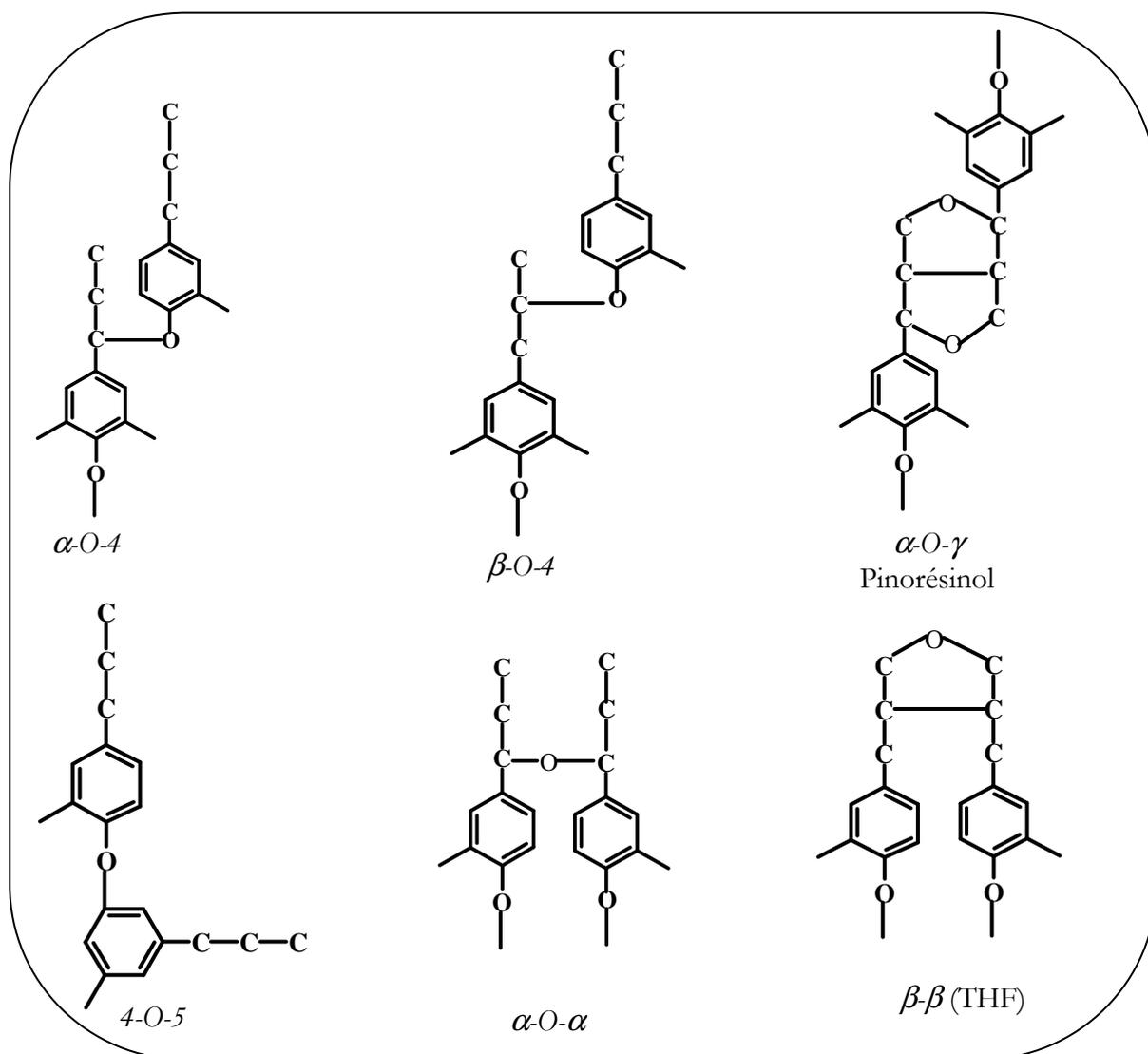
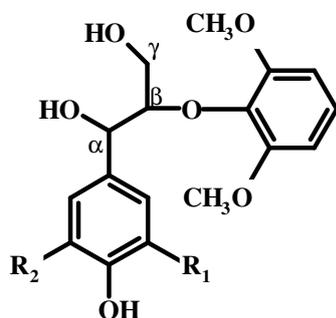


Figure I-16-Exemples de liaisons éthers de la lignine.

A l'exemple de la cellulose et des hémicelluloses, les lignines sont dotées de fonctions hydroxyles (OH). Elles sont de deux catégories, les OH phénoliques ($OH_{phénol}$) et les OH

aliphatiques (OH_{aliph}). Elles possèdent également des doubles liaisons situées majoritairement sur le cycle benzénique. Les principaux sites réactionnels de la lignine sont représentés ci-dessous :



$R_1 = H, R_2 = H$: Unité *p*-hydroxyphényle (H)

$R_1 = OCH_3, R_2 = H$: Unité guaiacyle (G)

$R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$: Unité syringyle (S)

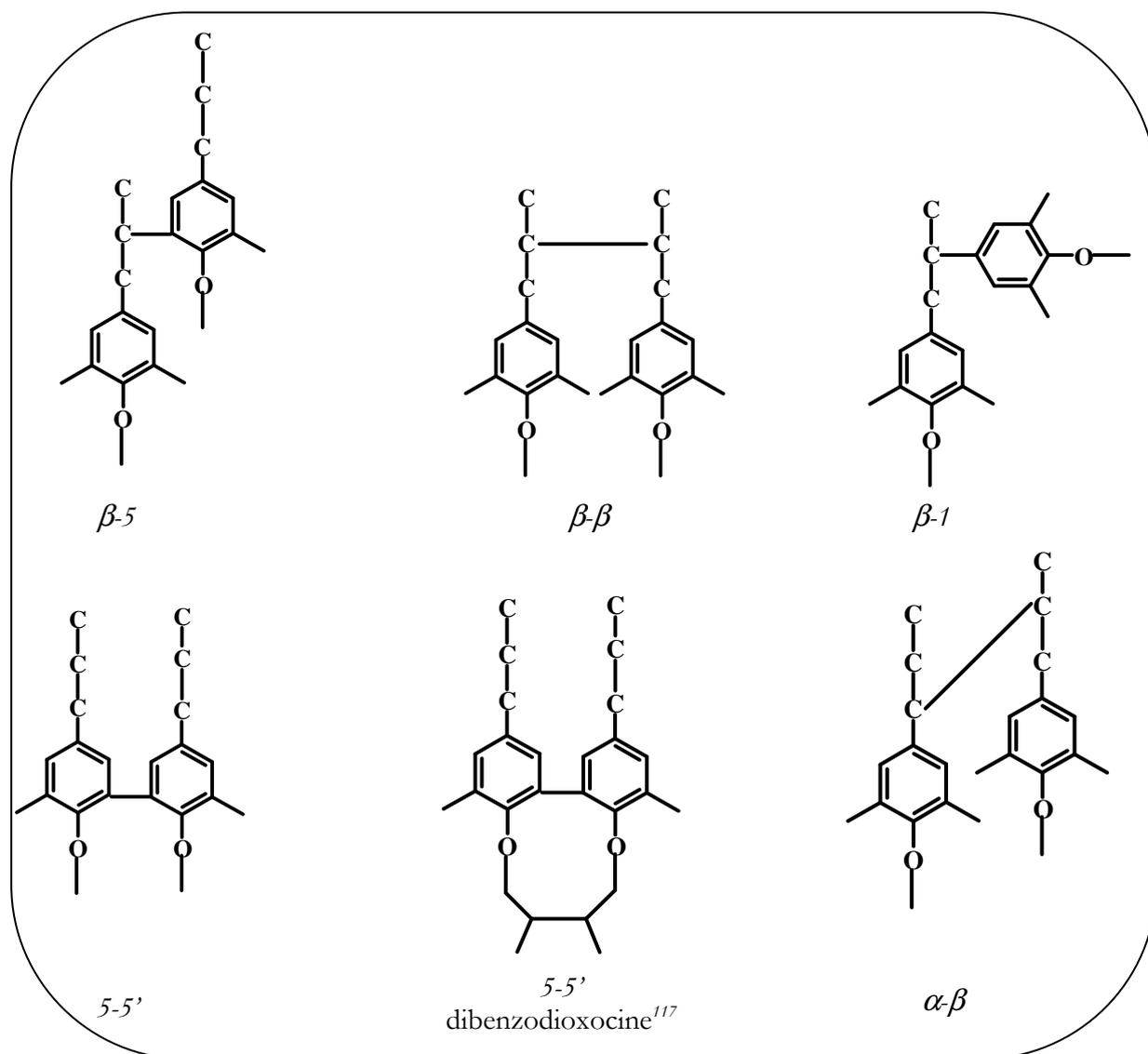


Figure I-17-Exemples de liaisons carbone-carbone de la lignine

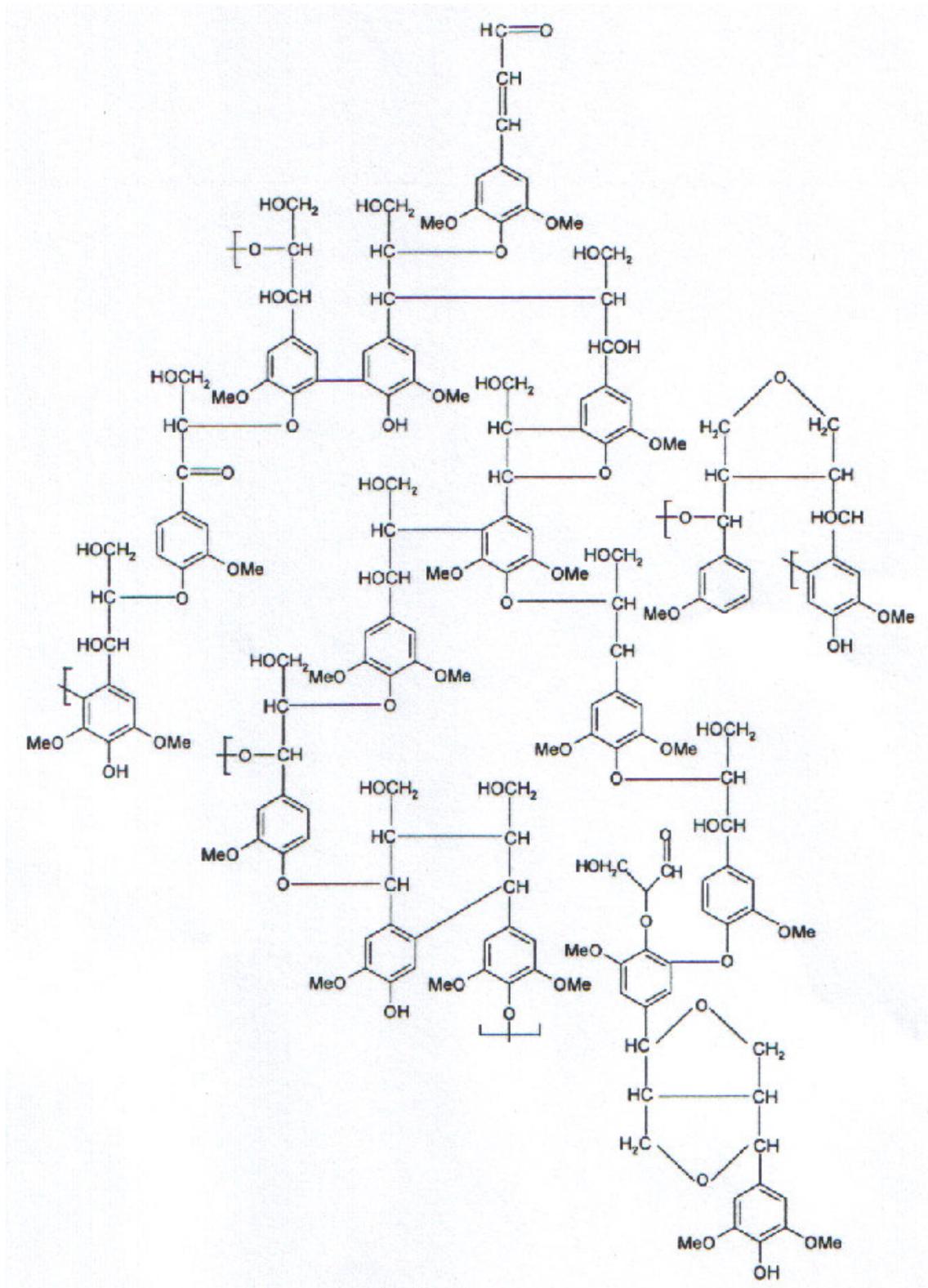


Figure I-18-Modèle de la lignine d'*Eucalyptus grandis* d'après Pilo-Veloso⁹⁹

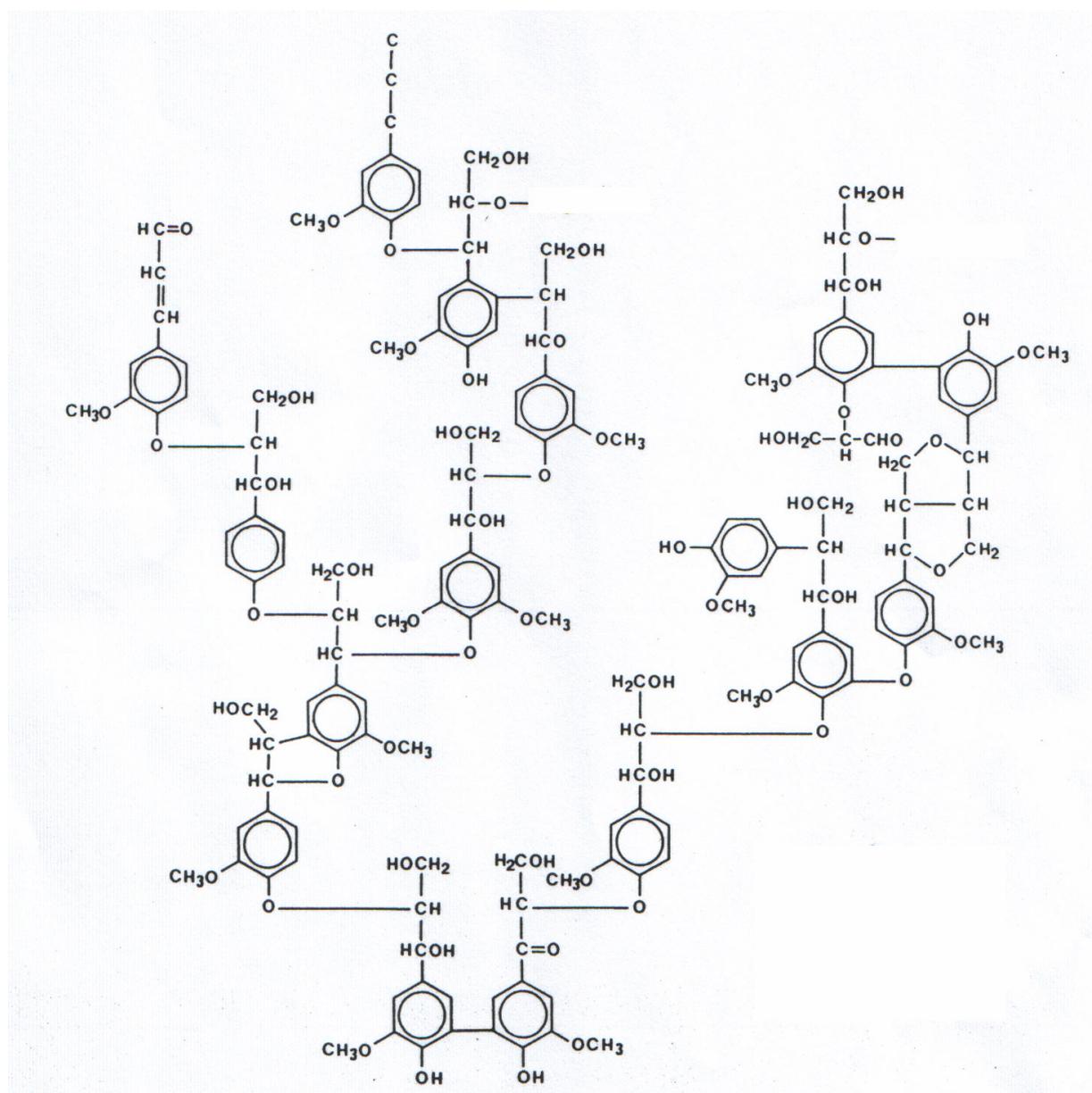


Figure I-19-Modèle de la lignine de sapin d'après Adler⁷⁶

La détermination de la structure de la lignine a fait l'objet de nombreux travaux ayant abouti à la validation de deux types de méthodes : les méthodes chimiques sèches et les méthodes spectroscopiques.

2.3.2 Détermination des structures par voies chimique sèches

Elles regroupent un ensemble de méthodes nécessitant une dégradation préalable des lignines. Ce sont par exemple les méthodes de dégradation des lignines par les oxydes de cuivre (CuO), l'identification et la séparation des unités syringyles, guaiacyles et *p*-hydroxyphényles, ou des structures condensées s'effectue par chromatographie^{118, 119, 120, 121, 122, 123, 124}. Mais la présence de liaisons *C-C* type 5-5' ou C_6-C_{ar} , résistantes à l'oxydation par le CuO ¹²⁵ cause en général une surestimation du rapport S/G¹²⁶. D'autres processus de dégradation oxydative de la lignine faisant intervenir le permanganate de potassium ($KMnO_4$) ont été développés. Ils permettent de trouver la proportion des unités S, G et *p*-hydroxyphényles (H) et renseignent aussi sur leur degré de condensation¹²⁷. Le couplage de l'oxydation par le $KMnO_4$ aux réactions d'éthylation et de méthylation des lignines aide à déterminer, en plus du rapport S/G, la proportion d'unités S et G porteurs de fonctions hydroxyles. Elle permet de vérifier la présence de polyphénols généralement liés aux lignines¹²⁸. Les méthodes de thioacidolyse, utilisant des réactifs à base de soufre tel que le Na_2SO_4 figurent parmi les méthodes permettant de déterminer la proportion d'unités S et G de la lignine. La thioacidolyse aide en outre à évaluer la proportion des liaisons $\beta-O-4$ de la lignine et la nature des liaisons *C-C* de la lignine^{129, 94}. Le degré de condensation des lignines et la teneur en unités S et G peuvent être aussi mesurés par l'oxydation au nitrobenzène¹³⁰. Cette méthode présente cependant l'inconvénient de générer des sous-produits interférant avec les produits d'oxydation¹²⁶.

2.3.3 Détermination des structures par *UV-Visible*

Parmi les méthodes spectroscopiques les plus couramment utilisées pour la détermination des structures des lignines, la spectroscopie *UV-Visible* figure parmi les techniques de routine ; elle permet de déterminer à partir des lignines dissoutes dans des solvants organiques appropriés ou à partir de coupes de parois cellulaires, les longueurs d'onde respectives des unités syringyle et guaiacyle^{102, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138}.

2.3.4 Détermination des structures par *IRTF*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*IRFT*) est une technique de routine très utilisée dans l'étude des lignines. Elle permet d'obtenir en un temps court et avec le minimum de préparation des informations sur la distribution des unités syringyles, guaiacyles et *p*-hydroxyphényles des lignines extraites des bois durs et des bois tendres sans dérivatisation préalable^{139,140,141,142,143,144,145,146,147,132}. Une étude de Faix a montré que l'*IRTF* permet de doser les fonctions $OH_{phénol}$ et OH_{aliph} des lignines acétylées^{148,149}. La détermination du rapport S/G se fait à partir des intensités des bandes à 1330 et à 1264 cm^{-1} correspondant respectivement à la $\nu(C-O)$ des unités S et G.

2.3.5 Détermination des structures par *RMN* 1H et *RMN* ^{13}C

Les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone, respectivement *RMN* 1H et *RMN* ^{13}C sont des techniques largement utilisées pour la mesure quantitative des protons et des carbones des motifs syringyles et guaiacyles de la lignine. Elles permettent de remonter ainsi au rapport S/G. Elles donnent des résultats significatifs sur le dosage des protons et des carbones α , β et γ de la chaîne alkyle propane. A partir des lignines acétylées, les *RMN* 1H et *RMN* ^{13}C permettent de remonter aux $OH_{phénol}$ et OH_{aliph} ^{150,131,151,136,152,148}.

Enfin, une mesure directe de la distribution des unités S et G de la lignine peut être aussi effectuée par *RMN CP/MAS* ^{13}C sur la sciure de bois en effectuant une opération dite de déphasage dipolaire sélectif qui consiste à discriminer les intensités des signaux des $-CH-$ et des $-CH_2-$ des polysaccharides. Seuls les signaux des carbones quaternaires de la lignine sont observés^{153,87}. Il convient cependant de préciser que la détermination des unités syringyles et guaiacyles de la lignine peut s'effectuer sans déphasage dipolaire. Les carbones quaternaires des unités syringyles et guaiacyles ayant des zones de réponse différentes de celles des polysaccharides en *RMN CP/MAS* ^{13}C , il est ainsi possible d'effectuer une étude qualitative significative du taux d'unités syringyles et guaiacyles constitutives des lignines natives à partir de la sciure des bois durs ou des bois tendres ou sur leurs lignines respectives^{93,154,126}.

2.3.6 Détermination des structures par *Py/GC-MS*

Une autre technique très utilisée pour la détermination des taux d'unités S et G de la lignine est la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectroscopie de masse (*Py/GC-MS*). La *Py/GC-MS* est une technique d'analyse directe nécessitant un nombre d'opérations limitées dans la préparation des échantillons. On peut accéder au rapport S/G des lignines par pyrolyse directe de quelques milligrammes de sciure ou par pyrolyse des lignines extraites des bois^{151,154,89}. Le rapport S/G peut être également mesuré par pyrolyse des sciures préalablement dérivatisées par l'hydroxyde de tétraéthylammonium (*TMAH*). Ce procédé consiste à protéger les *OH* phénoliques en les transformant en éthers de phénols^{126,155}.

2.3.7 Dosage des hydroxyles aliphatiques et phénoliques par *RMN ³¹P* et *RMN ¹H*

Le dosage des hydroxyles phénoliques et aliphatiques par résonance magnétique nucléaire du phosphore (*RMN ³¹P*) se fait par dérivatisation des lignines suivant le protocole mis au point par Argyropoulos^{159,156,157,158,148}. Cette technique a été utilisée au laboratoire pour le dosage des fonctions hydroxyles des lignines des plantes annuelles¹⁵². La *RMN ³¹P* permet un dosage quantitatif des *OH* phénoliques des unités syringyles (*S-OH*), guaiacyles (*G-OH*), *p*-hydroxyphényles (*H-OH*) et 5-5' condensées. Nous pouvons aussi accéder par cette méthode aux fonctions hydroxyles des acides carboxyliques (*O=C-OH*) des lignines.

Une étude comparative du dosage des *OH* aliphatiques (*OH_{aliph}*) et phénoliques (*OH_{phénol}*) par voie chimique sèche et par spectroscopie (*IRTF*, *RMN ¹H*, *RMN ¹³C* et *RMN ³¹P*) a permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre les deux méthodes avec un avantage aux méthodes spectroscopiques¹⁴⁸. En effet, ces dernières sont faciles à mettre en œuvre et donnent des résultats rapides à l'exception de la *RMN CP/MAS ¹³C* qui a un temps d'acquisition de 15 heures.

En conséquence, la détermination des structures et le dosage des *OH_{aliph}* et *OH_{phénol}* des lignines, connues pour leur rôle majeur dans la réactivité des matériaux lignocellulosiques¹⁶⁰ seront effectués à l'aide des méthodes spectroscopiques.

2.4 Composition chimique et caractérisation physico-chimique des bois tropicaux

De manière générale, la composition chimique des bois tropicaux a fait l'objet de nombreux travaux⁴⁹. Il en ressort une prédominance des travaux relatifs à la caractérisation physico-chimique des bois d'Amérique du Sud et d'Asie. La détermination de la composition chimique des bois d'Afrique tropicale reste peu abordée.

2.4.1 La cellulose et les hémicelluloses

Comme nous l'avons précisé précédemment, une revue générale de la littérature ne donne que très peu d'indication sur la composition chimique des bois tropicaux. On dénombre cependant des données générales de la composition chimique des bois d'Afrique tropicale (Mozambique et Ghana). Ces données, compilées par Rowell¹⁶¹ donnent le taux de cellulose, d'hémicelluloses et d'extractibles de certaines essences. Ces essences sont, comme la plupart des bois durs, riches en cellulose¹⁶². On y dénombre des essences telles que *Musanga cecropioides*, dont le taux de cellulose avoisine 50%. Cette essence est connue au Gabon sous le nom de Parasolier.

A l'exception de travaux de Parameswaran¹⁶³ et de Sosanwo¹⁶⁴, la caractérisation physico-chimique des celluloses et des hémicelluloses des bois d'Afrique tropicale reste très limitée.

2.4.2 Les lignines

Si les résultats publiés par Rowell¹⁶¹ et par Faix¹⁶⁵ permettent de constater que les taux de lignine Klason de certains bois d'Afrique tropicale ont été déterminés, très peu de travaux portent en revanche, sur la détermination du taux d'unités syringyles et guaiacyles des lignines d'Afrique tropicale. Seuls les travaux de Vitiello¹⁶⁸, de Faix^{165,144}, de Sosanwo¹⁶⁴, de Kleist^{166,167}, et de Koch¹³⁸ évaluent la distribution des unités S et G des lignines de quelques essences tropicales à l'aide des outils spectroscopiques modernes. Précisons par ailleurs que les travaux de Vitiello traitent de la caractérisation des jus pyroligneux d'un mélange complexe d'extractibles et de complexe LCC de quelques bois tropicaux du Gabon dont l'Okoumé.

3 Revue des principales modifications chimiques du bois

La présence de lignines, de cellulose et d'hémicelluloses ; polymères riches en fonctions hydroxyles polaires au sein des parois cellulaires du bois en fait un matériau à fort caractère *hygroscopique*, doté d'une grande *instabilité dimensionnelle* et d'une faible résistance aux *attaques biologiques* (insectes et moisissures). Par ailleurs, les fibres lignocellulosiques sont de plus en plus utilisées comme renfort ou comme charge dans les composites à base de matrice polymère. Le caractère polaire de la surface du bois est peu compatible avec les matières plastiques hydrophobes telles que le polypropylène (*PP*) ou le polyéthylène (*PE*), ce qui constitue un facteur limitant des propriétés physiques et mécaniques des produits finis.

Parmi les solutions préconisées contre les problèmes liés au caractère hygroscopique du bois, les modifications chimiques de ce matériau, conduites par plusieurs équipes de recherche ont montré un potentiel intéressant et constituent une réponse contre l'instabilité dimensionnelle, la faible résistance aux attaques fongiques et l'incompatibilité des résidus de bois très hydrophiles avec les polymères hydrophobes comme le *PP* ou le *PE*.

3.1 Les réactions d'estérification

3.1.1 Les anhydrides d'acide non cycliques

Les réactions d'estérification figurent parmi les plus étudiées dans le domaine de la modification chimique du bois. La plus connue d'entre elles est l'acétylation. Cette dernière consiste à modifier le bois avec l'anhydride acétique de formule $(CH_3)_2CO_2$ (*AA*) selon l'équation bilan ci-dessous :

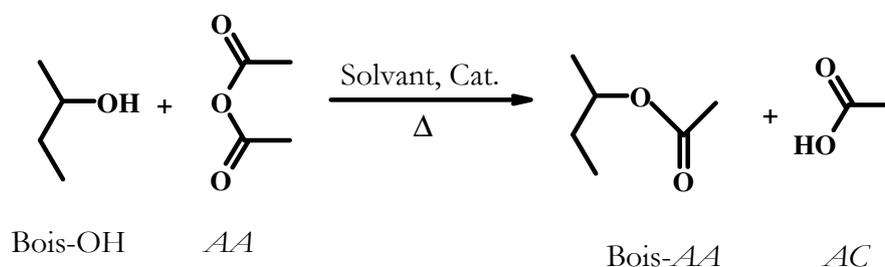


Figure I-20-Equation bilan de la réaction d'acétylation du bois

La réaction d'acétylation se déroule généralement à des températures inférieures ou égales à 120°C^{160,169}. Le solvant et le catalyseur couramment utilisés pour cette réaction sont respectivement, le N, N-diméthylformamide (*DMF*) et la pyridine (*P*); ils sont connus pour être des solvants à fort caractère gonflant pour le bois^{160,170,171}. Ils assurent une pénétration maximale de l'anhydride acétique dans les parois cellulaires et facilitent ainsi son accès aux fonctions hydroxyles de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses, moins accessibles que les fonctions hydroxyles du ciment intercellulaire ligneux de la lamelle mitoyenne¹⁶⁰.

La réaction d'acétylation induit de manière significative une résistance du bois aux attaques fongiques. Des tests de durabilité ont en effet montré que les échantillons acétylés ont une meilleure résistance à la moisissure que les échantillons de référence non acétylés¹⁷². Une protection maximale contre les attaques fongiques requiert cependant que la réaction s'effectue non seulement sur la lignine mais aussi sur l'holocellulose¹⁶⁰. Parmi les effets les plus remarquables de la modification chimique du bois par l'anhydride acétique, on note la stabilisation dimensionnelle et le contrôle de la susceptibilité du bois ou des matériaux associées face aux variations de températures et d'humidité¹⁷³.

Des résultats similaires ont été obtenus à partir des homologues de l'anhydride acétique tels que l'anhydride crotonique¹⁷⁴ l'anhydride hexanoïque¹⁷⁵ et l'anhydride butanoïque¹⁷⁶. Il est à noter qu'une réduction significative du photojaunissement a été observée sur des panneaux de Sapin de Chine acétylés¹⁷⁵. En plus des propriétés sus-évoquées, le greffage de l'anhydride acétique sur les fibres de bois de Peuplier en absence de solvant et de catalyseur s'est avéré efficace contre les dégradations thermiques¹⁷⁷.

Des anhydrides d'acide non cycliques tels que l'anhydride crotonique ou l'anhydride méthacrylique, porteurs de doubles liaisons ont été greffés sur le bois en vue d'activer leur surface pour l'incorporation des monomères vinyliques par polymérisation radicalaires¹⁷⁸, pour l'amélioration des propriétés mécaniques des composites bois/polymères¹⁷⁹, voire pour la protection du bois contre la photodégradation¹⁷⁸. Si les réactions de greffage par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques type styrène, éthylène ou propylène sur des fibres ou des farines de bois préalablement fonctionnalisées par des groupes analogues à l'anhydride crotonique ou méthacrylique semblent avoir donné des résultats

satisfaisants en terme d'amélioration des propriétés mécaniques et physiques du bois, il paraît nécessaire, eu égard au caractère radicalaire des ces réactions, de s'interroger sur leur sélectivité face à la lignine, polymère phénolique, connus pour être très réactifs en présence de radicaux libres¹⁸⁰.

Les résultats présentés ci-dessus montrent les apports de la réaction d'acétylation dans l'amélioration des propriétés essentielles du bois. Cependant, un certain nombre d'inconvénients liés au greffage de cette molécule méritent d'être discutés. Sous-produit d'élimination de la réaction d'acétylation (Figure I-20), l'acide acétique (AC) est difficilement extrait du bois. Ce résidu d'acide serait susceptible de dégrader la matrice fibreuse des parois cellulaires¹⁶⁰. Des études ont montré la perte de certaines propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR) à la flexion des panneaux à base de farine ou de fibres de bois de Peuplier et de Pin du sud, préalablement modifiées à l'anhydride acétique^{181,182,183}. La libération d'acide acétique et/ou la réaction de l'anhydride acétique sur les parties cristallines de la cellulose, susceptibles de dégrader le réseau fibreux des parois cellulaires du Peuplier ou du Pin du sud n'ont pas été évoquées comme facteurs de réduction du MOE et du MOR. Les auteurs attribuent la réduction des propriétés mécaniques des panneaux à la présence de groupes méthyles (CH_3 -) hydrophobes réduisant la pénétration de la résine phénol formaldéhyde (PF) dans les parois cellulaires et les lumens des bois modifiés.

Parmi les inconvénients de la réaction d'acétylation, le lessivage de la lignine de la lamelle mitoyenne du Pin norvégien a été observé en spectroscopie *UV-Visible*¹⁸⁴. De même, la destruction et la perte de rigidité de la lignine, polymère plus réactif que les hémicelluloses et la cellulose ont été évoquées dans des travaux portant « *Transformation du bois de Peuplier et de ses principaux constituants par O-Acylation* »¹⁸⁵. Par ailleurs, une augmentation de l'index de cristallinité a été mise en évidence sur des fibres naturelles modifiées à l'anhydride acétique. Cet accroissement de l'ordre du réseau cristallin serait la conséquence de l'hydrolyse des polysaccharides amorphes des parois cellulaires par l'anhydride acétique^{186,187}. Les observations précédentes incitent à formuler l'hypothèse selon laquelle, il existerait une corrélation entre la perte des propriétés mécaniques des matériaux à base des résidus de bois ou de fibres naturelles, la perturbation de la rigidité de la lignine et la libération de l'acide acétique lors du greffage de l'anhydride acétique.

D'où l'intérêt d'étudier les modifications chimiques du bois à partir d'autres molécules organiques telles que les anhydrides d'acides cycliques.

3.1.2 Les anhydrides d'acide cycliques

L'utilisation des esters cycliques tels que l'anhydride succinique (*SA*), l'anhydride maléique (*MA*) et l'anhydride phtalique (*PA*) en tant qu'agents de fonctionnalisation des fibres ou de farine de bois pour la formulation des matériaux composites a été abordée par divers auteurs. Les équations bilans des réactions de greffage des anhydrides succinique et maléique, les plus utilisés des anhydrides d'acides cycliques sont représentées aux Figures I-21 et I-22.

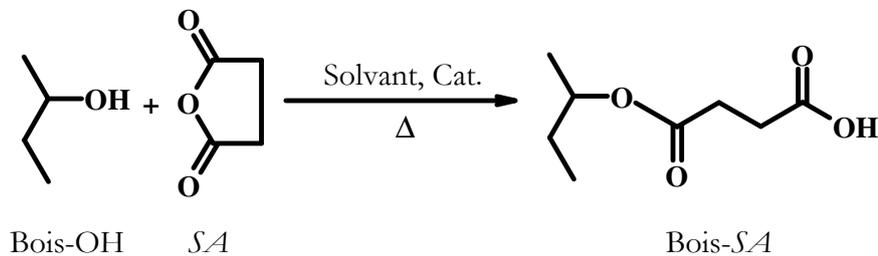


Figure I-21-Equation bilan du greffage de l'anhydride succinique sur le bois

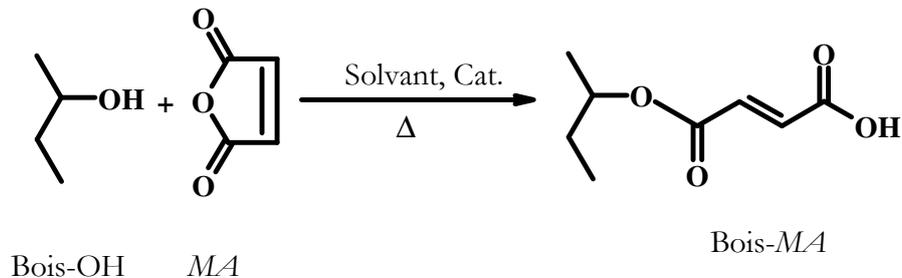


Figure I-22-Equation bilan du greffage de l'anhydride maléique sur bois

Les réactions de greffage des anhydrides d'acides sur le bois sont contrôlées par les processus de diffusion (à travers les parois cellulaires et intercellulaires) et par les processus d'activation thermique¹⁹⁰. La rapidité des processus de diffusion au sein des cellules du bois en fait un phénomène difficilement mesurable et mal connu^{191,190}. Les processus d'activation thermique sont de fait le critère de comparaison de la réactivité des anhydrides d'acides sur le bois. Précisons par ailleurs qu'il a été observé que les processus

de diffusion sont très rapides chez les anhydrides non cycliques tels que l'anhydride acétique et l'anhydride propionique par rapport aux anhydrides cycliques comme l'anhydride succinique (*SA*) et l'hexényl d'anhydride succinique (*HexSA*)¹⁹⁰. L'énergie d'activation (E_a) du greffage de *SA* varie en fonction du type de bois. Elle est de $79,5 \pm 13$ KJ/mole sur le Pin écossais. Il est en outre apparu que l'énergie d'activation du greffage de *SA* sur le Pin corse est plus faible que celle de *HexSA* ($E_a = 30,6$ KJ/mol)¹⁹⁰. De plus, les réactions de greffage sous activation thermique sont dominées par la réactivité de la lignine^{169,188,189}.

La bonne réactivité des anhydrides cycliques face aux matériaux lignocellulosiques en font de bons candidats pour la modification chimique du bois. Dans cette perspective, ils ont été utilisés pour la préservation du Sapin de chine contre le photojaunissement. Cependant, les résultats de cette étude montrent que ces anhydrides ont un effet limité contre la photodégradation du bois. Seul l'anhydride succinique, dépourvu de chromophores semble préserver le bois contre l'action du rayonnement ultraviolet¹⁷⁹. Il a en outre été noté que le greffage de l'anhydride succinique sur des fibres lignocellulosiques telles que les fibres de bagasse de canne à sucre améliore les propriétés mécaniques et stabilise dimensionnellement les composites élaborés¹⁹².

Le contrôle de l'hygroscopicité du bois étant l'un des objectifs de la modification chimique de ce matériau; il a été observé que les anhydrides maléique et phtalique sont peu efficaces contre la reprise d'humidité du bois d'Hévéa brésilien. La molécule la plus efficace étant l'anhydride acétique¹⁹¹. La présence de fonctions acides carboxyliques libres, dotées d'une grande affinité avec les molécules d'eau chez l'anhydride maléique (Figure I-22) et chez l'anhydride phtalique serait la cause principale de leur forte propension à la reprise d'humidité par rapport à l'anhydride acétique, réactif porteur de groupes méthyles (CH_3) hydrophobes.

Le caractère hydrophile de la fonction acide carboxylique libre des anhydrides étudiés dans ce mémoire constitue un avantage dans le domaine de la formulation des fibres lignocellulosiques absorbantes à usage hygiénique¹⁹³. D'autres molécules organiques telles que les époxydes, connus pour leur forte aptitude à l'homopolymérisation dans les parois cellulaires et/ou dans les lumens du bois¹⁹⁴ ont trouvé avec l'utilisation de ces anhydrides,

une possibilité idoine d'être incorporées à la surface du bois (Pin maritime) et d'y conférer des propriétés telles que l'hydrophobisation¹⁹⁵ ou d'exploiter la double liaison de certains époxydes comme l'acide 2-méthyl-acrylique oxiranylméthyl ester de nom usuel *glycidyl de méthacrylate* (GMA) ou le 2-Allyloxy-méthyl oxirane de nom usuel *glycidyl d'allyle éther* (GAE) pour des greffages radicalaires ultérieurs de monomères vinyliques afin d'améliorer les propriétés mécaniques des farines ou des fibres de bois ainsi fonctionnalisées^{196,197,198,199}. La réactivité entre la fonction acide carboxylique libre de l'anhydride maléique et la fonction époxyde de l'GAE a permis d'améliorer la résistance des plaquettes de Tremble contre les attaques fongiques de *Coriolus versicolor*¹⁹⁹.

Les anhydrides succiniques et maléiques figurent parmi les réactifs les plus utilisés dans le domaine des matériaux composites. Leur insertion dans la matière lignocellulosique fibreuse ou dans les farines de bois s'effectue dans des conditions de catalyse et de solvant variées, avec des résultats parfois contrastés. Ainsi, le greffage de l'anhydride succinique dans le bois d'*Eucalyptus saligna* en présence de soude (solution de NaOH) s'est soldé par une réduction des propriétés mécaniques des composites. L'utilisation du procédé de mercerisation pour le gonflement de la farine de bois peut modifier la structure du réseau cristallin des fibres de cellulose^{200,201} et affecter les propriétés mécaniques et physiques du composite. A cela s'ajoute la forte concentration en anhydride maléique (4.08N) qui peut également affecter les parois cellulaires du bois d'*Eucalyptus saligna* et participer à la réduction des propriétés mécaniques du matériau²⁰². En revanche, le greffage de l'anhydride maléique (2% dans du xylène pendant 18h à 65°C) sur des panneaux de Teck réalisés en utilisant la résine phénol-formaldéhyde s'est avéré efficace contre le gonflement et la prise en eau des composites²⁰³. Des résultats similaires ont été obtenus à partir des composites de fibres de bananier, de chanvre et d'Agave/phénol-formaldéhyde modifiées à l'anhydride maléique. Il est intéressant de préciser que les auteurs attribuent l'amélioration des propriétés physiques des composites à un renforcement par estérification, de l'adhésion à l'interface fibres/MA. Les doubles liaisons éthyléniques et l'hydroxyle (OH) de l'acide carboxylique libre seraient engagés dans des réactions de réticulation avec la résine²⁰⁴.

La capacité des anhydrides cycliques à constituer des points d'ancrage à la surface des matériaux lignocellulosiques en général et du bois en particulier justifie leur large

utilisation dans le domaine des composites bois/polymères en tant qu'agents de fonctionnalisation. Cette aptitude à renforcer les propriétés mécaniques et d'adhésion des composites à base de matériaux lignocellulosiques a été étudiée sur des fibres de *MDF* (Medium Density Fibres) modifiées l'anhydride succinique, maléique et phtalique, puis incorporées à du polypropylène²⁰⁵. Toutefois, une revue de la littérature montre que du fait de sa double réactivité, l'anhydride maléique a été largement utilisé en tant qu'agent de fonctionnalisation dans les réactions préliminaires aux greffages radicalaires de polymères type polyéthylène (*PE*) ou polypropylène (*PP*), connus pour leur stabilité thermique^{206,207}. Le greffage du *PP* sur la double liaison éthylénique du *MA* génère le maléate de polypropylène (*MAPP*). Ce copolymère serait à l'origine de l'augmentation des propriétés mécaniques des composites bois plastiques (*WPC*)²⁰⁸. Toutefois, le *PE* et *PP* ne constituent pas les uniques monomères à avoir fait l'objet d'un greffage sur la double liaison de l'anhydride maléique. Des auteurs rendent compte du renforcement des propriétés mécaniques des *WPC* par polymérisation radicalaire du styrène, du polyéthylène basse densité (*PEBD*) ou du 1,4-isoprène *trans* sur des fibres ou des farines de bois ayant subi une fonctionnalisation préalable à l'anhydride maléique^{209,210,211,212}. Il convient de préciser que les composites réalisés par Marcovich ont une faible résistance à la dégradation thermique. Ce résultat est à mettre en relation avec la présence d'hydroxyde de sodium dans le milieu réactionnel. Le déroulement de la réaction en milieu caustique solubilise la lignine et les hémicelluloses, réduisant ainsi la résistance des composites à la dégradation thermique²⁰⁹. Hormis leur capacité à améliorer les propriétés mécaniques des *WPC*, le système anhydride maléique/styrène, est également doté de propriétés hydrophobes et dispersantes²¹³. Ces deux atouts ont été mis à profit dans la réduction de l'aptitude des *WPC* à absorber la vapeur d'eau²⁰⁴.

Si les réactions de greffage radicalaire des polymères organiques sur les matériaux lignocellulosiques, préalablement fonctionnalisés par les anhydrides d'acides cycliques, montrent à l'évidence une amélioration des propriétés physiques et mécaniques des composites bois/polymères, des interrogations subsistent quant à la restriction de ces réactions radicalaires aux seules doubles liaisons $C=C$ des molécules d'anhydride maléique. La présence des *O-H* phénoliques ($OH_{phénol}$), des *O-H* en position alpha ($C_{\alpha}OH$) ou des hydrogènes (*H*) en position bêta ($C_{\beta}H$) de la chaîne phénylpropane de la lignine,

connus pour être très réactifs face aux radicaux libres suggère de prendre en compte, dans l'augmentation des propriétés mécaniques des composites bois/polymères, la contribution des liaisons covalentes (C-C) susceptibles de se former entre les C_{ar} , les C_{α} et les C_{β} de la lignine et les atomes de carbone des polymères utilisés²¹⁴. La propagation de la réaction de greffage radicalaire sur les polysaccharides (cellulose et/ou hémicellulose) du bois n'est pas à exclure, et ce d'autant que la dégradation des fibres lignocellulosiques, telle qu'elle a été observée pour les composites fibres de Tremble/PP, réalisés par réaction de polymérisation radicalaire du PP figure parmi les risques liés aux greffages par voie radicalaire²⁰⁶.

L'importance des anhydrides cycliques en tant qu'agent de transfert des contraintes mécaniques entre la surface de la matrice lignocellulosique hydrophile et la chaîne polymère hydrophobe a été discutée. Il en ressort un net intérêt des structures type *MAPP*, *MAPE* et *MAPS* (maléate de polystyrène) dans l'amélioration globale des propriétés des *WPC*. Le *MAPP*, le *MAPE* ou le *MAPS*, pris de manière individuelle, jouerait le rôle d'agent de couplage entre la surface des matériaux lignocellulosiques et les matières plastiques. La structure moléculaire de ces copolymères les prédispose à se lier par estérification aux fonctions hydroxyles de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses tout en gardant libre une chaîne hydrocarbonée compatible avec la matrice polymère. L'utilisation de ces copolymères représente une alternative aux procédés de compatibilisation du bois avec les polymères organiques par voie radicalaire. L'équation bilan de la réaction régissant la formation de liaisons covalentes lors de l'incorporation de ces agents de couplage sur le bois en particulier est représentée à la Figure I-23 (exemple du greffage du *MAPP*). Des interactions électrostatiques ou la formation d'une deuxième liaison covalente entre la fonction acide carboxylique libre et les *OH* du bois ne sont pas à exclure^{215,216}.

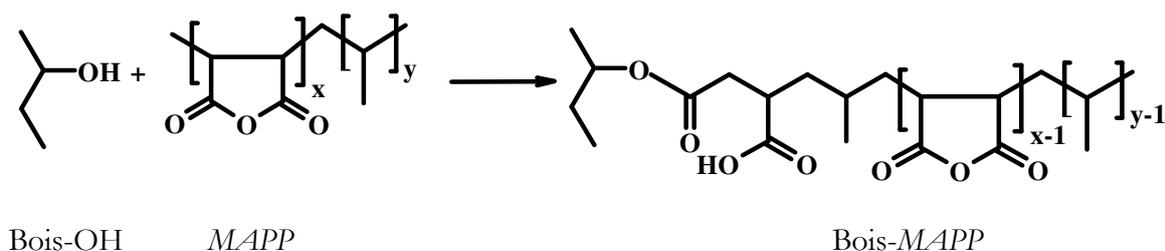


Figure I-23-Equation bilan du greffage du maléate de polypropylène sur bois

L'amélioration des propriétés d'adhésion à l'interface bois/polymère par greffage du *MAPP* a été discutée par un certain nombre d'auteurs^{217,218,215,219,220,221,222}. Les procédés de greffage de l'agent de couplage à la surface des fibres ou des sciures s'effectuent rarement en solution. C'est la conséquence directe de la solubilité réduite, de la faible mobilité des copolymères ou du *MAPS*²¹⁶ et du taux relativement faible de fonctions anhydrides réactives dans le copolymère. On dénombre cependant quelques références bibliographiques traitant du greffage du *MAPP* en solution. Le greffage du *MAPP* dans une solution de toluène sur les fibres du Peuplier jaune a été discuté en utilisant les techniques de photospectroscopie électronique des rayons-X (*XPS*) et l'*IRTF*²²³.

Les résultats obtenus montrent une amélioration peu significative des propriétés mécaniques²¹⁷ imputable à la faible proportion d'unités anhydrides nécessaires au couplage entre le *MAPP* et les fonctions hydroxyles localisées à la surface des stratifiés du Peuplier jaune lors des réactions en solution. La formulation des composites fibres de bois/PP à partir des fibres préalablement modifiées au *MAPP* solubilisé dans du toluène a donné des résultats satisfaisants. Le greffage de cet agent de couplage sur des fibres de MDF des bois de Sapin et d'Epicéa rétififiés® a amélioré les propriétés physiques et mécaniques des composites fibres de bois rétififié®/PP²²⁴. L'une des raisons complémentaire à la formation de liaisons covalentes entre le *MAPP* et les *OH* des fibres des bois dans l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des *WPC* est l'enchevêtrement des chaînes du *PP* et du *MAPP*²¹⁶ tel des fils entremêlés, ou l'existence d'interactions électrostatiques entre le *MAPP* et le *PP*²²⁵.

D'autres procédés de greffage des agents de couplage ont été développés. Ceux-ci font appel aux mélangeurs^{206,207,230}, aux procédés d'injection²²⁶ ou aux systèmes plus élaborés tel que l'extrusion^{227,228,229}. Ces procédés se déroulent généralement à hautes températures (180-200°C) et sur une courte durée (2 à 3 minutes). Ces conditions certes limites de la dégradation des polysaccharides du bois permettent d'obtenir des composites dotés d'excellentes propriétés physiques et mécaniques.

D'autres types de modification chimique du bois ont été décrits dans la littérature. Ceux-ci mettent en jeu des réactions entre les fonctions hydroxyles des lignines, de la

cellulose et des hémicelluloses et les fonctions isocyanates ($O=C=N-$), les chlorures ou les bromures de benzyle et les siloxanes $(RO)_nSi-$.

3.2 Les réactions des isocyanates

La bonne réactivité entre les fonctions hydroxyles du bois et les isocyanates a permis de greffer sur le matériau bois, avec des gains de masse ou rendements assez importants, un certain nombre de composés dotés de propriétés variées. L'équation bilan de cette réaction chimique est représentée ci-dessous (Figure I-24). Ainsi, divers type d'isocyanates tels que le 3-isopropenyl- α,α' -diméthylbenzylisocyanate (*TMI*) ou le 2-isocyanatoethyl méthacrylate (*IEM*), porteurs de fonctions éthyléniques ($C=C$) susceptibles d'être exploitées pour des additions radicalaires du styrène ou du *MMA* ont été greffés sur des plaquettes de Pin sylvestre. Les matériaux composites obtenus présentent une meilleure stabilité dimensionnelle et sont plus hydrophobes que les plaquettes de bois non modifiées chimiquement²³¹.

D'autre part, des isocyanates bifonctionnels tels que le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (*MDI*) greffées sur des plaquettes de Hêtre à feuilles pourpres (*F. sylvatica*) ont apporté de la stabilité dimensionnelle et provoqué une hydrophobisation de la surface des éprouvettes²³². Une étude comparative de plusieurs types d'isocyanates a permis de montrer que les isocyanates bifonctionnels tels que le 1,6-diisocyanatohexane (*HDI*) offrent une meilleure résistance à la dégradation du bois par attaque fongique que le butylisocyanate (*BuNCO*) et l'héxylisocyanate (*HeNCO*)²³³.

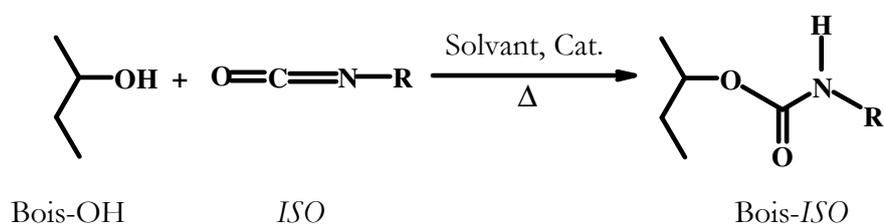


Figure I-24-Equation bilan de la réaction de greffage des isocyanates sur le bois

L'usage le plus courant des isocyanates bifonctionnels est leur utilisation en tant que résines pour la formulation des panneaux de particules. Ces résines, connues sous le nom de polyuréthanes sont très hydrolysables²³⁴. La présence d'humidité diminue les propriétés mécaniques des panneaux de particules à base d'isocyanates²³⁵.

3.3 Les réactions d'éthérification

Les réactions d'éthérification consistent en la formation d'une liaison éther entre la fonction hydroxyle du bois et la fonction chimique impliquée dans la réaction. Les réactions d'éthérification ont été largement discutées par plusieurs auteurs et font apparaître une diversité de réactifs susceptibles de former une liaison *C-O-C* avec les fonctions hydroxyles du bois^{160, 236}.

3.3.1 Les époxydes

Ce sont des réactifs possédant des fonctions époxydes. L'équation bilan de la réaction d'éthérification de ces molécules avec les fonctions hydroxyles du bois est représentée à la Figure I-25. Cette réaction se déroule en milieu acide ou basique. Cependant, la réaction des époxydes sur le bois se déroule généralement en milieu basique¹⁶⁰. L'intérêt de ces réactifs réside dans leur capacité à réagir avec les fonctions hydroxyles. Cette aptitude a été pendant très longtemps mise à profit pour la formulation des résines dites époxy²³⁷. La liaison éther (*C-O-C*) qui se forme entre les fonctions hydroxyles du bois et l'époxyde pourrait apporter au bois modifié des propriétés intéressantes comme la résistance à l'hydrolyse en milieu aqueux, une des propriétés connues des résines époxy²³⁷, la stabilité dimensionnelle et l'amélioration de ses propriétés mécaniques. Parmi les époxydes les plus utilisés pour la modification chimique du bois, on peut évoquer l'allyle de glycidyle éther et le méthacrylate de glycidyle, porteurs d'une double liaison (*C=C*) généralement exploitée dans des réactions de greffages radicalaires de monomères vinyliques sur les fibres, les farines ou les plaquettes de bois^{238,239,196,198,197}. Le couplage des époxydes sur le bois ne se résume pas au greffage radicalaire de composés vinyliques sous forme de monomères. Ce couplage peut également s'effectuer avec des polymères. En effet, le

couplage entre le *GMA* et le *PP* sur des fibres de *Pin radiata* s'est avéré efficace pour l'amélioration des contraintes de rupture et du module d'Young des composites¹⁹⁷.

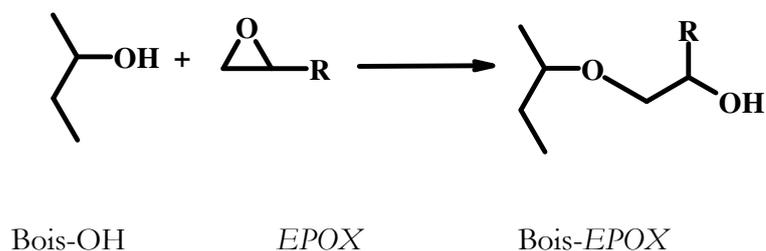


Figure I-25-Equation bilan de la réaction de greffage d'un époxyde sur le bois

La réaction de couplage entre les fonctions hydroxyles du bois et les époxydes demeure sujette à controverse. La possibilité d'une homopolymérisation des époxydes au sein des parois cellulaires du bois n'est pas à exclure. Celle-ci justifierait les forts gains de masse généralement obtenus pour ces réactions. De plus, le lessivage des époxydes homopolymérisés et entravés dans les parois cellulaires ou dans les lumens du bois pourrait expliquer la perte significative de stabilité dimensionnelle que l'on observe après immersion dans l'eau, des échantillons modifiés aux époxydes^{160,240}.

3.3.2 Les dérivés benzylés

La formation de liaisons éthers sur le bois peut aussi s'effectuer à partir des chlorures ou des bromures de benzyle²⁴¹. La benzylation des sciures de *Pin jaune*, de *Douglas* et de *Chêne rouge* en milieu basique améliore leur aptitude à la thermoplastification. Les conditions de la réaction (milieu basique et présence de chlore) augmentent les taux de greffage et favorisent la dé cristallisation des fibres de cellulose²⁴². La thermoplastification du bois à partir du chlorure de trityle dans des conditions similaires à celles décrites précédemment a été discutée dans la littérature²⁴³. Il est également rapporté qu'en plus de leur capacité à induire de propriétés thermoplastiques chez le bois modifié, les groupements benzyle peuvent aussi être utilisés en tant qu'agent de compatibilisation entre les fibres ou les farines de bois et les polymères organiques comme le *PS*. Les composites qui en découlent présentent de bonnes propriétés mécaniques et physiques²⁴¹.

3.3.3 Les organosiliciés

Divers composés organosiliciés parmi lesquels le triméthylchlorosilane (*TMSCl*) ont été utilisés pour la modification chimique du bois. Cependant, le greffage de ces dérivés chlorés libère des ions chlorure (*Cl⁻*) dont la présence dans le milieu réactionnel peut aboutir à la formation de HCl susceptible de dégrader la matrice fibreuse²⁴⁴. D'autres composés organosiliciés, en l'occurrence les alcoxysilanes figurent parmi les plus prometteurs pour la modification chimique du bois. L'équation bilan de la réaction de formation de siloxanes entre le bois et les composés les alcoxysilanes est représentée à la Figure 26. Ce sont des molécules très réactives présentant la particularité d'être de bons agents de couplage. Cette propriété leur a valu d'être utilisés dans la formulation des composites bois ou fibres de bois/polymères²⁴⁵ avec des résultats encourageants. Les propriétés intrinsèques aux organosiliciés sont à la base de la résistance thermique des composites fibres de bois/*PP*²⁰⁶ et de l'hydrophobisation de la surface des plaquettes de Pin maritime¹⁹⁵. La capacité des alcoxysilanes à jouer de manière efficace le rôle d'agent de couplage et de transfert des contraintes mécaniques entre la surface des matériaux lignocellulosiques et la matrice polymère a été décrit dans la littérature et constitue un réel atout pour l'amélioration des propriétés mécaniques des *WPC*^{221,225}. Ces molécules à forte réactivité avec les fonctions hydroxyles du bois et dotées d'un fort caractère hydrophobe constituent également une alternative contre l'instabilité dimensionnelle du bois. Le greffage de composés comme le γ -méthacryloxypropyl-triméthoxysilane (*A174*) a permis de stabiliser dimensionnellement des échantillons de Pin blanc et de Bouleau canadiens²⁴⁶.

Malgré le fort potentiel des composés organosiliciés en tant qu'agents de fonctionnalisation et/ou de couplage aux propriétés variés, ils demeurent néanmoins coûteux. Les liaisons éthers qu'ils forment ont l'inconvénient d'être très hydrolysables²⁴⁸.

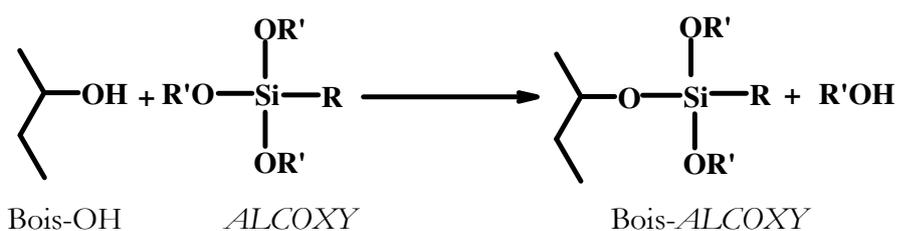


Figure I-26-Equation bilan du greffage des organosilanes sur le bois

3.4 Modification chimique des bois tropicaux

La modification chimique des résidus de bois tropicaux pour la formulation des composites type panneaux de particules ou de fibres de bois a été étudiée dans différentes zones géographiques, notamment en Inde et en Malaisie. Les travaux de Jain font figure de précurseur²⁴⁹. Il propose en 1977, la formulation de composites par incorporation du *PMMA* en vue de produire des matériaux de construction. D'autres types de composés organiques tels que les chlorures de paraffine sont fixés sur des bois durs tropicaux d'Inde par processus radiatifs. Les auteurs visent à réduire par ce procédé, l'inflammabilité du bois²⁵⁰.

Les études conduites par les équipes de recherche de l'Université de Singapour ont également abordé le problème de la valorisation des déchets de bois tropicaux de Malaisie. Un mélange de monomères d'acrylonitrile (*AN*), de styrène (*Sty*) et de méthacrylate de méthyle (*MMA*) a été introduit dans des blocs de bois par un procédé radiatif. L'auteur a noté une réduction de la conductivité thermique et une augmentation de l'inflammabilité de certains composites bois/polymères^{251,252}. Certaines formulations de composites bois/polymères se sont révélées efficaces pour l'amélioration des propriétés mécaniques des composites *Kapur-Dryobalanop sp./MMA/Acétate de vinyle/Dioxane*²⁵³. Enfin, une résistance aux attaques fongiques a été observée chez des composites associant deux bois durs de Malaisie au *MMA*²⁵⁴.

La formulation de composites à partir des bois d'Afrique tropicale n'a été que très peu abordée. Nous trouvons cependant quelques exemples de formulations faisant intervenir des essences d'Afrique tropicale telles que l'Okoumé. Des blocs d'Okoumé ont été l'objet d'une polymérisation radicalaire d'un mélange complexe d'*AN*, de *N-Vinyl pyrrolidone*, de *Triacrylate de triméthylol propane* et d'*Urée* en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4); le mélange méthanol/eau ayant servi d'agent de gonflement. Les composites ainsi réalisés par Bakarij²⁵⁵ ont montré une augmentation de certaines propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction des composites. Des résultats préliminaires portant réactivité chimique et stabilité supramoléculaires de quelques essences d'Afrique tropicale face à l'anhydride succinique ont été publiés²⁵⁹. Ils seront plus amplement discutés dans la suite de ce mémoire.

5 Conclusion

Les principales réactions mises en jeu dans le cadre de la modification chimique bois pour le renforcement de sa compatibilité avec les matières plastiques, ou plus simplement pour améliorer ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et biologiques ont été présentées dans ce chapitre. L'utilisation du diméthylformamide (*DMF*) et de la pyridine (*P_y*) comme système de solvant et de catalyse, connus pour leur capacité à gonfler les matériaux lignocellulosiques a retenu notre attention. Contrairement à l'anhydride acétique, l'*anhydride succinique* ne libère pas de sous produits susceptibles de dépolymériser les polysaccharides et d'affecter ainsi les propriétés mécaniques des composites. L'*anhydride succinique* a en outre, une meilleure réactivité que les anhydrides acétiques, maléiques et phtaliques ; il a une structure identique à l'unité réactive des agents de couplage tels que le maléate de polypropylène (*MAPP*) ou le maléate de polyéthylène (*MAPE*).

L'ensemble de ces éléments nous ont décidé à choisir l'*anhydride succinique* comme molécule pour l'étude de la réactivité des sciures et des plaquettes des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka. Le 3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione de nom usuel *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (OSA)*, porteur d'une chaîne hydrocarbonée à huit atomes de carbone et d'un noyau d'*anhydride succinique* jouera ici le rôle d'agent de couplage.

Compte tenu de l'insuffisance des travaux relatifs à la composition chimique des essences sélectionnées et du rôle majeur des fonctions hydroxyles (*OH*), de la structure de la lignine et des polysaccharides dans la réactivité chimique et la susceptibilité du bois face aux agents lignivores, il est important de bien connaître un certain nombre de paramètres caractéristiques que nous étudierons dans la suite de ce mémoire.

5 Bibliographie

1. Sjöström E. 1981. Wood chemistry Fundamentals and Applications. Academic Press, London
2. Thomas R. J. Wood: 1991. Formation and Morphology. Dans: Wood structure and Composition. Eds. M. Lewin, I. S. Goldstein. Chap. 2. New York, Marcel Dekker Inc, Chap 22
3. Siau J. F. 1984. Transport process in wood. Springer Verlag, 243
4. Jacquiot T., Trenard Y., Dirol D. 1973. Atlas d'Anatomie des Bois des Angiospermes (essences Feuillus). Institut national du bois. Centre technique du bois, Paris, t. 1 texte, 175
5. Fengel D., Wegener G. 1984. Wood chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, Walter de Gruyter
6. McGinnis G. D. et Shafizadey F. 1991. Cellulose. Dans: Wood structure and Composition. Eds. M. Lewin, I. S. Goldstein. Chap. 4. New York, Marcel Dekker Inc
7. Le bois matériau d'ingénierie. 1994. Eds. Arbolor Nancy. ISBN 2-907086-07-03
8. Standley P.C. 1937. Hist. Bot. Ser, XVIII, parts I and II, Chicago, USA, 780
9. Wangaard F. F and Muschler A. F. 1952. Tropical Woods, 98, School of Forestry, Yale University. New Haven Connecticut
10. Vales M. A. y Carreras R. 1987. Acta Bot. Hungaricae 33(3-4), 333-351
11. Vales M. A. y Carreras R. 1986. Acta Botanica Hungaricae 32 (1-4), 231-245
12. Record, S. & Hess R. 1943. Yale School of Forestry. New Haven, 640
13. Ramesh Rao K. & Purkayastha S. K. 1972. Indian Woods, their identification, properties and uses. Vol III. Dehra Dun, India 262 pp
14. Pearson R. S. & Brown H. P. 1932. Commercial Timbers of India. Their distribution, anatomical structure, physical and mechanical properties and uses. Central Pub. Branch. Government of India, Calcuta 2, 1150
15. Chichignoud, M; Deón, G. ; Detiène, P.; Parant, P.; & Vantomme, P. 1990. Atlas de Maderas Tropicales de América Latina. Association Technique Internationales des Bois Tropicaux (ATIBT), 218
16. Atlas des bois tropicaux Tome I-Afrique. 1986. Association Internationales Technique des Bois Tropicaux (ATIBT)
17. Wagenführ R. and Schreiber Ch. 1974. Holzatlas. VEB Fachbuchverlag, Leipzig. 690
18. Payen A. 1838. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 7, 1052
19. Klemm D., Schmauder H. P., Heinze T. 2002. Dans: Biopolymers, vol. 6. Eds. E. Vandamme, S. De Beats, A. Steinbüchel, Willey-VCH, Weinheim. 290-292

20. Kaplan D. L. 1998. Dans: Biopolymers from renewable resources. Eds. D. L. Kaplan, Springer, Berlin. 1-29
21. Atalla R. H. 1987. The structure of cellulose. ACS Symp. Ser., 340
22. Zugenmaier P. 2001. Prog. Polym. Sci., 26, 1341-1417
23. O'Sullivan A. C. 1997. Cellulose 4, 173-207
24. Meyer K. H., Misch L. 1937. Helv. Chem. Acta 20, 232-44
25. Kolpak F. J., Blackwell J. 1976. Macromolecules 9, 273
26. Blackwell J., Kolpak F. J., Garner K. 1978. Tappi J., 61, 17-72
27. Stana-Kleinschek K., Kreze T., Ribistsch V., Strnad S. 2001. Colloids and Surfaces A 195, 275-284
28. Strnad S., Kreze T., Stana-Kleinschek K., Ribistsch V. 2001. Mat. Res. Innovat., 4, 197-203
29. Mwaikambo L. Y., Ansell M. P. 2002. J. Appl. Polym. Sci., 84, 2222-2234
30. Tasker S., Baydal J. P. S., Backson S. C. E. and Richards R. W. 1994. Polym. J., 35(22), 4717-4721
31. Attala R. H. et Van der Hart D. L. 1984. Science 223, 283-285
32. Sugiyama J., Vuong R., Chanzy H. 1991. Macromolecules 24, 4168-4175
33. Finkenstadt V. L. et Millane R. P. 1998. Macromolecules 31, 7776-7783
34. Hayashi N., Sugiyama J., Okano T., and Ishihara M. 1998. Carbohydrate Res., 305, 109-116
35. Sassi J. F., Tekely P., Chanzy H. 2000. Cellulose 7, 119-132
36. Ferrus R. and Pagès F. 1977. Cell. Chem. Technol., 11, 633-637
37. O'Connor R. T., Dupré E. F., Micham D. 1958. Text. Res. J., 28, 382-392
38. Nelson M. T., O'Connor R. T. 1964. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1325-1341
39. Evans R., Newman R. H., Roick U. C., Suckling I. and Adrian F. D., Wallis A. 1995. Holzforschung 49, 498-504
40. Dosage des hémicelluloses dans les pâtes thermomécaniques. 2001. Procédure de laboratoire de l'institut du Pin. PR/BPC/SUCRES-PÂTES/0103 et PR/ANA/HPLC-32-02
41. Smirnova N. I., Mestechkina N. M., Shecherbukhin V. D. 2002. Appl. Biochem. and Microbiol., 38(5), 467-469
42. Marchessault R. H. et Setterini W. J. 1964. Polym. Lett., 2, 1047-1051

43. Dudkin M. S., Danilova E. I., Shschelkunov. 2002. *Appl. Biochem. and Microbiol.*, 38(1), 72-77
44. Tokoh C., Takabe K., Sugiyama J., Fujuta M. 2002. *Cellulose* 9, 65-74
45. Hyung Kim T., Lee Y. Y. 2005. *Bioresource Technol.*, 96(18), 2007-2013
46. Duchesne I., Hult E. L., Molin U., Daniel G., Iversen T., Lennholm H. 2001. *Cellulose* 8, 103-111
47. Stone J. E., Scallan A. M. 1968. *Pulp and Paper Maga. of Canada* 6, 69-74
48. Hill C. A. S., Khalil H. P. S. A., Hale M. D. 1998. *Industrial Crops and Prod* 8, 53
49. Rowell R. H., Simonsen R., Hess S., Plackett D. V., Cronshaw D., Dunnigham E. 1994. *Wood Fiber Sci.*, 26, 11-18
50. Antal M., Ebringerova A. and Simkovic I. 1984. *J. Appl. Polym.*, 29, 643-650
51. Abou-State M. A., Helmy S. A., Safy El-Din N. M. 1985. *Die angewandt Makromolekulare Chemie* 131, 177-185
52. Jardeby K., Lennholm H. and Germgard Ulf. 2004. *Cellulose* 11, 195-202
53. Newman R. H., Hemmmingson J. A., Suckling I. D. 1993. *Holzforschung* 47, 234-238
54. Liittä T., Maunu S. L., Hortling B., Tamminen T., Pekkala O. 2003. *Cellulose* 10, 307-316
55. Kacurakova M., Belton P. S., Wildson R. H., Hirsch J. and Ebringerova A. 1998. *J. Sci. Food Agric.*, 77, 38-44.
56. Atalla R. H., Hackeney J. M., Uhlin I., Thompson N. S. 1993. *Int. J. Biol. Macromol.*, 15, 109-112
57. Tokoh C., Takabe K., Fujita M. and Saiki H. 1998. *Cellulose* 5, 249-261
58. Hult E. L., Iversen T., Sugiyama J. 2003. *Cellulose* 10, 103-110
59. Roncero B., Torres A. L., Colom J. F., Vidal T. 2005. *Bioresource Technol.*, 96, 21-30
60. Suurnakki A. 1996. *Hemicelluloses in the bleaching and characterization of kraft pulps*. PhD Thesis. VTT publications 267.
61. Bucher J., Carlsson G., Viikari L., Stöm G. 1996. *Holzforschung* 50, 69-74
62. Whitney S. E. C., Brigham J. E., Darke A. H., Reid J. S. G., Gidley M. J. 1998. *Carbohydrate Res.*, 307, 299-309
63. Wickholm K., Larsson P. T., Iversen T. 1998. *Carbohydrates Res.*, 312, 123-129

64. Larson P. T., Hult E. L., Wilckholm K., Peterson E. 1999. *Solid State Nucl. Magnet. Reson.*, 15, 31-40
65. Newman R. H. 1998. *Holzforschung* 52, 157-159
66. Maunu S., Laitia T., Kauliomaki S., Hortling B., Sundquist J. 2000. *Cellulose* 7,147-159
67. Kim Y. S., Newman R. H. 1995. *Holzforschung* 49, 109-114
68. Marchessault R. H., Taylor G. M., Winter W. T. 1990. *Can. J. Chem.*, 68, 1192-1195
69. Chaikumpollert O., Mathacanon P., Suchiva K. 2004. *Carbohydrate Polym.*, 57, 191-196
70. Willför S., Sjöholm R., Laine C., Roslund M., Hemming J., Holmbom B. 2003. *Carbohydrate Polym.*, 52, 175-185
71. Teleman A., Nordstöm M., Tenkanen M., Jacobs A., Dahlman O. 2003. *Carbohydrate Res.*, 338, 524-34
72. Olsson A. M., Salmén L. 2004. *Carbohydrate Res.*, 339, 813-818
73. Sarkanen K. V. 1971a. Precursors and their polymerization. Dans: *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. Eds. K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig. Wiley-Interscience. Ch. 4. 95
74. Sederoff R. et Chang H. M. 1991. Lignin Biosynthesis. Dans: *Wood structure and composition*. Eds. M. Lewin, I. S. Golstein, Chap. 6. New York, Marcell Dekker Inc
75. Higuchi T. 1977. Dans: *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Springer-Verlag, Berlin
76. Adler E. 1977. *Wood Sci. and Technol.*, 11, 169
77. Chen C. L. 1991. Lignin occurrence in woody tissues, isolation, reaction, and structure. Dans: *Wood structure and composition*. Eds. M. Lewin, I. S. Golstein, Chap. 5. New York, Marcell Dekker Inc
78. Sarkanen K. V. et Ludwig C. H. 1971b. Definition and Nomenclature. Dans: *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. Eds. K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig. Ch. 1. 1, Wiley-Interscience
79. Kolodziejski W., Frye J. S. and Maciel G. E. 1982. *Anal. Chem.*, 54, 1419-1424
80. Taylor M. G., Deslandes Y., Bluhm T., Marchessault R. H., Vincendron M. and Saint-Germain J. 1983. *Tappi J.*, 92-94
81. Haw J. F., Maciel G. E., Schroeder H. A. 1984a. *Anal. Chem.*, 56, 1323-1329
82. Haw J. F., Maciel G. E. and C. J. Biermann. 1984. *Holzforschung* 38, 327-331

83. Colom X., Caraillo F., Nogués F., Garriga P. 2003. *Polym. Degradation and Stab.*, 80, 543-549
84. P. A. Evans. 1991. *Spectrochim. Acta* 47A(9/10), 1441-7
85. Sarkanen K. V., Hergert H. L. 1971. Dans: K. V. Sarkanen., C. H. Ludwig (Eds). *Lignins: Occurrence, formation, structure and function*. Wiley-Interscience. New York. Ch. 3. 43
86. Nimz H. H., Robert O., Faix O. and Nemr M. 1981. *Holzforschung* 35, 16-26
87. Evans B. W., Snape C. E., Jarvis M. C. 2003. *Phytochemistry* 63, 765-769.
88. Love G. D., Snape C. E., Jarvis M. C. 1992. *Biopolymers* 32, 1187-1192
89. Camarero S., Bocchini P., Galletti G. C. and Martinez A. 1999. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 630-636
90. Boudet A. M. 1988. *Trends in Plant Science* 3, 67-71
91. Creighton R. H., McCarthy J. L., Hibbert H. 1941. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3049-351
92. Obst J. R., Landucci L. L. 1986. *J. Wood Chem. and Technol.*, 6(3), 311-327
93. Manders W. F. 1987. *Holzforschung* 41, 13-18
94. Lapierre C., Monties B. and Rolando C. 1988. *Holzforschung* 42, 409
95. Bocchini P., Galletti G. C., Camarero S. and Martinez A. T. *J. Chromatogr. A*, 773, 227
96. Sakakibara A. 1980. *Wood Sci. and Technol.*, 14, 89
97. Glasser W. G. et Glasser H. R. 1981. *Pap, puu*. 63, 71
98. Nimz H. 1974. *Agnew. Chem. Int. Ed. Eng.* 13, 313
99. Pilo-Veloso D., Nascimento E. A., Morais S. A. L. 1993. *Quim. Nova* 16(5), 435
100. Fergus et Goring. 1970a. *Holzforschung* 24, 113-117
101. 237-Fergus et Goring. 1970b. *Holzforschung* 24, 118-124
102. Yoshizawa N., Inami A., Miyake S., Ishiguri F., Yokota S. 2000. *Wood Sci. And Technol.*, 34, 183-196
103. Fujii T., Shimizu K., Yamaguchi A. 1987. *Mokuzai Gakkaishi* 33, 400-407
104. Fergus B., Goring D. A. I. 1970. *Holzforschung* 24, 113-117
105. Parham R. A., Côté W. A. 1971. *Wood Sci. and Technol.*, 5, 48-62

106. Fergus B.J., Procter A. R., Scott J. A. N. and Goring D. A. 1969. *Wood Sci. and Technol.*, 3, 117-138
107. Gindl W. 2002. *Holzforschung* 56, 395-401
108. Tashida I., Lucia I., Jun-Ichi A. 1998. *Cellulose* 5, 215-228
109. Leonowicz A., Cho N. S., Luterek J., Wilkolazka A., Wojtas-Wasilewska M., Matuszewska A., Hofrichter M., Wesenberg D. and Rogalski J. 2001. *J. Basic Microbiol.*, 41(3-4), 185-227
110. Da Silva Perez D. Thèse de Doctorat N° 2102. 1999. Université Bordeaux 1
111. Stone J. E. 1964. *Pulp and Paper Mag. of Canada* 65(1), T3-T13
112. Takahashi N. and Koshijima T. 1988. *Wood Sci. and Technol.*, 22(3), 231-241
113. Jeffries T. W. 1990. *Wood Sci. and Technol.*, 1(2-3), 163-176
114. Gindl W., Teischinger A. 2002. *Composites: Part A* 33, 1623-1628
115. Yoshida M., Ohta H., Yamamoto H., Okuyama T. 2002. *Trees* 16, 457-464
116. Blanchett R. A., Krueger E. W., Haight J. E., Akhtar M., Akin D. E. 1997. *J. Biotechnol.*, 53, 203-213
117. Karhunen P., Rummako P., Sipila P., Brunow G. 1995. *Text. Let.*, 36, 4501
118. Englinton T. I., Goñi M. A., Boon J. J., van der Hage E. R. E., Terashima N., Xie Y. 2000. *Holzforschung* 54, 39-54
119. Kuroda K. I., Izumi A., Mazumder B. B., Ohtani Y., Sameshima K. 2002. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 64, 453-463
120. Gigliotti G., Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L. 2002. *Biol. Fertil. Soils* 36, 321-329
121. Cox P., Wilkinson S. P., Anderson J. M. 2003. *Biol Fertil Soils* 33, 246-251
122. Villar J. C., Caperos A., Garcia-Ochoa F. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35, 245-255
123. Sjöberg G., Knicker H., Nilsson S. I., Berggren D. 2004. *Soil Biol. and Biochem.*, 36, 609-618
124. Stefanova M., Maman O., Guillet B., Disnar J-R. 2004. *Fuel* 83, 123-128
125. Sanger L. J., Cox P., Splatt P., Whelan M. J., Anderson J. M. 1996. *Soil Biol. and Biochem.*, 28(7), 829-835
126. Martinez A. T., Gonzalez A. E., Prieto A., Gonzalez-Vila F. J., Fründ R. 1991. *Holzforschung* 45, 279-284

127. Sixta H., Promberger A., Koch G., Gradinger C., Messner K. 2004. *Holzforschung* 58, 14-21
128. Lange W., Faix O. 1999. *Holzforschung* 53, 519-524
129. Quesada J., Teffo-Bertaud F., Croué J. P., Rubio M. 2002. *Holzforschung* 56, 32-38
130. Scalbert A., Monties A., Guittet E., Lallemand J. Y. 1986. *Holzforschung* 40, 119-127
131. Seca A. M. L., Cavaleiro J. A. S., Domingues F. M. J., Silvestre A. J. D., Evtunguin D., Neto C. P. 2000. *J. Agri. and Food Chem.*, 48, 817-824
132. Sun RC., Tomkinson J., Zhu W., Wang S. Q. 2000. *J. Agri. and Food Chem.*, 48, 1253-1262
133. Xiao B., Sun X. F., Sun RC. 2001. *Polym. Degradat. and Stabil.*, 74, 307-319
134. Sarkanen K. V. and Hergert H. L. 1971. Classification and distribution. Dans: *Lignins. Occurrence, Formation, Structure and Reaction*. Eds. K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig. Wiley Interscience, New York, 43-94
135. Musha Y., Goring D. A. I. 1975. *Wood Sci. and Technol*, 9, 45-58
136. Faix O., Grünwald C., Beinhoff O. 1992. *Holzforschung* 46, 425-432
137. Lawther J. M., Sun RC., Banks W. B. 1996. *Ind. Corps and Prod.*, 5, 97-105
138. Koch G., Kleist G. 2001. *Holzfrorschung* 55, 563-567
139. Pandey K. K. 1999. *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1969-1975
140. Sarkanen K. V., Chang H. M, Ericsson B. November 1967. *Tappi* 50 (11), 572-575
141. Sarkanen K. V., Chang H. M., Allan G. G. December 1967. *Tappi* 50 (12), 583-587
142. Sarkanen K. V., Chang H. M., Allan G. G. December 1967. *Tappi* 50 (12), 587-590
143. Faix O. 1986. *Holzforschung* 40, 273-280
144. Faix O. 1991. *Holzforschung* 45, Suppl. 21-27
145. Faix O., Beinhoff O. 1988. *J. Wood Chem. and Technol.*, 8(4), 505-522
146. Collier W. E., Schultz T. P., Kalasinsky V. F. 1992. *Holzforschung* 46, 523-528
147. Rodrigues J., Faix O., Pereira H. 1998. *Holzforschung* 52, 46-50
148. Faix O., Argyropoulos D. S., Robert D., Neirinck V. 1994. *Holzforschung* 48, 387-394
149. Faix O., Böttcher J. H. 1993. *Holzforschung* 47, 45-49

150. Pizzi A., Stephanou A., Boonstra M. J., Pendlebury A. J. 1994. *Holzforschung* 48, Suppl. 91-94
151. Evtuguin D.V., Neto C. P., Silva A. M. S., Domingues P. M., Amado F. M. L., Robert D., Faix O. 2001. *J. Agric. and Food Chemistry* 49, 4242-4261
152. Hattali S., Benaboura A., Ham-Pichavant F., Nourmamode A., Castellan A. 2002. *Polym. Degradation and Stab.* 75, 259-264
153. Love G. D., Snape E., Jarvis M. C. 1998. *Phytochemistry* 49(5), 1191-1194.
154. Gonzalez-Vila J., Almendros G., del Rio J. C., Martin F., Gutiérrez A., Romero J. 1999. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 49, 295-305
155. Vane C. H. 2003. *Int. Biodet. & Biodegrad.*, 51, 67-75
156. Crestini C., Sermanni G. G., Argyropoulos D. S. 1998. *Bioorg. & Med. Chem.*, 6, 967-973.
157. Saake B., Argyropoulos D. S., Beinhoff O., Faix O. 1996. *Phytochemistry*, 43(2), 499-507.
158. Argyropoulos D. S. 1994. *J. Wood Chem. Technol.*, 14, 45-63.
159. Akim L. G., Argyropoulos D. S., Jouanin L., Leplé J. C., Pilate G., Pollet B., Lapierre C. 2001. *Holzforschung* 55, 386-390.
160. Rowell R. M. 1983. *Forest Prod. J.*, 11(8), 363-370
161. Rowell. 1984. *Dans: The chemistry of solid wood.* American Chemical Society. Washington, D.C.
162. Chang H.T., Yeh T. F., Chang S. T. 2002. *Ploym. Degrad. and Stabil.*, 7, 129-135
163. Parameswaran N. 1973. *Holzforschung* 27, 151
164. Sosanwo O. A., Fawcett A. H. and Apperly D. 1995. *Poly. Int.*, 36, 247-259.
165. Lange W., Faix O. 1999. *Holzforschung* 53, 519-524
166. Kleist G., Bauch J. 2001. *Holzforschung* 55, 117-122
167. Kleist G., Schmitt U. 2001. *Holzforschung* 55,6, 573
168. Danielle Vitiello. 1983. *Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle.* Université Bordeaux 1
169. Hill C. A. S., Abdull Khalil H. P. S., Hale M. D. 1998. *Ind. Crops Products* 8, 53-63
170. Hill C.A.S., Cetin N. S. 2000. *Int. J. Adhesion & Adhesives* 20, 71-76
171. Hill C.A.S., Jones D. 1996. *Holzforschung* 50, 457-462

172. Hill C. A. S. How does the chemical modification of wood provide protection against decay fungi? School of Agricultural and Forest Sciences. University of Wales Bangor (communication personelle)
173. Hill C. A. S., Jones D. 1996. *J. Wood Sci. and Technol.*, 16(3) 235-247
174. Cetin N. S., Ozman N. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35, 257-267
175. Chang H. T., Chang S. T. 2002. *Bioresource Technol.*, 85, 201-204
176. Colom X., Carrasco F., Pagès P., Canavate J. 2003. *Composites Sci. Technol.*, 63, 161-169
177. Sun R. C., Xiao F. S. 2002. *Ind. Crops and Prod.*, 16, 225-235
178. Hill C. A. S., Cetin N. S., Quinney R. F., Derbyshire H., Ewen R. J. 2001. *Polym. Degradation and Stab.*, 72, 133-139
179. Özmen N., Cetin N. 2002. *Eur. Polym. J.*, 38, 1483-1486
180. Hornof V., Kokta B. V., Valade J. L. 1975. *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1573-1584
181. Chow P., Bao Z., Youngquist J. A., Rowell R. M., Muehl J. H., Krzysik A. M. 1996. *Wood Fiber Sci.*, 28(2), 252-258
182. Chow P., BAO Z., Youngquist J. A., Rowell R., Muehl J. M., Krzysik A. M. 1996. *Forest Prod. J.*, 46(7/8), 62-66
183. Mantanis G. I. Young R. A. and R. M. Rowell. 1994. *Holzforchung* 48(6), 480-490
184. Sander C., Koch G. 2001. *Holzforchung* 55, 193-198
185. Efanov M. V. 2001. *Chem. Nat. Compounds* 37(5), 482-489.
186. Tserki V., Zafeiropoulos N. E., Simon F., Panayiotou C. 2005. *Composites : Part A* 36(8), 1110-1118
187. Zafeiropoulos N. E., Williams D. R., Baillie C. A., Matthews F. L. 2002. *Composites Part A*, 33, 1083-1093
188. Rowell R. M., Young R. A., Rowell J. K. 1997. *Paper and Composites from agro-based resources*. Florida: CRC Press
189. Boonsta M. G., Pizzi A., Tekeley P., Pendlebury J. 1996. *Holzforchung* 50, 215
190. Grell M. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35, 529-539
191. Chauhan S. S., Aggarwal P. A., Karmakar A., Pandey K. K. 2001. *Holz als Roh-und Werkstoff* 59, 250-253
192. Hassan M. L., Rowell R. M., Fadhil N. A., Yacoub S. M., Christiansen A. W. 2000. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 561-574
193. Gellerstedt F., Gatenholm P. 1999. *Cellulose* 6, 103-121.

195. Sèbe G., Brook M.A. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35, 269-282
196. Rozman H. D., Banks W. B., Lawther M. L. 1994. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 191-200
197. Takase S., Shiraishi N. 1989. *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 645-659
198. Banks W. B., Din R. H., Owen N. L. 1995. *Holzforschung* 49, 104-108
199. Timar M. C., Pitman A., Mihai M. D. 1999. *Int. Biodet. & Biodegradation* 43, 181-187
200. Fengel D., Jakob H., Strobel C. 1995. *Holzforschung* 49, 505-511
201. Glegg R. E., Ingerick D., Parmerter R.R., Salzer J. S. T., Warburton R. S. 1968. *J. Polym. Sci. Part A-2* 6, 745-773
202. Marcovich N. E., Reboredo M. M., Aranguren M. I. 1998. *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 2069-2076
203. Patil B., Gajre D., Dusane S., Chavan S., Mishra S. 2000. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 2963-2967
204. Mishra S., Naik J. B. 1998. *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1417-1421
205. Malberg R., Nurmi L., Kivistö A., Koskela K., Rowell R.M. 2001. *Holz als Roh-und Werkstoff* 59, 319-326
206. Coutinho F. M. B., Costa T. H. S., Carvalho D. L., Gorelova M. M., Santa Maria L. C. 1998. *Polymer Testing* 17, 299-310
207. Simonsen J., Jacobson R., Rowell R. 1998. *F. Prod. J.*, 48, 1
208. Oksman K., Clemons C. 1998. *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1503-1513
209. Marcovich N. E., Aranguren M. I., Roboredo M. M. 2001. *Polymer* 42, 815-825
210. Marcovich N. E., Roboredo M. M., Aranguren M. I. 2001. *Thermochimica acta* 372, 45-57
211. Verbeek C. J. R. 2002. *Materials Letters* 52, 453-457
212. Febrianto F., Yoshioka M., Nagai Y., Mihara M., Shiraishi N. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35, 297-310
213. Silber St., Reuter E., Stüttgen A., Albrecht G. 2002. *Progress In Organic Coatings* 45, 259-266
214. Marchetti V., Gérardin P., Tekeley P., Loubinoux B. 1998. *Holzforschung* 52, 654-660
215. Bledzki A. K., Gassan J. 1999. *Progress in Polym. Sci.*, 24, 221-274
216. Sanadi A. R., Caulfield D. C., Jacobsnon R. E. Dans: *Agro-Fiber Themoplastic Composites. Chapter 12*, 377-401
217. Matuana L. M., Balatinez J. J. 1998. *Polym. Engi. Sci.*, 38(5), 765-773
218. Kazayawoko M., Balatinez J. J., Matuana L. M. 1999. *J. of Mat. Sci.*, 34, 6189-6199

219. Ichazo M. N., Albano C., Gonzalez J., Perera R., Candal M.V. 2001. *Comp. structures* 54, 207-214
220. Kazayawoko M., Balatinez J. J., Sodhi R. N. S. 1999. *Wood Sci. and Technol.*, 33, 359-372
221. Matuana L. M., Woodhams R. T., Park C. B., Balatinez J. J. 1998. Influence of Interfacial Interactions on the Properties of PVC/Cellulosic Fiber Composites. *SPE, ANTEC Technical Papers* 44, 3313-3318
222. Barry A. O., Kamdem P. D., Riedl B. 1989. *J. Wood Chem. and Technol.* 9(3), 365-386
223. Matuana L. M., Balatinez J. J., Sodhi R. N. S., Park C. B. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35, 191-201
224. Michaud F., Riedl B., Castera P. 2003. Dans: Proceedings of the Wood Fibre Polymer Composites Symposium Application and trends. March 27-28th. Centre Technique du Bois et de l'Ameublement
225. Felix J. M., Gatenholm P. 1991. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 609-620
226. Hendenberg P., Gatenholm P. 1995. *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 641-651
227. Dintcheva N. T., La Mantia F. P. 1999. *Polym. Adv. Technol.*, 10, 607-614
228. Yin S., Rials T. G., Wolcott M. 1999. The fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites. Madison, WI. Forest Products Society, 139-146.
229. Nitz H., Reichert P., Römling H., Mülhaupt R. 2000. *Macromol. Mater. Eng.*, 276/277, 51-58
230. Simonsen J., Jacobsen R., Rowell R. 1998. *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1567-1573
231. Bach S., Gandini A., Chaumat G. 2000. Dans : Proceedings of the Six European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Bordeaux, September, 124-128
232. Edou Engonga P., Marchetti V., Gérardin P., Tekeley P., Loubinoux B. 2000. *J. Fluorine Chem.*, 101, 19-25
233. Cardias W. G. and Hale M. D. H. 1999. *Holzforschung* 53, 230-236.
234. He G., Yan N. 2005. *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 25, 450-455
235. Banov. 1973. Dans: Paint and coatings handbook. Structures Publ. Co.: Farmington, Mich
236. Hon N-S. D. 1996. Dans: The chemical modification of lignocellulosic materials. 166-181
237. Barrière C., Maso Dal F. 1997. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 52(3), Mai-Juin, 317-335
238. Solpan D., Güven O. 1995. *Radiat. Phys. Chem.*, 46(4-6), 889-892

239. Solpan D., Güven O. 1998. *Die Angew Mackromolekulare Chemie* 259, 33-37
240. Safou-Tchiama R. 2001. Modification chimique du bois à partir des composés organosiliciés : Réactions et conséquences sur la stabilité dimensionnelle. Rapport de stage de DEA. Laboratoire de Chimie des Substances Végétales. Université Bordeaux 1
241. Hon N-S. D., OU N. H. 1989. *J. Appl. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 27, 2457-2482
242. Hon D. N. S., Huan OU N. 1989. *Journal of Polymer Science. Polym. Chem.*, 27, 2457-2482
243. Hon D. N. S., Chao W. Y. 1983. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 7-11
244. Zollfranck C. 2001. *Wood Sci. and Technol.*, 35(1/2), 183-189
245. Thais H. S., Carvalho D. L., Souza D. C. S., Coutinho F. M. B., Pintos J. C., Bohuslav V. K. 2000. *Polyme. Testing* 19, 419-428
246. Schneider M. H., Brebneret K. I. 1985. *Wood Sci. and Technol.*, 19, 67-73
247. Sèbe G., Tingaut P., Safou-Tchiama R., Pétraud M., Grellier S. and De Jéso B. 2004. *Holzforschung* 58, 511-518
248. Bazant V., Chvalovsky V., Rathowsky J. 1965. *Organosilicon Compounds*. Academic Press, New York
249. Jain R. K., Singh Y., Rai M. 1977. *Building Environment* 12(4), 277-280
250. Iya V. V., Majali A. B. 1978. *Radiat. Phys. and chem.*, 12(3-4), 107-110
251. Chia L. H. L. 1985. *Radiat. Phys. Chem.*, 26(4), 423-432
252. Chia L. H. L., Chua P. H., Hon Y. S. and Lee E. 1986. *Int J of Radiat. Appl. and Appl. Part C* 27, 207-210
253. Boey F. Y. C., Chia L. H. L., and Teoh S. H. 1987. *Int. J. of Radiat. Appl. and Appl. Part C* 29, 337-348
254. Chia L. H. L., Lim V. S. L. and Yap M. G. S. 1987. *Int J of Radiat. Appl. and Inst. Part C.*, 29(4), 303-308
255. Bakraji E. H., Salman N., Othman I. 2002. *Radiat. Phys. Chem.*, 64, 277-281
256. Granja P. L., Pouysegue L., Deffieux D., Daudé G., De Jéso D., Labrugère C., Bacquey C. 2001. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 3354-3365
257. Fricain J. C., Granja P. L., Barbosa M. A., De Jéso B., Barthe N., Bacquey C. 2002. *Biomaterials* 23, 971-980
258. Sarko A. 1978. *Tappi* 61, 2, 59-61
259. Safou-Tchiama R. 2003. Comparative Study of Some Tropical woods. Chemical Reactivity and Supramolecular Stability. FTIR Spectroscopy, X-ray Wide Angle Diffraction. *Forest Prod. J. Abstracts & Bibliographies. Annual Meeting. Bellevue, Washington. USA.* 32.

CHAPITRE II

Extraction et Caractérisation Physico-chimique
des Polysaccharides et des Lignines de *Tesula*
gabonensis, d'*Holoptelea grandis*, d'*Aucoumea*
Klaineana Pierre et de *Tieghemella Africana*

1 Introduction

La valorisation des déchets des industries de première, de deuxième et de troisième transformation du bois par la formulation des matériaux composites a été discutée dans le chapitre précédent. La mise en œuvre de divers procédés de formulation de matériaux à base de fibres ou de particules de bois en Europe, en Amérique du Nord et en Asie, est aujourd'hui source de devises et de progrès scientifique et technologique. L'ensemble de ces procédés repose sur des interactions électrostatiques ou sur la formation de liaisons covalentes entre le bois et les molécules organiques (résines, agents de fonctionnalisation, agents de couplage et polymères).

Le projet de cotutelle de thèse développé entre l'Université Bordeaux 1 et l'Université des Sciences et Techniques de Masuku vise à étudier la structure morphologique, la composition chimique et la réactivité des sciures et des plaquettes des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka face à l'*anhydride succinique* et au *3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione* de nom usuel *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique* en vue de l'utilisation potentielle des déchets de ces essences dans la formulation de matériaux composites tels que les panneaux de particules ou les composites bois/polymères. Comme nous l'avons signalé précédemment, les possibilités de greffage chimique sur le bois dépendent largement des propriétés du matériau (réactivité des *OH* et cristallinité de la cellulose).

En dépit des nombreux travaux effectués sur les bois tropicaux d'Afrique^{1,2,3,4,5,6}, l'essentiel des études sur ces essences traitent en général de la mesure des paramètres technologiques du bois d'œuvre⁷ ou des propriétés physiques des contres plaqués d'Okoumé⁸. Seuls les travaux de Savard⁹, de Parameswaran¹⁰, et de Vitiello¹¹ ont été consacrés respectivement, au dosage de la lignine et des polysaccharides de l'Okoumé, à la détermination de l'index de cristallinité de la cellulose du bois et de l'écorce de l'Okoumé et du Douka ; et enfin, à l'étude des produits de pyrolyse du bois et des extractibles de l'Okoumé, du *Distemonanthus benthamianus* Baill (Moungui), du *Pterocarpus soyauxii* Taub (Padouk) et du *Monopetalanthus coriaceus* Morel (Andong) du Gabon. Divers travaux ont été consacrés à l'étude de la composition chimique de la résine d'Okoumé¹². Une caractérisation complémentaire de la fraction volatile de la résine d'Okoumé a récemment été effectuée Laboratoire de Chimie des Substances Végétales¹³.

Une seule référence bibliographique traite en revanche de la formulation de la composite bois/polymère par polymérisation radicalaire de l'acrylamide en milieu sulfurique dans des plaquettes d'Okoumé ¹⁴.

Avant d'entreprendre l'étude de la réactivité chimique des essences retenues, il était indispensable de bien connaître leur structure chimique et morphologique. Ainsi, nous nous avons décidé d'étudier la composition chimique de chaque essence en déterminant les taux d'holocellulose respectifs à partir des procédures d'extraction connues^{15,16}. Les proportions de glucose, de xylose, de galactose et de mannose de l'holocellulose ont été déterminées par HPLC¹⁷. Une étude morphologique et une analyse de la structure supramoléculaire des fibres de cellulose par *DRX* et par *RMN CP/MAS ¹³C* terminera la caractérisation des polysaccharides de ces essences tropicales.

Les taux de lignines seront déterminés suivant un procédé décrit dans la littérature¹⁸. La distribution des unités syringyles (S), guaiacyles (G) et *p*-hydroxyhényles (H) sera effectuée par spectroscopie *IRTF*, *UV-Visible*, *RMN ¹H* et *RMN ¹³C* des lignines extraites par la méthode dioxane:eau (9/1, v/v) en milieu acide. Une étude quantitative des fonctions hydroxyles aliphatiques (*OH_{aliph}*) et phénoliques (*OH_{phénol}*) de ces lignines par *RMN ³¹P* complètera la détermination de leurs structures.

2 Extraction des polysaccharides et des lignines

2.1 Les polysaccharides

2.1.1 L'holocellulose

Elle est obtenue après dégradation de la lignine par la méthode au chlorite de sodium (Figure II-1) à partir des sciures de bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka préalablement extraites selon les conditions décrites dans la partie expérimentale du Chapitre II. Nous avons observé au cours des opérations de délignification, que le taux de lignine résiduelle (lignine Klason), déterminé selon le procédé décrit dans la partie expérimentale du Chapitre II, est très faible chez l'Okoumé après 6 heures de réaction (Tableau II-1). Il est de l'ordre de 2% et de 2,6% pour le Béli et le Douka, respectivement. Seul l'Izombé a un taux de lignine résiduelle de 6% ; son holocellulose présente une légère

coloration jaune clair caractéristique. Une augmentation de la durée de la réaction de délignification de l'Izombé de 6 à 8 heures donne des résultats satisfaisants en terme de pureté de l'holocellulose (pureté>98%).

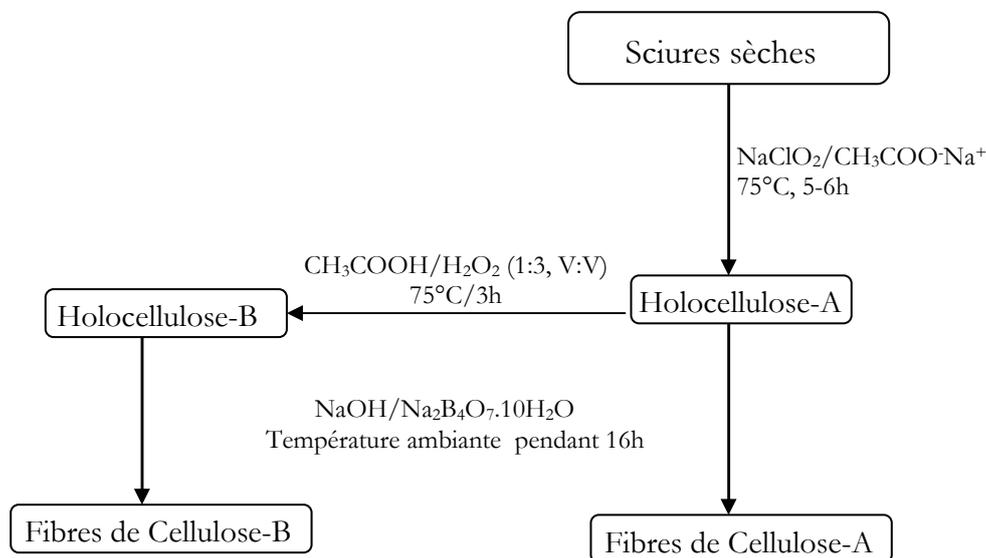


Figure II-1-Procédure d'extraction de l'holocellulose et de la cellulose.

Essences	Lignine Klason (%)	Holocellulose (%)	Extractibles (%)	Cendres (%)
Iz-OH	25,2±2,1	69,6±0,2 (6%)	4,8±0,3	0,33
Be-OH	16,5±1,8	81,5±1,8 (2%)	1,5±0,3	0,46
Ok-OH	17,2±1,0	80,2±0,3 (0,8%)	2,0±0,1	0,56
Dk-OH	19±2,3	78,4±2,8 (2,6%)	2,1±0,1	0,55

Tableau II-1-Distribution des polysaccharides, des lignines, des cendres et des extractibles de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Les taux de pureté de l'holocellulose sont représentés entre parenthèse
(%) : grammes dans 100g de sciure sèche

Nous avons cependant constaté une diminution du taux d'holocellulose de près de 9% et conclue à une hydrolyse des sucres. En conséquence, les résultats du Tableau II-1 tiennent compte du taux de pureté de l'holocellulose de chaque essence. Ce tableau montre que l'Izombé est l'essence la moins riche en holocellulose. Le Béli ayant le taux le

plus élevé en polysaccharides. L'Okoumé a un taux d'holocellulose plus élevé que celui du Douka. D'autre part, on note que la proportion de polysaccharides de l'Okoumé est légèrement supérieure à celle publiée par Lal ; ce dernier trouva un taux d'holocellulose de 77,2%¹.

2.1.2 Morphologie des fibres

Les fibres de chacune des essences ont été obtenues par individualisation des cellules ligneuses de leurs copeaux respectifs à l'aide du mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale du Chapitre II. Il a été observé pendant la phase d'individualisation des fibres, que le temps nécessaire à l'obtention des fibres de l'Okoumé (F-OkOH) est plus court que celui des autres essences. La durée nécessaire à l'obtention de F-OkOH est de 4 à 6 heures. L'extraction des fibres des bois d'Izombé, de Béli et de Douka, respectivement F-IzOH, F-BeOH et F-DkOH est complète entre 12 et 15 heures ; la durée d'individualisation des fibres est plus longue pour l'Izombé. En effet, l'obtention de F-IzOH est effective au bout de 15 heures. La différence observée dans la dégradation de la matrice ligneuse entre les différentes essences ne semble pas directement liée à leur taux de lignine. On pourrait évoquer des différences dans la structure moléculaire des lignines étudiées. Cette hypothèse sera testée ultérieurement en mesurant le rapport S/G et le taux d'unités condensées.

Les données morphologiques recueillies après caractérisation des fibres au MorFi® sont présentées dans le Tableau II-2. Il est remarquable que les fibres de l'Okoumé sont plus courtes que F-IzOH, F-BeOH et F-DkOH. F-IzOH et F-BeOH sont de longueur équivalente. Les fibres les plus longues des bois étudiés sont celles du Douka. Nous notons également que F-IzOH, F-OkOH et F-DkOH sont de même épaisseur alors que F-BeOH a une épaisseur inférieure à celle des trois autres essences.

La répartition des éléments fins à la surface des fibres (EFS) ou par unité longueur (EFL) montre que les fibres de l'Okoumé en sont les moins riches. On observe aussi une égalité du pourcentage de microfibrilles de F-IzOH, F-BeOH et F-DkOH. Les fibres de l'Okoumé sont plus riches en microfibrilles, F-OkOH a un pourcentage en microfibrilles de 0,8% (Tableau II-2).

Compte tenu de l'influence de la morphologie des fibres dans la diffusion des solvants et des réactifs au sein des parois cellulaires des matériaux lignocellulosiques^{19,20,21}, les incidences des différences morphologiques que nous venons de mettre en évidence sur l'accès aux sites réactionnels seront plus amplement discutées dans la partie consacrée à la réactivité comparée des sciures et de l'holocellulose de ces essences face aux anhydrides organiques cycliques (Chapitre III).

Fibres	Longueur (μm)	Épaisseur (μm)	EFS (%)	EFL (%)	Macrofibrilles (%)
F-IzOH	845	24,0	20,54	43,7	0,53
F-BeOH	831	16,5	7,07	30,8	0,56
F-OkOH	682	25,1	5,69	26,2	0,80
F-DkOH	900	25,1	9,91	29,9	0,50

Tableau II-2-Longueur des fibres, épaisseur, taux d'éléments fins à la surface (EFS), taux d'éléments fins par unité de longueur (EFL) et taux de macrofibrilles.

2.1.3 La cellulose et les hémicelluloses

Les celluloses étudiées dans ce mémoire ont été extraites suivant des protocoles décrits dans la littérature^{15,16} dont les principales étapes sont schématisées à la Figure II-1. Les taux d'hémicelluloses étant déduits par différence. Les résultats du Tableau II-3 montrent que l'Izombé est l'essence la moins riche en cellulose (38,95%). Le Béli dispose en revanche du taux le plus élevé en cellulose (51,63%). On note par ailleurs que les bois d'Okoumé et de Douka ont des teneurs similaires en cellulose supérieures à celle de l'Izombé. Il est par ailleurs intéressant de noter que le taux de cellulose de l'Okoumé est assez proche des valeurs publiées par Lal¹ et Savard⁹, respectivement de 47,8% et de 47,9%. La distribution d'hémicelluloses du Tableau II-3 montre que le Béli est l'essence la moins riche en hémicelluloses (29,9%). L'Okoumé en est la plus riche, elle dispose d'un taux d'hémicelluloses de 32,3%.

2.1.4 Le fractionnement des polysaccharides

Afin de mieux connaître la composition élémentaire en sucres de l'holocellulose extraite de chaque essence, celle-ci a été soumise à une hydrolyse à l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 72% pendant 4 heures tel que décrit dans la partie expérimentale du Chapitre II. Le résultat de la caractérisation par HPLC des sucres obtenus après hydrolyse de

l'holocellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka est représenté au Tableau II-3. La quantité de pentosanes varie également d'une essence à l'autre, elle est respectivement de 15,0 ; 13,99 ; 15 et de 13,6% pour l'Izombé, le Béli, l'Okoumé et le Douka. On remarquera que le Béli et le Douka ont les taux de pentosanes les moins élevés de la série d'essences étudiées. On note que le taux de pentosanes de l'Okoumé obtenu ici est proche de celui publié par Savard (15%). La teneur en pentosanes publié par Lal étant supérieure (16,8%). Le Béli a un taux de xylose légèrement supérieur à celui des autres essences. La valeur maximale de galactose est détenue par l'Izombé. Les différentes holocelluloses ont une faible teneur en arabinose (<0,5%). On note que l'Izombé et l'Okoumé sont les plus riches en mannose. Les rapports Xylose : Mannose sont respectivement de 4,6:1 ; 21:1 ; 2,5:1 ; et de 6:1 pour l'holocellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka.

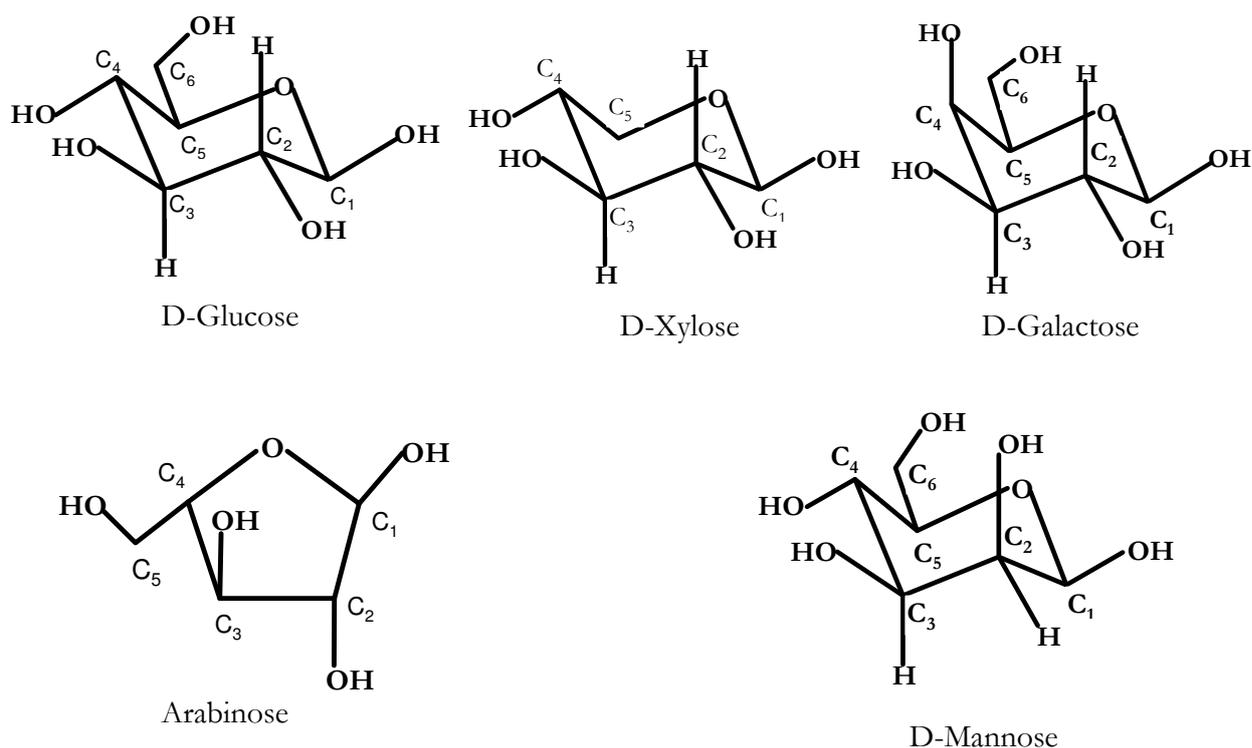


Figure II-2- Polysaccharides des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka obtenus par HPLC. Les principaux sucres sont représentés ci-dessus.

Essences	Holocellulose		Cellobiose (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Galactose (%)	Arabinose (%)	Mannose (%)
	Cellulose	Hémicelluloses						
	(%)	(%)						
Iz-OH	38,9±1,7	30,6±1,3	0,36	55,4	11,1	1,3	0,2	2,4
Be-OH	51,6±3,1	29,9±1,1	0,35	50,5	12,9	0,1	0,2	0,6
Ok-OH	47,9±1,0	32,3±0,5	0,41	55,7	10,3	0,3	0,3	4,1
Dk-OH	48,4±2,6	30,0±0,5	0,58	52,1	10,9	0,5	0,3	1,8

Tableau II-3-Taux de cellulose, de cellobiose, de glucose, de xylose, de galactose, d'arabinose et de mannose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka.
(%) : grammes dans 100g de fibres sèches

2.2 Les lignines

Les taux de lignine de chaque essence sont consignés dans le Tableau II-1. Ils montrent que l'Izombé est l'essence la plus riche en lignine. On note par ailleurs, que le Douka est plus riche en lignine Klason que le Béli et l'Okoumé. Ces derniers possèdent les mêmes taux de lignine. La quantité de lignine de l'Okoumé est cependant moins élevée que celui publié par Savard en 1960 (31,5%). Ce résultat est toutefois similaire à celui que nous avons obtenu (31,4%) après hydrolyse des polysaccharides de l'Okoumé avec de l'acide sulfurique à 72% pendant 2 heures²². La différence de résultats obtenus au bout de 2 ou de 4 heures montre que l'hydrolyse en milieu sulfurique des holocelluloses de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka n'est que partielle au bout de 2 heures de réaction. Cette dégradation partielle de sucres causerait une surestimation du taux de lignine Klason²².

2.3 Les cendres et les extractibles

Les taux d'extractibles du Tableau II-1 montrent que l'Izombé est l'essence la plus riche en extractibles. L'Okoumé et le Douka ont des teneurs en extractibles identiques. Celles-ci sont supérieures à celle du Béli, essence ayant le taux d'extractibles le moins élevé. On observe que le taux d'extractibles de l'Okoumé que nous avons obtenu est proche de celui de Savard⁹. Ce dernier obtint un taux d'extractibles de 2,3% (1,9% dans une solution d'éthanol-benzène + 0,9% après lessivage à l'eau chaude). Les quantités de

ces cendres sont inférieures à 1%. L'Izombé est l'essence la moins riche en sels minéraux. L'Okoumé et le Douka ont des teneurs égales en sels minéraux et plus élevées que celles de l'Izombé et du Béli. La proportion de cendres de l'Okoumé est ici plus importante que celle publiée par Savard (0,4%) et moins élevée que celle trouvée par Lal (1%).

Il ressort de ces résultats, que le Béli est l'essence la plus riche en cellulose. L'Izombé est l'essence la plus riche en lignine, elle détient aussi le taux le plus faible en cellulose et constitue avec l'Okoumé, le groupe d'essences les plus riches en hémicelluloses et en pentosanes. Nous allons dans ce qui suit, aborder la question de la caractérisation physico-chimique des sciures, des polysaccharides et des lignines extraits de chaque essence par *IRTF*, *DRX* et *RMN* en vue de déterminer l'organisation du réseau cristallin des fibres de cellulose (index de cristallinité et taux des allomorphes I_{α} et I_{β}), la distribution des unités *p*-hydroxyphényles, syringyles et guaiacyles de la lignine puis une étude quantitative du taux de fonctions hydroxyles de chacune de ces unités constitutives de la lignine.

3 Caractérisation des sciures et des polysaccharides

3.1 Caractérisation des sciures

3.1.1 Caractérisation des sciures en *IRTF*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier constitue un outil adéquat pour l'étude structurale des composés lignocellulosiques. Elle permet de distinguer, au sein d'un même spectre, les nombres d'onde de vibration des liaisons caractéristiques de polysaccharides et des lignines. Plusieurs auteurs ont ainsi utilisé la méthode des rapports des intensités relatives ou des rapports des aires pour l'étude qualitative des taux relatifs de lignine et de polysaccharides du bois et des fibres naturelles²³. En conséquence, les discussions portant sur l'analyse structurale des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka à partir des spectres infrarouges de leurs sciures respectives, représentés à la Figure II-3 et dont les bandes de vibration, répertoriées dans le Tableau II-3 et attribuées selon les travaux de divers auteurs^{1,24,25,26,27,28,29,30,31,32} ne seront ici que qualitatives. Le chevauchement des vibrations des liaisons C-O de la lignine et des polysaccharides rend difficile les attributions spécifiques dans certaines zones des spectres.

On remarque cependant quelques différences qualitatives notables entre 1263-1240 cm^{-1} et entre 1332-1330 cm^{-1} (Figure II-3). Une étude comparative des intensités des bandes à 1224-1240 cm^{-1} et à 1332-1330 cm^{-1} , généralement utilisées comme indicateurs des $\nu(\text{C-O})$ des unités syringyles par rapport à celles à 1263-1261 cm^{-1} , connues pour être caractéristiques des $\nu(\text{C-O})$ des unités guaiacyles de la lignine⁴ suggèrent que l'Izombé et le Béli sont plus riches en unités guaiacyles que l'Okoumé et le Douka qui auraient les taux les plus élevés en unités syringyles. Le rapport d'intensité des pics à 1332-1330 cm^{-1} des unités syringyles (S) sur ceux à 1263-1261 cm^{-1} des unités guaiacyles (G), appelé rapport S/G, calculé à partir des spectres des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka de la Figure II-3 sont respectivement de 0,28 ; 0,37 ; 0,53 et 0,48 et confirment cette tendance²². La présence chez l'Izombé d'un épaulement caractéristique des vibrations de déformation des liaisons *C-H* des unités guaiacyles à 744 cm^{-1} va dans le sens d'une proportion plus importante d'unités guaiacyles au sein de cette essence.

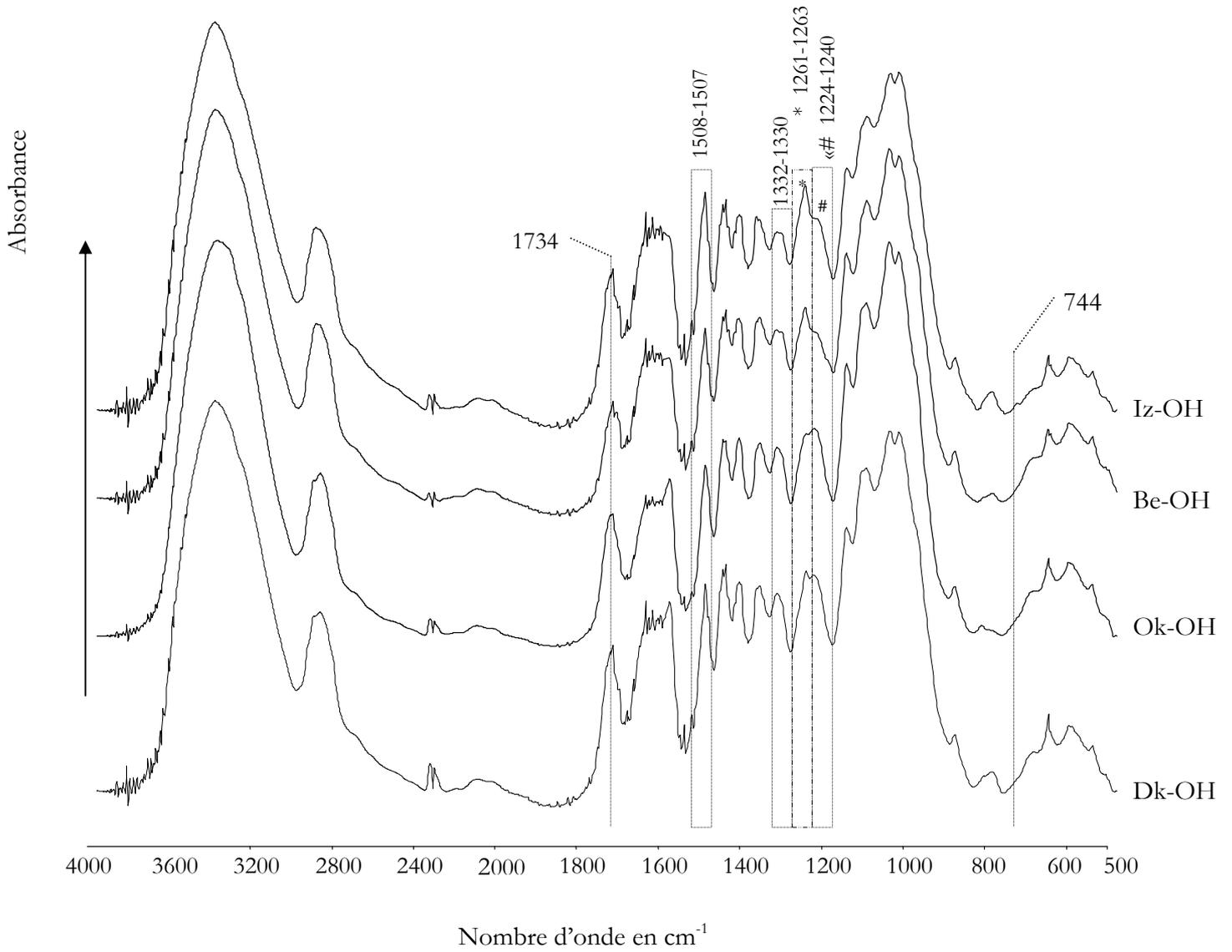


Figure II-3-Spectres infrarouges des sciures des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et

Nombre d'onde (cm ⁻¹)				Attribution des bandes
Iz-OH	Be-OH	Ok-OH	Dk-OH	
3418	3413	3418	3418	$\nu(O-H)$ des liaisons hydrogène des lignines et des polysaccharides
2921	2924	2901	2901	$\nu(C-H)$ des CH ₂ et des CH ₃
1734	1734	1734	1734	$\nu(C=O)$ des O=C-OH et des O=C-OCH ₃ des xylanes et de la lignine
1717	1718	1719	1716	$\nu(C=O)$ des cétones conjuguées et des acides carboxyliques de la lignine
1654	1654	1654	1655	C=O des carbonyles conjugués et des aryles cétones
1595	1597	1593	1596	ν_{ip} des benzènes de la lignine
1508	1508	1507	1507	ν_{oop} des benzènes de la lignine
1465	1465	1465	1465	$\delta_{as}(C-H)$ des CH ₂ de la lignine et des CH ₂ des xylanes
1458	1458	1458	1458	$\delta_{as}(C-H)$ des unités guaiacyles
1450	1451	1450	1450	épaulement, $\delta_p(CO-H)$ de la cellulose native
1424	1424	1420	1423	$\delta_{as}(C-H)$ de cellulose et γ_{Ar} des unités guaiacyles et syringyles
1382	1384	1382	1384	$\delta_{if}(C-H)$ des CH ₂ de la cellulose et des hémicelluloses
1375	1374	1374	1375	$\delta_p(C-H)$ of CH ₂ de la cellulose et des hémicelluloses
1330	1333	1332	1330	C-OH des polysaccharides, $\nu(C-O)$ des syringyles
1320	1324	1320	1320	$\omega(C-H)$ des CH ₂ de la cellulose et des hémicelluloses
1263	1263	1263	1261	$\nu(C-O)$ des guaiacyles
1230	1224	1240	1240	$\nu(C-O)$ des syringyles et $\nu(C-O)$ de la liaison O-C=O des xylanes, $\delta(O-H)$ et $\delta(C-H)$ du CH ₃ des xylanes
1205	1205	-	-	épaulement, $\delta(C-H)$, $\omega(C-H)$ des CH ₂ et des $\delta_p(OH)$ de la cellulose
1161	1160	1162	1165	$\nu_{as}(C-O-C)$ des polysaccharides
1125	1125	1125	1125	$\nu_{as}(C-O-C)$ du glucose
1113	1112	1113	1113	$\nu_{as}(C-O-C)$ du glucose et des C-H des guaiacyles et des syringyles
1054	1055	1059	1059	$\nu(C-O)$ de la cellulose native
1033	1032	1033	1033	$\delta_p(C-H)$ des guaiacyles et $\delta(C-OH)$ de la cellulose
986	989	985	984	épaulement, $\nu(C-O)$ de la cellulose et des hémicelluloses
896	896	896	896	déformation du C ₁ -H anomérique de la cellulose dans la jonction C ₁ -O-C ₄
827	823	831	826	$\delta_{oop}(C-H)$ des guaiacyles-syringyles
805	802	802	802	glucomannanes, $\delta_{oop}(C-H)$ des noyaux aromatiques de la lignine
744	-	-	-	$\delta_{oop}(C-H)$ des unités guaiacyles
704	706	710	708	
668	669	668	668	$\delta_{oop}(CO-H)$ de la cellulose
662	662	662	661	

Tableau II-4-Bandes *IRTF* caractéristiques de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka

3.1.2 Caractérisation des sciures par RMN CP/MAS ^{13}C

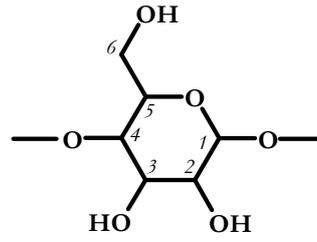
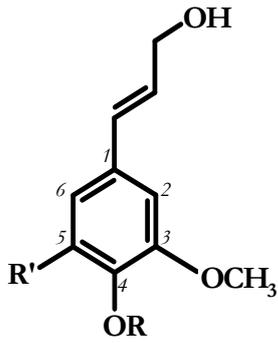
Les spectres RMN CP/MAS ^{13}C des sciures des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka sont présentés à la Figure II-4. Les attributions des déplacements chimiques du Tableau II-5 ont été effectuées à partir des travaux de Haw³³, Manders³⁴ et Martinez³⁵. Les spectres de la Figure II-4 montrent deux principaux domaines, celui des polysaccharides (entre 22 et 110 ppm) et celui des lignines (entre 110 et 160 ppm). On ne note aucun pic caractéristique de tannins entre 110 et 140 ppm. Les différences essentielles entre ces quatre essences résident entre 20 et 110 ppm dans les intensités des pics des C_6 et C_6' et celles des C_4 et C_4' . On observe que les pics correspondant aux carbones C_6 et C_4 des phases cristallines des bois de Béli et de Douka sont plus résolus que ceux de l'Izombé et de l'Okoumé. Cela suggère que les bois de Béli et de Douka ont un ordre de réseau supérieur à celui des bois d'Izombé et de d'Okoumé qui auraient des cristaux de moindre orientation. Le Béli et le Douka auraient par conséquent des index de cristallinité plus élevés que ceux de l'Izombé et de l'Okoumé. L'interférence des C_3 , C_4 et C_5 des hémicelluloses³⁶ ainsi que celle des atomes de carbone de la lignine dans les signaux des C_4' de la phase amorphe et des cristallites disposés à la surface des cristaux des fibrilles^{37,38,39} perturbent le réseau cristallin^{40,41} et rendent difficile toute mesure quantitative de l'index de cristallinité par RMN CP/MAS ^{13}C ^{42,43}.

Les spectres de la Figure II-4 montrent dans la zone de résonance des atomes de carbone quaternaires de la lignine (110 et 160 ppm) que les lignines des quatre essences sont constituées d'un mélange d'unités syringyles et guaiacyles caractéristiques des lignines des bois durs⁴⁴. La distribution de ces unités est liée à l'intensité des carbones qui les caractérisent. En effet, la Figure II-4 montre que les pics des $C-3$ et $C-4$ des unités G et des $C-3$ et $C-5$ des unités S non étherifiées sur le carbone en position 4, centrés à 148,7-148,2 ppm ont des intensités variant de manière considérable de l'Izombé au Douka.

L'intensité dominante du pic à 148,7-148,2 ppm chez le bois d'Izombé signifierait que la somme des unités guaiacyles et syringyles phénoliques, respectivement G-OH et S-OH est plus importante chez cette essence. Toutefois, l'impossibilité des unités syringyles à former des structures condensées type 5-5' favorise la *O-alkylation* sur le $\text{OH}_{\text{phénol}}$, réduisant ainsi la proportion de S-OH libres chez les bois durs³⁴. L'intensité du signal à 148,7-148,2

ppm peut alors être attribuée aux unités G-OH. L'Izombé serait ainsi l'essence la plus riche en unités G-OH.

Malgré la présence des C-3 et C-4 des unités G *O-alkylées* à 153,3-152,7 ppm³³, ce signal généralement dominé par les C-3 et C-5 des unités S *O-alkylées* en leur position phénolique est utilisé pour l'estimation des unités S. Ainsi, la comparaison de l'intensité des pics à 153,3-152,7 et à 148,7-148,2 ppm suggère que le rapport S/G est plus faible chez l'Izombé et le Béli que chez l'Okoumé et le Douka. Plus riche en unités G que les trois autres essences, l'Izombé aurait le rapport S/G le plus faible des trois autres essences. Le Béli devrait avoir un rapport S/G intermédiaire entre celui de l'Izombé, et ceux de l'Okoumé et du Douka.

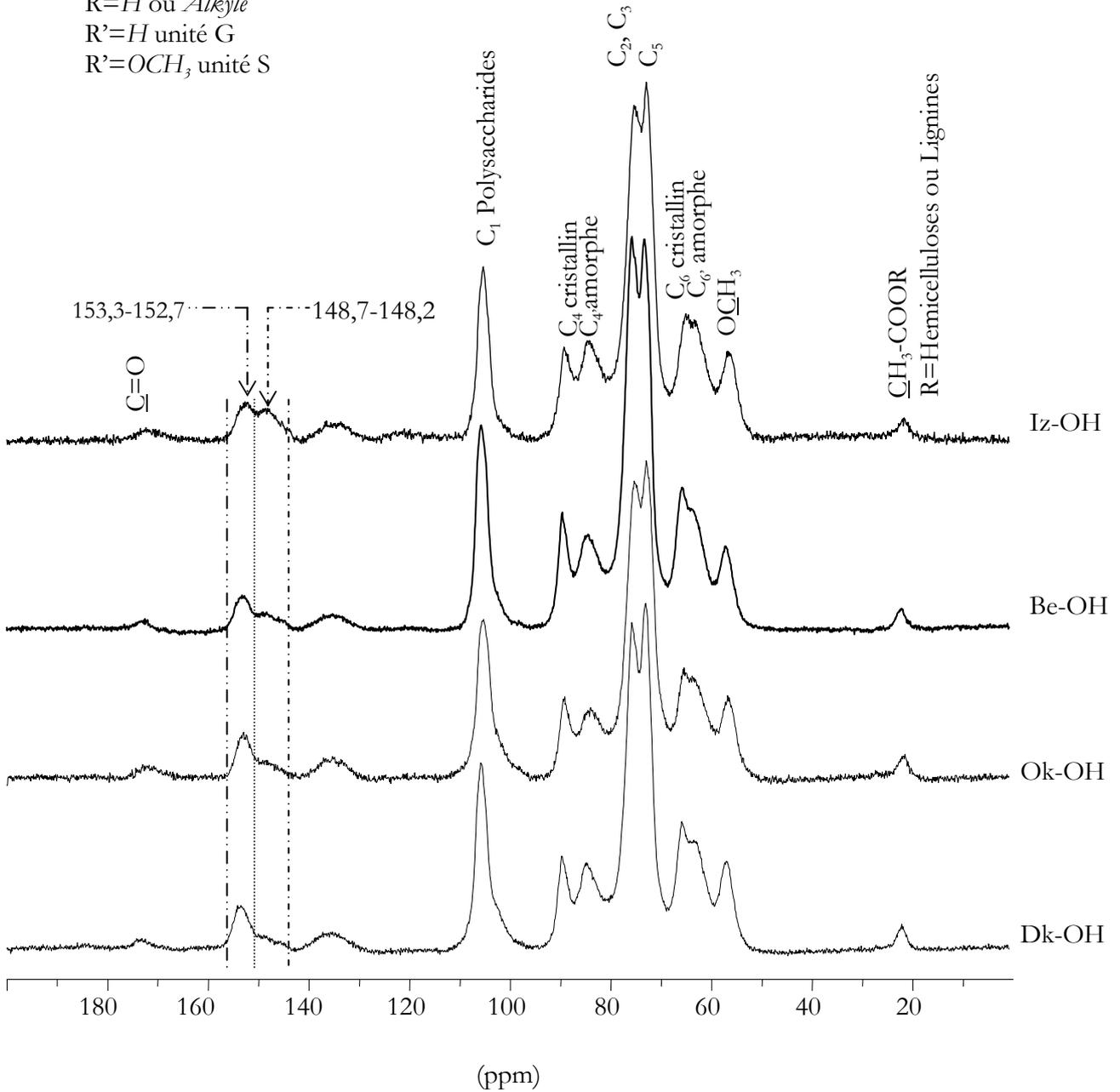


Unité glucose de la cellulose

Motif de la lignine

R=H ou *Alkyle*

R'=H unité G

R'=OCH₃ unité SFigure II-4-Spectres RMN CP/MAS ¹³C des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka

Déplacements chimiques (ppm)				Attribution des atomes de carbone
Iz-OH	Be-OH	Ok-OH	Dk-OH	
21,8	21,6	21,4	21,82	$\underline{C}H_3$ des esters des lignines et/ou des hémicelluloses
56,5	56,8	56,4	56,7	$O\underline{C}H_3$ des lignines et des hémicelluloses
63,1	63,1	63,4	63,03	C_6 de la cellulose amorphe C_5 des hémicelluloses
65,2	65,3	65,2	65,6	C_6 de la cellulose cristalline
73,05/75,45	73,0/75,4	72,9/75,2	72,8/75,5	C_2 , C_3 et C_5 de la cellulose
84,4	84,1	83,9	84,5	C_4 de la cellulose amorphe C_3 , C_4 et C_5 des hémicelluloses
89,4	89,4	89,3	89,5	C_4 de la cellulose cristalline et des hémicelluloses
105,5	105,5	105,5	105,5	C_1 de la cellulose amorphe et cristalline et C-2, C-5, C-6 des syringyles
133,9	133,8	133,8	133,8	C-1 des guaiacyles et des syringyles non étherifiés
134,1	135,2	135,3	135,2	C-2 des noyaux aromatiques de la lignine
136,9	136,9	136,7	136,8	C-1 des guaiacyles étherifiés C-4 des syringyles
148,2	148,3	148,7	148,3	C-3 et C-4 des unités G non <i>O-alkylées</i> en position 4 C-3 et C-5 des unités S non <i>O-alkylées</i> en position 4
152,7	153,2	153,4	153,3	C-3 et C-4 unités G <i>O-alkylées</i> en position 4 C-3 et C-5 des unités S <i>O-alkylées</i> en position 4
172,8	172,7	172,7	173,3	$\underline{C}=O$ des acides carboxyliques et des esters des lignines et des hémicelluloses

Tableau II-5-Bandes RMN CP/MAS ^{13}C de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Attribution effectuée selon les références 45, 46, 33, 34, 35, 5, 47, 48, 49.

3.1.3 Caractérisation des sciures par DRX

Les indications liées à l'organisation du réseau cristallin des celluloses respectives de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka, obtenues par RMN CP/MAS ^{13}C nous ont permis de montrer que les pics des C_4 et des C_6 de la cellulose cristalline de l'Izombé et de l'Okoumé sont de faibles intensité par rapport aux pics de la cellulose cristalline du Béli et

du Douka. Ces observations nous ont permis, de formuler l'hypothèse selon laquelle l'Izombé et l'Okoumé ont des index de cristallinité moins élevés que ceux du Béli et du Douka. Nous allons ici, tester la validité de cette hypothèse en utilisant la DRX, technique appropriée à la mesure directe des index de cristallinité à partir des sciures des bois^{50,51}.

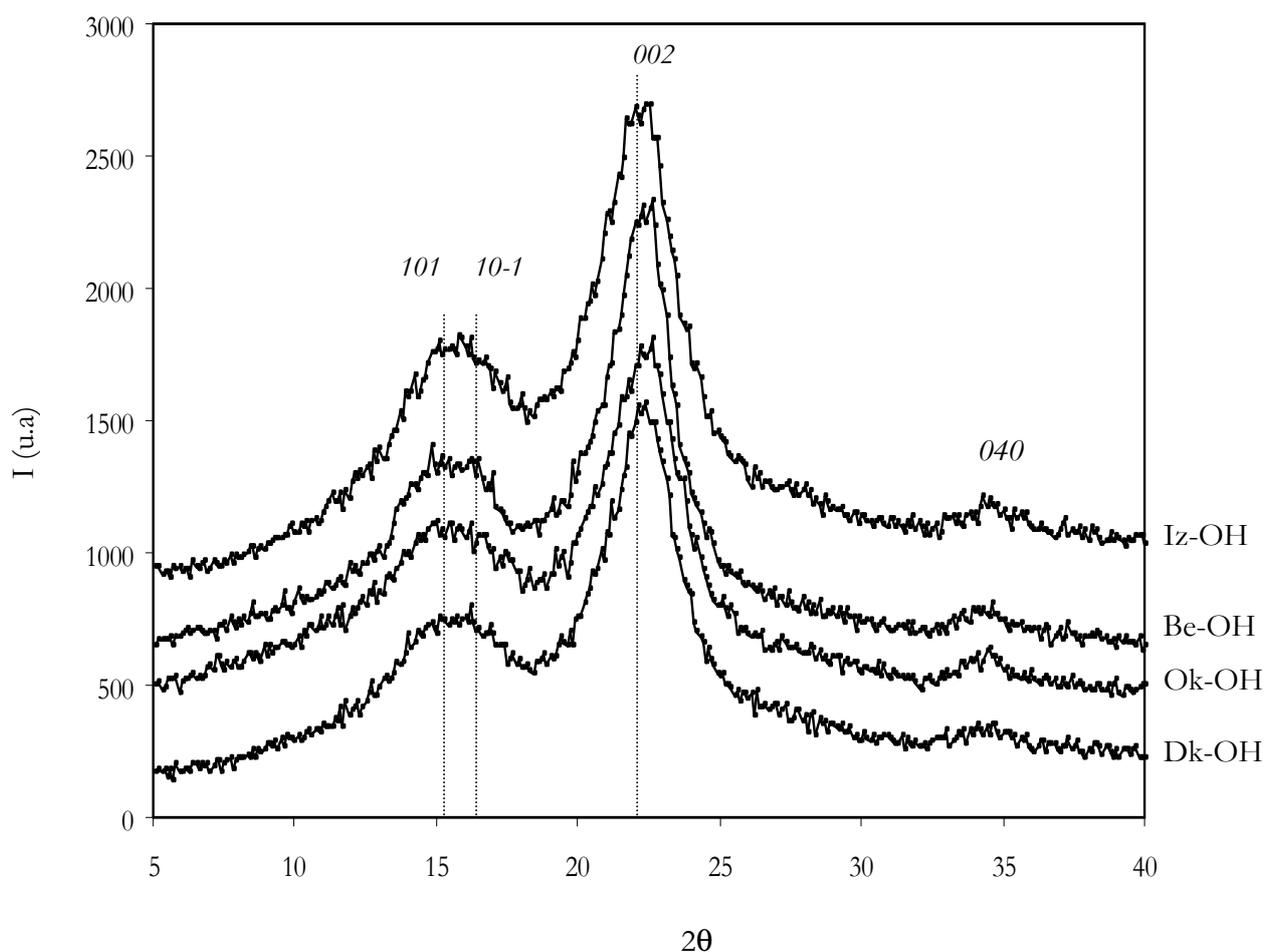


Figure II-5-Diffractogrammes des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka.

Les diffractogrammes des sciures extraites sont représentés à la Figure II-5 ci-dessus. Les courbes de diffraction des essences étudiées ont une forme caractéristique de la cellulose native I des matériaux lignocellulosiques, avec une nette domination de l'allomorphe I_{β} , de maille cristalline monoclinique et présentant quatre zones cristallines correspondant aux plans de diffraction 101 , $10-1$, 002 et 040 ^{52,50}.

Les index de cristallinité mesurés par l'équation II-1 et répertoriées dans le Tableau II-6 montrent que l'Izombé et l'Okoumé ont des index de cristallinité moins élevés que ceux du Béli et du Douka. Ces derniers ayant des index de cristallinité de même valeur. Ces résultats confirment les hypothèses des analyses qualitatives effectuées par RMN CP/MAS ^{13}C .

Essences	CrI (%)	002		
		β_{002}	$2\theta_{002}$	D_{002} (nm)
Iz-OH	60,3	2,73	22,4	3,1
Be-OH	65,5	2,25	22,6	3,8
Ok-OH	57,0	2,81	22,6	3,0
Dk-OH	65,2	2,50	22,4	3,4

Tableau II-6-Index de cristallinité (CrI), largeur des pics à mi-hauteur, angle, et taille des cristallites suivant les plans d'indice de Miller hkl respectivement, β_{hkl} , θ_{hkl} et D_{hkl} des sciures non modifiées chimiquement des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka. Nous ne donnons ici que les résultats suivant le plan de diffraction 002 ($h=0, k=0, l=2$)

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Equation II-1-Calcul de l'index de cristallinité (CrI) à partir des intensités du plan 002 (I_{002}) et de l'intensité maximale de la phase amorphe (I_{am}) selon Ségal⁵²

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\frac{\pi}{180} \times \beta_0 \times \cos \theta}$$

Equation II-2-Equation de Debye-Scherrer permettant de calculer la taille des cristallites suivant la direction perpendiculaire au plan de d'indice de Miller hkl en fonction de β et de θ , avec $k=0.94$ et $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$

On note par ailleurs, que les fibres de cellulose des bois d'Izombé et d'Okoumé ont des cristallites de plus petite taille suivant la direction perpendiculaire au plan de diffraction maximale 002. Les fibres de cellulose du Béli et du Douka ont des cristaux plus larges (Tableau II-6), ce qui leur confère une meilleure organisation du réseau cristallin⁵³. D'autre part, l'Okoumé a l'index de cristallinité le moins élevé (57%). Ses cristaux sont de taille inférieure (3,01 nm) à celle des trois autres essences.

La caractérisation générale des sciures des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka par *RMN CP/MAS ¹³C* et par *DRX* nous a permis de mettre évidence des différences notables en terme d'organisation du réseau cristallin des fibres de cellulose de ces essences. Comme nous l'avons déjà signalé, les propriétés chimiques des matériaux lignocellulosiques dépendent largement de leurs structures supramoléculaires. Il a en conséquence été entrepris de mieux caractériser le réseau cellulosique des fibres de chacune de ces essences à partir de sa cellulose native.

3.2 Etude de la structure supramoléculaire des différentes essences à partir de leurs celluloses natives

3.2.1 Etude de la structure supramoléculaire par *DRX*

Les fibres de cellulose utilisées pour la caractérisation de la structure supramoléculaire en *DRX* ont été obtenues à partir de l'holocellulose-B (Figure II-1). Nous obtenons ainsi des fibres plus blanches et totalement dépourvues de lignines résiduelles.

Cellulose	CrI (%)	002		
		β_{002}	$2\theta_{002}$	D_{002} (nm)
Cell-Iz-OH	62	2,34	22,04	3,6
Cell-Be-OH	68	1,87	22,60	4,5
Cell-Ok-OH	59	2,38	22,24	3,6
Cell-Dk-OH	71	2,02	22,37	4,2

Tableau II-7-index de cristallinité (CrI), largeur des pics à mi-hauteur, angle, et la taille des cristallites suivant les plans d'indice de Miller hkl respectivement, β_{hkl} , $2\theta_{hkl}$ et D_{hkl} des fibres de cellulose des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka. Nous ne donnons ici que les résultats suivant la raie de diffraction 002 ($h=0$, $k=0$ et $l=2$).

Les paramètres cristallographiques essentiels à cette étude sont répertoriés dans le Tableau II-7 ci-dessus et leurs diffractogrammes sont représentés à la Figure II-6.

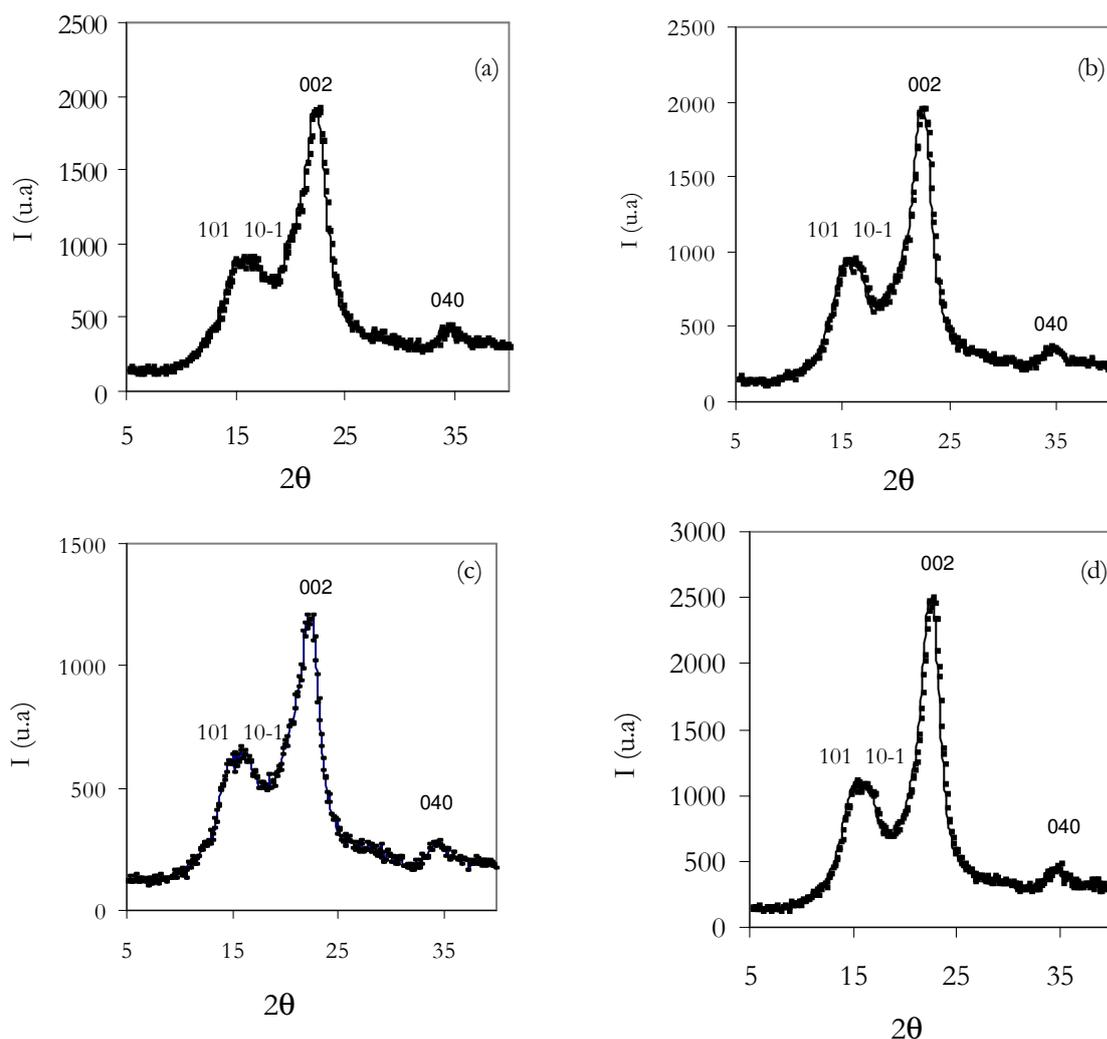


Figure II-6-Diffractogrammes des fibres de cellulose des bois d'Izombé (a), de Béli (b), d'Okoumé (c) et de Douka (d)

Ils montrent que les index de cristallinité évoluent dans le même ordre que celui obtenu avec les sciures (Tableau II-6). L'élimination des phases amorphes dues aux lignines et aux hémicelluloses réduisent la contribution de l'intensité de la phase associée (I_{am}), on observe ainsi une augmentation des index de cristallinité⁵⁴ de toutes les essences. Le Tableau II-6 montre une augmentation des index de cristallinité des fibres de cellulose et de la taille cristallites de la raie de diffraction 002 (D_{002}). Nous notons par ailleurs une augmentation relative des valeurs de D_{002} de l'ordre de 16%, 20%, 19% et 24% pour l'Izombé, le Béli, l'Okoumé et le Douka respectivement.

La distribution des index de cristallinité des fibres de cellulose native de ces quatre essences confirme les résultats obtenus à partir des sciures. Les fibres de cellulose de l'Izombé et de l'Okoumé ont bien les index de cristallinité les moins élevés et les tailles de cristallites les plus petites. Les tailles des cristallites et l'index de cristallinité des fibres de celluloses sont en accord avec ceux publiés dans la littérature^{55,56,42,57}.

Après investigation de l'organisation du réseau cristallin des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka par DRX, la caractérisation de la structure supramoléculaire de ces essences va être complétée par la mesure de paramètres tels le CrI et la taille des cristallites en RMN CP/MAS ^{13}C , mais aussi par l'analyse de la structure fine des fibres cellulosiques en déterminant leurs taux respectifs en allomorphes I_{α} et I_{β} .

3.2.2 Etude de la structure supramoléculaire par RMN CP/MAS ^{13}C

3.2.2.1 Mesure de l'index de cristallinité (X) et de la taille des cristallites (L)

Contrairement à la méthode consistant à la mesure de l'index de cristallinité en exploitant les différences de constantes de temps de relaxation de spin, $T_{1\rho}(H)$ de la cellulose et de la matrice lignine-hémicellulose^{56,36} à partir des sciures³⁶, nous avons fait le choix d'extraire les parties amorphes des différentes essences en utilisant les procédés chimiques. Ces procédés présentent l'avantage d'être peu coûteux par rapport à ceux requis pour l'obtention d'un spectre de cellulose par la méthode de discrimination des $T_{1\rho}(H)$.

Les spectres RMN CP/MAS ^{13}C des fibres de cellulose des quatre essences sont représentés à la Figure II-7. Ils résultent d'une acquisition « classique » de RMN CP/MAS ^{13}C haute résolution du solide. On note, comparativement aux spectres de la Figure II-4, la disparition des pics caractéristiques des composés amorphes de lignine et des hémicelluloses. L'extraction de ces polymères amorphes engendre une diminution de l'intensité du pic à 84 ppm des C_4 de la cellulose non cristalline et des cristaux situés à la surface des fibres. Elle améliore aussi la résolution des pics à 65 et 63 ppm, respectivement des C_6 des cristaux intérieurs et des C_6 des cristaux à la surface et des phases désordonnées⁵⁸. L'intensité du pic à 89 ppm du C_4 des cristaux situés à l'intérieur

des fibres^{36,59,58} paraît plus intense que celle du pic à 84 ppm. L'élimination des interférences dues aux parties amorphes de la lignine et des hémicelluloses permet ainsi d'évaluer l'index de cristallinité (X) et la taille des cristallites (L) des fibres de cellulose natives de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka par *RMN CP/MAS* ^{13}C à partir des équation II-3 et II-4.

$$X = \frac{A_{89}}{A_{89} + A_{84}} \times 100$$

Equation II-3-Calcul de l'index de cristallinité des fibres de cellulose par *RMN CP/MAS* ^{13}C . D'après Newman³⁶.

$$L = \frac{2h}{1 - \sqrt{X}}$$

Equation II-4-Calcul de la taille des cristallites des fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka par *RMN* du solide. X est l'index de cristallinité calculé par *RMN CP/MAS* ^{13}C . $h=0,57nm$ est la couche occupée par les chaînes à la surface des fibres de cellulose⁵⁶.

L'index de cristallinité (X) mesuré par *RMN CP/MAS* ^{13}C est généralement défini comme le rapport de l'aire du pic centré à 89 ppm sur la somme des aires du pic à 89 ppm (A_{89}) et à 84 ppm (A_{84})^{60,61,62,36}. Ce rapport doit être considéré comme étant la mesure du taux de cristallites à l'intérieur des fibres de cellulose⁸⁴. Vu qu'en *RMN CP/MAS*, seul le matériel situé entre les cristallites est considéré comme cristallin, la mesure de l'index de cristallinité sera très dépendante de la taille des cristallites. Par conséquent, pour une fraction constante de cellulose cristalline, des cristaux larges auront un index de cristallinité plus élevé (Equation II-4). Les index de cristallinité et la taille des cristallites du Tableau II-7 évoluent bien dans ce sens. Le taux de cristallites à l'intérieur des fibres de cellulose de l'Izombé et de l'Okoumé est plus faible que celui du Béli et du Douka. De plus, l'Izombé et l'Okoumé ont les cristallites de plus petite taille. Le Béli et le Douka ayant de plus gros cristaux.

On remarque néanmoins que les index de cristallinité mesurés par *RMN CP/MAS ¹³C* (Tableau II-8) sont plus petits que ceux obtenus par *DRX* (Tableau II-6). Ces résultats diffèrent de ceux publiés dans la plus part des travaux traitant de la cristallinité de la cellulose du bois par *RMN CP/MAS ¹³C* et *DRX*^{56,42,59,63}. Les auteurs sus-cités obtiennent en général des index de cristallinité plus élevés par *RMN CP/MAS ¹³C* que par *DRX*. La méthode d'obtention des spectres de cellulose en *RMN CP/MAS ¹³C* par discrimination des $T_{1\rho}(H)$ des parties amorphes de la lignine et des hémicelluloses décrite par Newman³⁶ précise que les signaux de la partie amorphe intrinsèque aux fibres de cellulose, dont la valeur de $T_{1\rho}(H)$ est de $12,7 \pm 0,5$ ms ($T_{1\rho}(H) = 13,6$ ms pour le domaine cristallin) ne ferait pas partie des signaux des zones amorphes discriminées.

Cependant, la présence de pics dus au C_1 , au C_4' et au C_6' cellulose amorphe a été signalée dans les spectres des composés amorphes obtenus à partir du Peuplier jaune par la méthode de la mesure des $T_{1\rho}(H)$ ⁴³. L'élimination de la contribution des signaux des C_4' et des C_6' de la cellulose amorphe dans l'aire des pics autour de 84 et de 65 ppm du spectre de la cellulose pourrait signifier que les index de cristallinité (X) mesurés par *RMN CP/MAS ¹³C* ne prennent finalement en compte, dans l'aire du C_4' à 84 ppm que la contribution de la surface des cristallites de la cellulose. Ceci causerait une augmentation de l'index de cristallinité et de la taille des cristallites calculés respectivement suivant les équations 3 et 4.

Cellulose	X (%)	L (nm)
Cell-Iz-OH	39,3	3,1
Cell-Be-OH	44,8	3,4
Cell-Ok-OH	38,2	2,9
Cell-Dk-OH	45,7	3,5

Tableau II-8-Index de cristallinité (X) et taille des cristallites (L) des fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka calculés par *RMN CP/MAS ¹³C*.

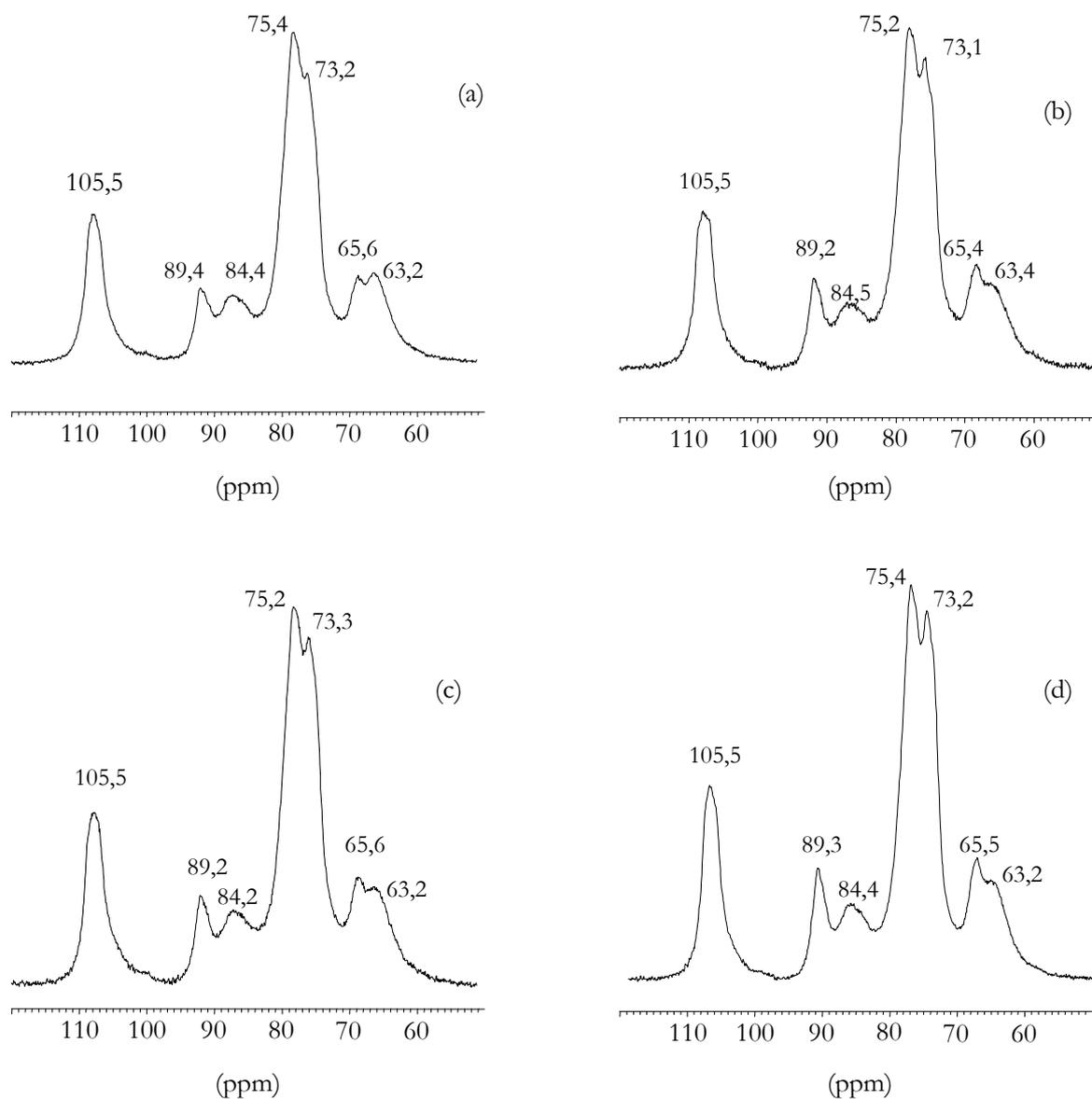


Figure II-7-Spectres RMN CP/MAS ^{13}C des fibres de cellulose des bois d'Izombé (a), de Béli (b), d'Okoumé (c) et de Douka (d).

3.2.2.2 Détermination des allomorphes I_{α} et I_{β} des différentes fibres de cellulose

La structure fine (taux de cellulose I_{α} et I_{β}) des celluloses natives des quatre essences a été déterminée à partir des spectres de la Figure II-8. Ces spectres ont été obtenus à partir des spectres de la Figure II-7 suite à augmentation de la résolution. Cette opération, décrite dans la partie expérimentale du Chapitre II, consiste en une exaltation des intensités des carbones de la zone cristalline qui se traduit en particulier, par l'apparition des allomorphes I_{α} et I_{β} de la cellulose. Les spectres de la Figure II-8 montrent trois

zones d'intérêt : la zone du C_1 cristallin, la zone des C_4 cristallins comprenant les cristaux situés à l'intérieur (i) et ceux situés à la surface (s) des fibres de cellulose, et la zone du C_6 répondant à la même subdivision que celle du C_4 .

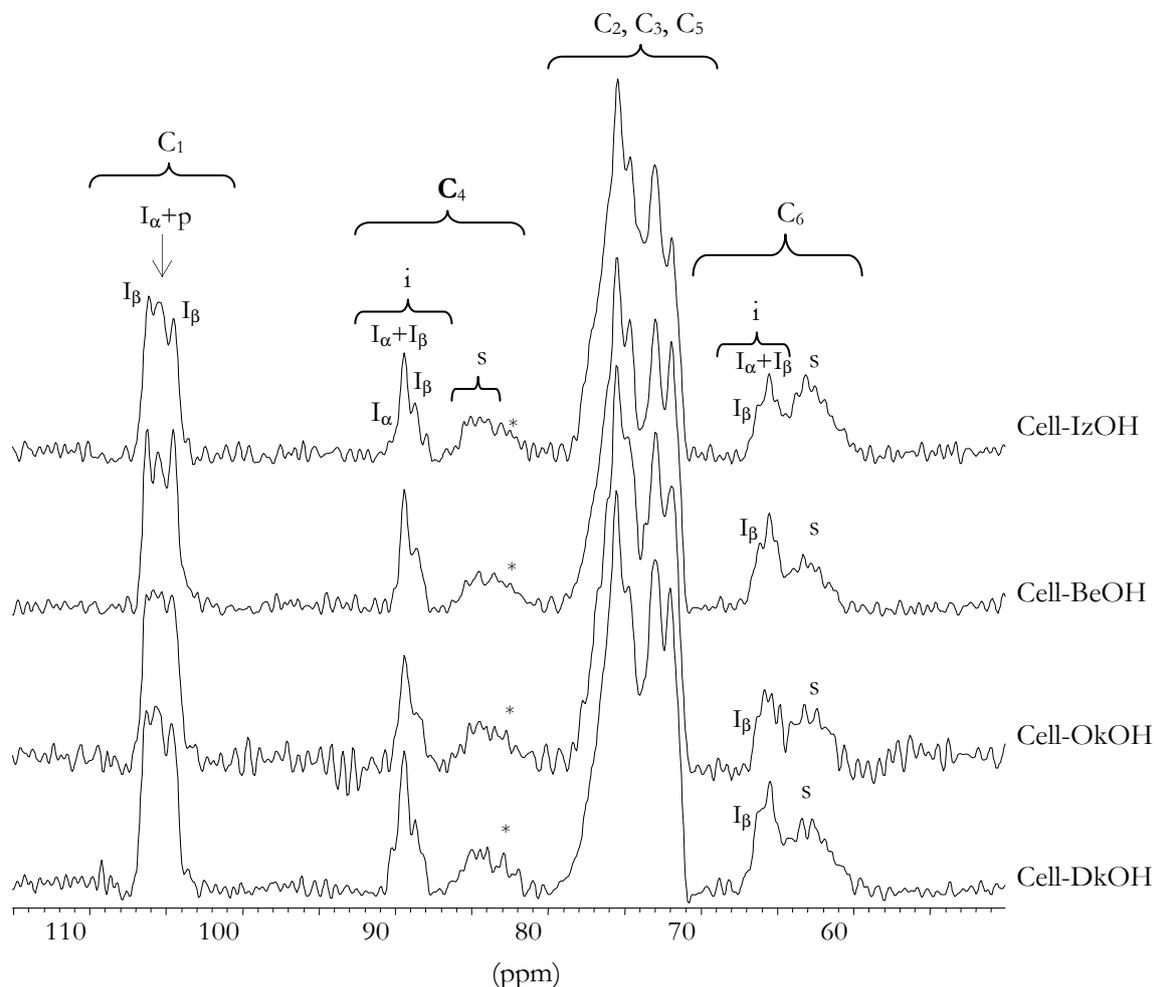


Figure II-8-Spectres RMN CP/MAS ^{13}C des fibres de cellulose des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka après augmentation de la résolution.

i : domaines cristallins situés à l'intérieur des cristallites

s : domaines cristallins situés à la surface des cristallites

* : xylanes incrustés dans les chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux

(i) *La zone du C_1 cristallin*

Elle met en évidence les différents environnements des atomes de carbone anomériques (C_1) de la cellulose cristalline au sein des différents échantillons de cellulose (Figure II-8). On note la présence de l'allomorphe I_α qui donne un signal unique autour de 105 ppm. L'allomorphe I_β donne deux signaux apparaissant aux alentours de 104 et de

106 ppm. La zone du C_1 de la cellulose de chacune des essences a été représentée à la Figure II-9.

On observe dans le spectre de la cellulose de l'Okoumé, un pic distinct à 105,3 ppm (Figure II-8 et Figure II-9c et Tableau II-11), ce pic n'est pas observé de manière aussi caractéristique dans la zone des C_1 des fibres de cellulose des autres essences. Un pic similaire a déjà été observé au sein des fibres de cellulose de lin, il a été décrit comme étant de la cellulose para-cristalline⁶⁴. Cette forme de cellulose est aussi qualifiée de *chaînes à la surface* des allomorphes I_α et I_β ^{65,66,67}, ou de parties peu ordonnées⁶⁸ ; elle a une forme non distincte traduisant plutôt des imperfections d'ordre tridimensionnel de la cellulose cristalline. Les propriétés exactes de la cellulose para-cristalline ne sont pas bien connues. Cependant, la mesure de la constante de temps de relaxation spin-réseau des atomes de carbone de cette phase par échange de solvant, et la détermination de la dimension de ses fibrilles par RMN ^{13}C et par microscopie électronique soutiennent l'idée que la cellulose para-cristalline est une phase ordonnée au cœur de la structure cristalline de la cellulose^{69,66,70}. Elle apparaît dans la zone de résonance de l'allomorphe I_α ; sa contribution dans l'intensité du signal autour de 105 ppm ne peut être négligée^{64,65}, notamment pour des celluloses ayant des cristallites de faibles dimensions.

Toutefois, les pics des allomorphes I_α et I_β de la zone du C_1 ont des intensités bien distinctes et exaltées, notamment pour les fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli et du Douka. Ceux de la cellulose de l'Okoumé sont de faibles intensités. Une analyse qualitative de la forme de la zone du C_1 permet de prévoir des taux différents de cellulose I_α et I_β au sein de chaque essence. Les proportions variables en allomorphes I_α et I_β que suggèrent les spectres de la Figure II-8 peuvent être mesurées par déconvolution des pics du C_1 . L'utilisation de programmes de déconvolution des spectres comme moyen de mesure des proportions relatives des allomorphes de la cellulose à partir des fonctions de Gauss ou de Lorentz a été abondamment décrite dans la littérature^{39,40,37,69,68,66}. Les courbes de déconvolution du C_1 sont représentées à la Figure II-9. Les proportions relatives des allomorphes I_α et I_β et le taux de la phase para-cristalline de l'Okoumé ont été obtenues à partir du rapport des intensités du pic de chaque phase (Tableau II-9 à II-12 et Figure II-9).

Il apparaît à la lumière des résultats des Tableaux II-9 à II-12 que les fibres de cellulose de du Béli sont les plus riches en cellulose I_β (69,5%). Celles de l'Okoumé ont le taux le plus faible en cellulose cristalline I_β (49,3%). Les fibres de cellulose de l'Izombé et du Douka ont des proportions voisines en celluloses I_β , respectivement de 66,2% et de 65,4%. La présence de cellulose para-cristalline dans l'enveloppe du signal à 105 ppm ne nous permet de discuter au stade actuel de notre étude, de la distribution de la cellulose I_α au sein des fibres de cellulose des différentes essences.

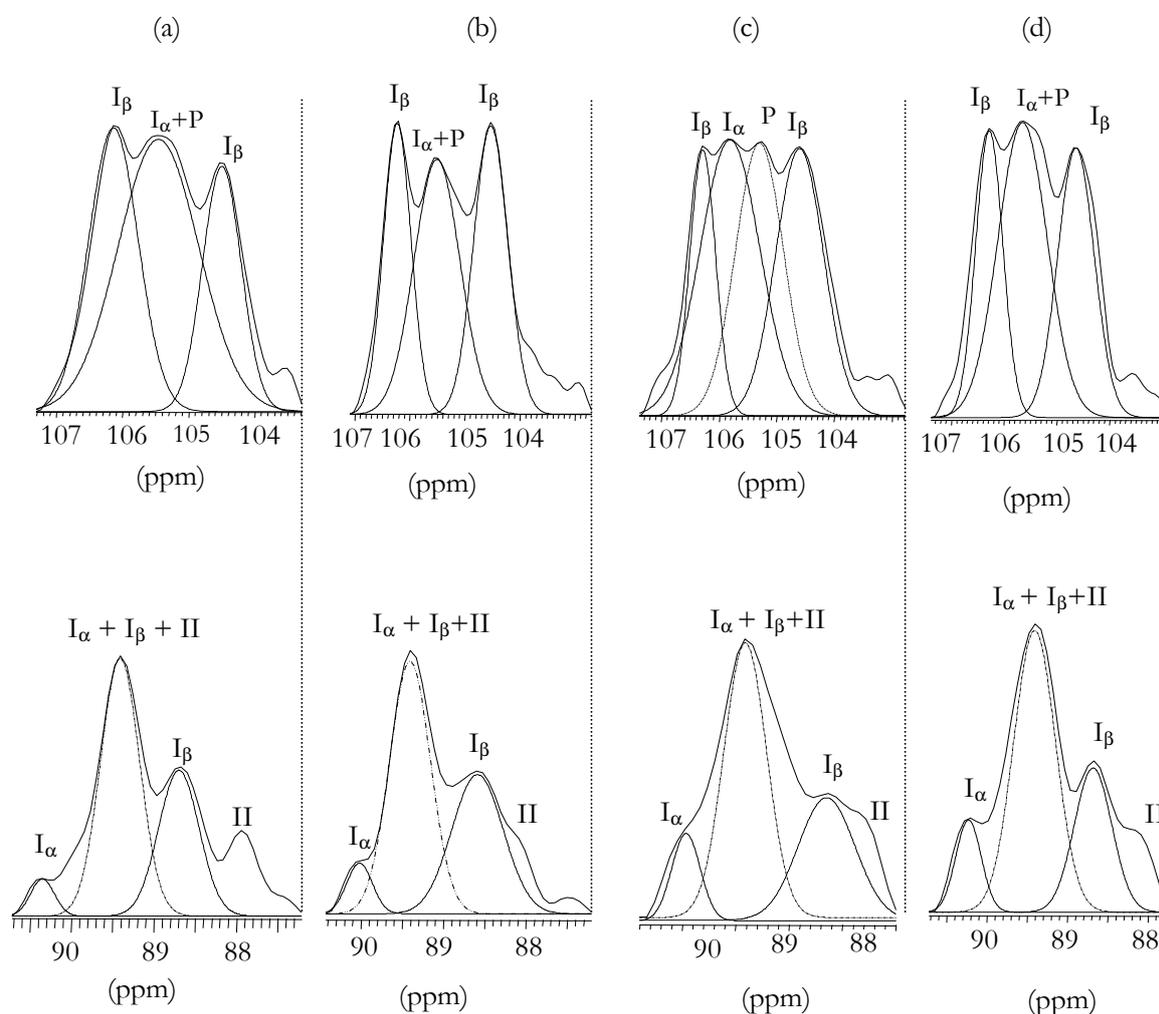


Figure II-9-Spectres déconvolués des carbones C_1 (entre 103 et 107 ppm) et C_4 (entre 88 et 95 ppm) des domaines cristallins situés à l'intérieur des cristallites après augmentation de la résolution des spectres de la cellulose de l'Izombé (a), du Béli (b), de l'Okoumé (c) et du Douka (d). La phase para-cristalline est désignée par P.

Atomes	Allomorphes	δ (ppm)	FWHH (Hz)	Intensité Relative (%)
C ₁	I _{β}	106,1	88,8	35,3
C ₁	I _{α} +P	105,4	144,8	33,8
C ₁	I _{β}	104,5	88,2	30,9
C ₄	I _{α}	90,3	33,7	8,4
C ₄	I _{α} + I _{β} +II	89,4	55,9	58,5
C ₄	I _{β}	88,6	57,9	33,1

Tableau II-9-Attribution des déplacements chimiques des C₁ et C₄, largeurs des pics à mi-hauteurs ou full width at half-height (FWHH) et pourcentage des allomorphes de la cellulose de l'Izombé (Cell-IzOH).

Atomes	Allomorphes	δ (ppm)	FWHH (Hz)	Intensité Relative (%)
C ₁	I _{β}	106,2	59,5	34,9
C ₁	I _{α} + P	105,5	98,6	30,5
C ₁	I _{β}	104,6	73,5	34,6
C ₄	I _{α}	90,1	44,1	12,0
C ₄	I _{α} + I _{β} +II	89,4	58,8	56,7
C ₄	I _{β}	88,6	73,6	31,3

Tableau II-10-Attribution des déplacements chimiques des C₁ et C₄, largeurs des pics à mi-hauteurs ou full width at half-height (FWHH) et pourcentage des allomorphes de la cellulose du Béli (Cell-BeOH).

Atomes	Allomorphes	δ (ppm)	FWHH (Hz)	Intensité Relative (%)
C ₁	I _{β}	106,3	52,8	24,6
C ₁	I _{α}	105,8	122,8	25,5
C ₁	phase para cristalline (p)	105,3	98,7	25,2
C ₁	I _{β}	104,6	98,6	24,7
C ₄	I _{α}	89,9	32,5	18,3
C ₄	I _{α} + I _{β} +II	89,4	48,9	56,5
C ₄	I _{β}	88,6	65,0	25,2

Tableau II-11-Attribution des déplacements chimiques des C₁ et C₄, largeurs des pics à mi-hauteurs ou full width at half-height (FWHH) et pourcentage des allomorphes de la cellulose de l'Okoumé (Cell-OkOH).

Atomes	Allomorphes	δ (ppm)	FWHH (Hz)	Intensité Relative (%)
C ₁	I _{β}	106,2	60,8	33,6
C ₁	I _{α} +P	105,6	110,5	34,6
C ₁	I _{β}	104,6	88,1	31,8
C ₄	I _{α}	90,2	44,1	18,0
C ₄	I _{α} + I _{β} +II	89,4	56,6	54,1
C ₄	I _{β}	88,6	38,1	27,9

Tableau II-12-Attribution des déplacements chimiques des C₁ et C₄, largeurs des pics à mi-hauteurs ou full width at half-height (FWHH) et pourcentage des allomorphes de la cellulose du Douka (Cell-DkOH).

(ii) *La zone des C₄ cristallins*

C'est une zone d'importance majeure dans la compréhension de la distribution des domaines cristallins et des propriétés de surface (interaction à la surface avec les solvants et les réactifs) des fibres de cellulose. Elle comprend le domaine des cristallites situés à l'intérieur (i), compris entre 88 et 91 ppm et celui des cristallites situés à la surface (s) des fibrilles qui lui est compris entre 80 et 88 ppm.

Le domaine des cristallites intérieures (i) montre trois principaux pics. Un pic central autour de 89,4 ppm qui comprend à un mélange de cellulose I _{α} et de cellulose I _{β} . Ce pic central présente deux épaulements ; l'un à 88,6 ppm attribué l'allomorphe I _{β} , l'autre entre 89,9 et 90,3 ppm a été attribué à l'allomorphe I _{α} . Ces attributions découlent des travaux de VanderHart et Attala⁸³, elles ont été confirmées par plusieurs auteurs^{37,68}.

Il convient de préciser que la zone des cristallites située à l'intérieur comprend aussi de la cellulose para-cristalline^{66,71}. Elle a par exemple été observée au sein des pâtes kraft de l'Épicéa⁷².

Les spectres des quatre essences à l'étude dans ce mémoire font bien apparaître des zones cristallines distinctement attribuables aux allomorphes I _{α} et I _{β} , la déconvolution des signaux permet de mesurer la distribution de la cellulose I _{α} et I _{β} , puis les rapports I _{α} /I _{β} à partir intensités des pics à 86,6 ppm et à 89,9-90,3 ppm (Figure II-9 et Tableau II-9-12). Les résultats obtenus dans ces tableaux montrent que l'izombé et le Béli ont les taux

relatifs les plus faibles en cellulose I_{α} et possèdent les proportions relatives les plus importantes en cellulose I_{β} . Les fibres de cellulose de l'Okoumé et du Douka sont par contre les plus riches en cellulose cristalline I_{α} , leurs taux relatifs en cellulose I_{β} sont proches et plus faibles que ceux de l'Izombé et du Béli. Les valeurs du rapport I_{α}/I_{β} répertoriées dans le Tableau II-13 sont caractéristiques des bois durs ($I_{\alpha}/I_{\beta} < 1$)⁶⁵. Signalons la présence du pic caractéristique de cellulose II dans la zone des cristaux intérieurs. Cette forme cristalline supplémentaire de la cellulose I résonne à 87,9 ppm. Sa présence a été observée dans les pâtes Kraft du Bouleau^{37,79}.

Cellulose	C_4		
	I_{α} (%)	I_{β} (%)	I_{α}/I_{β}
Cell-IzOH	20,2	79,8	0,25
Cell-BeOH	27,7	72,3	0,38
Cell-OkOH	42,1	57,9	0,73
Cell-DkOH	39,5	60,5	0,65

Tableau II-13-Distribution des allomorphes I_{α} , I_{β} et du rapport I_{α}/I_{β} du C_4 des cristaux intérieurs de la cellulose des quatre essences.

On note dans le domaine des C_4 cristallins, une zone comprise entre 80 et 88 ppm. C'est le domaine de résonance des chaînes de cellulose situées à la *surface des cristaux (s)* qui comprend deux formes de cristaux : celle *des chaînes situées à la surface accessible des fibrilles* dont les pics de résonance apparaissent à 84,9-85,2 ppm et à 83,9-83,6 ppm et celle *des chaînes situées à la surface inaccessible des fibrilles*^{69,73,74}. La zone de résonance des chaînes situées à la surface des cristallites présente des signaux typiques des structures désordonnées telles que les xylanes (*) dont les déplacements chimiques variant de 82,5 à 82,8 ppm correspondent à ceux trouvés par Newman sur les celluloses du Pin radiata, de l'*Eucalyptus saligna* et *Pseudotsuga menziesii* et des fibres de cellulose du fruit de Kiwi^{42,75}. Ces signaux non identifiés dans les spectres obtenus après extraction des parties amorphes (Figure II-8) suggèrent qu'ils appartiennent aux xylanes incrustés dans les fibres de cellulose par des interactions fortes avec les chaînes situées à la surface accessibles des fibrilles^{74,68}. La présence de ces xylanes réduit le signal de cette catégorie de chaînes de cellulose et

augmente de fait celui des chaînes situées à la surface inaccessibles des fibrilles^{37,38}. On note aussi chez le Béli et le Douka la présence de pics de faibles intensités à 83,1 et 83,3 ppm (respectivement). Ces pics sont attribuables aux mannanes⁶⁵. Ils sont de plus forte intensité chez l'Izombé et l'Okoumé, essences plus riches en *D*-mannose (Tableau II-3) apparaissent respectivement à 83,4 et à 83,1 ppm.

Les interactions xylane-cellulose et mannose-cellulose mises en évidence dans les fibres de cellulose de ces essences rendent difficiles toute mesure quantitative dans la zone des chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux. Ces interactions peuvent avoir une incidence sur la diffusion des solvants et des réactifs à travers les fibres de cellulose, réduisant ainsi la réactivité des fonctions hydroxyles situés à la surface accessible de ces fibres.

(iii) La zone des C₆ cristallins

Elle montre également deux catégories de structure cristalline (Tableau II-14). Celle dont les C₆ appartiennent aux chaînes de cellulose orientées vers l'intérieur des cristaux, elle comprend les pics à 65,5 (allomorphes I_α+I_β) et à 66,2 ppm (allomorphe I_β) caractéristiques de la cellulose I^{76,77,39}. Les groupes hydroxyméthyles des glucoses de l'allomorphe I_β ont une conformation de type butane trans-gauche (*tg*)⁷⁸.

La deuxième catégorie des C₆ cristallins est représentée par les deux pics aux faibles déplacements chimiques, i.e à 63,3-63,2 ppm et 62,7-62,4 ppm. Lesquels représentent les C₆ d'un mélange de cellulose I_α et de cellulose I_β appartenant aux chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux^{65,39,77}. Les valeurs des déplacements chimiques des C₆ de ces chaînes ne coïncident pas avec celles publiées pour la cellulose microcristalline par Newman⁸⁰. Ce décalage de déplacements chimiques peut être dû à la présence de cellulose II qui apparaît sous forme d'épaulement dans la zone des C₄ des chaînes de cellulose situées à la surface accessible des fibrilles (Figure II-9). Elle est constituée de groupes hydroxyméthyles de conformation *gt*^{76,81}.

Mais les valeurs des déplacements chimiques des C₄ des Tableaux II-9 à II-12 et la forme des diffractogrammes obtenus par DRX soutiennent l'idée que les celluloses extraites des bois étudiés sont bien du type cellulose I (malgré quelques chaînes de

cellulose II). Les déplacements chimiques des chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux montrent deux sortes de doublets. Le premier doublet comprend les pics intenses à 63,3-63,2 ppm et 62,7-62,4 ppm de la zone des chaînes de cellulose situées à la surface (s). Conformément aux modèles de conformation des allomorphes I_β proposés par Newman⁷⁶, nous avons ici des pics correspondant aux chaînes de cellulose situées à la surface au sein desquelles les C_6 sont de conformation *gt*. On note également la présence de pics de faibles intensités à 61,6-61,8 ppm. Ils forment avec le pic à 62,4-62,7 ppm un doublet caractéristique de la conformation *gg* des C_6 des chaînes de cellulose I_β situées à la surface des cristaux. Compte tenu de ces résultats, nous proposons que la surface des allomorphes I_β des fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka soient constitués d'un mélange de C_6 de conformation *gg* et *gt*. La faible intensité du pic à 61,6-61,8 ppm par rapport à celui à 63,3-63,2 ppm suggère une prédominance de la conformation *gt*.

Cellulose	C_6 intérieur		C_6 surface	
	I_β	$I_\alpha + I_\beta$	$I_\alpha + I_\beta$	$I_\alpha + I_\beta$
Cell-IzOH	66,2	65,5	63,2	62,5
Cell-BeOH	66,2	65,5	63,3	62,7
Cell-OkOH	66,3	65,7	63,2	62,4
Cell-DkOH	66,2	65,5	63,3	62,7

Tableau II-14-Déplacements chimiques des C_6 cristallins des allomorphes I_α et I_β des fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka.

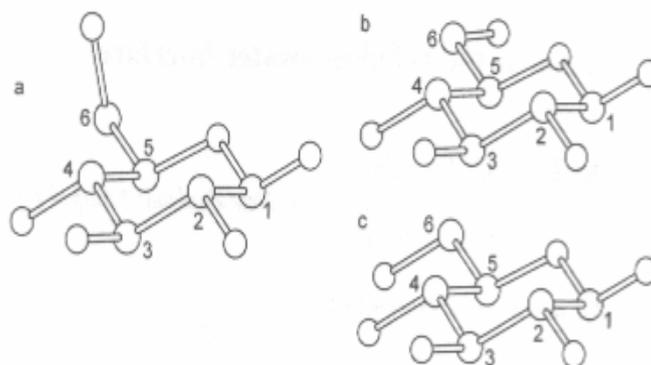


Figure II-10-Atomes de carbone et d'oxygène du β -D glucose montrant le groupe hydroxyméthyle (CH_2-OH , l'atome de carbone représente ici le C_6) en conformation (a) gauche-gauche (*gg*), (b) gauche-trans (*gt*) et (c) trans-gauche (*tg*) correspondant respectivement aux torsions exocycliques de l'angle $\chi=(C_4)-(C_5)-(C_6)-(O_6)$ à 60° , 180° et 360° d'après Horii et Mazeau^{81,82}.

4 Etude structurale des lignines

4.1 Par *IRTF*

Les spectres infrarouges des lignines dioxane acides des quatre essences sont représentés à la Figure II-11. Les principales bandes associées aux spectres des lignines extraites des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka sont répertoriées dans le Tableau II-15. Les spectres de la Figure II-11 montrent les bandes caractéristiques des lignines des bois durs. On note en effet la présence des $\nu(C-O)$ des unités S à 1320-1327 et celle des unités condensées en position 5 et des $\nu(C-O)$ des unités G à 1266 cm^{-1} . La bande à 1123 cm^{-1} , typique des $\delta_p(C-H)$ des unités syringyles indique que nous avons des lignines de type SG des bois durs⁸⁵. De plus, les rapports des intensités des pics à 1266 cm^{-1} des unités guaiacyles (I_G) par rapport à ceux à 1510-1508 cm^{-1} des noyaux aromatiques de la lignine (I_L), notés I_G/I_L montrent que l'Izombé et le Béli ont les rapports les plus élevés. Ces deux essences semblent être les plus riches en unités guaiacyles, la lignine de l'Izombé (L-IzOH) serait la plus riche en unités guaiacyles (Tableau II-16). La prépondérance des unités guaiacyles chez la lignine de l'Izombé est confirmée par l'intensité de la bande à 744 cm^{-1} qui correspond aux $\delta_{oop}(C-H)$ des unités guaiacyles (Figure II-11 et II-12). Par analogie, une étude comparative des intensités relatives des pics à 1320-1327 cm^{-1} des unités syringyles (I_S) par rapport à celles des noyaux aromatiques de la lignine (I_L), que nous noterons I_S/I_L , montre des rapports plus élevés pour l'Okoumé et le Douka. Ces dernières seraient les plus riches en unités syringyles. Le taux d'unités syringyles serait plus important dans la lignine extraite du Douka (L-DkOH) (Tableau II-16). Il est intéressant de noter que le pic à 766-763 cm^{-1} croît de l'Izombé vers le Douka avec l'augmentation de l'intensité des unités syringyles (Figure II-12). Ce pic non attribué dans la littérature semble être une vibration de déformation des $C-H$, $\delta(C-H)$ des noyaux aromatiques des unités syringyles.

Les spectres de la Figure II-11 montrent des variations significatives des intensités relatives des pics à 1459, 1217-1220 et à 1123 cm^{-1} (Tableau II-16) qui nous permettent de classer, suivant des critères précédemment publiés⁸⁵, les lignines des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka en deux types:

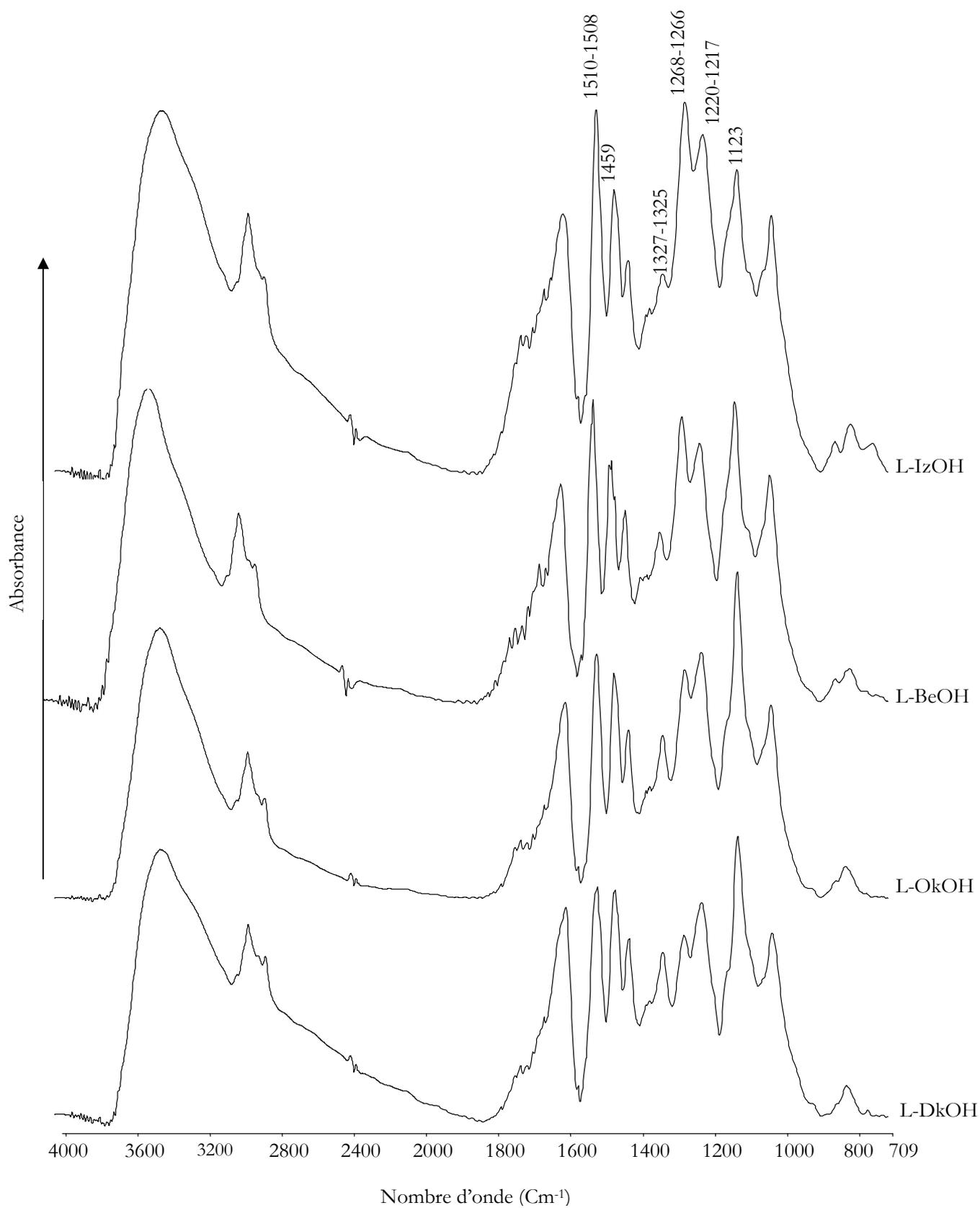


Figure II-11- Spectres infrarouges des lignines dioxane de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)				Attribution des bandes
L-IzOH	L-BeOH	L-OkOH	L-DkOH	
3423	3428	3423	3423	$\nu(O-H)$ des liaisons hydrogène des lignines
2938	2938	2938	2932	$\nu(C-H)$
2840	2840	2846	2846	
1734	1734	1734	1734	$\nu(C=O)$ des $O=C-OH$ et des $O=C-OCH_3$ des xylanes et de la lignine
1717-1734	1717-1734	1717-1734	1717-1734	$\nu(C=O)$ des cétones conjuguées et des acides carboxyliques de la lignine $C=O$ des carbonyles conjugués et des aryles cétones
1654	1594	1594	1594	vibration du squelette aromatique et $\nu(C=O)$ des syringyles et des guaiacyles
1510	1510	1508	1508	ν_{oop} des benzènes de la lignine
1459	1459	1459	1459	$\delta_a(C-H)$ des $-CH_3$ - et $-CH_2-$ de la lignine
1422	1422	1422	1422	$\delta_a(C-H)$ et γ_{Ar} des unités guaiacyles et syringyles
1379	1381	1373	1370	$\nu(C-H)$ des $-CH_2$, $O-H$ phénoliques
1320	1325	1327	1327	$\nu(C-O)$ des syringyles et vibration des guaiacyles condensées en position 5
1266	1266	1266	1266	$\nu(C-O)$ des guaiacyles
1220	1217	1217	1220	$\nu(C-O)$ des syringyles et $\nu(C-O)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C=O)$ des guaiacyles
1123	1123	1123	1123	$\delta_p(C-H)$ des motifs syringyles
1029	1026	1026	1026	$\delta_p(C-H)$ des guaiacyles, $\delta_p(C-H)$ des guaiacyles > syringyl, $\delta(C-O)$ des alcools primaires
-	913	914	914	$\delta(C-H)$ des CH_2 des guaiacyles et des syringyles
855	855	852	852	$\delta_{oop}(C-H)$ en position 2, 5 et 6 positions des guaiacyles
814	814	826	826	$\delta_{oop}(C-H)$ des guaiacyles-syringyles
747	744	743	743	$\delta_{oop}(C-H)$ des unités guaiacyles (67ter)

Table II-15-Attribution des bandes infrarouges des lignines dioxane de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka, respectivement L-IzOH, L-BeOH, L-OkOH et L-DkOH selon les références 85 à 97. Les symboles ν et δ sont respectivement les vibrations de tension et les vibrations de déformation angulaire. Les indices as , $soop$, ip et oop signifient respectivement antisymétrique, symétrique hors du plan, dans le plan et hors du plan.

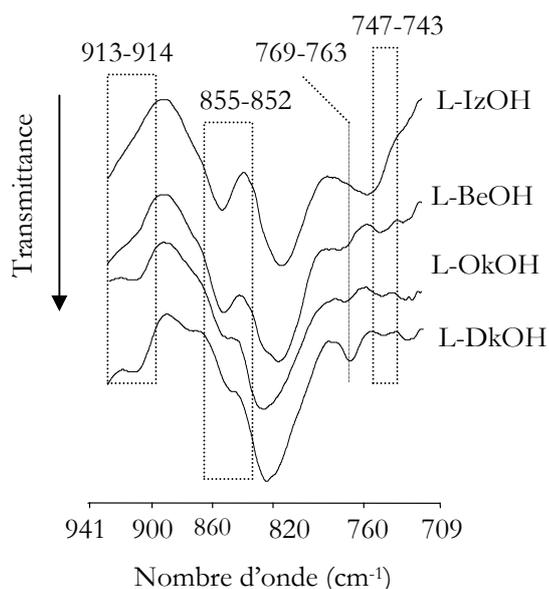


Figure II-12-Bandes infrarouges des lignines dioxane de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH) entre 709 et 941 cm⁻¹.

4.1.1 La lignine de l'Izombé

Elle a le rapport $I_{1459}/I_{1510-1508}$ le plus faible, elle détient le pic à 1266 le plus élevé ; de plus, elle a le pic des $\nu(C-O)$ des unités syringyles à 1320 le plus faible. Le pic à 1266 est d'intensité supérieure à celui à 1220. On note enfin une nette séparation des pics à 855-852 et 814 cm^{-1} . Ces variations des rapports correspondent à celles des lignines de type SG 1.

4.1.2 La lignine du Béli

Elle a un rapport $I_{1459}/I_{1510-1508}$ de faible valeur mais légèrement supérieure à celui de la lignine de l'Izombé. Le pic à 1325 des $\nu(C-O)$ des unités syringyles est d'intensité supérieure à celui de l'Izombé. Le pic à 1266 demeure supérieur à celui à 1217. Le pic à 1123 est de même intensité que celui à 1459. Les pics à 855 et à 814 sont distincts. Tous ces critères font de la lignine du Béli une lignine de type SG 1.

4.1.3 La lignine de l'Okoumé

Elle montre un rapport $I_{1459}/I_{1510-1508}$ plus élevé que ceux de l'Izombé et du Béli. Le pic des $\nu(C-O)$ des unités syringyles à 1327 est plus intense que ceux des lignines précédentes. Le pic des $\nu(C-O)$ des unités guaiacyles à 1266 est bien plus faible que celui à 1217. Le pic à 1123 y est de plus grande intensité que ceux des lignines du type SG 1. Le pic à 814 cm^{-1} à laisser place au pic à 826 cm^{-1} ; celui à 852 cm^{-1} est de faible intensité. Nous avons ici une lignine de type SG 3.

4.1.4 La lignine du Douka

La lignine du Douka a des caractéristiques proches de celle de l'Okoumé. Elle montre un rapport $I_{1459}/I_{1510-1508}$ de même valeur. Le pic des $\nu(C-O)$ des unités syringyles à 1327 est plus intense que ceux des lignines de l'Izombé, du Béli et de l'Okoumé. Le pic des $\nu(C-O)$ des unités guaiacyles à 1266 est bien plus faible que celui à 1217. Le pic à 1123 y est nettement dominat et de plus grande intensité que ceux des lignines du type SG 1. Le pic à 814 cm^{-1} à également laisser place à celui à 826 cm^{-1} ; celui à 852 cm^{-1} est le plus faible

des lignines étudiées. Comme pour l'Okoumé, la lignine du Douka est également de type SG 3.

Lignine	I_S/I_L	I_G/I_L	$I_{1459}/I_{1510-1508}$	$I_{1220-1217}/I_{1266}$	$I_{1123}/I_{1510-1508}$	$(S/G)_{IRTF}$
L-IzOH	$0,09 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,20$	$0,81 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,03$
L-BeOH	$0,16 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$
L-OkOH	$0,27 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,03$
L-DkOH	$0,33 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,10$	$1,56 \pm 0,06$	$1,34 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,10$

Tableau II-16-Distribution des unités S et G par les rapports d'intensité I_S/I_L , et I_G/I_L , et du rapport S/G par IRTF, $(S/G)_{IRTF}$

Les résultats de l'analyse des lignines dioxane acide des quatre essences par IRTF corroborent les hypothèses émises lors de l'étude qualitative de leurs sciures respectives par IRTF et RMN CP/MAS ^{13}C (Figure II-3 et II-4). La classification qui découle de la distribution des unités S et G de ces lignines nous donne une forte indication sur leur sensibilité à l'action de certains agents d'oxydation tels que les manganèses peroxydases (MnP) que l'on rencontre dans les pourritures blanches telles que *Pycnoporus sanguineus* (*P.s.*), connus pour leur capacité à oxyder préférentiellement les unités S (ce point sera plus amplement discuté dans le Chapitre III).

Nous allons dans la suite de ce mémoire, discuter de la distribution des unités S et G de ces lignines par une étude complémentaire en UV-Visible, RMN 1H et ^{13}C .

4.2 Etude de la structure des lignines par UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est un outil efficace pour l'étude de la distribution des unités phénoliques guaiacyles et syringyles non conjuguées des bois durs et des bois tendres⁸⁸. L'efficacité de cet outil a été mise à profit pour l'étude des lignines de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Les spectres UV-Visible de ces lignines (Figure II-13) montrent deux maxima caractéristiques des lignines : l'un autour de 240 nm et l'autre autour de 280 nm, avec un minimum autour de 260 nm. On note chez tous les échantillons, une absorbance maximale autour 280 nm (de 278 à 280 nm). Ce maximum varie suivant le type de lignine, il est attribuable au singulet de l'état 1L_b des phénols⁹⁸. L'absorption de ce maximum dépend du taux d'unités phénoliques de type guaiacyle et

syringylpropane^{99,100}. On note par ailleurs que les spectres *UV-Visible* de la Figure II-13 ne présentent pas de bandes d'absorption caractéristiques des transitions $n-\pi^*$ des fonctions carbonyles ($C_{\alpha}=O$) et des $\pi-\pi^*$ des doubles liaisons conjuguées ($C_{\alpha}=C_{\beta}$) des acides *p*-coumariques et féruliques entre 310 et 320 nm^{101,100}. D'autre part, les spectres de la Figure II-13 ne font pas apparaître aux grandes longueurs, les bandes caractéristiques des polyphénols non solubles, généralement liés aux lignines.

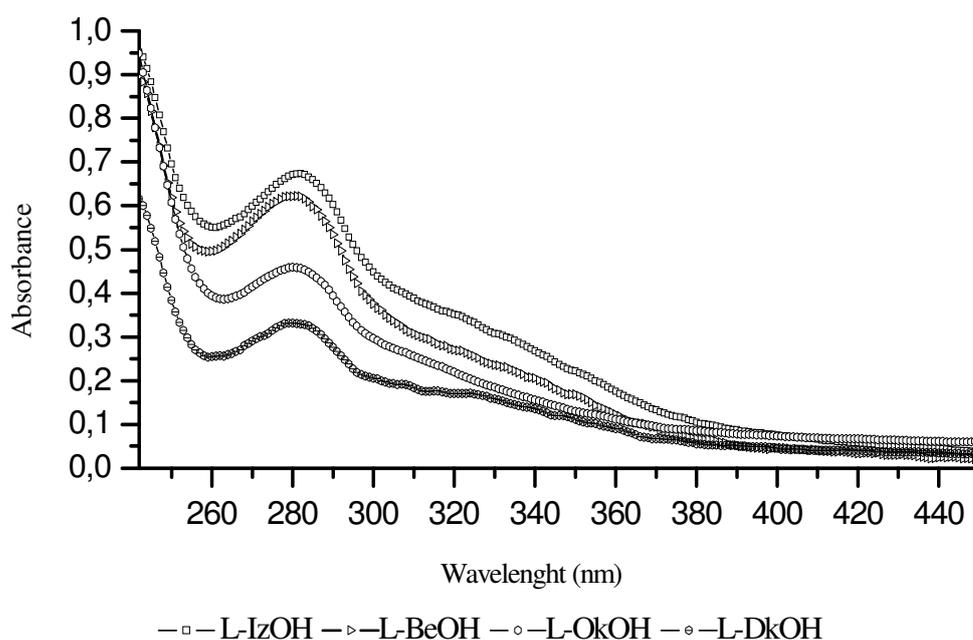


Figure II-13-Spectres UV-Visibles des lignines dioxane acides de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH)

Les lignines de l'Izombé et du Béli ont des absorbances maximales respectives de 0,68 et 0,63 pour des valeurs de $\lambda_{max}=280$. Celles de l'Okoumé et du Douka sont respectivement de 0,46 et de 0,34 à $\lambda_{max}=279$ et 278 nm. Le déplacement des absorbances maximales de l'Okoumé et du Douka vers les faibles longueurs d'onde indique une augmentation des unités phénoliques à haute symétrie moléculaire type syringylpropane^{101,102}. Ce résultat semble indiquer une prédominance des unités G chez les lignines de l'Izombé et du Béli par rapport à celles l'Okoumé et du Douka, plus riches en unités S.

Il est intéressant de remarquer que l'augmentation du rapport $(S/G)_{IRTF}$ montre une forte corrélation avec la diminution des $A_{\lambda_{max}}$ mesurées en *UV-Visible* ($R=0,9928$, Figure II-14). Cette évolution des absorbances à λ_{max} avec le rapport S/G est en accord avec les travaux de Yoshida qui ont établi une corrélation similaire à partir du rapport S/G mesuré en *UV-Visible*¹⁰³. Notre travail montre bien une forte dépendance entre les absorbances maximales autour de 280 nm et la distribution des unités syringyles et guaiacyles des lignines extraites de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka.

Les variations observées pour les valeurs des λ_{max} associées à ces lignines donnent une forte indication sur la distribution de leurs unités S et G, et sur le taux de OH phénoliques ($OH_{phéni}$) associés à ces unités¹⁰².

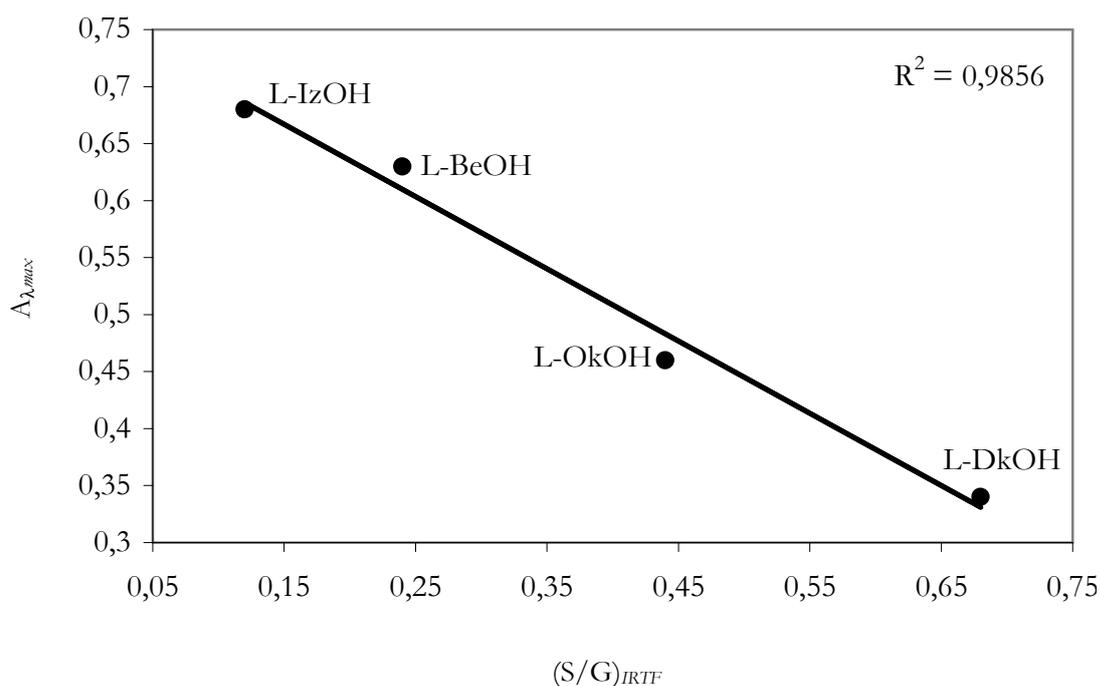


Figure II-14-Corrélation entre l'absorbance à λ_{max} ($A_{\lambda_{max}}$) et le rapport $(S/G)_{IRTF}$ des lignine de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH)

4.3 Etude de la structure par RMN^1H

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN^1H) figure parmi les outils les plus couramment utilisés pour l'élucidation des structures des lignines.

L'efficacité de cet outil a été validée par les travaux de Ludwig^{104,105} et de Lundquist^{106,107}. Les solvants les plus couramment utilisés en RMN ¹H des lignines sont le diméthylsulfoxyde deutérié (DMSO-d₆) et le chloroforme deutérié (CDCl₃-d₆)^{108,109,110}. L'étude des lignines acétylées des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka par RMN ¹H s'est effectuée dans le CDCl₃. Les spectres RMN ¹H des lignines sont représentés à la Figure II-15b. Ils ont été calibrés sur le résiduel du CDCl₃ à 7,26 ppm. Les aires des protons, relatives à celles du CDCl₃¹¹¹ ont été présentées dans le Tableau II-17. On note la présence de pics caractéristiques de la pyridine (Py) résiduelle entre 8,6-8,63 et entre 7,27 et 7,28 ppm (Figure II-15a). Signalons aussi la présence d'un pic difficilement attribuable à 8,73 ppm chez L-BeAc.

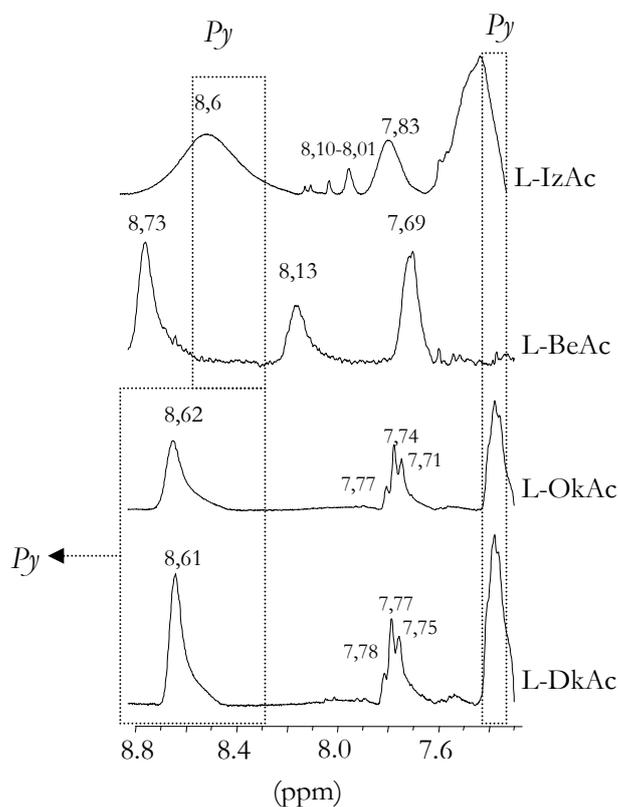


Figure II-15a-Agrandissement des spectres RMN ¹H des lignines acétylées de l'Izombé (L-IzAc), du Béli (L-BeAc), de l'Okoumé (L-OkAc) et du Douka (L-DkAc) entre 7,4 et 8,8 ppm.

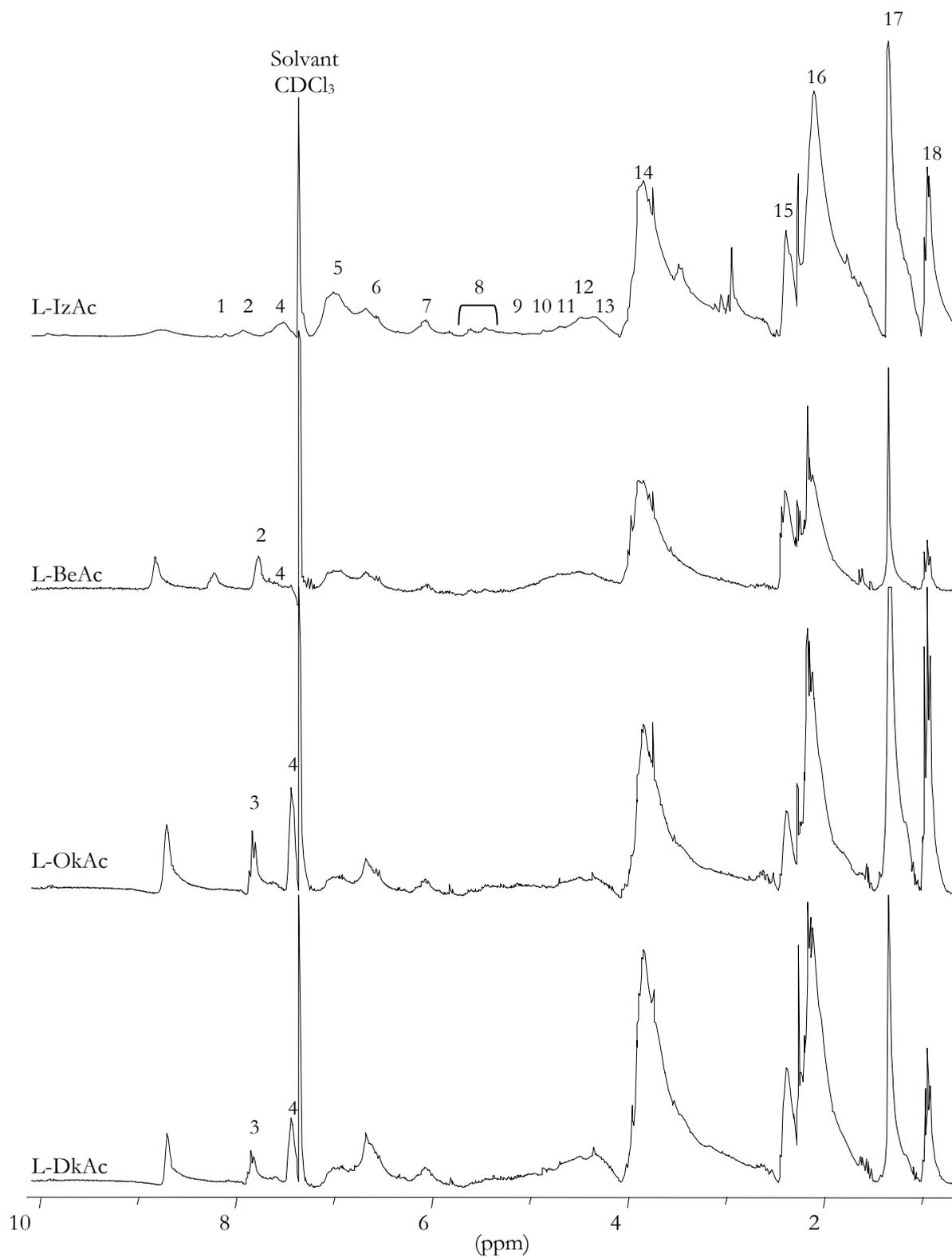


Figure II-15b-Spectres $\text{RMN } ^1\text{H}$ des lignines acétylées de l'Izombé (L-IzAc), du Béli (L-BeAc), de l'Okoumé (L-OkAc) et du Douka (L-DkAc).

Pics	Régions	Aires relatives des pics intégrés				Attributions
		L-IzAc	L-BeAc	L-OkAc	L-DkAc	
1	8,14-7,95	8,08(0,02)				H_α des unités stylobènes
2	7,91-7,59	7,83(0,1)	7,69(0,9)			H_β des unités stylobènes H_β des unités cinnamaldéhydes
3	8,0-7,42			0,74	0,64	Traces de pyridine résiduelle Protons éthyléniques
4	7,40-7,28	0,44	0,07	1,31	1,12	Protons aromatiques d'acides <i>p</i> -coumariques et féruliques
	7,26	1	1	1		CDCl ₃
5	7,16-6,68	2,63	1,11	0,97	0,88	Ar- <u>H</u> des unités guaiacyles
6	6,68-6,14	1,03	0,95	1,48	2,24	Ar- <u>H</u> des unités syringyles
7	6,14-5,78	0,41	0,45	0,48	0,50	H_α des unités β -O-4 H_α des structures β -1 Protons éthyléniques H_β des alcools cinnamiques
8	5,76-5,26	0,27	0,23	0,23	0,26	H_α des structures β -5 H_α des éthers benzyle-aryle non cycliques
9	5,24-5,00	0,10	0,05	0,01	0,07	H_β des structures condensées
10						H_α des unités β -O-4
	4,80-4,73	0,10	0,01	0,003	0,06	H_β des unités β -O-4 H_α des unités β - β
11	4,68-4,54	0,24	0,11	0,09	0,13	H_α des unités β -O-4
12	4,53-4,33	0,88	0,68	0,79	0,98	Non attribué
13	4,33-3,99	0,41	0,45	0,86	1,37	H_γ de diverses structures
14	3,99-2,97	10,57	11,23	14,01	18,88	Protons méthoxyliques
15	2,37-2,19	2,91	3,18	1,98	2,71	Acétates aromatiques
16	2,19-1,39	13,31	10,01	14,24	15,13	Acétates aliphatiques
17	1,27-0,9	8,85	2,32	18,01	5,44	\underline{CH}_2 des chaînes aliphatiques ou de certains contaminants
18	0,9-0,27	2,99	0,91	10,29	2,75	\underline{CH}_2 ou \underline{CH}_3 des chaînes aliphatiques ou de certains contaminants
(S/G)_{RMNIH}		0,39	0,86	1,53	2,57	

Tableau II-17-Attribution des bandes RMN 1H des lignines acétylées des bois d'Izombé (L-IzAC), du Béli (L-BeAc), de l'Okoumé (L-OkAc) et du Douka (L-DkAc) selon les références 104 à 110.

L'essentiel des discussions sur les spectres RMN 1H des lignines acétylées de ces essences étant certes consacrées à la distribution leurs unités S et G, nous avons tenu à présenter dans le Tableau II-17 ci-dessus, l'ensemble des pics des protons caractéristiques de ces lignines. On notera que l'aire relative du pic à 7,16-6,68 ppm des protons

aromatiques (*Ar-H*) des unités G de la lignine est plus importante chez L-IzAc et L-BeAc. Les lignines L-OkAc et L-DkAc sont les plus riches en unités S. L-DkAc possède le taux le plus élevé en unités S (Tableau II-17).

Ce résultat montre une forte cohérence avec celui obtenu par *IRTF*. Le rapport S/G déterminé à partir des aires relatives des protons des unités S (6,68-6,14 ppm) et G (7,16-6,68 ppm), que nous noterons $(S/G)_{RMN\ 1H}$ est bien corrélé avec $(S/G)_{IRTF}$. Ce qui confirme la distribution des unités S et G obtenue par *IRTF* (Figure II-16).

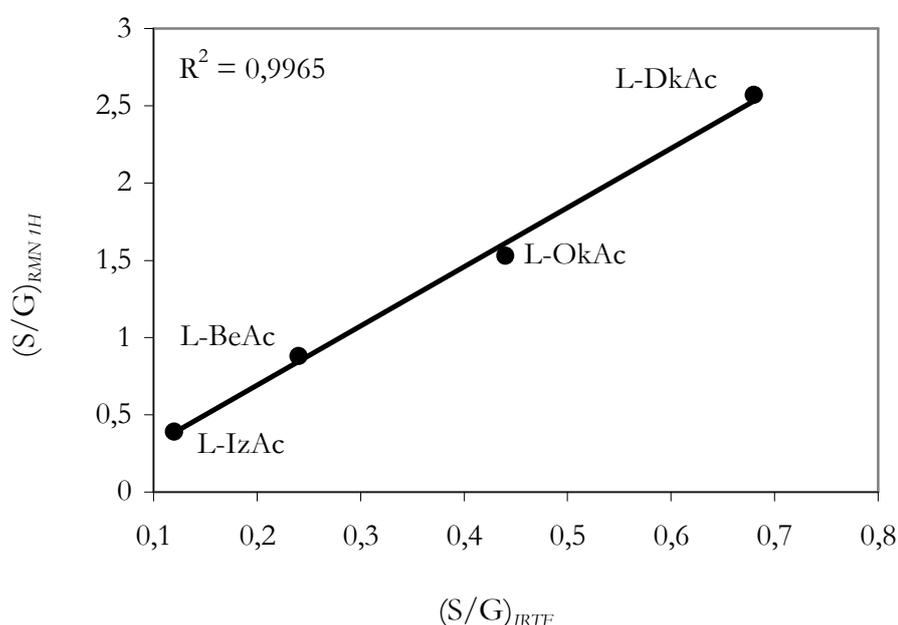


Figure II-16-Corrélation entre les rapports S/G des lignines acétylées de l'Izombé (L-IzAc), du Béli (L-BeAc), de l'Okoumé (L-OkAc) et du Douka (L-DkAc) déterminées par $RMN\ 1H$ et *IRTF*

Au-delà de la distribution des unités S et G des lignines, les spectres de la Figure II-15 et le Tableau II-17 mettent en évidence d'autres résultats significatifs. On note chez L-IzAc, la présence de pics à 8,08-8,01 ppm dus aux H_α des unités stylbènes¹¹⁰. L-IzAc et L-BeAc montrent à 7,83 et 7,69 ppm, des pics attribués respectivement aux H_β des unités stylbènes et aux H_β des cinnamaldéhydes¹¹⁰. L'absence des pics des H_α des stylbènes chez L-BeAc, L-OkAc et L-DkAc suggèrent que les lignines dioxane acides de ces essences ne possèdent pas ou possèdent très peu d'unités stylbènes. Les aires relatives des H_β des

structures condensées (pic 9) de L-IzAc et L-DkAc sont plus importantes que celles de L-BeAc et L-OkAc. Il est intéressant de remarquer que L-OkAc à l'aire relative la plus faible en H_β des structures condensées. Ce résultat suggère que la lignine native l'Okoumé est pauvre en structures condensées que celles des trois autres essences. D'autre part, l'aire relative des H_α des unités β -O-4 de L-IzAc est le double des aires respectives de L-BeAc, de L-OkAc et de L-DkAc. Nous pouvons à partir de ce résultat, nous attendre à ce que la lignine native de l'Izombé soit la plus riche en liaisons β -O-4 porteurs de protons sur le carbone C_α .

Les aires relatives du pic 14 des protons méthoxyliques (OCH_3) sont plus importantes chez L-OkAc et L-DkAc que chez L-IzAc et L-BeAc. Ce résultat va dans le sens de la présence majoritaire d'unités S riches en groupes OCH_3 dans les lignines natives de l'Okoumé et du Douka et confirme la distribution des unités S obtenues à partir des aires relatives des pics 6 du Tableau II-17, ce qui corrobore les rapports d'intensité obtenus par *IRTF* (1.2.3.1) et l'évolution des λ_{max} discutées par *UV-Visible* (1.2.3.2).

Nous observons également que L-OkAc possède le taux le plus faible en acétates phénoliques (pic 15 du Tableau II-17). Il semble, à la lumière de ce résultat, que le degré d'acétylation des hydroxyles phénoliques ($OH_{phénol}$) de L-IzOH, de L-BeOH et de L-DkOH soit plus important que celui de L-OkOH. Par ailleurs, le taux en acétates aliphatiques est plus élevé pour L-DkAc et L-OkAc que pour L-IzAc et L-BeAc. Les quatre lignines étudiées ici sont plus riches en acétates aliphatiques qu'en acétates phénoliques, suggérant ainsi une prédominance de fonctions hydroxyles aliphatiques (OH_{aliph}) par rapport aux ($OH_{phénol}$). Cette différence d'abondance en acétates aliphatiques et phénoliques laisse prévoir une différence de réactivité face aux anhydrides d'acide.

4. 4 Etude de la structure des lignines par *RMN*¹³C

Les spectres *RMN*¹³C des lignines dioxane acétylées de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka ont été représentés à la Figure II-17. Les attributions des bandes caractéristiques à ces spectres sont répertoriées au Tableau II-19.

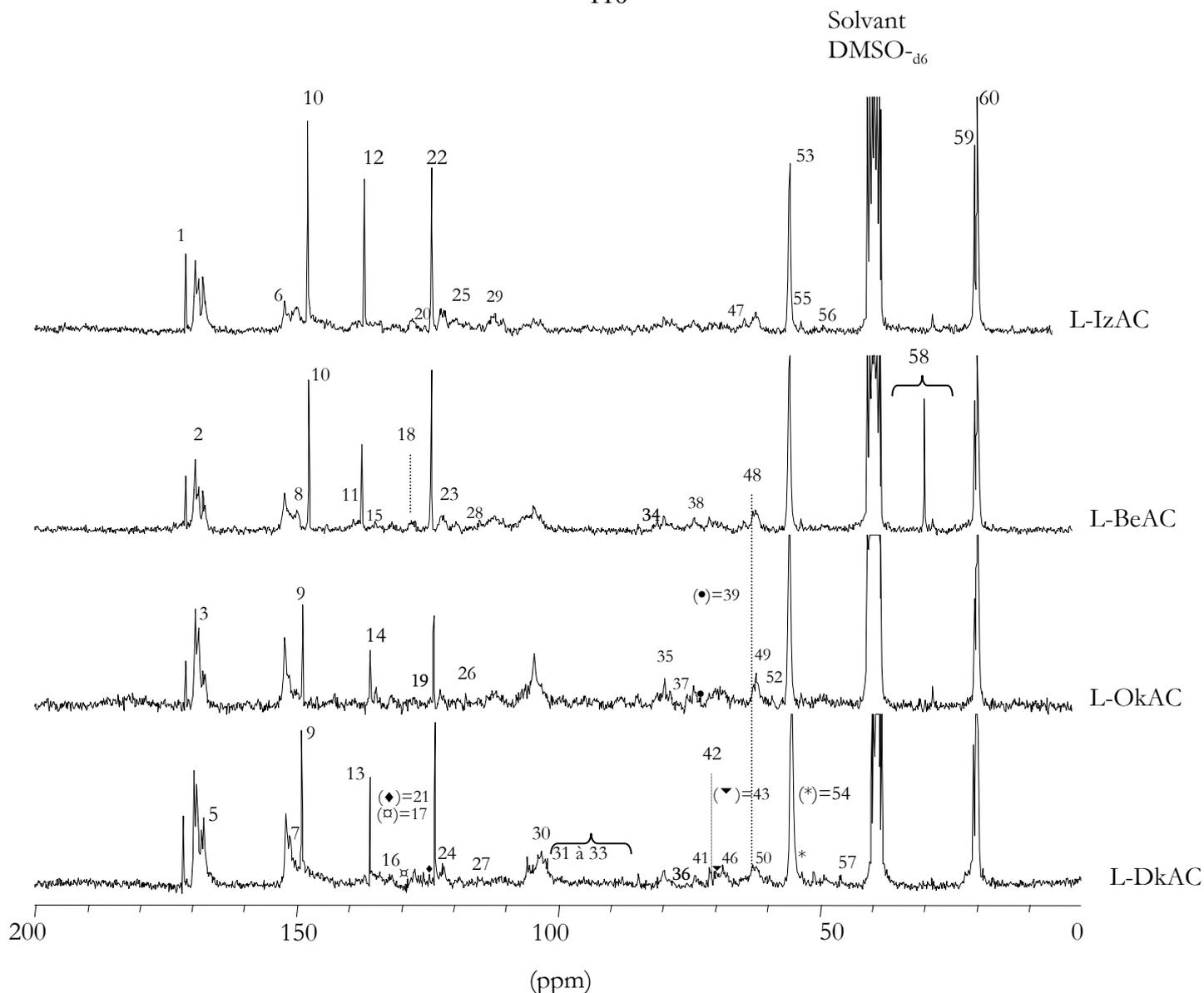


Figure II-17-Spectres RMN ¹³C des lignines acétylées de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka, respectivement L-IzAc, L-BeAc, L-OkAc, L-DkAc

Pics	Déplacements chimiques				Attributions
	L-IzAc	L-BeAc	L-OkAc	L-DkAc	
1	171,10	171,09	171,07	172,06	COOH aliphatiques
2	169,6	169,6	169,25	170,01	C=O des acétyles aliphatiques primaires
3	168,7	168,7	168,65	169,48	C=O des acétyles aliphatiques secondaires
4				168,54	C=O des acétyles aromatiques
5	167,77	167,77	167,77	168,13	C=O des acétyles aromatiques
6	152,19	152,17	152,18	152,47	C-3/C-5 des S _c avec β-O-4;

7	151,56		151,33	151,69	<i>C-3/C-5</i> des S_e et <i>C-3</i> des G_e
8	149,83	149,77			<i>C-3</i> des G_a
9			148,76	149,37	<i>C-4</i> des G_e des -aryles éthers (forme thréo)
10	147,82	147,54			<i>C-4</i> des G_e des -aryles éthers (forme érythro)
11	138,09	138,91			<i>C-1/C-4</i> des G_a
12	136,96	137,41			C_α d'unités <i>Ar-CH=CH-OAc</i>
13		136,30		136,34	<i>C-1</i> des S_e et G_e
14			135,87		<i>C-1</i> des \underline{G} -CH=CH- et \underline{G} -CH-OAc
15	134,9	134,93	134,76	134,42	<i>C-1</i> des \underline{G} -CH=CH- et \underline{G} -CH-OAc
16		131,74	131,84	132,19	<i>C-1</i> des G_e ; <i>C-5</i> et <i>C-5'</i> des unités 5-5'
17				129,21	<i>C-2/C-6</i> des <i>Ar-CH=CH-CH₂-OAc</i>
18	128,57	128,46		128,50	C_β des alcools cinnamiques
19	127,7	127,92	127,60	127,72	<i>C-2/C-6</i> des unités H
20	126,2	126,74	126,37	126,08	<i>C-5/C-5'</i> des unités 5-5' non étherifiées
21				124,96	C_α et C_β des unités <i>Ar-CH=CH-CH₂-OH</i>
22	124,08	124,12	123,73	123,98	
23	122,47	122,30	122,40	122,52	<i>C-5</i> des G_a ; C_β des <i>G-CH=CH-CH₂-OAc</i>
24	122,27	122,27	122,38	122,19	
25	119,50	119,33		119,56	<i>C-6</i> des G et des G_e
26	117,53	117,53	117,57		<i>C-5</i> des diaryl éthers ; C_β des acides <i>p</i> -coumariques acétylés
27	115,00	114,90	115,04	115,62	<i>C-5</i> des unités G
28	114,35	114,90		114,80	<i>C-3/C-5</i> des unités H étherifiées
29	111,90	112,01	112,72		<i>C-2</i> d'unités G
30	104,5	104,63	104,43	104,13	<i>C-2/C-6</i> des unités S
31	103,40	103,2	103,45	103,61	Hydrates de carbone
32	102,80			102,46	Résidus d'hydrates de carbone
33		99,83		99,69	
34		81,86	81,01	81,34	C_α et C_β des unités β -O-4/ α -O-4
35	79,69	79,76	79,48	80,11	C_β des unités β -aryl éthers (formes érythro et forme thréo)
36		75,28	75,35	75,61	C_α des β -aryl éthers (forme thréo)
37		74,9	74,9	74,93	C_α des unités β -aryl éthers (forme érythro)
38	74,54	74,31		74,33	C_α des unités β -O-4
39	72,67	72,69	73,06	73,00	C_γ des unités biphenyles

40	71,94			72,01	
41	71,53	71,53		71,41	C_γ des unités pinorésinol
42	71,09	71,02	71,13	71,15	C_α des unités G
43	70,95	70,75	70,94	70,51	C_γ des Ar-CH=CH-CH ₂ -
44		70,27	70,21	70,21	
45		69,80	69,71	69,71	C_α des structures β -O-Ar
46	68,75		66,43	66,87	C_γ des structures β -5
47	64,30	64,52	64,52	64,45	
48	63,16		63,28	63,28	C_γ des G-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OAc ; C_α des β -O-4 avec $C_\alpha=O$
49	62,78	62,78	62,66	63,07	C_γ des β -aryl éthers (forme thréo)
50	62,2	62,16	62,01	62,46	
51	61,7	62,20		61,95	C_γ des β -aryl éthers (forme érythro)
52			60,01	59,96	C_γ des β -O-4 sans $C_\alpha=O$
53			55,65	55,81	OCH ₃
54				53,84	
55	53,51	53,46	53,35	53,78	C_β des unités β - β
56	49,3		49,94	49,59	C_β des phénylcoumarane ; C_β des unités β -1
57				46,24	C_α des diarylméthane
58	28,47	29,93	28,40		Carbones aliphatiques ou impuretés
59	20,37	20,34	20,33	21,02	
60	19,74	19,72	19,73	20,39	CH ₃ des groupes acétyles
$OH_{aliph}/OH_{phénol}$	1,42	2,1	2,0	1,41	

Tableau II-19- Attribution des bandes RMN ¹³C des lignines acétylées des bois d'Izombé (L-IzAc), du Béli (L-BeAc), de l'Okoumé (L-OkAc) et du Douka (L-DkAc).
a : acétylé(e) ; e : éthérifié(e)

Les spectres de L-IzAc, de L-BeAc, L-OkAc et de L-DkAc montrent de faibles intensités des C_α et C_β des β -O-4/ α -O-4 (34) et des C_α des β -O-4 (38) qui traduisent une hydrolyse des liaisons β -O-4 et α -O-4 lors des phases d'extraction de la lignine par le mélange dioxane /H₂O/HCl tel que décrit dans la littérature. Ces faibles intensités ne permettent pas une analyse significative de la distribution des liaisons α -O-4 et β -O-4 au

sein de ces lignines. Ainsi, notre discussion portera essentiellement sur la distribution des composés associés aux pics les plus intenses de ces spectres.

On note en particulier, la présence des $C=O$ à 171-172 (1) qui montre que les lignines étudiées ont des fonctions acides carboxyliques ($COOH$) aliphatiques sur leur chaîne alkyle propane. L-IzAc et L-DkAc présentent les pics les plus intenses des $C=O$ (1), elles semblent plus riches en fonctions acides carboxyliques que L-BeAc et L-OkAc. Les intensités des $C=O$ des acétyles aliphatiques et phénoliques (3-5) suggèrent, comme nous l'avons signalé en $RMN\ ^1H$, des différences dans la distribution des OH_{aliph} et $OH_{phénol}$ au sein de ces lignines. En effet, les valeurs des rapports $OH_{aliph}/OH_{phénol}$, consignées dans le Tableau II-19 confirment que ces lignines sont plus riches en OH_{aliph} . Nous pouvons remarquer que L-BeAc et L-OkAc ont des rapports similaires mais plus élevés que ceux de L-IzAc et L-DkAc. La valeur quantitative du rapport $OH_{aliph}/OH_{phénol}$ des fonctions hydroxyles aliphatiques et phénoliques des lignines de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka sera déterminée ultérieurement par $RMN\ ^{31}P$.

Parmi les pics majeurs des spectres de la Figure II-17, nous notons la présence des pics 6 et 7. Ces pics représentent respectivement les $C-3/C-5$ des S_e avec des $\beta-O-4$ et les $C-3/C-5$ des S_e et les $C-3$ des G_a et des G_e . On observe que les pics 6 et 7 sont plus intenses chez L-OkAc et L-DkAc que chez L-IzAc et L-BeAc. Ce résultat confirme la distribution des unités S précédemment obtenue par $IRTF$, $UV-Visible$ et $RMN\ ^1H$, et met ainsi en évidence la richesse des lignines de l'Okoumé et du Douka en unités S par rapport aux lignines de l'Izombé et du Béli. L'intensité du pic 30, correspondant aux $C-2/C-6$ des unités S ajoute à cette observation.

Une observation de l'intensité du pic 7 montre que L-OkAc et L-DkAc sont plus riches en S_e et G_e . L'absence du pic 8 des G_a chez ces deux lignines est une indication intéressante sur la distribution des $OH_{phénol}$ de type guaiacyle ($G-OH$). Il semble, à la lumière de ce résultat que L-IzOH et L-BeOH sont plus riches en $G-OH$ que L-OkOH et L-DkOH. De plus, les intensités des pics 22 à 24 des $C-5$ des G_a et des C_β des $G-CH=CH-CH_2-OAc$ de la Figure II-17 suggèrent une faible acétylation des $G-OH$ de L-OkOH, ce qui renforce l'idée d'une différence de réactivité entre les lignine de ces essences.

Parmi les pics minoritaires de la Figure II-17, on note la présence des $C-2/C-6$ des unités *p*-hydroxyphényles (H), des $C-3/C-5$ des H_e , puis des C_β des alcools cinnamiques. Notons que la présence du pic 26, attribué entre autres aux C_β des acides H_a . La faible abondance de ces pics corrobore, comme nous l'avions signalé dans la partie consacrée à l'étude des lignines par *UV-Visible*, l'absence ou la faible concentration d'unités H pourvues de fonctions carbonyles ($C_\alpha=O$) ou de doubles liaisons conjuguées $C_\alpha=C_\beta$ responsables respectivement, des transitions $n-\pi^*$ à 310 nm et $\pi-\pi^*$ à 320 nm.

4.5 Etude de la structure des lignines par *Py/GC-MS*

Les spectres de *Py/GC-MS* des lignines dioxane acides des essences étudiées sont représentés à la Figure II-18. Les pics majoritaires issus de la pyrolyse de ces lignines sont représentés dans le Tableau II-20. Les composés phénoliques issus de leur dégradation correspondent aux sous-unités *p*-hydroxyphenylpropane (H), guaiacylpropane (G) et syringylpropane (S). Les composés majeurs correspondant aux unités H sont le phénol (1), le 2-méthylphénol (2), le 4-méthylphénol (3), le 2,6-diméthylphénol (5), le 3-éthylphénol (6) et le 1-(4-hydroxy-3-méthylphényl) éthanone (15). Ceux correspondant aux unités G sont le 2-méthoxyphénol (4), le 3-méthyl-2-méthoxyphénol (7), le 4-méthyl-2-méthoxyphénol (8), le 4-éthyl-2-méthoxyphénol (12), le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-1-ène(16), le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-ène *trans* (18), 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (19), le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-ène *cis* (20), le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propyl (23), le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) éthanone (25), l'acide 4-hydroxy-3-méthoxyphényl méthyle ester (27), le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propan-2-one (28), l'acide 4-hydroxy-3-méthoxyphényl benzoïque (a), le 3-hydro-1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propanone (33). Les composés phénoliques appartenant à la catégorie des unités S correspondent aux marqueurs suivants : le 2,6-diméthoxyphénol (17), le 4-Allyl-2,6-diméthoxyphénol (31), le 2,6-diméthoxy-4E-propénylphénol (34), le 2,6-diméthoxy-4Z-propénylphénol (35) et le 1-(3,5-diméthoxy-4-hydroxyphényl) éthanone (38).

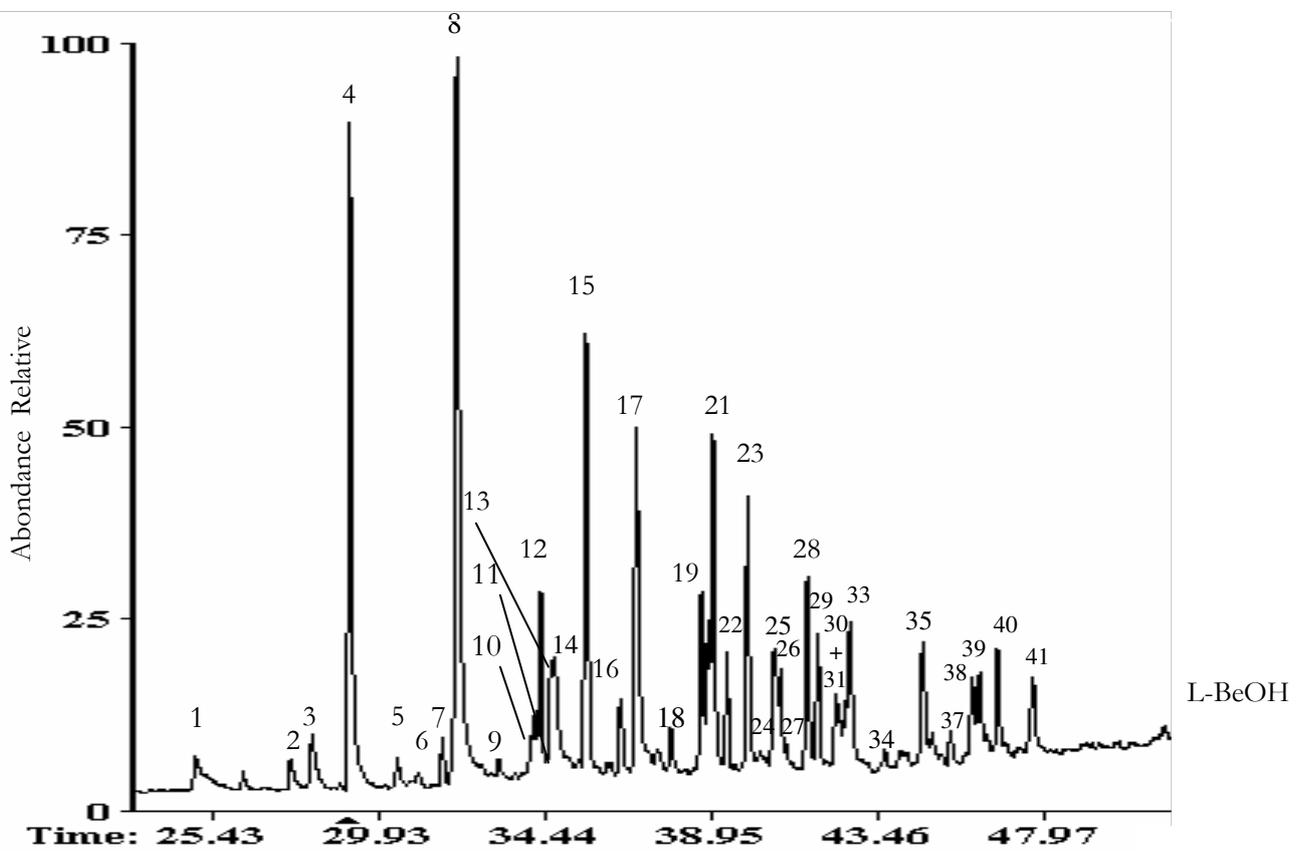
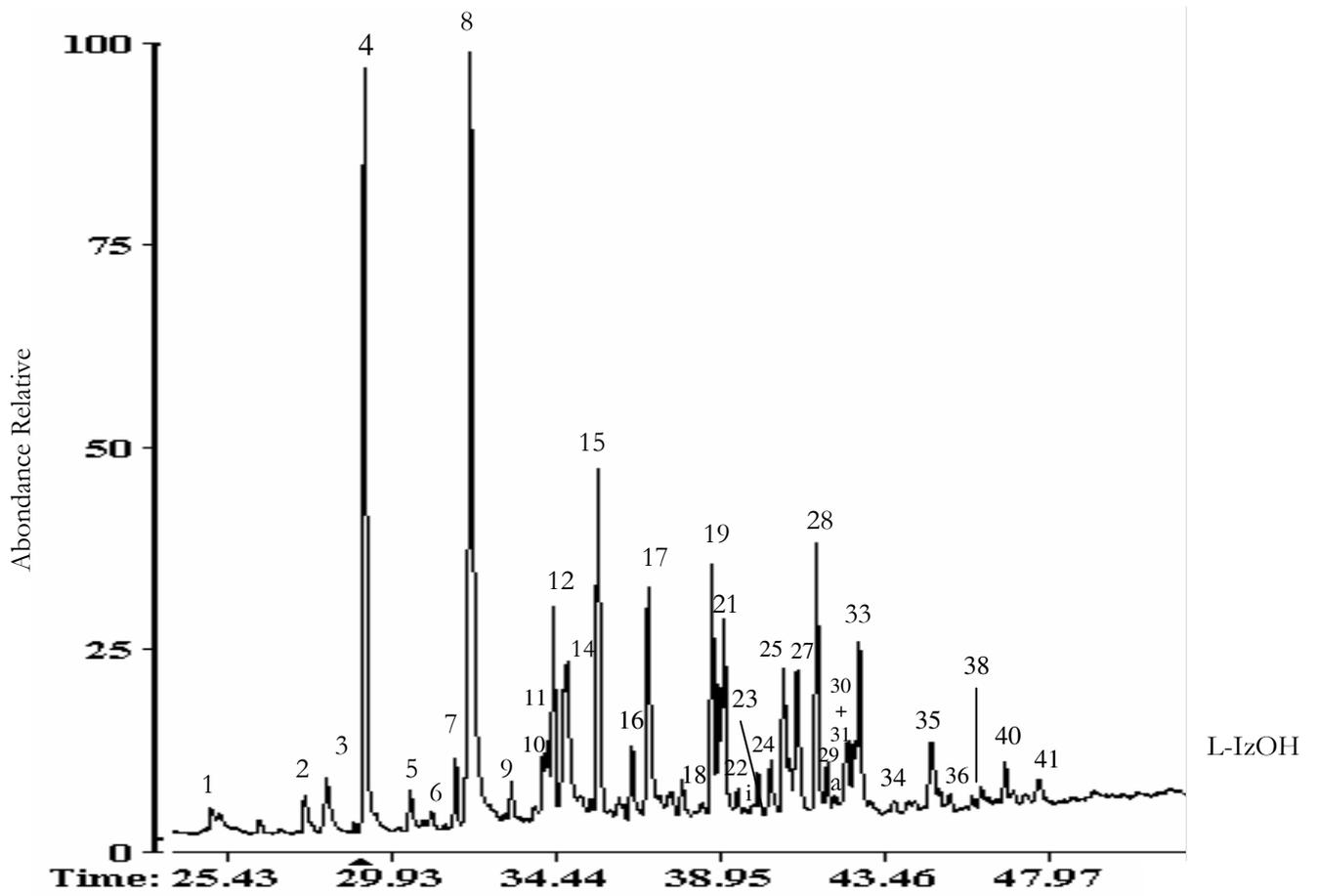
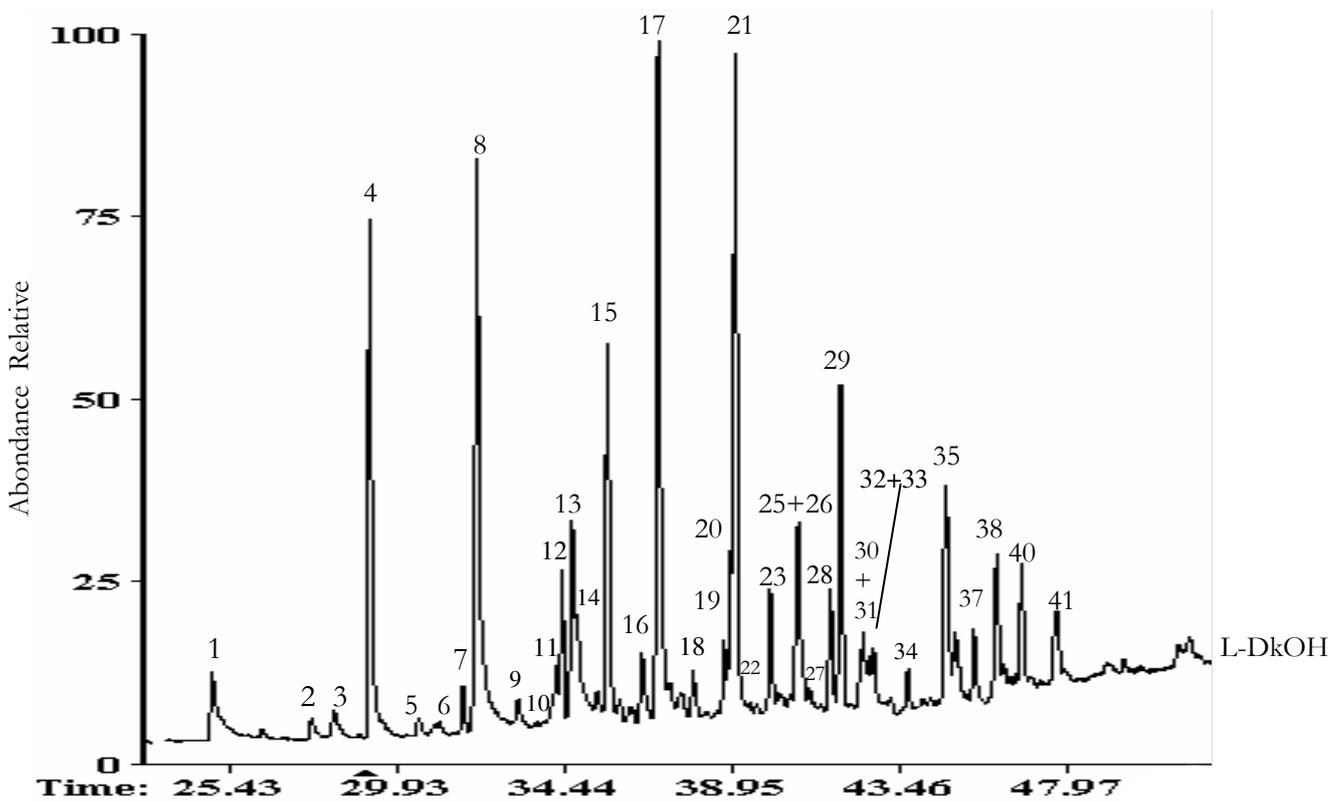
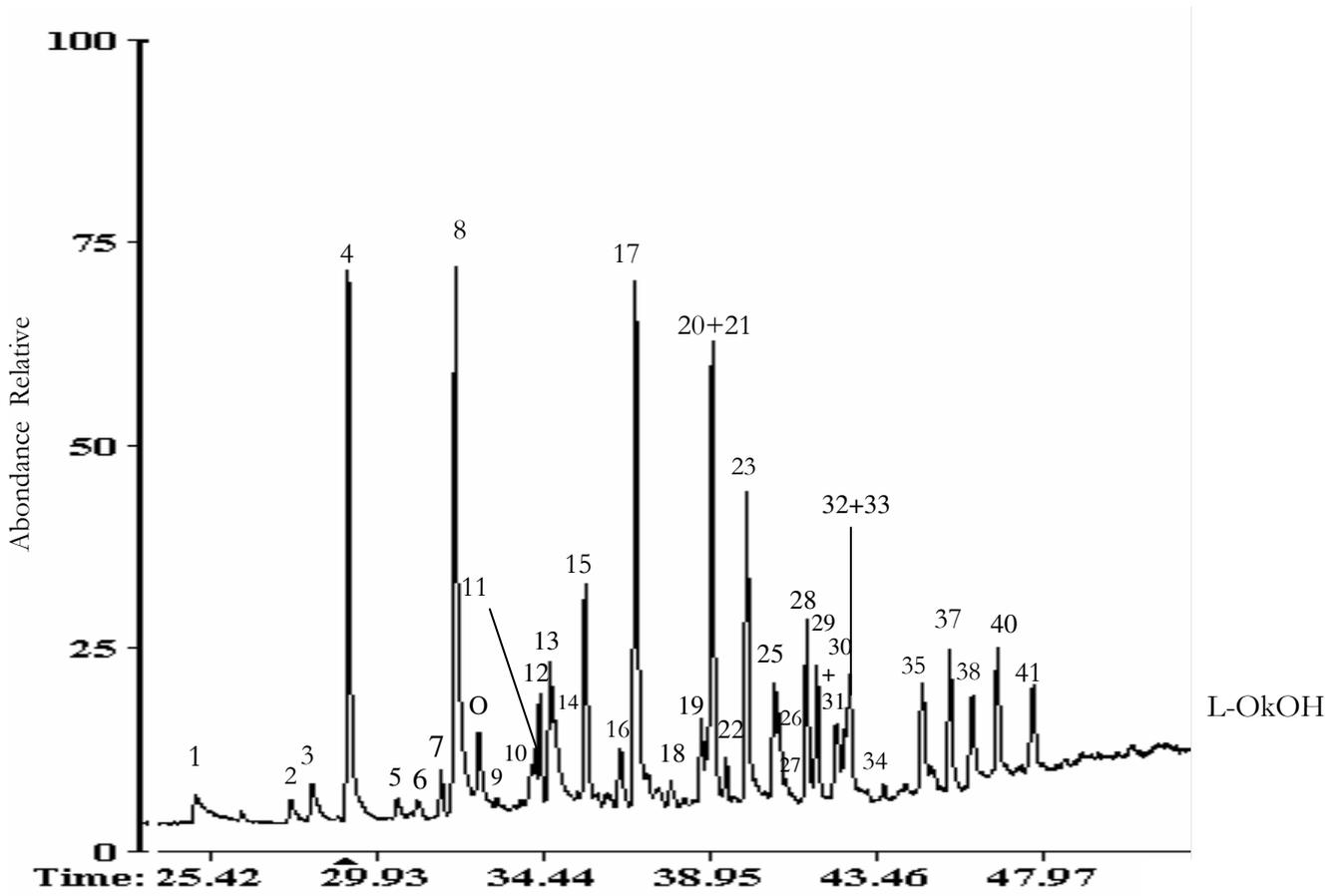


Figure II-18-Pyrogrammes des lignines dioxane acides de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH)



Pics	Attributions	Origine	Aires relatives des produits de dégradation (%)			
			L-IzOH	L-BeOH	L-OkOH	L-DkOH
1	Phénol	H	0,47	1,63	1,16	2,70
2	2-méthylphénol	H	1,27	0,99	1,03	0,75
3	4-méthylphénol	H	2,02	2,03	1,88	1,10
4	2-méthoxyphénol	G	19,62	17,93	16,79	14,39
5	2,6-diméthylphénol	H	0,99	0,69	0,57	0,54
6	3-éthylphénol	H	1,39	0,22	0,63	0,18
7	2-méthoxy-3-méthylphénol	G	0,37	0,96	1,10	1,03
8	2-méthoxy-4-méthylphénol	G	26,16	23,01	18,83	16,33
O	Acide 2-hydroxycinnamique <i>trans</i>		-	-	1,92	-
9	3,5-diméthoxytoluène		0,62	0,28	0,14	0,51
10	1,2-dihydroxy-4-méthylphényl	Ca	0,58	0,19	0,14	0,07
11	1,4-diméthoxy-2-méthylphényl		0,46	0,33	0,40	0,36
12	4-éthyl-2-méthoxyphénol	G	3,27	2,923	1,92	2,59
13	1,2-dihydroxy-3-méthoxyphényl	Ca	0,49	0,59	2,47	3,25
14	1,2-dihydroxy-3-méthylbenzene	Ca	1,02	0,52	0,30	0,22
15	1-(4-hydroxy-3-méthylphényl) éthanone	H	8,25	10,72	6,12	9,58
16	1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propène	G	1,82	2,03	2,25	2,41
17	2,6-diméthoxyphénol	S	6,10	9,29	16,05	18,92
18	1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-ène <i>trans</i>	G	0,63	1,12	0,85	1,22
19	4-hydroxy-3-méthoxy benzaldéhyde	G	5,07	3,15	1,60	1,013
20	1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-ène <i>cis</i>	G	1,05	0,96	0,13	0,86
21	1,2,3-triméthoxyphényl		2,42	4,34	8,33	9,51
22	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphénol (<i>Ionol</i>)		0,41	1,82	0,70	0,08
i	1-(3,4-diméthoxyphényl) propène		0,02	-	-	-
23	1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propyl	G	0,78	6,25	9,00	2,86
24	1-[5-(2Furylméthyl)-2-furyl] éthanone		1,31	-	-	-
25	1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) éthanone	G	2,93	2,20	2,02	4,63
26	3-éthoxy-4-méthoxy benzaldéhyde		0,24	0,72	0,58	-
27	Acide 4-hydroxy-3-méthoxy méthyle ester	G	3,67	0,19	0,13	0,05
28	1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propan-2-one	G	6,24	4,52	4,68	2,70
29	1-(3,4-diméthoxyphényl) éthanone		0,85	2,39	2,50	6,14
a	Acide 4-hydroxy-3-méthoxyphényl benzoïque	G	0,28	-	-	-
30	4-Allyl-2-méthoxyphénol		-	0,74	-	-
31	4-Allyl-2,6-diméthoxyphénol	S	-	0,05	-	-
32	4-éthoxy-3-méthoxy benzaldéhyde		0,37	0,18	0,23	0,21
33	3-Hydro-1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propanone	G	2,79	2,11	1,90	0,72
34	2,6-diméthoxy-4Z-propenylphénol	S	0,25	0,52	0,39	0,95
35	2,6-diméthoxy-4E-propenylphénol	S	1,94	3,22	3,53	6,17
36	Inconnu		0,32	-	-	-
37	1-(3,4-diméthoxyphenyl) propanol		-	0,72	3,48	1,52
38	1-(3,5-diméthoxy-4-hydroxyphényl) éthanone	S	0,40	1,33	3,05	3,49
39	Acide-4-méthoxyphényl-2E-propenoïque		-	1,04	-	-
40	1-(2,4,6-trihydroxy-3-méthylphenyl) propanone		0,75	1,93	2,75	2,23
41	Inconnu		0,69	2,21	2,57	2,04

Tableau II-20- Attribution des pics *GC/MS* des composés issus de la fragmentation par pyrolyse des lignines dioxane acide de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH). Ca : cathécol

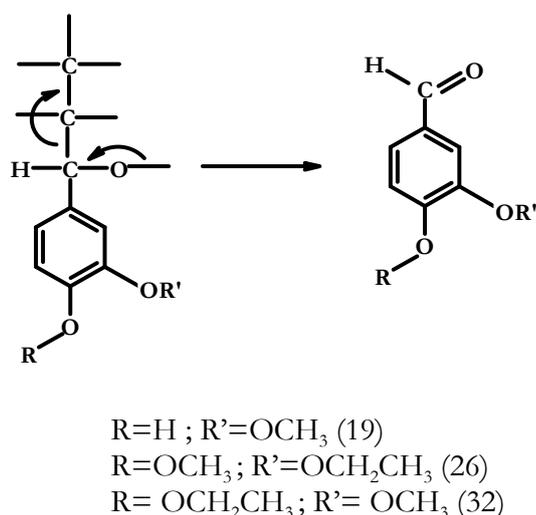


Figure II-20-Mécanisme de formation des composés 19, 26 et 32 par scission hydrolytique de la lignine d'après J. M. Challinor¹³²

On remarque que les produits de dégradation de ces lignines sont composés majoritairement d'unités G dont les pics dominants sont le 2-méthoxyphénol (4) et le 2-méthoxy-4-méthylphénol (8). Ces produits résultent soit du clivage des liaisons $C_{ar}-C_{\alpha}$, soit du clivage des liaisons $C_{\beta}-O$ des chaînes alkyles propanes de la lignine^{97,112,113}. Le taux le plus élevé en unités G est détenu par la L-IzOH. L-DkOH ayant le taux le plus faible (Tableau II-2). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par *IRTF* (1.2.3.1), par *RMN* ¹H et par *RMN* ¹³C (4.4.3). On constate d'autre part, que le taux des S est inférieur à celui des G (Tableau II-21), ce taux augmente de L-IzOH vers L-DkOH. Ceci confirme le déplacement du λ_{max} de L-DkOH vers les faibles longueurs d'ondes (278 nm) que nous avons observé en *UV-Visible* (voir 1.2.3.2).

Lignines	H (%)	G (%)	S (%)	(S/G) _{Py/GC-MS}
L-IzOH	13,0	74,6	7,7	0,10
L-BeOH	16,3	67,1	14,4	0,21
L-OkOH	11,4	61,2	23,0	0,37
L-DkOH	14,9	52,3	29,5	0,56

Tableau II-21- Pourcentages des unités H^a, G^b et S^c des marqueurs de la lignine markers de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH). a : *p*-hydroxyphényle ; b : guaiacyle; c : syringyle.

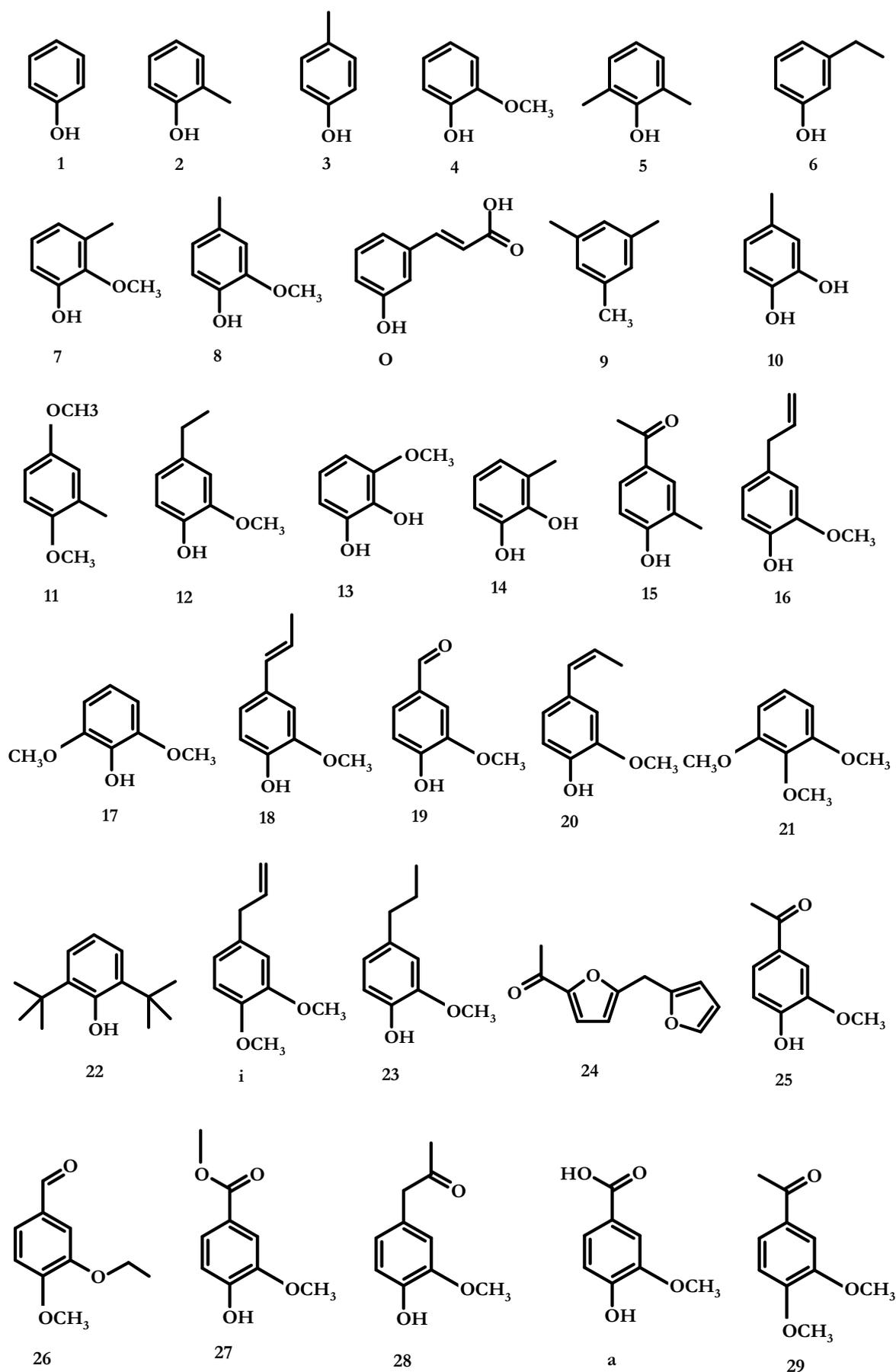
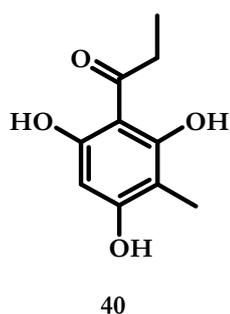
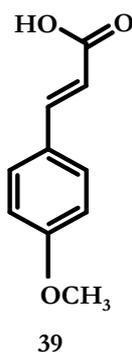
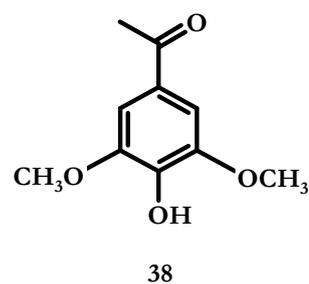
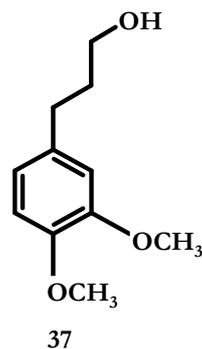
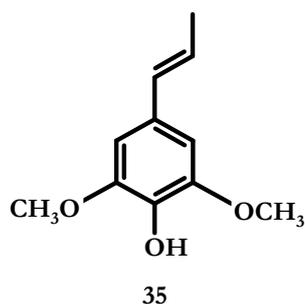
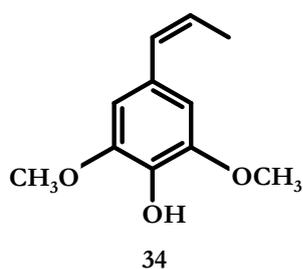
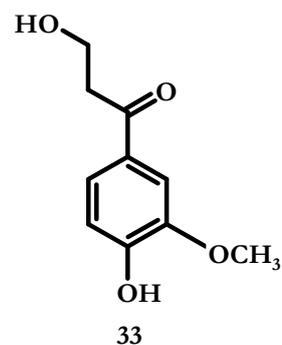
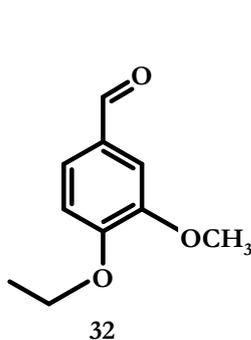
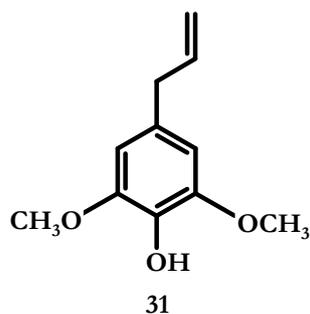
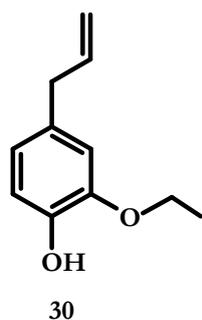


Figure II-21- Composés issus de la dégradation par *Py*/*GC-MS* des lignines dioxane acide de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH). Les pics associés à ces composés sont représentés à la Figure II-18. Leurs aires relatives sont représentées au Tableau II-20.



Le 2,6-diméthoxyphénol (17) et le 1,2,3-triméthoxybenzène (21) sont les plus abondants des composés S. Ils résultent du clivage des liaisons $C_{ar}-C_{\alpha}$ ou des liaisons $C_{\beta}-O$ des chaînes alkyles latérales de la lignine¹¹⁴. L'abondance relative élevée du composé 21 suggère que les lignines natives des quatre essences sont riches en unités S O-méthylées sur le $OH_{phénol}$. L-OkOH et L-DkOH étant les plus riches.

On note aussi que les produits de dégradation de ces lignines possèdent une proportion plus élevée en unités H que celles publiée pour d'autres bois durs¹¹⁵. Cette proportion anormalement élevée en unités H serait le produit d'une importante dépolymérisation par rupture pyrolytique des liaisons C-C des structures 5-5' ou d'une dépolymérisation des structures β -5. Cette hypothèse est soutenue par la faible intensité

des pics RMN ^{13}C des carbones $C\text{-}2/C\text{-}6$ des unités H et des $C\text{-}3/C\text{-}5$ des H_e , puis des C_β des alcools cinnamiques (respectivement, pic 19, 28 et 18 du Tableau II-19 et Figure II-17)^{115,116}. La possibilité de déméthoxylation^{114,117} ou de déméthylation¹¹⁷ des noyaux aromatiques de la lignine doit également être prise en compte dans la surestimation du taux d'unités H. D'autre part, des composés tels que le 4-vinylphénol ou le 4-vinylguaiacol, issus de la décarboxylation des acides coumariques ou féruliques en pyrolyse conventionnelle¹¹⁸ n'ont pas été détectés. Ceci est en accord avec l'absence en *UV-Visible*, de bandes caractéristiques des $\text{C}=\text{O}$ des acides *p*-coumariques à 310 nm, et de celles des $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ à 320 nm des acides féruliques. D'autre part, l'absence d'absorption des $\text{C}_\gamma=\text{O}$ des acides carboxylique conjugués des unités *p*-coumariques et féruliques pourrait aussi signifier que le OH de leurs carbones C_γ (C_γOH) sont impliqués dans des liaisons esters avec les groupes acétyles ($\text{C}_\gamma\text{O-CO-CH}_3$). Ces groupes ont récemment été observés en *Py/GC-MS* de certaines fibres naturelles telles les fibres de jutes et de sisal¹¹⁹.

Les rapports S/G issus de la dégradation et de la caractérisation des lignines par *Py/GC-MS*, que nous noterons $(\text{S/G})_{\text{Py/GC-MS}}$, ont été représentés au Tableau II-21. Ils augmentent de l'Izombé vers le Douka et montrent une forte corrélation avec le rapport S/G déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, $(\text{S/G})_{\text{IRTF}}$ ($\text{R}=0.9991$, Figure II-19). Nous observons que $(\text{S/G})_{\text{IRTF}}$ est supérieur à $(\text{S/G})_{\text{Py/GC-MS}}$, cette légère surestimation du rapport S/G par *IRTF* doit être liée au fait qu'en *IRTF*, les $\nu(\text{C-O})$ des composés tels que le 1,2,3-triméthoxybenzène (21), *O-méthylés* en position phénoliques apparaissent à 1328 cm^{-1} ¹²⁰, induisant ainsi une surestimation de l'intensité des unités S. Compte tenu de la distribution du composé 21 au sein des différentes lignines (Tableau II-20), la surestimation en unités S augmenterait de L-IzOH vers L-DkOH.

Une analyse détaillée des spectres de la Figure II-18 met en évidence la présence d'unités catéchol tels que le 1,2-dihydroxy-4-méthylbenzène (10). Ce dernier apparaît en faible proportion par rapport au 2-méthoxy-4-méthylphénol (8). Cette faible proportion en catéchol suggère que le composé 10 est issu d'une réaction secondaire de déméthylation thermique des unités G¹²¹. Il est remarquable que le taux du composé 10 décroît avec l'augmentation de l'abondance des unités S (Tableau II-20). Une évolution

similaire a été observée par Hatcher¹²². D'autres catéchols comme le 1,2-dihydroxy-3-méthoxyphénol (13) et le 1,2-dihydroxy-3-méthylphénol (14) ont été identifiés en faible proportion par rapport au 2,6-diméthoxyphénol (17) (Figure II-18 et Tableau II-20). Le taux du composé 13 augmente de l'Izombé vers le Douka de manière parallèle à la proportion d'unités S (Tableau II-20). La libération des composés 13 et 14 par *Py/GC-MS* serait due respectivement, à une déméthylation et à une déméthoxylation consécutives au clivage des jonctions β -O-4 du 2,6-diméthoxyphénol (17) pendant le processus de pyrolyse^{97,123}. Les taux élevés en composé 13 chez L-OkOH et L-DkOH est lié au fait que ces deux lignines sont plus riches en composé 17 que L-IzOH et L-BeOH. Il convient de signaler que l'absence en RMN ¹³C, de pics du C-6 et du C-3 des unités catéchols, respectivement à 125,5 ppm et à 141,3 ppm soutient l'hypothèse que le 1,2-dihydroxy-3-méthoxyphénol (13) et le 1,2-dihydroxy-3-méthylphénol (14) sont les produits d'une déméthoxylation et d'une déméthylation des unités S.

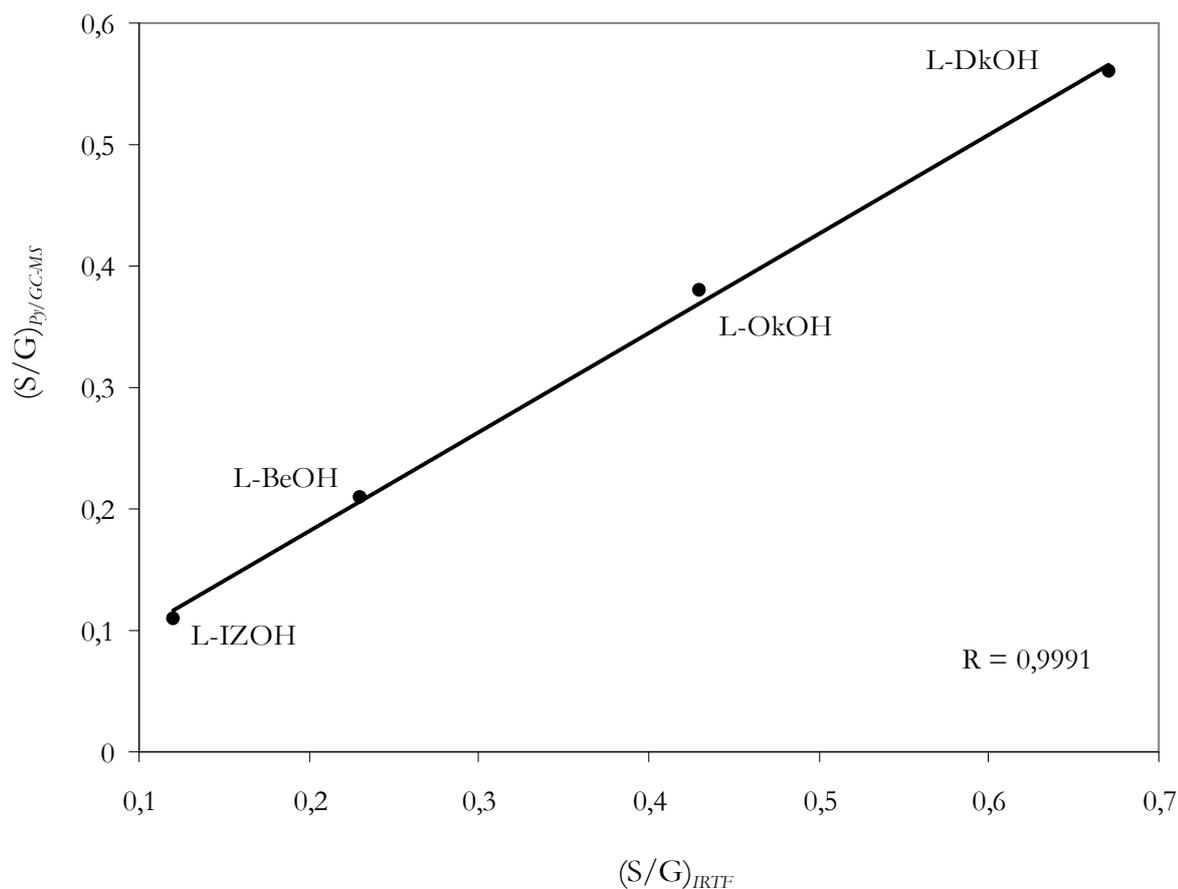


Figure II-19-Corrélation entre le rapport $(S/G)_{Py/GC-MS}$ et le rapport $(S/G)_{IRTF}$

D'autres composés tels que le 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (19), le 2-éthoxy-3-méthoxybenzaldéhyde (26) et le 4-éthoxy-3-méthoxy benzaldéhyde (32), porteurs de fonctions carbonyles ($C_{\alpha}=O$) sur leur chaîne alkyle méthane ont été relargués pendant la pyrolyse (Tableau 20 et Figure 21). L'abondance du composé 19 est plus importante que celle des composés 26 et 32. On observe que L-IzOH et L-BeOH, riches en unités G que L-OkOH et L-DkOH sont aussi plus riches en composé 19. Ce résultat impose deux hypothèses : soit les lignines natives de ces quatre essences sont dotées de fonctions carbonyles $HC_{\alpha}=O$, soit ces fonctions résultent de la scission hydrolytique des liaisons $C_{\alpha}O-R$ ($R=Alkyle\ ou\ Aryle, H$) (Figure II-20), comme précédemment proposé pour les lignines de certains bois durs^{124,125}. Il semble à la lumière des résultats obtenus en RMN ^{13}C , que les lignines des bois étudiés ici sont très peu riches en $HC_{\alpha}=O$. En effet, les spectres de la Figure II-16 ne présentent pas de pics caractéristiques des $C_{\alpha}=O$ de type aldéhydique entre 191 et 194 ppm¹⁰⁹. Par conséquent, la présence de fonctions carbonyles $HC_{\alpha}=O$ dans les produits de pyrolyse des lignines étudiées est le résultat du clivage des liaisons $C_{\alpha}O-R$ par scission hydrolytique.

D'autres composés porteurs de fonctions carbonyles $C_{\alpha}=O$ sur la chaîne $C_{\alpha}C_{\beta}$ alkyle ont été identifiés en GC-MS, ce sont le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) éthanone (25) et le 1-(3,4-diméthoxyphényl) éthanone (29). Le Tableau II-19 montre une faible différence dans la distribution du composé 25 au sein des quatre lignines, à l'exception de L-DkOH. Le taux élevé du composé 25 chez L-DkOH semble provenir d'une surestimation causée par le pic du composé 26 qui apparaît sous forme d'un épaulement au pic 25.

Nous remarquons que le composé 29 est en faible proportion chez L-IzOH (Tableau II-19). Les produits de pyrolyse de L-BeOH, L-OkOH et L-DkOH ont de plus fortes proportions en 1-(3,4-diméthoxyphényl) éthanone (29). Ce résultat suggère que les lignines natives du Béli, de l'Okoumé et du Douka sont les plus riches en unités G *O-méthylées* sur la position du $OH_{phénol}$. L'origine de la fonction carbonyle $C_{\alpha}=O$ de la chaîne $C_{\alpha}C_{\beta}$ alkyle éthane des composés 25 et 29 peut être expliquée par le mécanisme proposé à la Figure II-20. On note par ailleurs que L-IzOH a le taux le plus élevé en 3-hydro-1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propanone (33). Ce composé, appartenant à la catégorie des

unités G décroît de L-IzOH vers L-DkOH (Tableau II-19), il est constitué d'une chaîne $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ alkyle propane oxydée en C_α ($C_\alpha=O$) et ayant un $C_\gamma OH$. Ces résultats semblent montrer que les lignines natives des quatre essences possèdent des $C_\alpha O-H$ ou des $C_\alpha O-R$ ($R=Alkyle$ ou $Aryle$) dont la scission par pyrolyse génère le $C_\alpha=O$.

Les fonctions hydroxyles en C_γ ($C_\gamma OH$) de la chaîne alkyle propane peuvent provenir de l'hydrolyse des groupes acétyles ($CH_3-C=O$) impliqués dans des liaisons esters avec le $C_\gamma OH$ des lignines natives. Les $C_\gamma OH$ peuvent aussi être intrinsèques à la chaîne alkyle propane des lignines. Toutefois, les spectres RMN ^{13}C des lignines acétylées (Figure II-17 et Tableau II-20) montrent deux pics (47 et 48) caractéristiques des C_γ des $G-CH_2-CH_2-CH_2-OAc$ et des $\beta-O-4$ avec $C_\alpha=O$. La présence de ces deux types de carbone au sein des lignines acétylées soutient l'idée que les lignines natives de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka sont constituées d'unités G ayant des $C_\alpha=O$ et des $C_\gamma OH$.

La distribution du 1-(3,5-diméthoxy-4-hydroxyphényl) éthanone (38) de type S, et oxydée en C_α ($C_\alpha=O$) de la chaîne $C_\alpha C_\beta$ alkyle éthane croît de L-IzOH vers L-DkOH avec l'augmentation du taux d'unités S (Tableau 20). L'abondance relative du composé 38 est inverse de celle de son homologue de type G, le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) éthanone (25), à l'exception de L-DkOH. Nous pouvons déduire de ce résultat, que les lignines natives de l'Okoumé et du Douka ont les taux les plus élevés en unités S porteurs d'une fonction hydroxyle ou d'une fonction éther en C_α , respectivement $C_\alpha O-H$ et $C_\alpha O-R$ avec $R=Alkyle$ ou $Aryle$. Précisons par ailleurs que les lignines natives des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka présentent par RMN ^{13}C , des pics caractéristiques des $C_\alpha=O$ à 62,66 et 63,28 ppm (Figure II-17 et Tableau II-19, pics 47 et 48). Ce résultat montre que l'aire du pic du composé 38 résulte de l'addition des produits de dégradation des $C_\alpha O-H$ et $C_\alpha O-R$, et de ceux issus d'une rupture des liaisons $\beta-O-4$ de la chaîne alkyle propane ayant un $C_\alpha=O$.

Dans la catégorie des composés constitués d'une chaîne $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ alkyle propane oxydée en C_β ($C_\beta=O$), on dénombre des molécules telles que 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propan-2-one (28). La présence des $C_\beta=O$ chez le composé 28 suggère que les unités G des lignines des quatre essences ont été le siège d'une oxydation sur les

C_{β} -O-H, C_{β} -O-Alkyle ou C_{β} -O-Aryle de leurs chaînes alkyles propane^{126,125,127}. Les abondances relatives du Tableau 19 montrent que L-IzOH est la plus riche en unité G porteurs de C_{β} -OH ou de liaisons β -O-Alkyle et β -O-Aryle. L'abondance des liaisons β -O-Aryle éthers telles que les liaisons β -O-4 chez L-IzOH est confirmée par la prépondérance de l'aire relative du pic 11 ($\delta_H=4,68-4,54$ ppm) des protons situés en α (H_{α}) des β -O-4. Il est intéressant de constater que les aires relatives des H_{α} des β -O-4 de L-BeOH, L-OkOH et L-DkOH sont assez proches (Tableau II-17). Les spectres RMN ^{13}C de la Figure II-17 et les attributions du Tableau II-19 confirment bien la présence de liaisons β -O-4 au sein des spectres de toutes les lignines. On dénombre en particulier les pics 49, 50, 52, 38 et 34.

Malgré la présence de fonctions acides carboxyliques intrinsèques aux chaînes alkyles propane des lignines à 1717-1734 cm^{-1} (Figure II-11, Tableau II-15) et à 171-172 ppm (Figure II-17, Tableau II-19), leur pyrolyse ne libère que très peu d'acides carboxyliques. A l'exception de L-IzOH qui montre quelques traces de l'acide 4-hydroxy-3-méthoxyphényl benzoïque (a). L'essentiel de ces fonctions ont certainement été l'objet d'une décarboxylation pyrolytique. Celle-ci est susceptible d'avoir également causé la perte des fonctions acides issues clivage oxydatif des liaisons $C_{\alpha}C_{\beta}$ ^{114,124} des lignines. L'hypothèse d'un clivage oxydatif des liaisons $C_{\alpha}C_{\beta}$ au cours des réactions de pyrolyse est confirmée par la production de l'acide 4-hydroxy-3-méthoxy méthyle ester (27)^{114,124}. La proportion de ce composé est majoritaire chez L-DkOH, son abondance relative décroît de façon significative de L-IzOH vers L-DkOH (Tableau II-20).

On note la présence exclusive de l'acide-4-méthoxyphényl-2E-propenoïque (39) chez L-BeOH. La faible proportion de ce composé suggère qu'il résulte d'une réaction de dégradation secondaire. La présence d'une liaison éthylénique en $C_{\alpha}=C_{\beta}$ de la chaîne alkyle propane nous permet, compte tenu de l'absence d'absorption caractéristique de la transition $n-\pi^*$ des $C=O$ conjugués des acides coumariques à 310 nm, de supposer que la $C_{\alpha}=C_{\beta}$ provient d'une scission de la jonction β -O-4 de la chaîne alkyle propane, ayant un groupe hydroxyle en C_{α} ($C_{\alpha}OH$)^{129,130}.

On dénombre parmi les molécules issues de la pyrolyse des lignines, des composés tels que le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) propène (16) de type G, et son homologue de type S, le 4-Allyl-2,6-diméthoxyphénol (31). Ils sont dotés d'une double $C_{\beta}=C_{\gamma}$ sur leur chaîne alkyle propane. La proportion du composé 16 augmente de L-IzOH vers L-DkOH (Tableau 20). Celle du composé 31 est cependant difficile à quantifier car il est élué avec un temps de rétention assez proche de celui du 4-Allyl-2-méthoxyphénol (30). Toutefois, une tentative de quantification des abondances relatives de ces deux composés à partir du pyrogramme de L-BeOH montre que le composé 31, apparaissant sous forme d'un épaulement est minoritaire par rapport au composé 30.

Enfin, une faible proportion de 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-ène *trans* (18) et de 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) prop-2-ène *cis* (20) ayant quant à elles une double liaison en $C_{\alpha}=C_{\beta}$ a été produite par dégradation pyrolytique des liaisons β -O-4 ayant des groupes hydroxyles sur le C_{α} ($C_{\alpha}OH$)^{129,130}. On note également la présence de liaisons $C_{\alpha}=C_{\beta}$ dans les chaînes alkyles propane du 2,6-diméthoxy-4E-propénylphénol (35) et du 2,6-diméthoxy-4Z-propénylphénol (34) (Tableau 20). Nous observons que le composé 35, plus riche en liaison $C_{\alpha}=C_{\beta}$ est abondant chez et L-OkOH et L-DkOH. Ce résultat montre que la lignine native de l'Okoumé et du Douka sont les plus riches en unités S porteurs en C_{α} de la liaison β -O-4, des fonctions alcools et/ou cétones, respectivement $C_{\alpha}OH$ et/ou $C_{\alpha}=O$. Les études de RMN ¹³C (Figure II-17, Tableau II-19) ont effet montré que l'intensité du pic à 152,17-152,47 ppm (pic 6) des lignines de L-IzAc et du L-BeAc est inférieure à celles de L-OkAc et de L-DkAc, plus riches en unités S_e porteurs de liaisons β -O-4. D'autre part, la présence de β -O-4 ayant des $C_{\alpha}=O$ ou des $C_{\alpha}OH$ sur leur chaîne alkyle propane a été signalée à la Figure II-17 et au Tableau II-19.

Il est néanmoins utile de préciser que la faible abondance relative des liaisons $C_{\alpha}=C_{\beta}$ des chaînes alkyles propane des unités S et G peut être attribuée, comme nous l'avions signalé lors de la discussion structurale des lignines par RMN ¹³C, à l'hydrolyse des liaisons β -O-4 par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique/dioxane¹³¹.

4.6 Dosage des hydroxyles aliphatiques et phénoliques des lignines par $RMN^{31}P$

Après l'étude de la distribution des unités S et G des lignines dioxane acide des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka par $Py/GC-MS$, nous allons, à l'aide de la $RMN^{31}P$, doser les fonctions hydroxyles aliphatiques (OH_{aliph}) et phénoliques ($OH_{phénol}$) de leurs lignines respectives. Cette technique qui s'est avérée efficace pour la caractérisation des lignines a été mise au point par Argyropoulos^{133,135}. Elle a été abondamment utilisée par divers auteurs^{134,136,137}. Elle consiste en une dérivatisation des lignines à l'aide d'un agent de phosphitilation, ici le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxophospholane (Figure II-22).

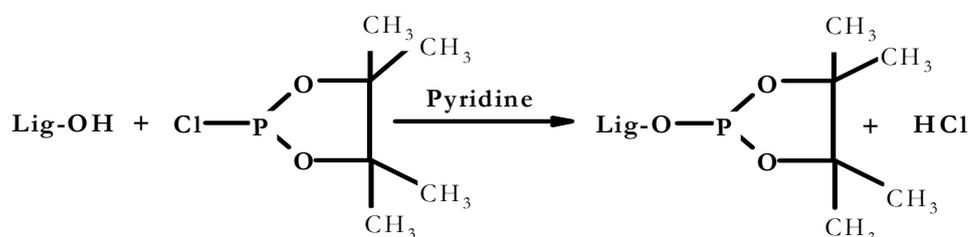


Figure II-22-Dérivatisation de la lignine par le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxophospholane

Les spectres $RMN^{31}P$ des lignines sont représentés à la Figure II-23 ; les groupes hydroxyles aliphatiques et phénoliques indexés à la Figure II-23 sont quant à eux répertoriés au Tableau II-22. La distribution de fonctions hydroxyles du Tableau II-22 montre un taux de OH_{aliph} équivalent entre les différentes lignines. Seule L-BeOH présente un nombre de millimoles de OH_{aliph} à celui des trois autres essences.

Lignines	OH_{Aliph}	OH_{Cond}	S-OH	G-OH	$OH_{p-hydroxy}$	O=C-OH	Total $OH_{phénol}$	$(S/G)_{RMN}$ ^{31}P	$OH_{aliph}/$ $OH_{phénol}$
L-IzOH	1,32	0,20	0,12[13,2]	0,79[86,8]	-	0,13	1,11	0,15	1,21
L-BeOH	1,52	0,16	0,10[17,5]	0,43[75,4]	0,04 [7,1]	0,07	0,73	0,23	2,06
L-OkOH	1,32	0,13	0,15[27,7]	0,36[65,5]	0,04 [6,8]	0,07	0,64	0,42	2,08
L-DkOH	1,30	0,17	0,14[28,0]	0,30[60,0]	0,06 [12]	0,08	0,67	0,47	1,94

Tableau II-22-Nombre de millimoles/gramme de lignine des OH_{aliph} , des unités condensées (OH_{Cond}), des S-OH, des G-OH et des p -hydroxyphényles ($OH_{p-hydroxy}$). Les fonctions hydroxyles des acides carboxyliques sont notées O=C-OH. $(S/G)_{RMN}^{31}P$ est le rapport Syringyle/Guaiacyle mesuré par $RMN^{31}P$. Entre crochets, les pourcentages calculés sur la base des S-OH, G-OH et $OH_{p-hydroxy}$.

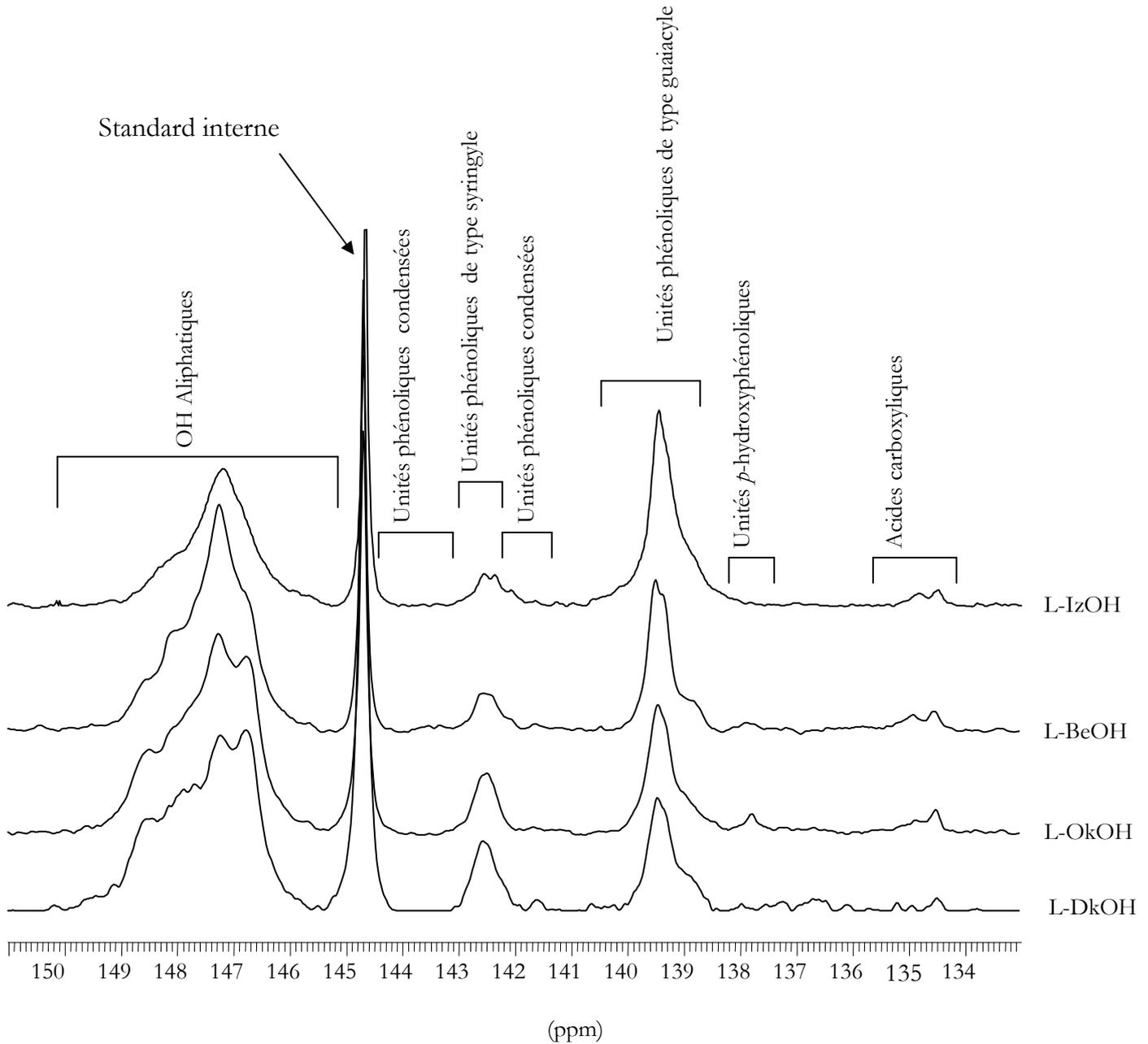


Figure II-23-Etude quantitative par $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ des hydroxyles aliphatiques et aromatiques des lignines dioxane acide de l'Izombé (L-IzOH), du Béli (L-BeOH), de l'Okoumé (L-OkOH) et du Douka (L-DkOH).

Le Tableau II-2 montre clairement une différence moins marquée entre les S-OH qu'entre les G-OH. L-OkOH et L-DkOH ont des taux équivalents en S-OH, elles sont aussi les plus riches en S-OH. On note par ailleurs que L-IzOH et L-BeOH sont les plus riches en G-OH. Cependant, L-IzOH se distingue des trois autres lignines car elle possède le taux le plus élevé en G-OH. Nous avons ici la confirmation de la distribution des G-OH obtenue par $\text{RMN } ^{13}\text{C}$ (Figure II-17, Tableau II-19). Il convient de remarquer

que le nombre de millimoles de G-OH augmente dans le même sens que le rapport I_G/I_L mesuré par *IRTF* (Tableau II-16) et le pourcentage des unités G mesuré par *Py/GC-MS* (Tableau II-21). Le rapport $OH_{aliph}/OH_{phénol}$ du Tableau II-22 montre une évolution en accord avec celle obtenue par *RMN ^{13}C* . Il confirme que ces lignines sont plus riches en OH_{aliph} qu'en $OH_{phénol}$. Les rapports $OH_{aliph}/OH_{phénol}$ de L-BeOH et de L-OkOH sont identiques à ceux obtenus en *RMN ^{13}C* .

Le rapport entre les unités S-OH et les unités G-OH, que nous notons $(S/G)_{RMN\ 31P}$ augmente dans le même sens que $(S/G)_{IRTF}$ et $(S/G)_{Py/GC-MS}$. On observe que $(S/G)_{IRTF}$ est supérieur à $(S/G)_{RMN\ 31P}$. Cette surestimation résulte en particulier de la prise en compte, dans la mesure de l'intensité des $\nu(C-O)$ des unités S à 1328-1330 cm^{-1} , de la contribution des $\nu(C-O)$ des unités syringyles *O-alkylées*¹²⁰. Cette surestimation évolue, comme nous l'avions signalé dans la partie consacrée à la *Py/GC-MS*, de L-IzOH vers L-DkOH, avec l'augmentation de l'abondance relative du 1,2,3-triméthoxybenzène (21). On remarque que les coefficients de corrélation entre $(S/G)_{RMN\ 31P}$ et les rapports $(S/G)_{IRTF}$ et $(S/G)_{Py/GC-MS}$ (Figure II-24) sont plus faibles que celui obtenu entre $(S/G)_{IRTF}$ et $(S/G)_{Py/GC-MS}$ (Figure II-19). On note une plus grande dispersion des points pour L-OkOH L-DkOH (Figure II-24), essences plus riches en unités S *O-méthylées* sur leur $OH_{phénol}$.

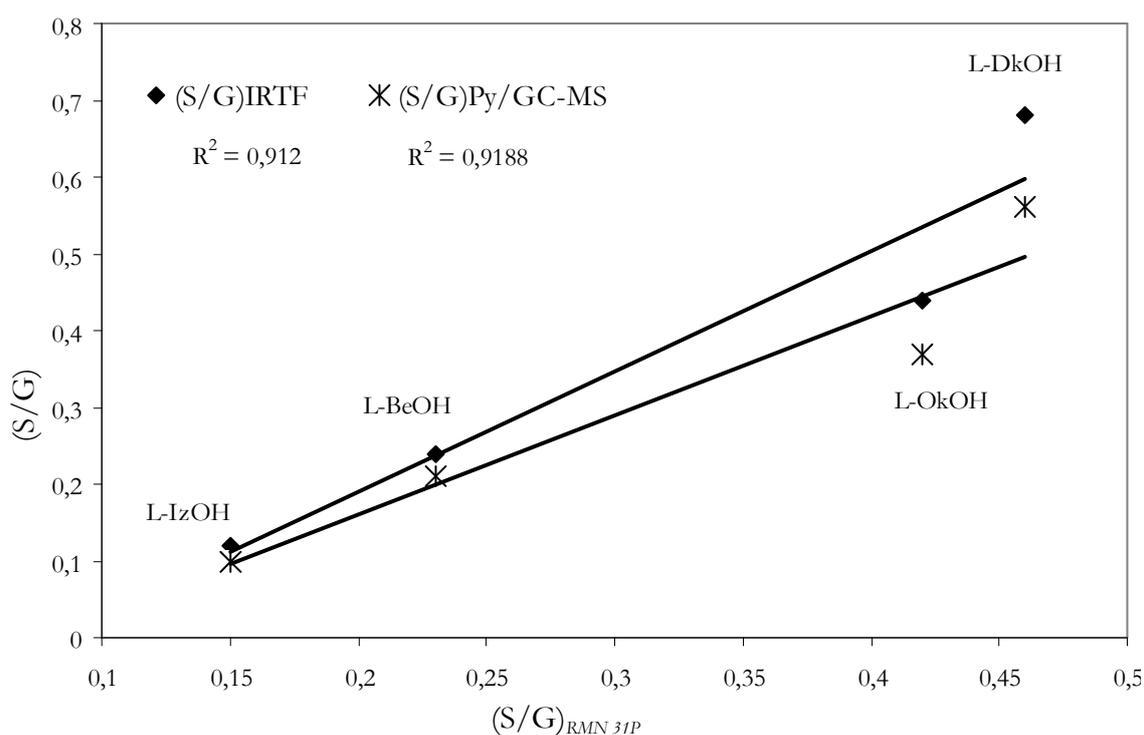


Figure II-24-Corrélations entre le rapports $(S/G)_{RMN\ 31P}$ et les rapports $(S/G)_{IRTF}$ et $(S/G)_{Py/GC-MS}$

On note aussi quelques différences dans la distribution des OH_{Cond} . L-IzOH, L-BeOH et L-DkOH ont des taux en OH_{Cond} légèrement supérieurs à ceux de L-OkOH. Ce résultat suggère deux interrogations : soit L-OkOH est l'essence la moins riche en structure condensée, soit les $OH_{phénol}$ des structures condensées de L-OkOH sont plus *O-éthérifiées* que ceux des trois autres essences. La première hypothèse est confirmée par la distribution des aires relatives du pic 9 ($\delta_C=5,24-5 ppm$) des H_β des structures condensées (Tableau II-17). La faible valeur de l'aire relative des H_β des structures condensées chez L-OkOH suggère que la lignine native de l'Okoumé est la moins riche en structures condensées. Ce résultat est corroboré par la valeur de l'aire relative du pic 10 ($\delta_C=4,80-4,73 ppm$), correspondant entre autres, aux H_α des structures $\beta-\beta$ (Tableau II-17). Cependant, la faible intensité des pics RMN ^{13}C des atomes de carbones correspondant aux structures $\beta-1$, $\beta-\beta$, $\beta-5$, $5-5'$ de la Figure II-17 et du Tableau II-19 ne permettent pas d'effectuer une analyse comparée du taux d'unités condensées entre ces lignines.

La proportion des $OH_{p-hydroxy}$ est très faible chez L-BeOH, L-OkOH et L-DkOH. Elle est quasi inexistante chez L-IzOH. Ce résultat suggère que ces lignines ont de faibles proportions d'unités *p*-hydroxyphényles ayant des $OH_{phénol}$ non éthérifiés. La faible teneur en unités *p*-hydroxyphényles chez les bois durs ajoute à l'hypothèse ci-dessus. Comme nous l'avons signalé lors de la caractérisation des lignines par *Py/GC-MS* et par RMN ^{13}C , une faible proportion de fonction hydroxyle d'acide carboxylique ($O=C-OH$) a été identifiée par RMN ^{31}P . La lignine la plus riche en OH acides (OH_{acides}) est L-IzOH. Les lignines dioxane acide, L-BeOH, L-OkOH et L-DkOH ont des teneurs équivalentes en OH_{acides} (Tableau II-22). Cette distribution corrobore la croissance suggérée par l'analyse qualitative de l'intensité des pics des $COOH$ aliphatiques à 171,07-172,06 ppm (Figure II-17, Tableau II-19), notamment la proximité entre le nombre de millimoles de OH_{acides} de L-BeOH et L-OkOH.

Le Tableau II-23 donne la progression suivante du nombre de millimoles des OH de la lignine (OH_{Lig}) : L-IzOH > L-BeOH > L-OkOH \approx L-DkOH. Cette progression montre que L-IzOH et L-BeOH sont les plus riches en fonctions hydroxyles, la lignine dioxane acide la plus riche en fonctions hydroxyles est L-IzOH.

Lignines	OH _{aliph}	OH _{phénol}	OH _{Lig}
L-IzOH	1,32	1,11	2,43
L-BeOH	1,52	0,73	2,25
L-OkOH	1,32	0,64	1,96
L-DkOH	1,30	0,67	1,97

Tableau II-23-Nombre de millimoles des OH_{aliph} , des $OH_{phénol}$. OH_{Lig} est la somme des OH_{aliph} et $OH_{phénol}$.

5 Conclusion

La caractérisation physico-chimique des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka nous a permis de mettre en évidence une variabilité morphologique et structurale significative dans la distribution et la structure des lignines, des celluloses et des hémicelluloses constitutives de leur matière ligneuse. Des critères morphologiques telles que la longueur, l'épaisseur et le taux d'éléments fins à la surface des fibres, nous dégageons une grande similitude entre les fibres de l'Izombé, du Béli et du Douka. Les fibres de l'Okoumé présentent la particularité d'être les plus courtes, elles sont dotées du taux d'éléments fins le moins élevé de cette série d'essences ; elles possèdent en outre un pourcentage supérieur en microfibrilles.

Le dosage des lignines, des celluloses et des hémicelluloses a montré que l'Izombé est l'essence la plus riche en lignine et possède le taux le moins élevé en holocellulose. Le fractionnement de l'holocellulose a révélé que la teneur en sucres est variable entre les essences. Le Béli est l'essence la plus riche en cellulose, l'Izombé est le bois le moins riche en cellulose. La caractérisation par HPLC des produits de l'hydrolyse des holocelluloses a montré que l'Izombé et l'Okoumé sont les plus riches en glucose et en mannose. La proportion de galactose est plus importante chez l'Izombé.

L'étude de la structure supramoléculaire des fibres par DRX et par RMN CP/MAS ^{13}C a permis d'évaluer l'index de cristallinité de chaque essence. Il en ressort que les fibres de cellulose du Douka et du Béli ont les index de cristallinité les plus élevés. Celles de l'Izombé et de l'Okoumé se sont révélées être les moins riches en cellulose cristalline. L'analyse de la structure fine du réseau cristallin par RMN CP/MAS ^{13}C montre que les

fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli, et du Douka contiennent une proportion élevée en allomorphe I_{β} . L'Okoumé est la moins riche en cellulose I_{β} . Elle possède la proportion la plus abondante en cellulose I_{α} et montre dans la zone des C_1 , une bande caractéristique de la cellulose paracristalline. L'analyse de la zone des C_6 cristallins situés à la surface des cristallites montre que la conformation *gauche-trans* (*gt*) est majoritaire.

La caractérisation des lignines dioxane acide de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka par *IRTF*, *UV-Visible*, *RMN 1H* , *RMN ^{13}C* et *Py/GC-MS* a permis de montrer que la lignine de l'Izombé est la plus riche en unité guaiacyles ; celle du Douka a le taux le plus élevé en unités S. Les rapports S/G déterminés par *Py/GC-MS* montrent que toutes ces lignines sont particulièrement riches en unités G ($S/G < 1$). Enfin, nous avons montré à l'aide de la *RMN ^{31}P* que les lignines de l'Izombé et du Béli sont les plus riches en fonctions hydroxyles. Celles de l'Okoumé et du Douka en sont les moins riches.

L'organisation supramoléculaire et morphologie des fibres, ainsi que la structure des lignines de ces essences montrent une variabilité qui préfigurent d'une part des différences de réactivité face aux anhydrides d'acide, et des différences de durabilité face à une pourriture brune telle qu'*Antrodi s.p* et une pourriture blanche telle que *Pycnoporus sanguineus*.

6 Bibliographie

1. Lal N. K., Batnaru R., Simionescu C. 1989. Dans: Wood Chemistry Ultrastructure Reactivity. Fengel D., Wegner E. Eds W. De Gruyter, Berlin, 58
2. Wagenführ R. and Scheiber C. 1974. Dans : Holzatlas. VEB Fachbuchverlag Leipzig
3. Rowell. 1984. Dans: The chemistry of solid wood. American Chemical Society. Washington, D.C.
4. Ralph J. 1996. J. Nat. Prod., 59(4), 341-342
5. Sosanwo O. A., Fawcett A. H. and Apperly D. 1995. Poly. Int., 36, 247-259
6. Smith W. B., Abdullah N., Herdman D., De Groot R. C. 1996. Forest Prod. J., 46(3), 35-41
7. ATIBT. Association Internationales Techniques des Bois Tropicaux. 1986. Atlas des bois tropicaux. Tome 1-Afrique
8. Rapport de l'OIBT. Analyse préliminaire de l'industrie forestière dans le bassin du congo. 2004. Actualité des Forêts Tropicales 12(4)
9. Savard et al. 1960. Dans : Wood Chemistry Ultrastructure Reactivity. Fengel D., Wegner E. Eds W. De Gruyter. 1989. Berlin, 58
10. Parameswaran. 1973. Holzforschung 27, 151-153
11. Danièle Vitiello. 1983. Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle. Université Bordeaux 1
12. Guang-Yi L., Gray A. I., Waterman P. G. 1988. Phytochemistry 27(7), 2283-2286
13. Gardrat C., Rocher A., Médzegué, Safou-Tchiama R., Grelier S., Castellan A. 1^{er} symposium de Chimie et de Biologie Analytique. 26-29 septembre 2005, Montpellier, France
14. Bakraji E. H., Salman N., Othman I. 2002. Radiat. Phys. and Chem., 64, 277-281
15. Sun R. C., Fang J. M., Tomkinson J. and Hill C. 1999. J. Wood Chem. and Technol., 19(4), 287-306
16. Détermination des Taux d'Holocellulose et de Cellulose- α dans le Bois. 1998. Classeur des Procédures de Laboratoire. Institut du Pin. Bois, Papier, Cellulose
17. Dosage des hémicelluloses dans les pâtes thermomécaniques. 2001. Classeur des Procédures de Laboratoire. Institut du Pin. Bois, Papier, Cellulose
18. Tappi. 1996-1997. Acid insoluble lignins wood and pulp, Tappi Test and Method T222 om-88. Tappi Test Methods. Tappi Press Atlanta, GA, USA
19. Abou-State A., Ali A. F. H., Mostafa N. Y. S. 1988. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 161, 69-75
20. Vaca-Garcia C., Borreton M. E. 1999. Bioresource Technol., 70, 135-142

21. Kreze T., Jeler S., Strnad S. 2002. *Mat Res Innovat.*, 5, 277-283
22. Safou-Tchiama R., De Jéso B., Akagah A. G., Sèbe G. 2004. *Les cahiers scientifiques du bois* 3, 141-156
23. Pandey K.K. 1999. *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1969-1975
24. Marchessault R.H. and Liang C. Y. 1960. *J. Polym. Sci.*, Vol. XXXVII, 71-84
25. Herget H. L. 1971. *Infrared spectra in lignins* (K.V. Sarkanen and C.H. Ludwid, eds.), Wiley-Interscience, New-York, 267-297
26. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1959. *J. Polym. Sci.*, Vol. XXXVII, 269-278
27. Tolvaj L. and Faix O. 1995. *Holzforschung* 49, 397-404
28. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1959. *J. Polym. Sci.*, 35, 529
29. M. Tsuboi. 1959. *J. Polym. Sci.*, 25, 159
30. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1959. *J. Polym. Sci.*, Vol. XXXVII, 385-395
31. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1960. *J. Polym. Sci.*, Vol. XLIII, 85-100
32. Liang C. Y., Bassett K. H., Mc Ginnes E. A., and Marchessault R.H. 1960. *Tappi* 43 (12), 1017-1024
33. Haw J. F. and Shultz T. P. 1985. *Holzforschung* 39, 289-296
34. Manders W. 1987. *Holzforschung*, 41, 13-18
35. Martínez A. T., González A. E., Prieto A., González-Vila F. J. and Fründ R. 1991. *Holzforschung* 45, 279-284
36. Newman. R. H., Hemmington J. A., Suckling I. D. 1993. *Holzforschung* 47, 234-238
37. Liitiä T., Maunu S. L., Hortling B., Tamminen T., Pekkala O., Varhimo A. 2003. *Cellulose* 10, 307-316
38. Wickholm K., Larsson P. T., Iversen T. 1998. *Carbohy. Research* 312, 123-129
39. Maunu S., Liitia T., Kauliomaki S., Hortling Bo., Sundquist J. 2000. *Cellulose* 7, 47-159
40. Larsson P. T., Hult E. L., Wilckholm K., Peterson E. 1999. *Sol. State Nucl. Magn. Res.*, 15, 31-40
41. Tokoh C., Takabe K., Sugiyama J., Fujita M. 2002. *Cellulose* 9, 351-360
42. Newman R. H. 2004. *Holzforschung* 58, 91-96

43. Davis M., Baker J., Rignall T., Himmel M. 2004. Dans : Changes in Cellulose Morphology of pretreated yellow poplar during enzymatic hydrolysis. 26th Symposium on biotechnology for fuel and chemicals. May, 9-12, Chattanooga chro choo, Chattanooga, TN, USA.
44. Nimz H. H., Robert O., Faix O. and Nemr M. 1981. *Holzforschung* 35, 16-26
45. Evans B. W., Snape C. E., Jarvis M. C. 2003. *Phytochemistry* 63, 765-769
46. Leary G. J., Morgan K. R., Newman R. H. 1986. *Holzforschung* 40, 221-224
47. Huang Y., Stankiewicz B. A., Eglinton G., Snape C. E., Evans B., Latter P. M., Ineson P. 1998. *Soil Biol. Biochemistry* 30 (12), 1517-1528
48. Gonzalez-Vila F. J., Almendros G., del Rio J. C., Martin F., Gutiérrez A., Romero J. 1999. *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, 49, 295-305
49. Newman R. H. 1992. *Holzforschung* 46(3), 205-210
50. Marcovich N. E., Aranguren M. I., Roboredo M. M. 2001. *Polymer* 42, 815-825
51. Wan S. Y. and Chiu C. M. 1990. *Mokuzai Gakkaishi* 36(11), 909-916
52. Segal L., Creely J. J., Martin A. E. Jr., Conrad M. 1959. *Text. Res. J.*, 786-794
53. Filho G. R., Da Silva R.C., Meireles C. D. S., De Assunção R. M. N., Otaguro H. 2005. *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(2), 516-522
54. Kim T. H., Lee Y. Y. 2005. *Bioresource Technology*, in press
55. Aimin T., Hongwei Z., Gang C., Guohui X., Wenzhi L. 2005. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 467-472
56. Newman R. H. 1999. *Sol. State Nuclear Magn. Res.*, 15, 21-29
57. Andersson Seppo., Wikberg H., Personen E. 2004. *Trees* 18, 346-353
58. Newman R. H. 1997. *Cellulose* 4, 269-279
59. Davidson T. C., Newman R. H. and Ryan M. 2004. *Carbohydr. Research* 339 (18), 2889-2893
60. Zhibankov R. G., Ioelovich M. Y., Treimanis A., Lippmaa E. T., Teeäär R., Kaputskii F. N., Grinshpan D. D. and Luschik L. G. 1986. *Khim. Drev.*, 4, 3-6
61. Sterk H., Sattler W., Janosi A., Paul D. and Estebauer H. 1987. *Das Papier* 41, 664-668
62. Teeäär R. R., Serimaa R., Pakkari T. 1987. *Polym. Bull.*, 17, 231-237
63. Jandura P., Kokta B. V., Riedl B. 2000. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1354-1365
64. Focher B., Palma M. T., Canetti M., Torri G., Cosentino C., Gastaldi G. 2001. *Ind. Crops and Prod.*, 13, 193-208

65. Newman R. H. 1994. *J. Wood Chem. and Technol.*,14(3), 451-466
66. Larsson P. T., Wickholm K., Iversen T. 1997. *Carboh. Research* 302, 19-25
67. Kulshreshtha A. K. and Dweltz N. E. 1973. *J. Polym. Sci.*, 11, 487-497
68. Heux L., Dinnand E., Vignon M. R. 1997. *Carboh. Polym.*, 40, 115-124
69. Wickholm K., Hult E-L., Larsson T., Iversen T. & Helena. 2001. *Cellulose* 8, 130-148
70. Josefsson T., Lennholm H. and Gellerstersdt G. 2002. *Cellulose* 00, 1-8
71. Larsson P. T., Wetermark U., Iversen T. 1995. *Carboh. Res.*, 278, 339-342
72. Hult E. L, Liitia T., Maunu S. L., Hortling B., Iversen T. 2002. *Carboh. Polym.*, 49, 231-234
73. Larson P. T., Hult E-L., Wilckholm K., Peterson Erik. 1999. *Sol. State Nuclear Magn. Res.*, 15, 31-40
74. Hult E-L., Larsson P. T. and Iversen T. 2000. *Cellulose* 7, 35-55
75. Newman R. H. 1998. *Holzforschung* 52, 157-159
76. Newman R. H. and Davidson T. C. 2004. *Cellulose* 11, 23-32
77. Davies L. M., Harris P. J., Newman R. H. 2002. *Carboh. Res.*, 337, 587-293
78. Niyishima Y., Langan P. and Chanzy H. 2002. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9074-9082
79. Maunu S. L. 2002. *Progress in Nuclear Magn. Res. Spec.*, 40, 151-174
80. Newman R. H., Redgwell R. J. 2002. *Carboh. Polym.*, 49, 121-129
81. Horii F., Hirai A. and Kitamaru R. 1983. *Polym. Bull.*, 10, 357-361
82. Mazeau K., Taravel F. R. and Tvaroska I. 1996. *Chem. Papers*, 50, 77-83
83. Attala R. H. et Van der Hart D. L. 1984. *Science* 223, 283-285
84. Evans R. E., Newman R. H., Roick U. C., Suckling I. D. and Wallis A. F. A. 1995. *Holzforschung* 49, 498-504
85. Takayama M., Johjima T., Yamanaka T., Wariishi H. and Tanaka H. 1997. *Spectrochem. Acta* 53(10), 1621-1628
86. Collier W. E., Schultz T. P., Kalasinsky V. F.1992. *Holzforschung* 46, 523-528
87. Marchessault R. H. and Liang C. Y. 1960. *J. Polym. Sci.*, Vol. XXXVII, 71-84
88. Fergus B. J., Procter A. R., Scott J. A. N., Goring D. A. I. 1969. *Wood Sci. Technol.*, 3, 117-138

89. Fuduka T. and Terashima N. 1988. *Mokuzai Gakkaisahi* 34, 604
90. Hon D. N. S., Shiraishi N. 1990. Dans: *Wood and Cellulose Chemistry*. Marcel Dekker, INC. New York, 118
91. Haw J. F. and Shultz T. P. 1985. *Holzforschung* 39, 289-296
92. Herget H. L. 1971. Dans: *Infrared spectra in lignins*. Sarkanen K.V. and Ludwig C.H. Eds. Willey-Interscience, New-York, 267-297
93. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1959. *J. Polym. Sci.*, 35, 529
94. Herget H. L. 1971. Dans: *Infrared spectra in lignins*. Willey-Interscience, New-York, 267- 297
95. Sarkanen K.V, Chang H.M. and Allan G.G., December 1967. *Tappi* 50 (12), 587-590
96. Marchessault R. H. and Liang C. Y. 1960. *J. Polym. Sci.*, Vol. XXXVII, 71-84
97. Drage T. C., Vane C. H., Abbott G. D. 2001. *Org. Geochem.*, 33, 1523-1531
98. Johansson C. I., Beatson R. P., Saddler J. N. 2000. *Wood Sci. and Technol.*, 34, 389-401
99. Koch G. and Kleist G. 2001. *Holzforschung* 55, 563-567
100. Hoareau W., Trinidad W. G., Siegmund B., Castellan A., Frollini E. 2004. *Polym. Degrad and Stability* 86, 567-576
101. Scalbert A., Monties A., Guittet E., Lallemand J. Y. 1986. *Holzforschung* 40, 119-127
102. Yoshizawa N., Inami A., Miyake S., Ishiguri F., Yokota S. 2000. *Wood Sci. and Technol.*, 34, 2000, 183-196
103. Yoshida M., Ohta H., Yamamoto H., Okuyama T. 2002. *Trees* 16, 457-464
104. Ludwig C. H., Nist B. J., McCarth J. C., 1964. *J. Am Chem. Soc.*, 86, 1186
105. Ludwig C. H., Nist B. J., McCarth J. C., 1964. *J. Am Chem. Soc.*, 86, 1196
106. Lundquist K. 1977. *Advances in Microscopy and NMR Spectroscopy of Lignocellulosic Materials-Pre-symposium to the 9th Intl. Symp. Wood Pulp. Chem.*, Québec City, Canada.
107. Lundquist K. Olson T., 1977. *Acta. Chem. Scand.*, 788
108. Kishimoto T., Uraki Y. and Ubukata M. 2005. *Org. Biomol. Chem.*, 3, 1067-1073
109. Kishimoto T., Ueki A. and Sano Y. 2003. *Holzforschung*, 602-610
110. Pinto P. C., Evtuguin D. V., Neto C. P., Silvestre A. J. D. and Amado F. M. L. 2002. *J. Wood Chem. and Technol.*, 22(2-3), 109-125
111. Vazquez G., Freire S., Rodriguez-Bona C., Gonzalez J. and Antorrena G. 1994. *J. Wood Chem. and Technol.*, 19(4), 357-379
112. Bechtold R., Gonzalez A. E., Almendros G., Martinez M. J. and Martinez A. T. 1993. *Holzforschung* 47, 91-96
113. Pérez V., de Toya M. T., Martínez A. T., Gonzales-Vila F. J., Arias E. and Gonzales A. E. 1993. *Wood Sci. and Technol.*, 27, 295

114. Vane C. H. 2003. *Int. Biodet & Biod.*, 51, 67-75
115. Camarero S., Bocchini P., Galletti G. C. and Martínez A. T. 1999. *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, 13, 630-636
116. Del Río J. C., Gutiérrez A., Romero J., Martínez M. J., Martínez A. T., J. 2001. *Anal. Appl. Pyrol.*, 58-59, 425-439
117. Huang Y., Stankiewicz B. A., Eglinton G., Snape C. E., Evans B., Latter P. M., Inesson P. 1998. *Soil. Bio. Biochem.*, 30, 12, 1517-1528
118. Kuruda K., Suzuki A., Kato M., Imai K. 1995. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 34, 1-12
119. Del Río J. C., Gutierrez A., Martinez A. T. 2004. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 18, 1181-1185
120. Collier W. E., Schultz T. P., Kalasinsky V. F. 1992. *Holzforschung* 46, 523-528
121. Alen R., Kuoppala E., Oesch P. 1996. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 36, 137-148
122. Hatcher P. G., Lerch H. E., Kotra R. K., Verheyen T. V. 1998. *Fuel* 67, 1069-1075
123. Ibarra D., Del Río J. C., Gutiérrez A., Rodriguez J. M., Romero J., Martínez M. J., Martínez A. T., 2005. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, *in press*
124. Del Río J. C., Speranza M., Gutiérrez A., Martínez M. J., Martínez A. T. 2002. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 64, 421-431
125. Martínez J., Hernández-Coronado M. J., Hernández M., Bocchini P., Galletti G. C., Arias M. E. 1997. *Anal. Chim. Acta.*, 345, 121-129
126. Zier N., Schieue R., Fischer K. 1997. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 40-41, 525-551
127. Rodriguez J., Hernandez-Coronado M. J., Hernandez M., Bocchini P., Galletti G. C., Arias M. E. 1997. *Anal. Chim. Acta*, 345, 121-129
129. Terrón M. C., Fidalgo M. L., Galletti G. C., Gonzalez A. E. 1995. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 33, 61-75
130. Choi J. W., Faix O. and Meier D. 2001. *Holzforschung* 55, 185-192
131. Jääskeläinen A. S., Sun Y., Argyropoulos D. S., Tamminen T., Hortling B. 2003. *Wood Sci. and Technol.*, 37, 91-102
132. Challinor J. M. 1995. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 35, 93-107
133. Argyropoulos D. S. 1994. *J. Wood Chem. And Technol.*, 14 45-63
134. Granata A. and Argyropoulos D. S. 1995. *J. Agri. Food Chem.*, 43, 1538-1544
135. Argyropoulos D. S., Bolker H. I., Heitner C., Archipov Y. 1994. *J. Wood Chem. And Technol.*, 13, 2, 187-212
136. Faix O., Argyropoulos D., Roberts D., Neirinck V. 1994. *Holzforschung* 48, 387-394
137. Crestini D. S. Argyropoulos. 1997. *J. Agri. Food Chem.*, 45, 1212-1219

CHAPITRE III

Réactivité Chimique

Stabilité Supramoléculaire et Durabilité de *Tesula gabonensis*, d'*Holoptelea grandis*, d'*Aucoumea Klaineana Pierre* et de *Tieghemella Africana*

1 Introduction

La valorisation chimique des matériaux lignocellulosiques par l'ajout de fonctionnalités nouvelles grâce à l'incorporation de molécules organiques porteuses d'une fonction anhydride réactive a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Les résultats essentiels de ces études ont été présentés dans la partie bibliographique de ce mémoire. Parmi les solutions prometteuses, nous avons signalé le champ des matériaux composites bois/polymères. Ces matériaux associent des déchets de bois hydrophiles, transformés sous forme de sciure ou de farine, avec des déchets plastiques hydrophobes (*PP*, *PE* ou *PS*). Le mélange optimal de ces types de matériau nécessite des agents de couplage du type maléate de polypropylène (*MAPP*), maléate de polystyrène (*MAPS*) ou maléate de polyéthylène (*MAPE*). Ces molécules polyfonctionnelles présentent la particularité d'être pourvues d'une unité anhydride cyclique réactive face aux fonctions hydroxyles du bois, et d'une chaîne polymère hydrophobe aux fonctionnalités variées qui peut se lier par diverses interactions¹ aux noyaux aromatiques ou aux chaînes hydrocarbonées des déchets plastiques intervenant dans la formulation des composites bois/polymères.

La mise au point de ces matériaux fait appel à des procédés d'extrusion et d'injection complexes, nous nous sommes en conséquence limité, dans le cadre de ce travail, à une étude comparée de la réactivité des sciures des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka face à deux types de molécules : l'*anhydride succinique* et le *3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione trans* de nom commercial *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique*.

L'*anhydride succinique* (*SA*). Il joue ici le rôle de composé modèle de l'unité réactive des agents de couplage usuels. La formation de liaisons esters entre les fonctions hydroxyles des lignines et des polysaccharides et l'unité anhydride répond aux critères d'une réaction chimique en milieu hétérogène. Elle nécessite une bonne diffusion des solvants et des réactifs dans les parois cellulaires² ; un accès facile du réactif aux sites réactionnels de la cellule ligneuse doit être assuré d'autre part³. Ces deux critères nous ont conduit à aborder dans ce Chapitre, la question de la réactivité des bois par l'analyse préliminaire du gonflement volumique (G_V) de leurs plaquettes respectives après imprégnation du mélange *DMF/Py* pendant 4 heures à 120°C. Suite à cette investigation, nous discuterons

de l'incidence des OH_{aliph} et $OH_{phénol}$ des lignines des bois d'Izombé, de Béli, et d'Okoumé et du Douka sur les taux de greffage de SA .

De manière concomitante au rôle des OH de la lignine, nous évaluerons l'effet de la composition en polysaccharides et de la structure supramoléculaire des fibres de cellulose sur la diffusion du mélange DMF/Py , et sur l'accès de SA aux OH de la cellulose amorphe et aux OH des chaînes de cellulose situées à la surface des parties accessibles des fibrilles. Une étude de la stabilité supramoléculaire du réseau cristallin des sciures et des fibres de cellulose modifiées à SA par DRX et par $RMN\ CP/MAS\ ^{13}C$ complètera l'étude de la réactivité des essences sélectionnées.

Le 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (OSA). Cette molécule présente, à l'image du $MAPP$, du $MAPE$ ou du $MAPS$, une unité réactive type anhydride succinique et une chaîne hydrocarbonée constituée de 8 atomes de carbone. Sa structure voisine celle du $MAPE$, permettra de simuler la réactivité des sciures face aux agents de couplages généralement utilisés dans le domaine des composites bois/polymères.

Nous discuterons au terme de cette étude, de l'influence de la structure moléculaire des lignines, des celluloses et des hémicelluloses de chacune de ces essences, dans leur durabilité face à l'action de deux agents fongiques : *Antrodia s.p.*, pourriture brune ; connue pour sa capacité à hydrolyser les polysaccharides du bois⁴⁹; *Pycnoporus sanguineus*, agent lignivore doté d'un système enzymatique complexe très actif contre les lignines^{50,51}.

2 Réactivité face à l'anhydride succinique

2.1 Etude du gonflement en milieu organique ($DMF/Pyridine$)

Avant d'entreprendre le greffage de l'anhydride succinique sur les sciures des bois sélectionnés, nous nous sommes intéressés au comportement de ces essences dans le système de solvant et de catalyseur (DMF/Py) utilisé dans ce mémoire, en mesurant leur gonflement volumique (G_V). Le détail du mode opératoire a été décrit dans la partie expérimentale du Chapitre III. Les résultats du test de gonflement ont été consignés dans le Tableau III-24. Ils montrent que P-Iz-OH, P-Be-OH et P-DkOH ont des G_V équivalents et supérieurs à celui de P-Ok-OH dans un rapport de 2:1. Les gonflements

volumiques élevés des plaquettes d'Izombé, de Béli et de Douka par rapport à celui de l'Okoumé suggèrent que le mélange *DMF/Py* accède plus facilement dans les parois cellulaires de P-Iz-OH, P-Be-OH et P-Dk-OH que dans celles de P-Ok-OH. La bonne accessibilité du *DMF/Py*, solution organique constituée de molécules accepteurs de protons^{4,5} favorise la solvataion et la rupture des liaisons hydrogènes intermoléculaires des polymères de la paroi cellulaire de ces plaquettes dans une proportion supérieure à celle des polymères localisés dans les parois cellulaires de P-Ok-OH. Le faible G_V de P-Ok-OH suggère que l'énergie d'activation (E_a) du gonflement ou énergie de scission des liaisons hydrogènes des constituants internes à la paroi cellulaire⁶ de l'Okoumé est plus élevée que celles des trois autres essences, ou bien que les parois cellulaires de l'Okoumé sont si peu accessibles au *DMF/Py* que la solvataion des polymères internes à sa paroi cellulaire s'en trouve limitée.

$$G_V (\%) = \frac{V_{DMF/Py} - V_0}{V_0} \times 100$$

Equation III-5-Calcul du gonflement volumique des plaquettes. $V_{DMF/Py}$ est le volume des plaquettes après immersion dans la solution de *DMF/Py* pendant 4h à 120°C. V_0 est le volume des plaquettes séchées à 105°C pendant 15 h et non imprégnées de *DMF/Py*

Plaquettes	G_V (%)
P-Iz-OH	19,7 ± 0,3
P-Be-OH	20,6 ± 0,8
P-Ok-OH	10,0 ± 1,8
P-Dk-OH	19,9 ± 1,6

Tableau III-24-Gonflement volumique des plaquettes des bois d'Izombé (Iz-OH), de Béli (Be-OH), d'Okoumé (Ok-OH) et du Douka (Dk-OH). Mesures réalisées sur 5

Mais quelle peut être l'origine du faible gonflement observé pour l'Okoumé ? Nous nous sommes dans un premier temps intéressé aux possibilités de pénétration du système de solvant et de réactif dans le matériau.

La DRX a fait apparaître un index de cristallinité de 57% pour la sciure de l'Okoumé, avec une taille des cristallites de 3,01 nm suivant la direction perpendiculaire au plan 002 (D_{002}). Les index de cristallinité et la taille des cristallites des autres essences étant plus élevés (Tableau II-6). Cette faible organisation du réseau cristallin de l'Okoumé prédisposerait ses fibres de cellulose à une bonne diffusion du solvant et du catalyseur, comme décrit chez les fibres de cellulose et les polymères orientés à faible index de cristallinité^{7,8}. La bonne diffusion théorique du solvant et du catalyseur dans les parois cellulaires de l'Okoumé est confirmée par l'analyse morphologique. Les données du Tableau II-2 montrent que les fibres de l'Izombé et du Douka ont des parois cellulaires de mêmes largeurs que celles de l'Okoumé. Ce qui laissait espérer des gonflements volumiques assez proches entre ces trois essences.

La présence de thyllés dans les parois cellulaires de l'Okoumé et du Douka a été décrite dans la littérature⁹. L'observation des tissus cellulaires de l'Okoumé en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie optique (ME) montre une proportion abondante de thyllés dans les parois cellulaires et les lumens de cette essence¹⁰. Ce phénomène de thyllose, ajouté à la présence de nombreux cristaux rhomboédriques dans les cellules des rayons, et à l'existence de cellules cristallifères dans les rayons dressés et/ou carrés de l'Okoumé⁹, doit limiter la pénétration et la diffusion des solvants dans ses parois cellulaires. Limitant ainsi la formation de liaisons hydrogènes entre les sites accepteurs de protons du système DMF/Py et les polymères (polysaccharides et lignines) de la paroi cellulaire. D'où le faible gonflement de P-Ok-OH.

Vu l'importance des zones amorphes, et du rôle majeur du taux d'espaces vides et du degré de porosité dans la diffusion des solvants et des réactifs au sein des matériaux lignocellulosiques, nous allons dans la suite de ce travail, aborder la question de la réactivité chimique et de la stabilité supramoléculaires de ces essences face à l'anhydride succinique.

2.1.1 Greffage de l'anhydride succinique sur les sciures et les plaquettes

L'équation bilan résumant la réaction de greffage de l'anhydride succinique sur les sciures de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka est présentée à la Figure III-25 ci-dessous.

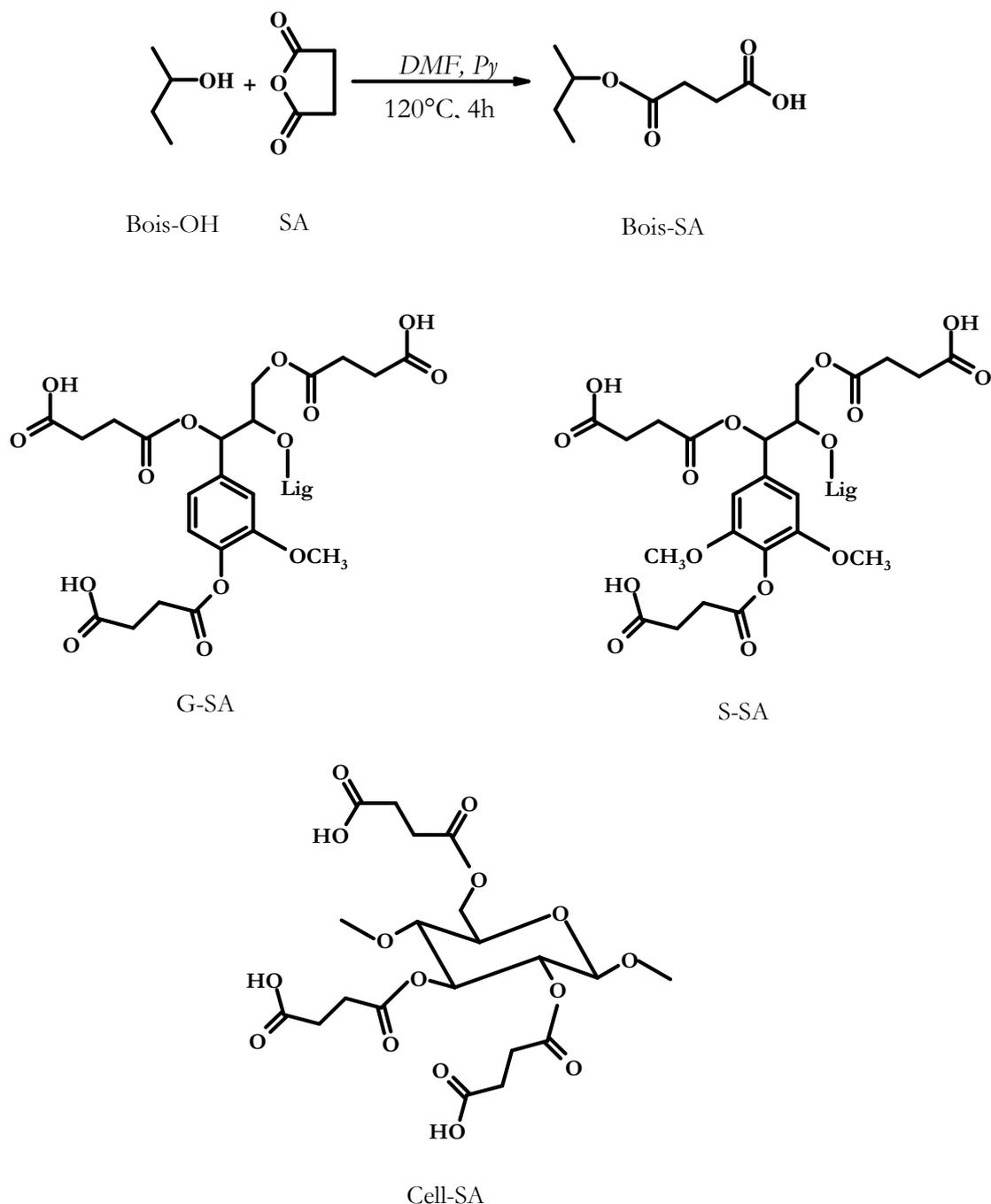


Figure III-25-Equation bilan du greffage de l'anhydride succinique sur les sciures des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka. Les sciures modifiées à SA sont notées respectivement Iz-SA, Be-SA, Ok-SA et Dk-SA. Des exemples de liaisons esters susceptibles de se former avec les unités syringyles (S-SA), guaiacyles (G-SA) et le glucose de la cellulose (Cell-SA) du bois ont été représentés.

Les sciures ont été modifiées à l'anhydride succinique selon les conditions résumées à la Figure III-25. Les spectres infrarouges des bois modifiés au SA sont représentés à la Figure III-26. Ils montrent les bandes caractéristiques des bois modifiés à l'anhydride succinique. On note l'augmentation des $\nu(C=O)$ des esters et des acides carboxyliques à 1740 ¹¹. Aucune bande spécifique des C=O de l'anhydride succinique résiduel n'est présente à 1780 ^{12,13}. L'augmentation de l'intensité de la $\nu_{as}(C-O-C)$ à 1162 cm⁻¹ confirme la présence de nouvelles liaisons $C_{bois}-O-C_{SA}$ au sein des sciures modifiées à l'anhydride succinique^{14,13}. La présence de la large bande à 2400-2800 cm⁻¹ des $\nu(O-H)$ des groupes acides carboxyliques libres, et celle à 836 cm⁻¹ des $\gamma(C-H)$ des $-(CH_2)_2-$ de la chaîne aliphatique linéaire de SA¹² confirment l'ouverture du cycle anhydride, avec formation de monoesters, tel que présenté à la Figure III-25.

Sciures modifiées	WPG (%)	CrI (%)	Δ CrI (%)	D_{002} (nm)	ΔD_{002} (nm)
Iz-SA	36,8 ± 2,0	50,3	10,0	2,96	0,14[3,7]
Be-SA	33,5 ± 3,5	56,4	8,8	3,60	0,16[4,3]
Ok-SA	28,8 ± 2,5	52,2	4,8	2,95	0,06[1,9]
Dk-SA	32,1 ± 2,2	57,8	7,4	3,15	0,23[6,8]

Tableau III-25-Gains de masse ou WPG, index de cristallinité (CrI), variation de l'index de cristallinité (Δ CrI), taille des cristallites (D_{002}) et variation de la taille des cristallites (ΔD_{002}) perpendiculairement au plan $b=0$, $k=0$, et $l=2$ de Iz-SA, Be-SA, Ok-SA et Dk-SA. Le pourcentage de variation de l'index de cristallinité est entre crochets. Test ANOVA à un (1) facteur, $F_0=2,968$ et $F_{cr}=12,28$, $n=10$

Écarts des WPG (Δ WPG)	Valeurs des écarts	LSD	Signification
Y1- Y2	3,2150	2,7817	S
Y1- Y3	7,9860	2,7817	S
Y1- Y4	4,6460	2,7817	S
Y2- Y3	4,7720	2,7817	S
Y2- Y4	1,4310	2,7817	N

Tableau III-26-Calcul de la signification des écarts des gains de masse des bois modifiés. Y1=Iz-SA, Y2=Be-SA, Y3=Ok-SA et Y4=Dk-SA. LSD (Least Significant Difference). S=écart significatif. N=écart non significatif

$$WPG(\%) = \frac{M_{SA} - M_0}{M_0} \times 100 - WPG_R$$

Equation III-6-Gain de masse ou WPG des greffages de l'anhydride succinique (SA) sur les échantillons de bois. M_{SA} est la masse de l'échantillon modifié au SA et séché à 105° C ; M_0 est la masse de l'échantillon non modifié et séché à 105° C. WPG_R est nul pour les sciures.

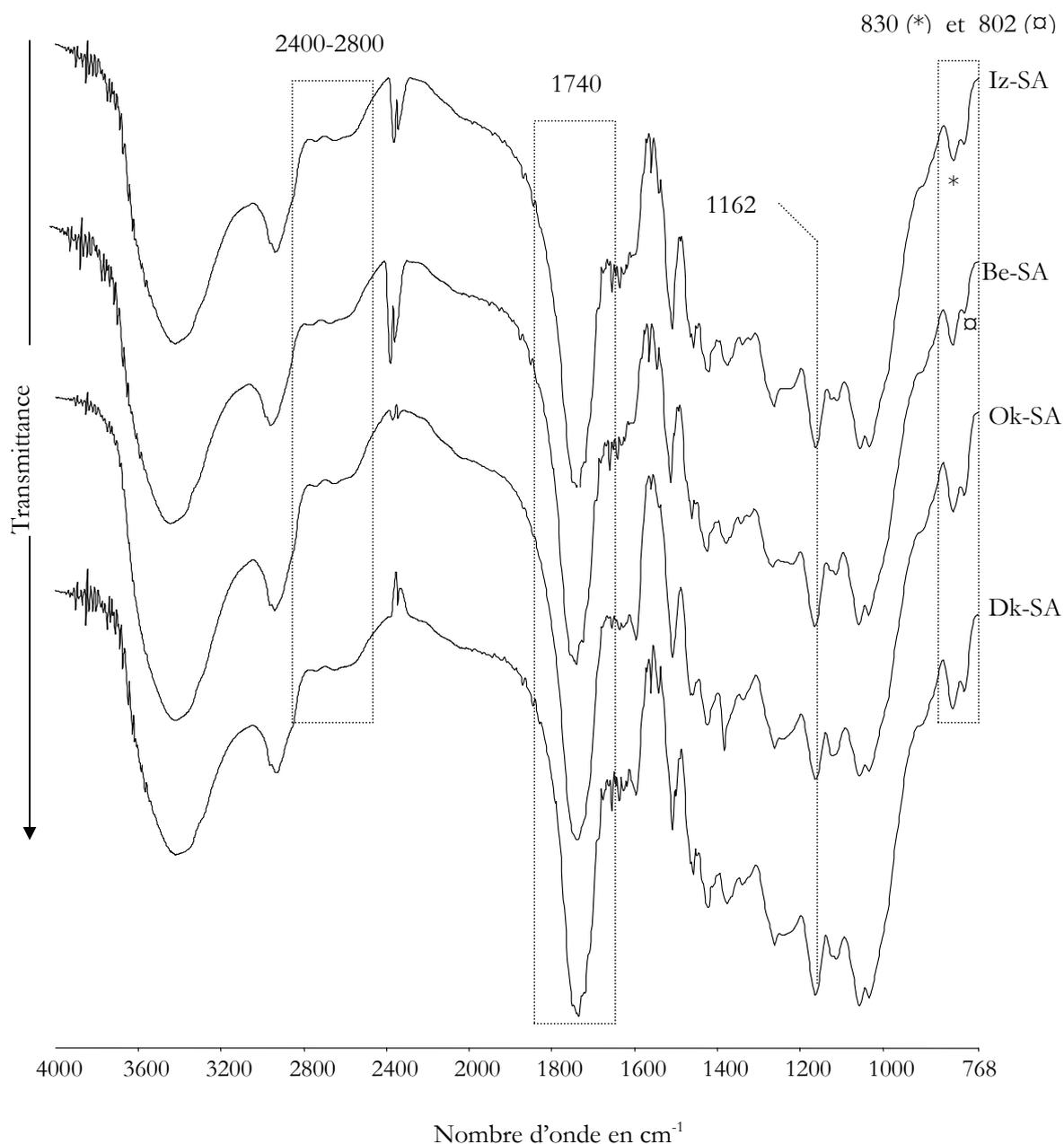


Figure III-26-Spectres infrarouges des sciures des de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique, respectivement Iz-SA, Be-SA, Ok-SA et Dk-SA.

Une caractérisation des sciures de Iz-SA, Be-SA, Ok-SA et Dk-SA par RMN CP/MAS ¹³C (Figure III-27) montre l'augmentation du pic à 173-175 ppm des C=O apportées par le greffage de l'anhydride succinique. L'augmentation du pic à 173-175 ppm confirme l'accroissement de l'intensité de la bande à 1740 cm⁻¹ que nous avons

observée en *IRTF* sur des sciures modifiées au *SA* (Figure III-26). Le pic des $-\underline{C}H_2-$ de *SA* apparaît à 29-31 ppm ^{15,12}.

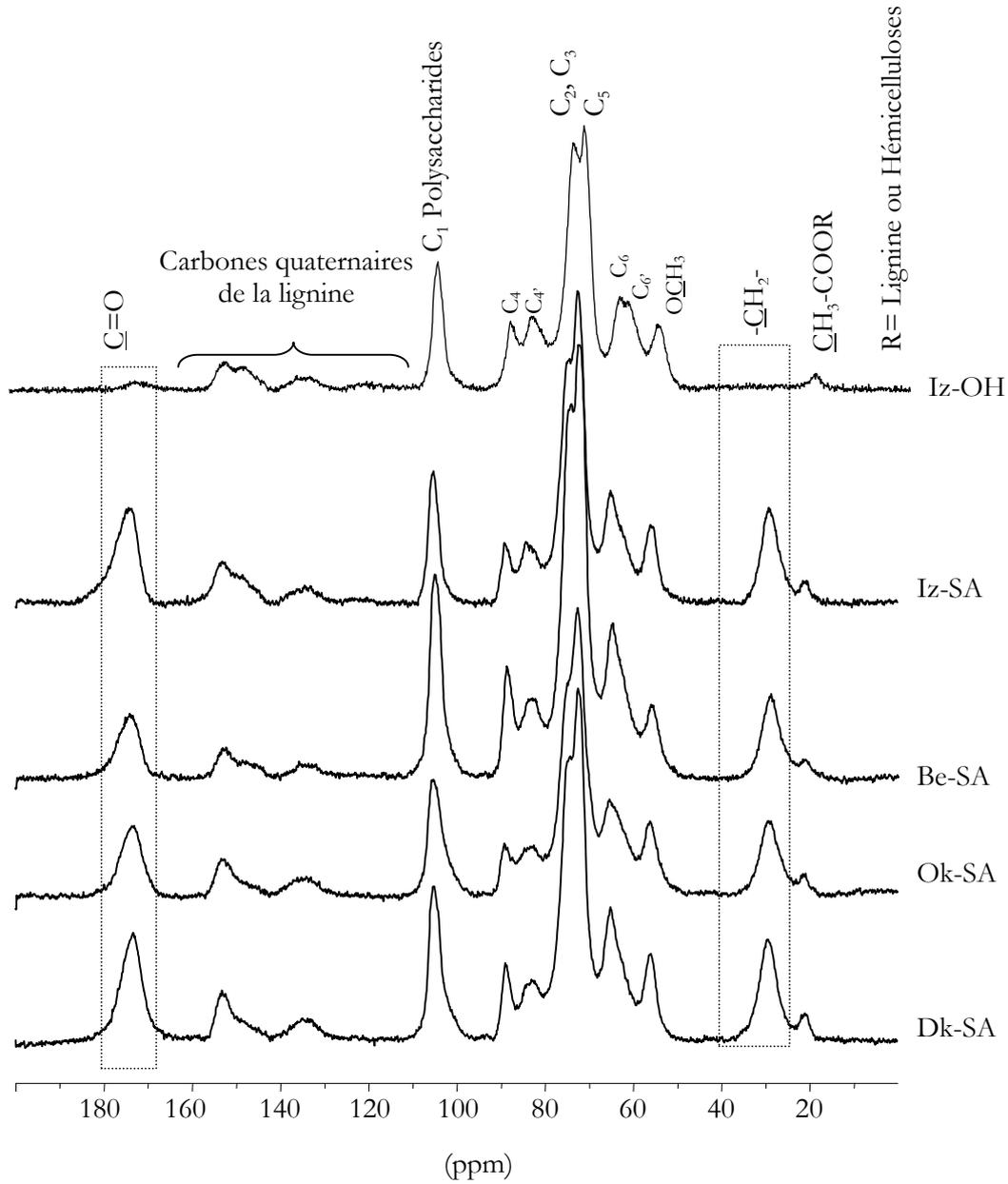


Figure III-27-Spectre *RMN CP/MAS* ^{13}C des sciures modifiées à l'anhydride succinique. Le spectre de l'Izombé non modifié a été pris pou référence.

Il corrobore la présence des $\gamma(C-H)$ de la chaîne aliphatique de *SA* et montre, comme nous l'avons signalé lors de l'indexation des spectres *IRTF*, l'ouverture du cycle succinique. On note également une réduction de l'intensité du pic à 62-63 ppm des

C_6-OH les moins encombrés de la zone amorphe et des chaînes de cellulose situées à la surface accessible des fibrilles et des C_6/C_5 des hémicelluloses¹⁶. L'importante réduction du pic à 62-63 ppm montre une forte implication des fonctions hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses dans la réaction d'estérification avec l'anhydride succinique. La diminution de l'intensité du pic à 74-75 ppm des C_2 , C_3 et C_5 de la cellulose suggère que les C_2-OH et/ou les C_3-OH de la cellulose du bois ont été impliqués dans la réaction de greffage de l'anhydride succinique¹⁷.

Il convient de remarquer que l'intensité des pics à 83,9-84,5 ppm des C_4' de la cellulose amorphe, des chaînes de cellulose situées à la surface des cristallites et des hémicelluloses montre quelques réductions. La modification de l'environnement des carbones des polysaccharides permet de conclure que le greffage de l'anhydride succinique ne s'est pas limité à la surface des sciures, celui-ci s'est aussi déroulé à l'intérieur des parois cellulaires.

On remarque dans le Tableau III-25 que l'Izombé, le Béli et le Douka ont les gains de masse les plus élevés de cette étude. L'essence ayant le gain de masse le moins élevé est l'Okoumé. Ces résultats mettent en évidence une différence de réactivité suivant la nature l'essence, comme le confirme le test d'analyse de la variance (ANOVA) à un facteur. Le test de Fisher-Snedecor montre bien un $F_{cr} > F_0$, ce qui traduit une différence de réactivité selon le type de bois. Dans le Tableau III-26, la signification des écarts entre les gains de masse moyens de Iz-SA, Be-SA, Ok-SA et Dk-SA nous permet d'affirmer que l'Izombé est l'essence la plus réactive. Les écarts des gains de masse moyens de Be-SA et Dk-SA ne sont pas significatifs, nous ne pouvons en conséquence pas établir un ordre de réactivité entre le Béli et le Douka. Ces deux essences sont cependant plus réactives que l'Okoumé.

$$G_{vc}(\%) = \frac{V_{SA} - V_0}{V_0} \times 100$$

Equation III-7-Gonflement volumique chimique des plaquettes de bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka modifiées au SA, respectivement P-Iz-SA, P-Be-SA, P-Ok-SA et P-Dk-SA. V_{SA} et V_0 sont respectivement, le volume des plaquettes modifiées au SA puis séchées à 105°C pendant 48heures, et le volume des plaquettes non modifiées et séchées à 105°C pendant 48 heures.

Des réactions de contrôle de la réactivité de ces sciures ont été réalisées sur les plaquettes. Les gains de masse et les gonflements chimiques (Equations III-5 et III-7) ont été mesurés. Les résultats de ces mesures sont représentés au Tableau III-27. Ils montrent une bonne cohérence avec les résultats obtenus en greffant l'anhydride succinique sur les sciures. Les gonflements chimiques des plaquettes montrent que P-Iz-SA a le gonflement chimique le plus élevé. Celui de l'Okoumé est le plus faible. On observe que les plaquettes du Douka ont un gonflement chimique légèrement supérieur à celui du Béli. De ces résultats, nous pouvons conclure que le greffage de l'anhydride succinique ne s'est pas limité aux *OH* de la surface exposée des lumens. Il a aussi eu lieu dans les parois cellulaires, d'où le gonflement des plaquettes. Les valeurs du G_{VC} des plaquettes de l'Izombé, du Béli et du Douka prouvent que les parois cellulaires de ces essences ont été le siège d'un greffage chimique supérieur à celui qui s'est opéré dans les parois cellulaires de l'Okoumé. Le faible gonflement chimique de l'Okoumé est en accord avec la faible pénétration du *DMF/Py*, et partant de l'anhydride succinique dans ses parois cellulaires, conséquence directe du faible gonflement volumique que nous avons observé chez P-Ok-OH (Tableau III-24). Ces résultats sont en accord avec la diminution des pics à 62-63 ppm attribués aux C_6 de la cellulose amorphe, aux C_6 des chaînes de cellulose situées à la surface des cristallites et aux C_5 des hémicelluloses localisées dans les parois cellulaires (Figure III-27).

Plaquettes modifiées	WPG (%)	G_{VC} (%)
P-Iz-SA	$15,9 \pm 2,4$	$10,4 \pm 2,6$
P-Be-SA	$14,0 \pm 1,4$	$5,7 \pm 1,7$
P-Ok-SA	$9,9 \pm 1,7$	$1,8 \pm 1,2$
P-Dk-SA	$12,0 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,6$

Tableau III-27-Gains de masse et gonflements volumiques chimiques (G_{VC}) des plaquettes de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées au SA, respectivement P-Iz-SA, P-Be-SA, P-Ok-SA et P-Dk-SA.

La réactivité des matériaux lignocellulosiques avec les anhydrides d'acide étant gouvernée par des interactions acide-base et par la formation de liaisons esters entre les unités anhydrides et les *OH* du matériau ligneux³, il semble utile de discuter de l'incidence du nombre total de *OH* des lignines de la lamelle mitoyenne et des parois cellulaires dans la réactivité des sciures et des plaquettes de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka.

2.1.2 De l'incidence de la lignine

Il a été décrit dans la littérature que les OH de la lignine sont les plus réactifs des OH des matériaux lignocellulosiques^{18,19}. Le nombre total de fonctions hydroxyles, somme des OH_{aliph} et des $OH_{phénol}$ déterminé au Chapitre II (Tableau II-23) montre que L-IzOH et L-BeOH sont plus riches en fonctions hydroxyles que L-OkOH et L-DkOH. Ces dernières ayant le même nombre de mmole de fonctions hydroxyles. Compte tenu de la réactivité préférentielle des fonctions hydroxyles de la lignine par rapport aux fonctions hydroxyles des polysaccharides ($OH_{polysac}$)^{20,21}, le taux élevé de lignine Klason (Tableau II-3) et de fonctions hydroxyles chez L-IzOH (Tableau II-23) assurent à la lamelle mitoyenne de l'Izombé, principale zone de concentration de la lignine, une réactivité prépondérante par rapport aux lamelles mitoyennes de L-BeOH L-OkOH et de L-DkOH. La richesse de L-IzOH en $G-OH$ suggère que les OH phénoliques des unités G , principalement localisées dans la lamelle mitoyenne²² ont été le siège d'un nombre important de réaction d'estérification avec l'anhydride succinique. Le bon gonflement volumique des parois cellulaires de l'Izombé lui assure par ailleurs une bonne pénétration des solvants et du réactif. Mettant ainsi à contribution ses $S-OH$ dans la réaction d'estérification. Le greffage de SA sur les $S-OH$ de la lignine de l'Izombé étant légèrement inférieure à ceux du Douka, essence dotée d'un même gonflement volumique que l'Izombé, mais pourvue d'un taux supérieur en $S-OH$.

Nous avons trouvé dans le Tableau II-1 que les bois de Béli et de Douka ont une distribution très peu différente en lignine Klason. D'autres part, L-BeOH a un taux de OH_{Lig} supérieur à celui de L-DkOH, respectivement 2,25 mmols contre 1,97 mmols (Tableau II-23). La réactivité préférentielle des OH_{Lig} face aux anhydrides d'acide laissait entrevoir sur le plan théorique, une meilleure réactivité du Béli par rapport au Douka. Mais le Tableau III-25 ne corroborent pas cette hypothèse. Précisons par ailleurs que la distribution des $G-OH$ et des $S-OH$ de ces essences suggère que les $G-OH$ du Béli ont été plus estérifiés que ceux du Douka. Plus riche en unités S que les trois autres essences (Tableau II-22), les $S-OH$ de la paroi secondaire²² du Douka ont été plus estérifiées que celles du Béli.

Si la faible réactivité de l'Okoumé par rapport à l'Izombé et au Béli peut être liée à la faible teneur de L-OkOH en OH_{Lig} par rapport à ces deux essences, il ne semble pas, à la lumière de la distribution en OH_{Lig} que le critère de réactivité des fonctions hydroxyles de la lignine soit suffisant pour expliquer la différence de greffage de l'anhydride succinique entre l'Okoumé et le Douka. Les lignines dioxane de ces deux essences ayant révélé une proportion équivalente en OH_{Lig} , respectivement de 1,96 et de 1,97 mmoles. Le faible gonflement volumique de l'Okoumé doit être pris en compte dans la compréhension de sa réactivité par rapport aux autres essences. Son faible G_V réduit la pénétration des solvants et des réactifs dans les parois cellulaires de cette essence, notamment dans la paroi S_2 , zone de concentration des S-OH, limitant ainsi l'accès de l'anhydride succinique aux fonctions hydroxyles des unités S. Les fonctions hydroxyles de la lignine localisée au sein de la lamelle mitoyenne de l'Okoumé demeurent de ce fait, les plus impliquées dans la réaction de greffage de l'anhydride succinique.

La différence de gonflement volumique et de gonflement chimique que nous avons décrite étant aussi imputable à l'implication des OH des polysaccharides dans la réaction d'estérification entre l'anhydride succinique et les OH du bois ; nous allons dans le point qui suit, discuter de la contribution des OH du complexe cellulose-hémicellulose ou holocellulose d'une part et des OH de la cellulose dans la réactivité des échantillons des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka face à l'anhydride succinique.

2.1.3 De la contribution des OH des polysaccharides

2.1.3.1 Réactivité des OH de l'holocellulose face à l'anhydride succinique

L'organisation des associations hémicellulose-cellulose et leur influence dans la diffusion des solvants et des réactifs au sein dans la paroi cellulaire des matériaux lignocellulosiques ont été discutées dans la mise au point bibliographique de ce mémoire. Nous allons dans cette partie, tenter de comprendre l'influence des OH des polysaccharides dans la différence de réactivité observée entre bois l'Izombé, le Béli, l'Okoumé et le Douka. L'analyse des sucres constitutifs de l'holocellulose de chacune de ces essences ayant été effectuée par HPLC (Tableau II-3). Les spectres infrarouges des holocelluloses sont représentés à la Figure III-28.

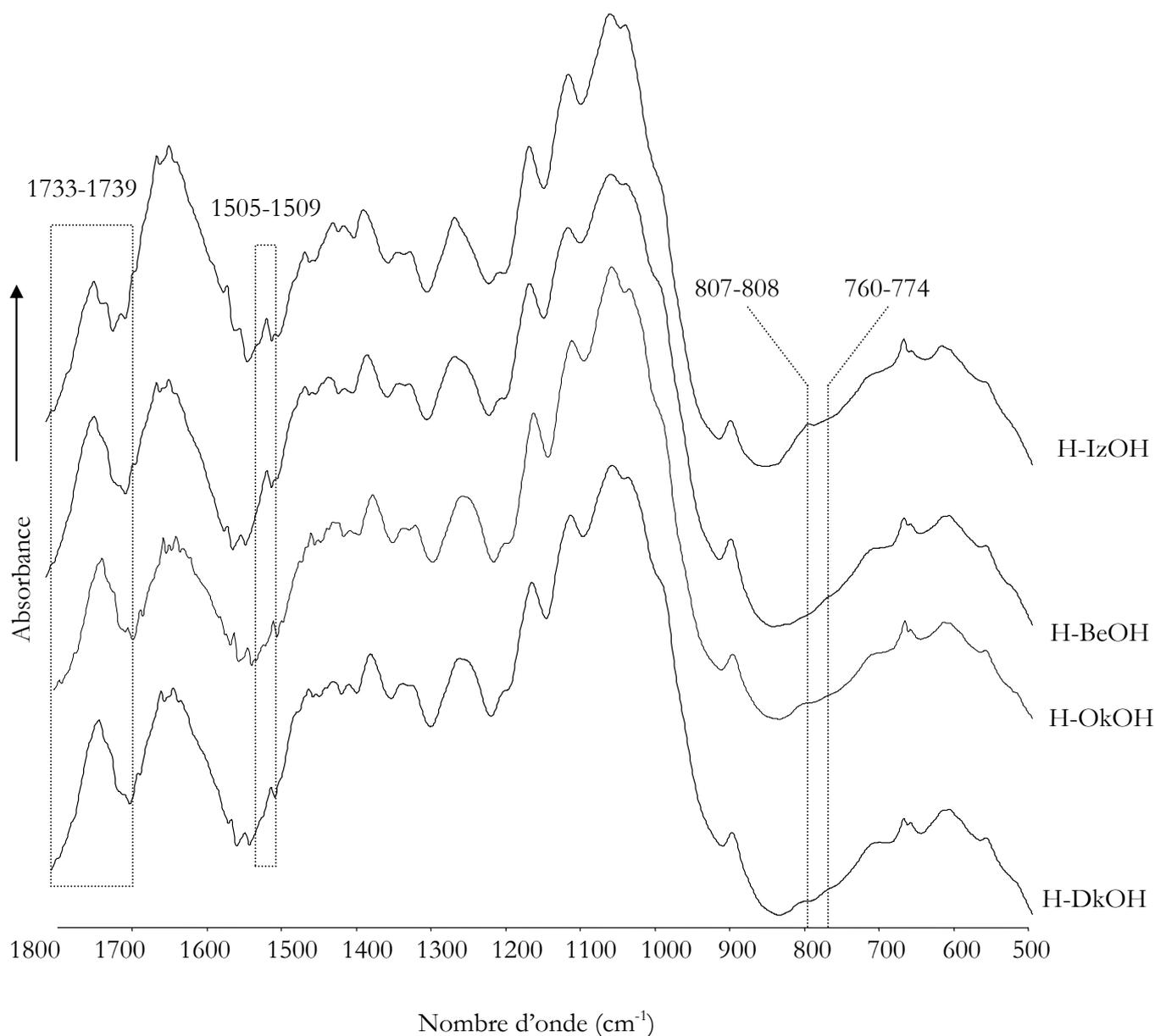


Figure III-28-Spectres *IRTF* des holocelluloses non modifiées au *SA* de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka, respectivement, H-IzOH, H-BeOH, H-OkOH et H-DkOH. Etude de la zone comprise entre 500 et 1800 cm^{-1} .

Les attributions des bandes sont répertoriées au Tableau III-28. On note en particulier, la bande à 1733-1735 cm^{-1} , caractéristique des $\nu(\text{C}=\text{O})$ des acides carboxyliques et des esters des xylanes des bois durs^{23,24}. La faible intensité de cette bande chez H-Iz-OH montre que les hémicelluloses de l'Izombé sont moins riches en groupe acétyles ou en acides carboxyliques. On note la présence d'un épaulement spécifique des glucomannanes à 807-808²³. Son intensité, plus importante chez H-IzOH, H-OkOH et H-DkOH suggère que ces trois holocelluloses sont plus riches en mannose que celle du H-BeOH.

Ce qui confirme bien la distribution des sucres obtenues par *HPLC* (Tableau II-3). Nous pouvons d'autre part, distinguer la présence d'un faible épaulement à 760-774 cm^{-1} ; il a été attribué aux jonctions α des liaisons glycosidiques des xylanes²⁵.

Signalons la présence de lignines résiduelles dans les fibres d'holocellulose, elles apparaissent à 1505-1509 cm^{-1} (Figure III-28). Le taux de pureté respectif de H-IzOH, H-Be-OH, H-Ok-OH et H-Dk-OH étant de 98,3 ; 98,8 ; 99,5 et 99,8% ; la contribution des OH_{aliph} et des $\text{OH}_{\text{phénol}}$ des lignines résiduelles dans la réactivité des holocelluloses est négligeable.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
1733-1735	$\nu(\text{C}=\text{O})$ des acides carboxyliques et/ou des hémicelluloses et des lignines résiduelles
1718-1723	$\nu(\text{C}=\text{O})$ des cétones conjuguées et des acides carboxyliques
1619-1634	Eau adsorbée
1505-1509	Squelette aromatique de la lignine
1459-1460	$\delta(\text{C-H})$ des $-\text{CH}_2-$
1430-1437	$\delta(\text{C-H})$ des $-\text{CH}_2-$
1422-1423	$\delta(\text{C-H})$ des $-\text{CH}_2-$ et des $-\text{CH}_3-$
1381-1382	$\delta(\text{C-H})$ des C-CH_3
1335-1338	$\nu(\text{C-O})$ des syringyles résiduelles et $\delta(\text{OH})$ de la cellulose
1317-1321	$\omega(\text{C-H})$ des $-\text{CH}_2-$ de la cellulose et des hémicelluloses
1235-1265	$\delta(\text{O-H})$ des polysaccharides et $\nu(\text{C-O})$ des guaiacyles de la lignine résiduelle et $\delta(\text{C-H})$ des $-\text{CH}_3-$ de des xylanes
1201-1205	$\delta(\text{O-H})$ des polysaccharides
1161-1167	$\nu(\text{C-O})$ du pont C-O-C de la cellulose et des hémicelluloses
1112-1115	ν_{as} du cycle glucose
1054-1057	$\nu(\text{C-O})$ des polysaccharides
1030-1033	$\nu(\text{C-O})$ des polysaccharides et $\delta(\text{C-H})$ des guaiacyles et $\delta(\text{C-O})$ of des alcools primaires de la lignine
984-989	$\nu(\text{C-O})$ de la cellulose et des hémicelluloses
894-897	Jonction β du C_1 anomérique des polysaccharides
710-711	$\delta(\text{O-H})$ de la cellulose et des hémicelluloses
670-671	$\delta(\text{O-H})$ de la cellulose et des hémicelluloses
657-661	$\delta(\text{O-H})$ de la cellulose et des hémicelluloses

Tableau III-28-Bandes infrarouges des spectres de la Figure III-28. Attribution effectuée selon les références^{35,36,37,38,39,40, 41}.

La structure et la proportion de l'holocellulose dans chaque essence étant établies, les gains de masse respectifs du greffage de l'anhydride succinique sur celles-ci sont présentés au Tableau III-29. Les spectres infrarouges des holocelluloses modifiées n'ont pas été représentés car ils ont les mêmes augmentations de bandes que celles décrites pour le greffage de l'anhydride succinique sur les sciures (Figure III-26). Le Tableau III-29 montre que l'holocellulose du Béli a une faible réactivité par rapport à celles des trois autres essences. L'holocellulose la plus réactive est celle du Douka, suivie de celles de l'Izombé et de l'Okoumé. La faible réactivité de l'holocellulose du Béli est imputable à la morphologie et à la composition chimique de ses fibres. Malgré un taux de xylose légèrement supérieur, H-BeOH est pauvre en galactose, en arabinose et en mannose (Tableau II-3). Ces trois sucres sont plus abondants chez les trois autres holocelluloses.

Holocelluloses modifiées	WPG (%)
H-Iz-SA	12,1 ± 1,7
H-Be-SA	9,2 ± 2,5
H-Ok-SA	11,7 ± 2,8
H-Dk-SA	13,6 ± 2,3

Tableau III-29-Gains de masse de la réaction de greffage de SA sur l'holocellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Les holocelluloses modifiées de ces essences sont notées respectivement H-Iz-SA, H-Be-SA, H-Ok-SA et H-Dk-SA.

La disposition des xylanes et des mannanes au sein du réseau fibreux des parois cellulaires est un phénomène complexe et mal connu. Cependant, un certain nombre d'auteurs a montré que leur disposition par rapport à la cellulose varie suivant selon l'origine des fibres²⁶. La dégradation enzymatique des xylanes et des glucomannanes sur les pâtes de Pin et de Bouleau a permis de montrer que la surface des fibres du Bouleau est recouverte de xylanes. Chez le Pin, les fibres de cellulose sont recouvertes par les glucomannanes, eux-mêmes partiellement masqués par les xylanes qui sont régulièrement distribués sur le réseau fibreux^{27,28}. Il est également apparu que la sensibilité des xylanes et des glucomannanes à l'action enzymatique est supérieure à celle des fibres de cellulose; grâce à leur disposition particulière dans le réseau fibreux et à leur caractère amorphe, ces deux polymères sont plus accessibles et plus réactifs²⁹.

Enfin, de fortes interactions entre la cellulose et les glucomannanes ont été observées dans la fraction insoluble des pâtes de Pin^{30,31}. La présence de glucomannanes limite le gonflement et réduit la solubilisation des pâtes de Pin³⁰.

Ramenées à la réactivité comparée des holocelluloses de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka, les indications ci-dessus suggèrent que les xylanes situés à la surface des fibres de H-Be-OH sont les plus réactives des hémicelluloses de la paroi cellulaire du Béli. La faible proportion en glucomannanes indique un faible degré de recouvrement des fibres de cellulose du Béli et une réduction des interactions cellulose-hémicellulose. Libérant ainsi les pores, les rainures et les différentes cavités situées à la surface des fibres de cellulose^{32,33}. Ces cavités, accessibles aux solvants et aux réactifs leur offrent une voie de pénétration permettant ainsi aux OH des parties désordonnées et de la surface accessible des cristallites d'être estérifiés et de réduire la différence de réactivité entre les fibres d'holocellulose du Béli et celles des trois autres essences. Les conséquence de la contribution des OH de la cellulose (OH_{cell}) du Béli sur la stabilité supramoléculaire de son réseau cristallin sera discutée ultérieurement.

La meilleure réactivité de H-Iz-OH, H-Ok-OH et H-Dk-OH avec l'anhydride succinique est liée à une bonne diffusion du DMF/Py/SA dans les parois cellulaires de leur réseau fibreux et à la présence des $C_2-OH/C_3-OH/C_6-OH$ des glucomannanes³⁴, capables de contribuer à la réaction d'estérification avec l'anhydride succinique.

Le gain de masse de H-Ok-SA montre une faible différence par rapport à ceux de H-Iz-SA et H-Dk-SA, il est supérieur à celui de H-Be-SA. Cependant, le gain de masse de la réaction de greffage de l'anhydride succinique sur la sciure de l'Okoumé a révélé que cette essence est moins réactive que le Douka, alors que ces deux essences présentent le même nombre de OH_{Lig} (Tableau II-23), une distribution équivalente en cellulose, et des taux assez proches en lignine et en hémicelluloses (Tableau II-1 et II-3). Le faible gonflement volumique des parois cellulaires de l'Okoumé, montre avec ce résultat, toute son influence dans la réactivité de cette essence face à l'anhydride succinique.

Nous allons, à la suite du contrôle de la réactivité des $OH_{polysac}$ de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka ; tenter de comprendre la contribution des OH_{cell} dans la réaction

d'estérification, eu égard à la structure morphologique et à l'organisation supramoléculaire du réseau cristallin des fibres cellulósiques.

2.1.3.2 Réactivité des OH de la cellulose face à l'anhydride succinique

Les fibres de celluloses utilisées pour le contrôle de la réaction de greffage de l'anhydride succinique sont issues des holocelluloses présentées ci-dessus. Les spectres infrarouges de la cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka respectivement, Cell-IzOH, Cell-BeOH, Cell-OkOH et Cell-DkOH représentés à la Figure III-29. Le Tableau III-30 montre les attributions des bandes infrarouges de la Figure III-29.

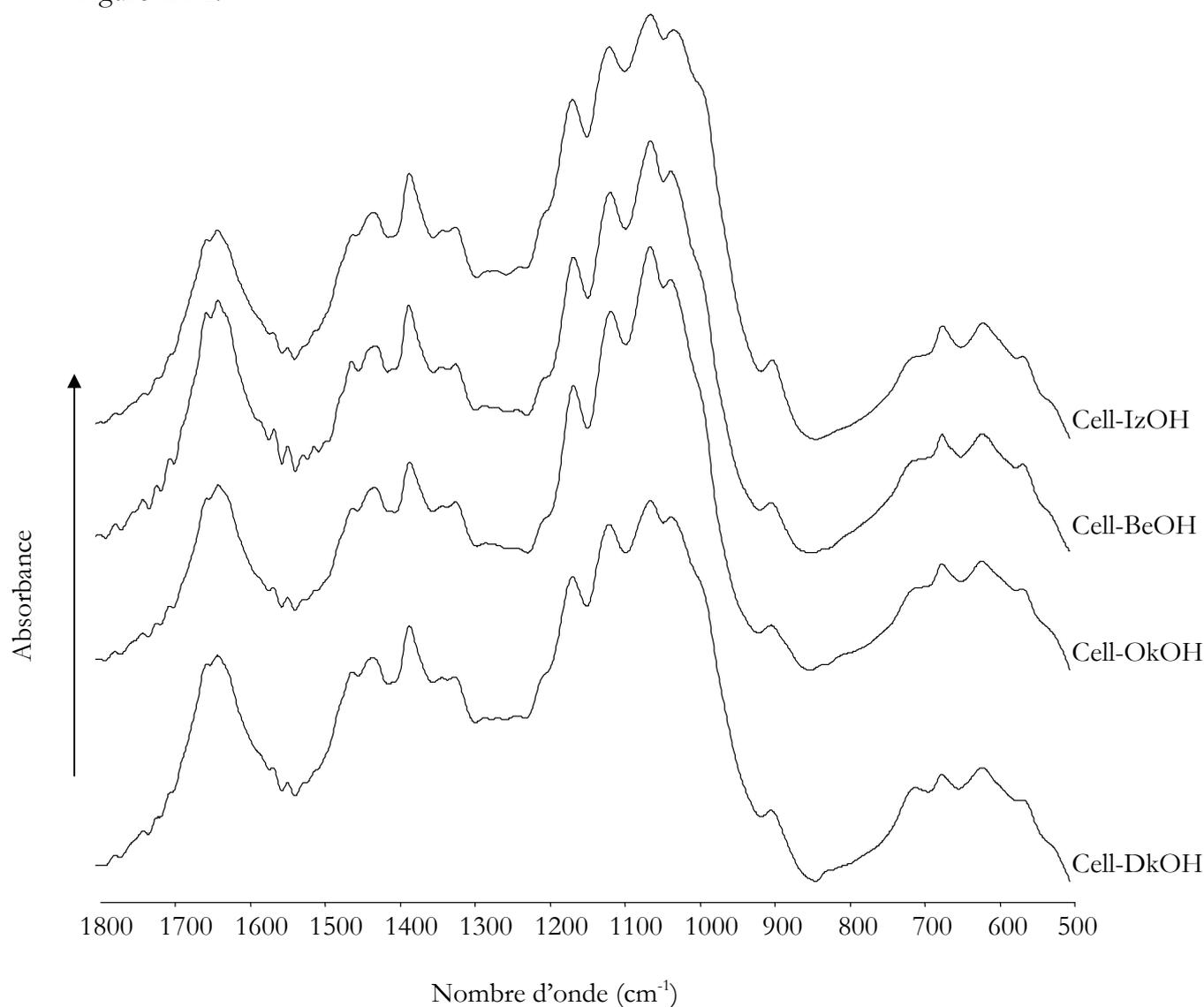


Figure III-29-Spectres infrarouges des celluloses non modifiées de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Respectivement, Cell-IzOH, Cell-BeOH, Cell-OkOH et Cell-DkOH

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1619-1634	Eau adsorbée
1459-1460	$\delta(C-H)$ des $-CH_2-$
1430-1437	$\delta(C-H)$ des $-CH_2-$
1422-1423	$\delta(C-H)$ des $-CH_2-$
1381-1382	$\delta(C-H)$ des $C-H_2$
1335-1338	$\delta(OH)$ de la cellulose
1317-1321	$\omega(C-H)$ des $-CH_2-$ de la cellulose
1235-1265	$\delta(O-H)$ des polysaccharides
1201-1205	$\delta(O-H)$ des polysaccharides
1161-1167	$\nu(C-O)$ du pont $C-O-C$ de la cellulose
1112-1115	ν_{as} du cycle glucose
1054-1057	$\nu(C-O)$ des polysaccharides
1030-1033	$\nu(C-O)$ des polysaccharides
984-989	$\nu(C-O)$ de la cellulose
894-897	Jonction β du C_1 anomérique
710-711	$\delta(O-H)$ de la cellulose
670-671	$\delta(O-H)$ de la cellulose
657-661	$\delta(O-H)$ de la cellulose

Tableau III-30-Bandes infrarouges des spectres de la Figure 29. Attribution effectuée selon les références 35-41

On note l'élimination des hémicelluloses par la disparition de la bande des $\nu(C=O)$ des acides carboxyliques et/ou des esters, et par la perte du signal des $\delta(C-H)$ des $-CH_3-$ des groupes acétyles des xylanes à 1235-1265. La dégradation des hémicelluloses est confirmée par la perte du signal des glucomannanes autour de 807-808 cm⁻¹. La perte du signal des lignines résiduelles autour de 1505-1509 cm⁻¹ par suite de l'hydrolyse des hémicelluloses suggère que les holocelluloses des ces essences comprennent de fortes associations lignine-xylane des *LCC* des bois durs²⁶.

Les gains de masse des réactions de greffage de l'anhydride succinique sur les fibres de cellulose sont représentés au Tableau III-31. Ils mettent en évidence deux groupes d'essences. La première, constituée de l'Izombé, du Béli et du Douka présente une meilleure réactivité face à l'anhydride succinique. La deuxième catégorie est celle de l'Okoumé. Ses fibres de cellulose ont un gain de masse moins élevé que les fibres de cellulose de la première catégorie.

Celluloses modifiées	WPG (%)	CrI (%)	ΔCrI (%)	D_{002} (μm)	ΔD_{002} (μm)
Cell-Iz-SA	16,57 \pm 1,10	54	8	2,77	0,84[23]
Cell-Be-SA	12,96 \pm 0,09	60	8	3,54	0,96[21]
Cell-Ok-SA	11,75 \pm 0,79	57	4	3,44	0,36 [9,4]
Cell-Dk-SA	14,16 \pm 1,05	60	10	3,54	0,66[16]

Tableau III-31-Gains de masse et variations de quelques paramètres cristallographiques des celluloses de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique. Respectivement, Cell-Iz-SA, Cell-Be-SA, Cell-Ok-SA et Cell-Dk-SA. Les pourcentages de réduction de la taille des cristallites sont représentés entre crochets.

En dépit de l'égalité des largeurs de fibres entre Cell-OkOH, Cell-IzOH et Cell-DkOH, et du faible index de cristallinité de Cell-OkOH (59%), le nombre de OH_{cell} accessibles à l'anhydride succinique demeure plus faible au sein des fibres de cellulose de l'Okoumé que chez celles de l'Izombé et du Douka, d'index de cristallinité respectifs de 62 et de 71%. Les fibres de Cell-BeOH, de plus petite largeur et d'index de cristallinité plus élevé (68%), offrent un meilleur accès de l'anhydride succinique aux OH_{cell} réactifs par rapport à ceux de Cell-OkOH, plus riches en cellulose amorphe, et théoriquement plus accessibles aux solvants et aux réactifs^{42,29}.

Nous allons, à partir des données morphologiques du Tableau III-32, tenter de comprendre la différence de réactivité observée entre les fibres de cellulose de l'Okoumé et celle des trois autres essences.

Fibre de Cellulose	Longueur (μm)	Largeur (μm)	EFS (%)	EFL (%)	Macrofibrilles (%)
Cell-Iz-OH	700	24	16,72	43,5	0,92
Cell-Be-OH	717	18.6	6,91	33,5	0,98
Cell-Ok-OH	624	24.2	4,39	25,0	1,18
Cell-Dk-OH	769	24.2	9,37	34,4	1,03

Tableau III-32-Longueur et largeur, taux d'éléments fins à la surface (EFS), éléments fins par unité de longueur (EFL) et taux de microfibrilles des fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka, respectivement Cell-IzOH, Cell-BeOH, Cell-OkOH et Cell-DkOH.

Parmi les raisons susceptibles d'influencer la diffusion des solvants et des réactifs dans les parois cellulaires des fibres de cellulose, la longueur des fibres semblent avoir une

influence considérable. Les fibres de cellulose courtes, riches en groupes OH ont une forte tendance à s'agglomérer⁴³. Les données morphologiques du Tableau III-32 montrent que les fibres de cellulose de l'Okoumé sont de plus petite taille que celles de Cell-IzOH, Cell-BeOH et Cell-DkOH. Nous pouvons, compte tenu de cette différence morphologique essentielle, suggérer que les fibres de cellulose de l'Okoumé ont une propension à l'agglomération. De plus, le DMF utilisé en tant que solvant gonflant dans le système DMF/Py , présente la particularité d'avoir des interactions spécifiques avec les chaînes de cellulose en formant des agrégats inaccessibles à la solution⁴⁴. La formation de ces agrégats expliquerait le faible degré de gonflement des fibres de cellulose et une réduction du nombre de OH_{cell} accessibles. Les OH_{cell} situés à la surface des agrégats sont de fait les plus accessibles à l'estérification. Une part importante des OH_{cell} situés à l'interface des Cell-OkOH sont très peu solvatés par le système réactionnel et demeurent hors d'atteinte du SA .

Les fibres de cellulose de l'Izombé, du Béli et du Douka, plus longues que celles de l'Okoumé, ont une faible tendance à former des agrégats, d'où une meilleure diffusion du système $DMF/Py/SA$ à travers les zones amorphes et les espaces vides de leur réseau fibreux.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus à partir du greffage de l'anhydride succinique sur les fibres de cellulose montrent une faible corrélation entre les gains de masse et l'index de cristallinité. A l'exception de la cellulose de l'Izombé, les fibres de Cell-Be-OH et Cell-Dk-OH, d'index de cristallinité supérieurs à celui des fibres de Cell-Ok-OH, offrent aux fonctions hydroxyles une meilleure accessibilité du système réactionnel ($DMF/Py/SA$). Un comportement similaire a été observé par Kleinschek⁴⁵ et par Kreze⁷ lors respectivement, du contrôle de la réactivité et des propriétés électrocinétiques, et de l'étude des structures et des propriétés d'absorption caractéristiques des fibres de cellulose régénérées.

Les notions de vide et de porosité apparaissent alors comme des critères déterminants, et ce d'autant que l'augmentation de l'index de cristallinité s'accompagnerait d'un accroissement des espaces vides dans les fibres de cellulose⁸. Ces différences

d'accessibilité et de gonflement des fibres de cellulose nous amènent à discuter de la stabilité du réseau cristallin face à l'action de l'anhydride succinique.

2.1.4 Stabilité supramoléculaire du réseau cristallin après greffage de l'anhydride succinique sur les sciures et les fibres de cellulose

2.1.4.1 Par DRX

Les spectres de diffraction des rayons-X des sciures modifiées à l'anhydride succinique sont représentés à la Figure III-30. Ils montrent une diminution de l'intensité des raies de diffraction des plans 101, 10-1 et 002, elle traduit une perturbation du réseau cristallin. En effet, le Tableau III-31 montre une diminution des index de cristallinité de toutes les sciures, celle-ci s'accompagne d'une réduction de la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan 002 (D_{002}). Le contrôle de la contribution du système *DMF/Py* permet d'affirmer que la perte de cristallinité est la conséquence exclusive du greffage de l'anhydride succinique.

Le mélange *DMF/Py* n'a montré aucune incidence sur l'index de cristallinité des sciures et des plaquettes témoins, traitées dans les mêmes conditions que les échantillons modifiées au *SA*.

On note que *Iz-SA*, *Be-SA* et *Dk-SA* ont les pertes de cristallinité les plus élevées des sciures modifiées. Le taux de décristallisation le plus faible est observé chez *Ok-SA*. Ce résultat confirme l'accès limité du mélange *DMF/Py/SA* auprès des OH_{cell} des chaînes de cellulose de la surface accessible des cristallites de l'Okoumé. C'est là, l'une des conséquences du faible gonflement volumique des parois cellulaires de l'Okoumé dans les conditions réactionnelles de notre étude. L'essentiel de l'anhydride succinique dissout dans le *DMF/Py*, et présent dans les parois cellulaires réagit majoritairement avec les xylanes et les glucomannanes, hémicelluloses localisées à la surface ou entre les fibres de cellulose et réduisant l'accès des réactifs dans les zones amorphes et les zones cristallines de la cellulose difficilement accessibles^{26,29,32,46,47,48}. La propension des courtes fibres de cellulose d'Okoumé à former des agrégats dans la paroi cellulaire doit jouer un rôle majeur dans le faible accès de l'anhydride succinique auprès des OH_{cell} de la zone

cristalline, notamment auprès des OH_{cell} des chaînes de cellulose de la surface accessible des cristallites.

La réduction la plus importante de l'index de cristallinité et de la taille des cristallites est observée chez Iz-SA, Be-SA et Dk-SA. Ce résultat montre que parmi les OH_{cell} impliqués dans la réaction d'estérification avec l'anhydride succinique, notamment les C_6-OH , C_2-OH et C_3-OH de la phase amorphe, ceux des chaînes situées à la surface accessible et/ou à l'intérieur des cristallites contribuent de manière significative au gain de masse de ces trois essences. La réactivité élevée des OH_{cell} de la zone cristalline de l'Izombé, du Béli et du Douka est certainement favorisée par les bons gonflements volumiques de ces essences dans le système DMF/Py.

La réduction des index de cristallinité et de la taille des cristallites de la matrice fibreuse a été confirmée sur les fibres de cellulose (Tableau III-31). L'élimination de la barrière protectrice constituée par la lignine et les hémicellulose expose d'avantage les fibres de cellulose, ce qui explique la baisse importante de l'index de cristallinité et de la taille des cristallites. On remarque par ailleurs que l'Okoumé possède toujours la plus faible réduction de l'index de cristallinité et de la taille des cristallites. Ce résultat confirme, comme nous l'avons signalé précédemment, que la faible diffusion des solvants et des réactifs dans les espaces interfibrillaires des fibres de cellulose de l'Okoumé est aussi le fait de sa structure morphologique intrinsèque.

Après l'investigation par DRX de la stabilité supramoléculaire des fibres de cellulose à l'action de l'anhydride succinique, nous allons effectuer une analyse fine de la stabilité supramoléculaire de ces fibres de cellulose modifiées par RMN CP/MAS ^{13}C . Il sera particulièrement question d'une étude comparée de la contribution des allomorphes I_α et I_β des cristaux intérieurs à la réactivité de la cellulose. Nous discuterons également du degré d'implication des C_6-OH dans la réaction de greffage.

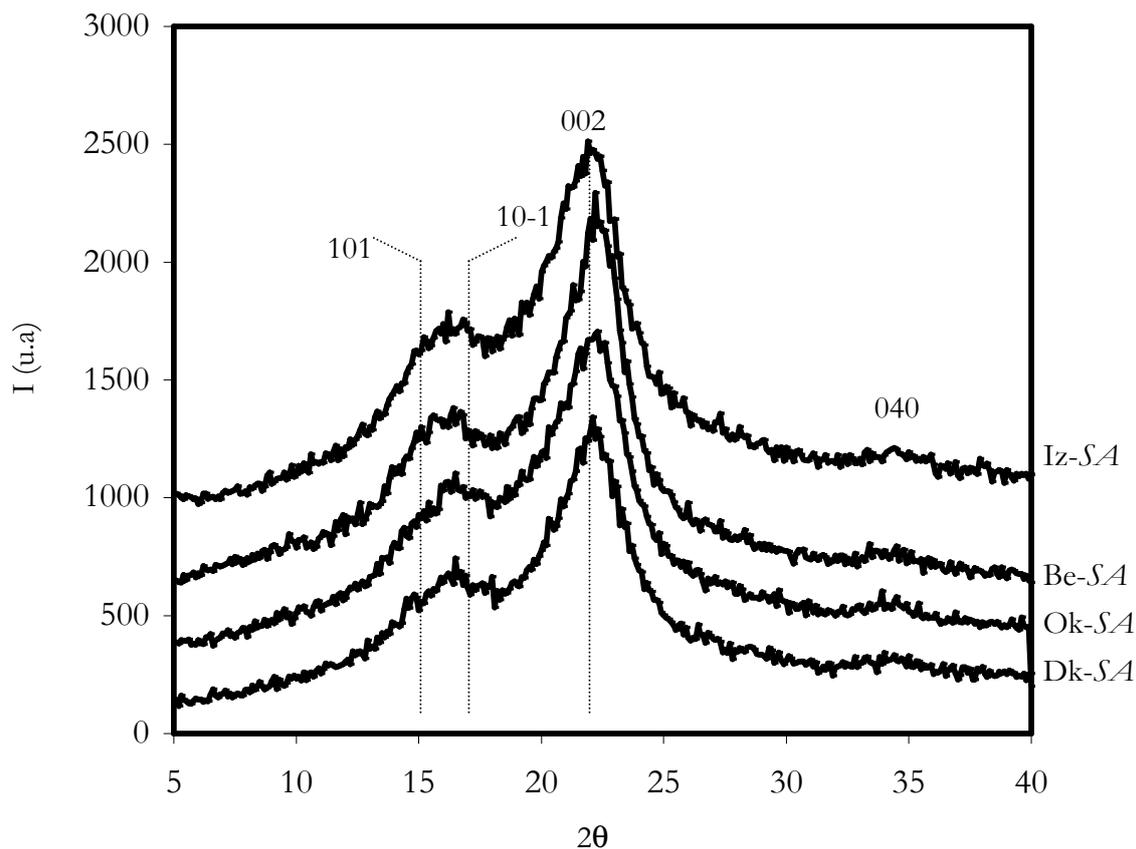


Figure III-30-Diffractogrammes des sciures de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique. Respectivement Iz-SA, Be-SA, Ok-SA et Dk-SA.

2.1.4.2 Par RMN CP/MAS ^{13}C

(i) Spectres des celluloses modifiées avant augmentation de la résolution

Les spectres des celluloses modifiées à l'anhydride succinique ont été représentés à la Figure III-31. On note la présence des pics caractéristiques des atomes de carbones des $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ du brin succinique à 29 ppm. Les pics des $\underline{\text{C}}=\text{O}$ des esters et des acides carboxyliques libres consécutifs à l'ouverture du cycle anhydride sont observés à 174 ppm.

La présence des $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ et des $\underline{\text{C}}=\text{O}$ s'accompagne non seulement d'une diminution considérable de l'intensité du pic des C_6 de la cellulose amorphe et des chaînes de cellulose situées à la surface accessible des cristallites, et de celle des atomes de carbones C_2 , C_3 , et C_5 .

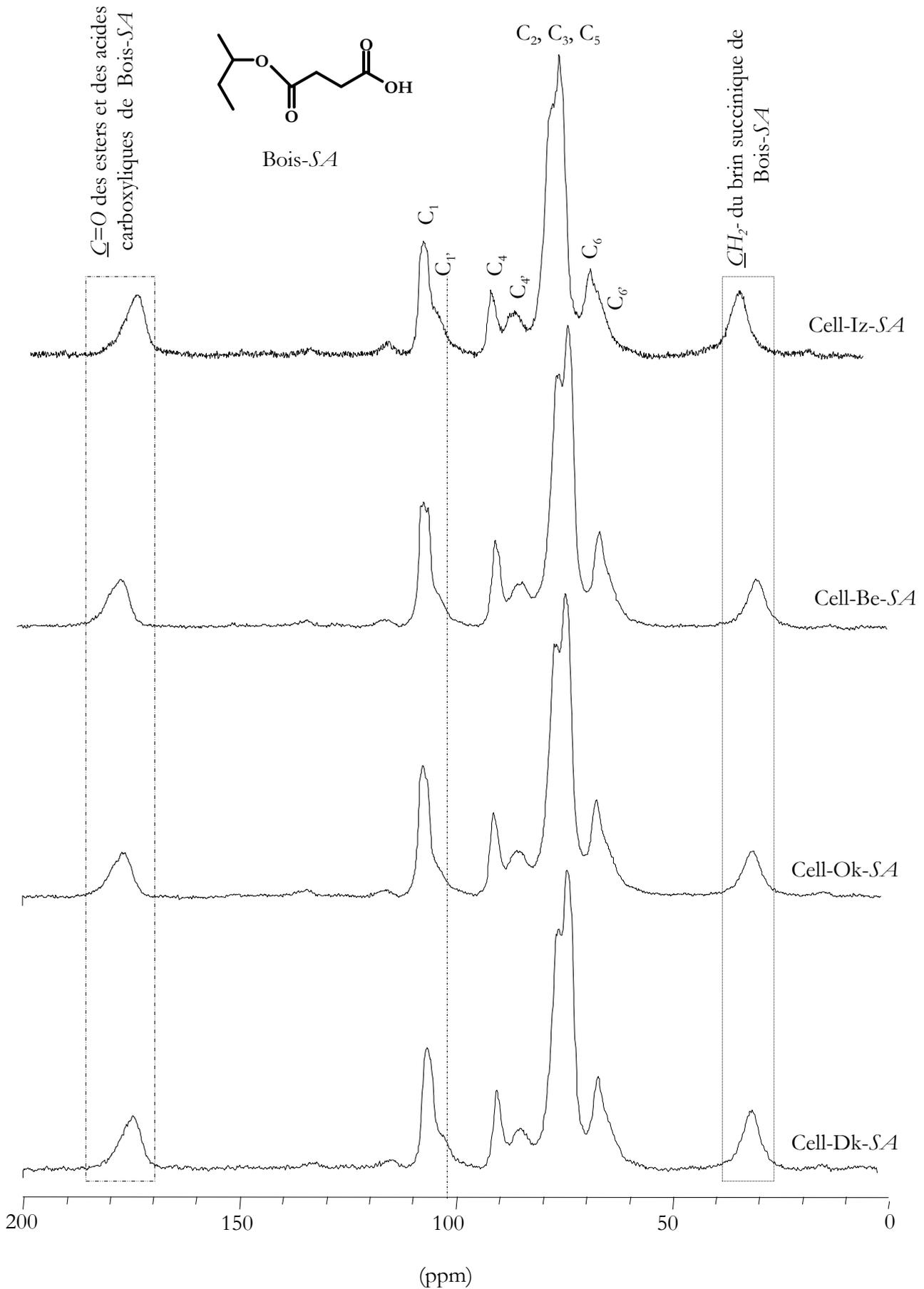


Figure III-31-Spectres RMN CP/MAS ^{13}C des celluloses de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique sans augmentation de la résolution

La diminution de l'intensité des C_2 , et des C_3 , peut également être mise sur le compte d'une contribution des C_2-OH et/ou C_3-OH dans la réaction d'estérification. Il est remarquable que tous les spectres de cellulose modifiée de la Figure III-31 présentent un épaulement caractéristique entre 101 et 103 ppm. Cet épaulement, absent chez les celluloses non modifiées est certainement lié à la présence du greffon d'anhydride succinique, qui crée autour des C_1 des fibres modifiées, un environnement différent de celui des C_1 des celluloses non modifiées (Figure III-7). Ce carbone apparaissant autour entre 101 et 103 ppm, que nous appellerons $C_{1'}$, a été également identifié chez les acétates de cellulose totalement ou partiellement substitués⁸¹. Cet épaulement, plus important pour Cell-Iz-SA et plus faible chez Cell-Ok-SA présente une cohérence avec le gain de masse du Tableau III-31.

(ii) Spectres des celluloses modifiées après augmentation de la résolution

Les spectres de la Figure III-32 sont le résultat de l'augmentation de la résolution des spectres de la Figure III-31. Seule la zone de résonance des atomes de carbone de la cellulose a été représentée. Les spectres de la Figure III-32 mettent en évidence une conservation globale de la structure fine des fibres de cellulose modifiées. On note cependant quelques variations d'intensité qui méritent d'être soulignées.

La zone des C_6 . Elle montre, comme nous l'avons signalé précédemment, une forte diminution de l'intensité du signal des C_6 des chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux. Cette diminution significative d'intensité traduit une contribution importante des C_6-OH de ces chaînes dans la réaction de greffage avec l'anhydride succinique. Compte tenu de la contribution des allomorphes I_α et I_β dans la forme cristalline des chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux, une participation des C_6-OH de ces deux formes cristallines dans la réaction de greffage de l'anhydride succinique est à prendre en considération. La forte baisse de l'épaulement entre 66,3 et 66,2 ppm que nous avons attribué à l'allomorphe I_β chez les celluloses non modifiées (Tableau II-14), suggère que le greffage de l'anhydride succinique s'est propagé au niveau des C_6-OH de l'allomorphe I_β des chaînes de cellulose orientées à l'intérieur des cristaux de conformation *tg*; causant ainsi une perturbation du réseau cristallin tel que décrit par DRX.

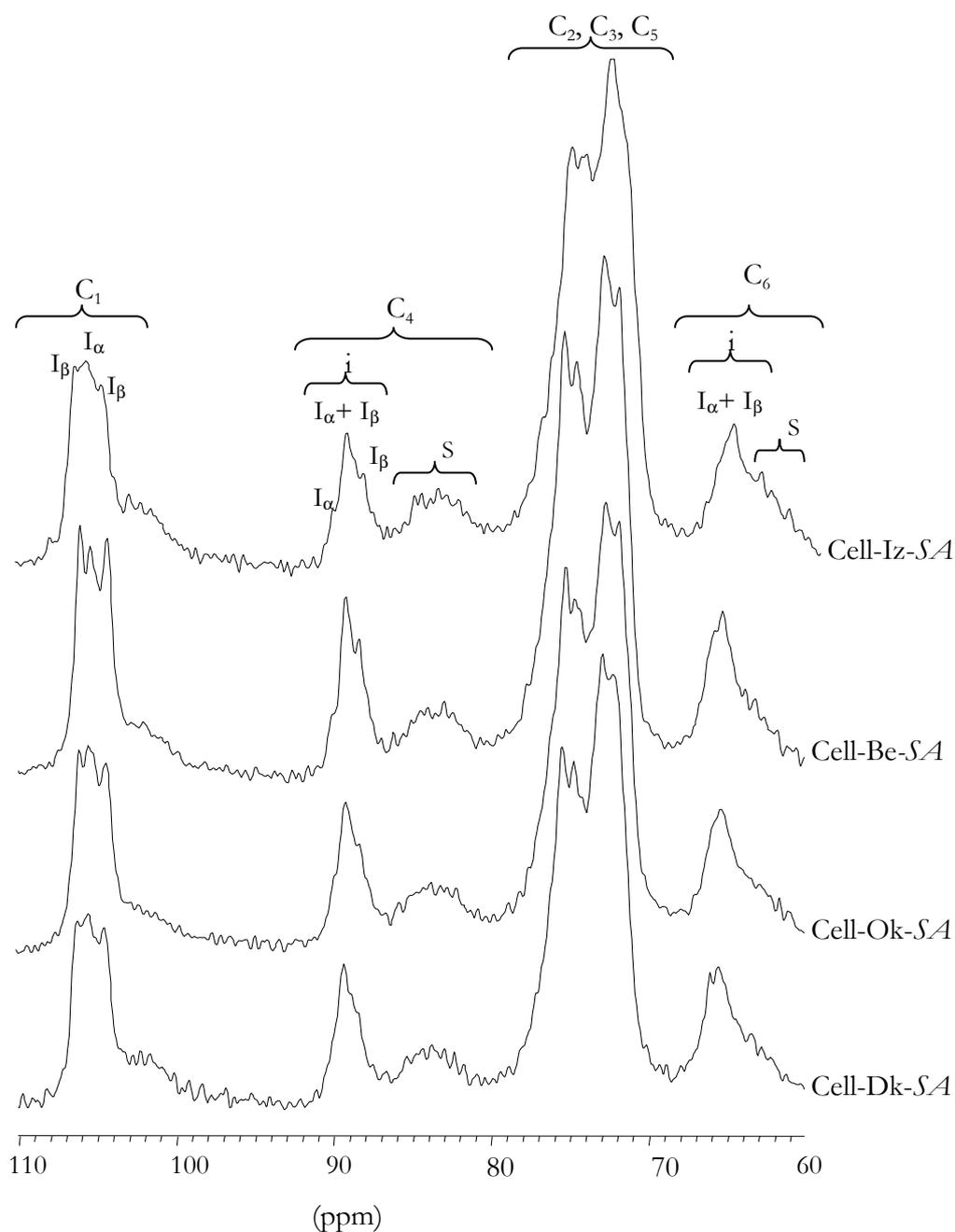


Figure 32-Spectres RMN CP/MAS ^{13}C de la cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique après augmentation de la résolution

Ces diminutions d'intensité montrent que la réaction de greffage de l'anhydride succinique sur les fibres de cellulose étudiées s'est effectuée sur les $\text{C}_6\text{-OH}$ des parties et/ou des chaînes situées à la surface accessibles des fibres, causant ainsi une modification de la réponse du signal du C_5 .

La zone du C_1 . Nous observons comme nous l'avons décrit précédemment, la présence d'un épaulement dû aux C_1 des chaînes de cellulose modifiées à l'anhydride succinique entre 103 et 101 ppm. Nous observons également une réduction de l'intensité des épaulements des allomorphes I_β de Cell-Iz-SA et de Cell-Dk-SA. Les pics de la cellulose I_β de Cell-Be-SA présentent des intensités différentes de celles des allomorphes I_β de la cellulose non modifiée du Béli (Tableau II-10). La baisse d'intensité de l'allomorphe I_β de la zone des C_1 cristallins confirme la réduction de l'épaulement des C_6 de l'allomorphe I_β des chaînes de cellulose orientées à l'intérieur des cristaux. Compte tenu de la présence dans la zone des C_1 , des signaux des cristallites situés à la surface des chaînes la cellulose⁸²; il semble utile de ne pas négliger dans la baisse de l'intensité de l'allomorphe I_β des C_1 , la contribution de la baisse du signal engendrée par le greffage de l'anhydride succinique sur les C_6 -OH des allomorphes I_β des chaînes de cellulose situées à la surface des cristaux.

La zone des C_4 . Les allomorphes I_α et I_β y montrent également des variations d'intensité. Ces intensités varient d'une essence à l'autre. Comparativement aux spectres des celluloses non modifiées de la Figure II-8, les intensités des allomorphes I_α et I_β de Cell-Iz-SA et Cell-Dk-SA présentent d'importantes variations. On observe chez Cell-Iz-SA, une diminution de l'intensité de la fraction de cellulose II à 87,8 ppm (Figure III-33).

De plus, la déconvolution des pics à 90,2 et 88,4 des allomorphes I_α et I_β (respectivement) de Cell-Iz-SA montre dans le Tableau III-33, une diminution du taux relatif de l'allomorphe I_β par rapport aux fibres de cellulose non modifiées. La conséquence de cette réduction est l'augmentation du rapport I_α/I_β . On observe le même phénomène au sein des celluloses modifiées du Douka. Cell-Dk-SA montre une variation plus faible de l'intensité relative de la cellulose I_β . Cell-Be-SA et Cell-Ok-SA présentent des variations moins importantes du taux de cellulose I_β .

Les résultats ci-dessus montrent clairement une différence de réactivité des domaines cristallins des fibres de cellulose étudiées. Il est remarquable que la réaction de greffage de l'anhydride succinique s'effectue majoritairement sur les OH_{cell} de la zone amorphe et des chaînes de cellulose situées à la surface accessibles des microfibrilles de l'Okoumé. Limitant ainsi toute dégradation significative du réseau cristallin des fibres de cellulose de

cette essence, telle que nous l'avions observé en *DRX*. Les pertes élevées de l'allomorphe I_{β} des celluloses modifiées de l'Izombé, du Béli et du Douka montrent que la réaction d'estérification s'est propagée au-delà des OH_{cell} de la zone amorphe et des cristallites situés à la surface des fibrilles. Cette particularité par rapport à l'Okoumé corrobore les taux de décristallisations élevés mesurés par *DRX* pour chacune des fibres de cellulose modifiée de ces essences.

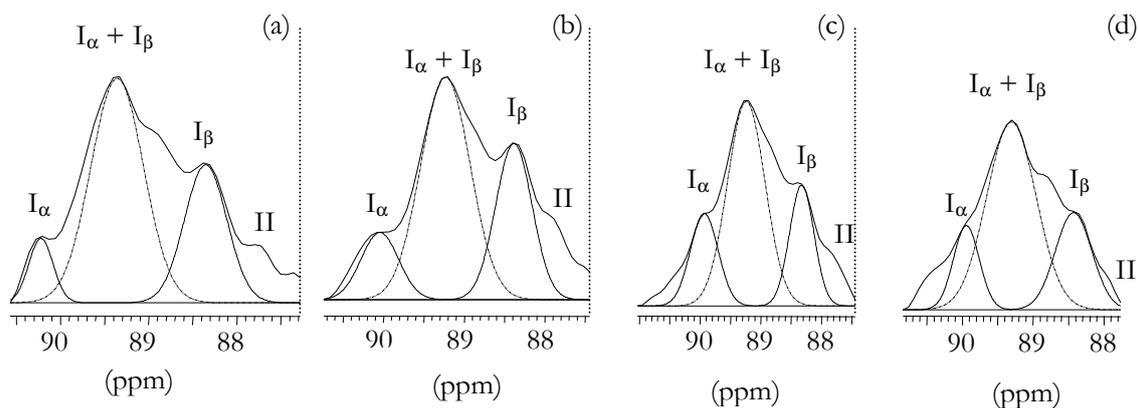


Figure III-33- Spectres déconvolués des carbones C_4 des domaines cristallins situés à l'intérieur des cristallites après augmentation de la résolution des spectres de la cellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique. Respectivement Cell-Iz-SA (a), Cell-Be-SA (b), Cell-Ok-SA (c) et Cell-Dk-SA (d)

Celluloses modifiées	WPG (%)	C_4			
		I_{α} (%)	I_{β} (%)	ΔI_{β} (%)	I_{α}/I_{β}
Cell-Iz-SA	$16,6 \pm 1,1$	31,17	68,8	10,8	0,45
Cell-Be-SA	$12,9 \pm 0,1$	30,10	69,9	2,4	0,43
Cell-Ok-SA	$11,8 \pm 0,8$	43,32	56,7	1,2	0,76
Cell-Dk-SA	$14,2 \pm 1,1$	44,36	55,6	4,8	0,79

Tableau III-33-Distribution par RMN CP/MAS ^{13}C des allomorphes I_{α} et I_{β} de la zone du C_4 des celluloses de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées à l'anhydride succinique. Respectivement, Cell-Iz-SA, Cell-Be-SA, Cell-Ok-SA et Cell-Dk-SA.

L'analyse des conséquences de ces modifications sur les propriétés microstructurales des matériaux composites susceptibles d'être élaborés à partir des fibres ou des particules de chacun de ces bois montrent de faibles variations et une perte peu significative des propriétés mécaniques. En effet, les modèles de Reiling et de Brickman⁸³ indiquent que les modules d'élasticité de la cellulose I_{α} et I_{β} sont respectivement de 128 GPa et de 148

GPa. Des propriétés physiques telles que le module d'élasticité (E), sont généralement estimées par la moyenne de Voigt⁸⁴

$$E = V_{\alpha}E_{\alpha} + V_{\beta}E_{\beta}$$

Equation III-8-Calcul du module d'élasticité d'un matériau composite de cellulose I_{α} et de cellulose I_{β} de fraction volumique respective V_{α} et V_{β} à partir de la moyenne de Voigt.

Les densités des allomorphes I_{α} et I_{β} étant similaires⁸⁵, les fractions massiques peuvent être utilisées à la place des fractions volumiques. On obtient ainsi les valeurs respectives ci-après des modules d'élasticité des celluloses non modifiées de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka : 144, 142, 139 et 140 GPa. Pour les fibres de cellulose modifiées à l'anhydride succinique, les valeurs du module d'élasticité (E) de Cell-Iz-SA, Cell-Be-SA, Cell-Ok-SA et Cell-Dk-SA sont : 141, 142, 139 et 139 GPa. On note une conservation globale des propriétés microstructurales de chacune des fibres, à l'exception de celles de l'Izombé qui présentent après modification à l'anhydride succinique, une réduction de leur module d'élasticité de l'ordre de 2%.

3 Réactivité face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique

Après le contrôle de la réactivité des sciures et des polysaccharides du bois vis-à-vis de l'anhydride succinique, nous allons dans cette partie, effectuer un contrôle de la réactivité des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka face au *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (OSA)*. Cette molécule présente une unité réactive anhydride et une chaîne hydrocarbonée hydrophobe ; elle joue ici le rôle de composé modèle des agents de couplage type maléate de polyéthylène (*MAPE*) et maléate de polypropylène (*MAPP*), généralement utilisés dans le domaine des composites bois/polymères. Nous allons, à partir des gains de masse et des gonflements chimiques consécutifs aux greffages de *OSA* sur les sciures et les plaquettes de chaque essence, analyser les différents modes de greffage (prépondérance des greffages à la surface et/ou dans la masse) susceptibles de se

produire dans le cas d'une compatibilisation entre les sciures des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka et un agent de couplage de structure chimique voisine de celle de *OSA*.

3.1 Réactivité des sciures face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (*OSA*)

L'équation bilan de la réaction de greffage du *OSA* sur les sciures et les plaquettes de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka est représentée à la Figure III-34. Les gains de masse du Tableau II-34 confirment la meilleure réactivité de l'Izombé par rapport aux trois autres essences. Les spectres *IRTF* de la Figure III-35 montrent le caractère effectif du greffage du *OSA* sur les fonctions hydroxyles des sciures. On note en effet la présence des $\nu(C-H)$ des $-(CH_2)-$ et du $-CH_3-$ de la chaîne hydrocarbonée entre 2815 et 2959. La présence de ces bandes est corroborée par l'augmentation de la $\nu(C=O)$ des fonctions carbonyles des esters et des acides carboxyliques entre 1715 et 1739 cm^{-1} . L'augmentation des bandes à 1161 et à 1110 confirment en définitive la formation de liaisons *C-O-C* entre les *OH* des sciures et la fonction anhydride de *OSA*. Les faibles gains de masse du Tableau III-34 par rapport à ceux du Tableau III-25 suggèrent un accès réduit de *OSA* auprès des sites réactionnels des sciures par rapport à *SA*. La présence d'une longue chaîne hydrocarbonée sur l'unité anhydride de *OSA* limite certainement la diffusion de ce réactif auprès des sites réactionnels des sciures. Nous allons, à partir des greffages réalisés sur les plaquettes de bois, tenter de mieux cerner le comportement de ces essences face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique, utilisé ici comme molécule simulatrice des agents de couplage usuels dans le domaine des composites bois/polymères.

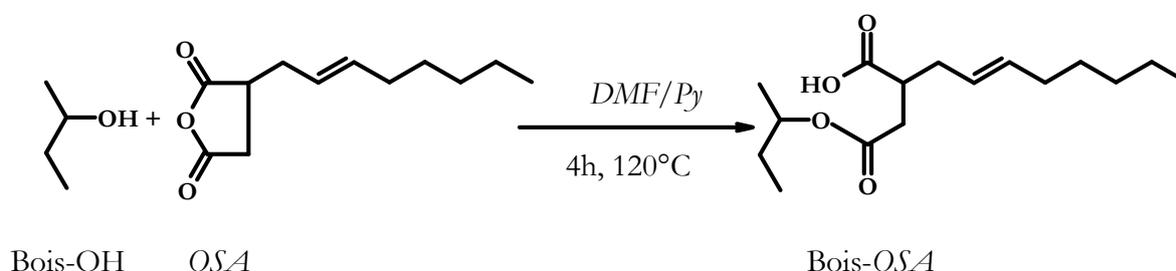


Figure III-34-Equation bilan de la réaction de greffage du 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (*OSA*) sur les sciures de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Les produits résultant sont respectivement, Iz-*OSA*, Be-*OSA*, Ok-*OSA* et Dk-*OSA*.

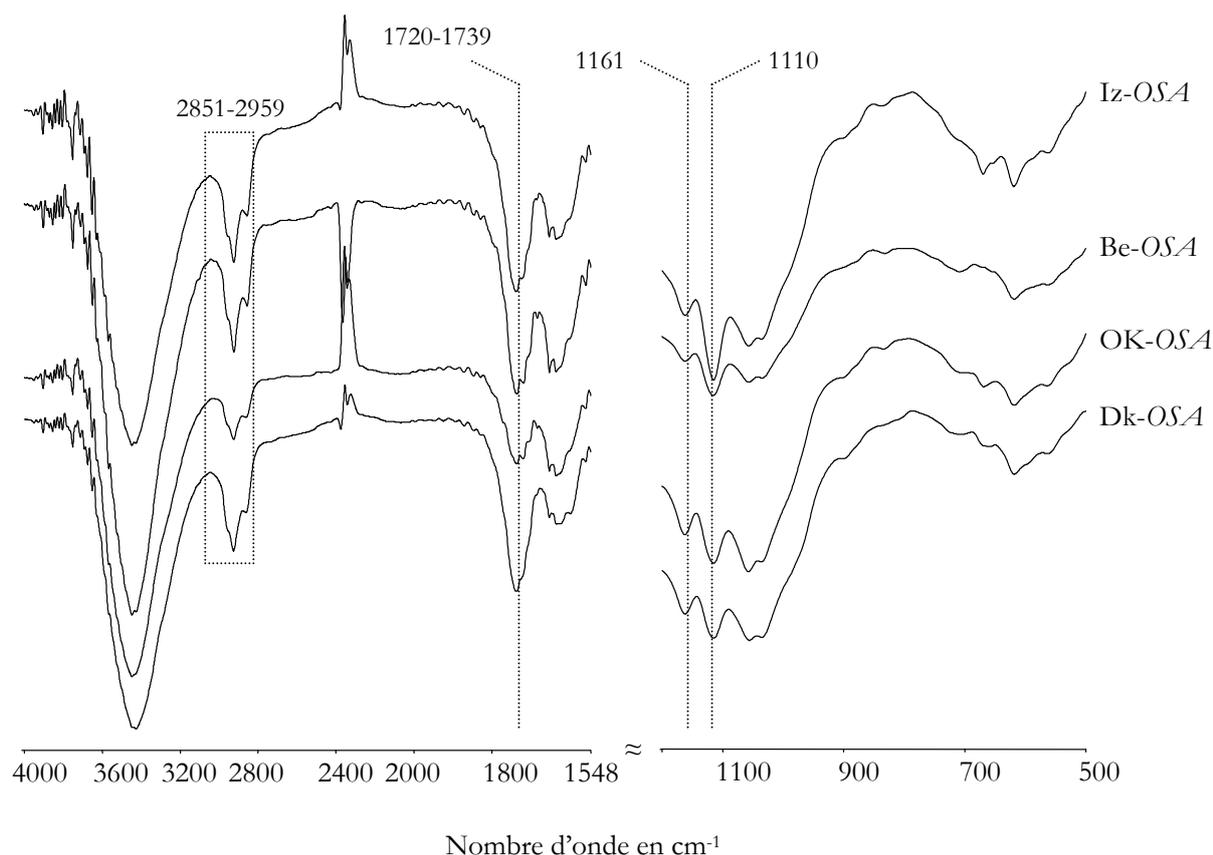


Figure III-35-Spectres *IRTF* des sciures de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiées au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique. Respectivement Iz-OSA, Be-OSA, Ok-OSA et Dk-

Sciures modifiées	WPG (%)
Iz-OSA	$23,8 \pm 2,2$
Be-OSA	$18,6 \pm 0,3$
Ok-OSA	$16,5 \pm 0,4$
Dk-OSA	$18,8 \pm 1,9$

Tableau III-34-Gains de masse de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiés au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique. Respectivement, Iz-OSA, Be-OSA, Ok-OSA et Dk-OSA.

3.2 Réactivité des plaquettes face au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique

Le résultat du Tableau III-35 corrobore bien les greffages de OSA sur les sciures. Il convient de remarquer que les gonflements chimiques consécutifs au greffage du 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique sont plus faibles que ceux obtenus lors du greffage de l'anhydride succinique (SA), à l'exception de l'Okoumé (Tableau III-27). Il semble à la lumière de ce

résultat, que la taille de la chaîne hydrocarbonée limite la pénétration de *OSA* dans les parois cellulaires. L'une des conséquences de la pénétration limitée de *OSA* dans les parois cellulaires des échantillons est la réduction du nombre de $OH_{poly\text{Sac}}$ impliqués dans la réaction d'estérification. Le greffage de *OSA* se trouve ainsi concentré à la surface des échantillons de bois, c'est-à-dire au niveau des $OH_{phénol}$ et OH_{aliph} des lamelles mitoyennes riches en lignine. L'influence du critère de diffusion étant ainsi réduite, la réaction est essentiellement contrôlée par la concentration et l'accessibilité de l'unité anhydride réactive autour des $OH_{phénol}$ et des OH_{aliph} de la lignine. La distribution des OH_{Lig} de l'Izombé justifie que cette essence offre une meilleure réactivité par rapport au Béli, à l'Okoumé et au Douka, moins riches en lignine et dotées d'une distribution équivalente en lignine (Tableau II-23).

Plaquettes modifiées	WPG (%)	G _{vc} (%)
P-Iz- <i>OSA</i>	19,86 ± 0,22	6,59 ± 0,21
P-Be- <i>OSA</i>	8,12 ± 0,05	5,86 ± 0,42
P-Ok- <i>OSA</i>	7,31 ± 0,07	6,02 ± 1,32
P-Dk- <i>OSA</i>	8,09 ± 0,37	13,69 ± 2,67 ^(*)

Tableau III-35-Gains de masse de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka modifiés au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique. Respectivement, P-Iz-*OSA*, P-Be-*OSA*, P-Ok-*OSA* et P-Dk-*OSA*. (*) Apparition de craquelures

4 Contrôle de la durabilité naturelle face à l'action de deux agents fongiques : *Antrodia s.p* et de *Pycnoporus sanguineus*

Après avoir déterminé le taux de $OH_{phénol}$ et OH_{aliph} des lignines des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka, ainsi que leurs proportions respectives de cellulose et d'hémicelluloses, les conséquences de la distribution de ces polymères sur la réactivité de chacun de ces bois ont été analysées face à l'anhydride succinique et au 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique. Nous présenterons dans cette partie, l'influence de la structure des lignines et de l'organisation supramoléculaire du réseau fibreux de chacune de ces essences sur leur durabilité naturelle face notamment, à l'action d'*Antrodia s.p*, appartenant à la classe des pourritures brunes^{52,53,54,55} et de *Pycnoporus sanguineus*, connue pour être une pourriture blanche⁵⁶. Signalons que *Pycnoporus sanguineus* est un agent fongique très actif dans les

forêts d'Afrique tropicale⁵⁷. Le critère de comparaison sera la perte de masse de chaque essence face à l'action de ces agents fongiques. Les conditions expérimentales ayant permis de mesurer la perte de masse, que nous noterons ΔM et exprimée en pourcentage de perte de masse ont été décrites dans la partie expérimentale du Chapitre III.

$$\Delta M (\%) = \left(\frac{M_{h,p} - M_{h,0}}{M_{h,0}} \right) \times 100 - C(\%)$$

Equation III-9-Calcul de la perte de masse des échantillons soumis à l'action des pourritures. $M_{h,p}$ est la masse des plaquettes de bois après action de la pourriture et stabilisation à 20°C et 65% d'humidité relative. $M_{h,0}$ est la masse des plaquettes de bois stabilisées à 20°C et à 65% d'humidité relative avant l'action des pourritures. $C(\%)$ est le coefficient de correction (voir partie expérimentale du Chapitre III)

4.1 Durabilité face à l'action d'*Antrodia s.p*

4.1.1 Mode d'action d'*Antrodia s.p*

Antrodia est un basidiomycète appartenant à la famille des pourritures brunes. Elle attaque essentiellement les sucres sans modifier la lignine. Le processus de dégradation consiste en une action non enzymatique qui dépolymérise les chaînes polysaccharidiques, affectant ainsi les propriétés mécaniques des matériaux lignocellulosiques⁵⁸. On attribue la dégradation des polysaccharides à la fabrication par cette pourriture, d'une quantité importante d'acides organiques⁵⁹, notamment l'acide oxalique (AO)⁵⁵. Cette petite molécule présente deux pK de faibles valeurs (pK₁=1,27 et pK₂=4,26)^{60,61,52}, elle réduit considérablement le pH des bois colonisés, ce qui cause une hydrolyse des polysaccharides^{55,62,63,64}.

Le processus de dégradation des polysaccharides du bois par *Antrodia* est mal connu. En plus de l'action de l'acide oxalique, on compte aussi parmi les causes de la dépolymérisation des sucres, la fabrication par ces pourritures, de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) par la réaction de Fenton :



Les radicaux ainsi produits diffusent dans la paroi S_2 , principale zone de localisation des polysaccharides où ils dégradent les sucres⁶⁵. L'hydrolyse des polysaccharides se traduit par une perte de masse des échantillons^{53,61,49}.

4.1.2 Contrôle de la perte de masse des échantillons soumis à l'action d'*Antrodia s.p*

Les résultats du Tableau III-36 montrent la variabilité de la durabilité intra arbre et inter arbre des essences sélectionnées. On note chez toutes les essences, une faible durabilité des échantillons non extraits. Elle peut être liée à la présence dans leurs rayons ligneux, d'éléments nutritifs tels que les polysaccharides, les lipides et les protéines⁵⁸. La présence de ces éléments nutritifs, absents chez les bois extraits expliquerait que les plaquettes de bois non extraits aient été l'objet d'une colonisation très rapide par le mycélium d'*Antrodia s.p* (plaquettes totalement recouverte au bout d'une semaine). De plus, la durée du test (9 semaines au lieu de 16) pourrait ne pas être suffisante pour une protection efficace des extractibles contre l'action d'*Antrodia*.

Parmi les bois non extraits, l'Okoumé montre la perte de masse la plus importante. Les bois de Béli et de Douka montrent également une perte de masse relativement élevée face à l'action d'*Antrodia*. L'essence ayant la perte de masse la plus faible est l'Izombé. La faible durabilité de l'Okoumé est confirmée par rapport aux pertes de masse des échantillons extraits. Ces derniers montrent des pertes de masse évoluent dans le même sens que celles des échantillons non extraits, à l'exception du Douka.

Signalons par ailleurs que les plaquettes du Douka présentaient au bout de 9 semaines, un faible degré de colonisation par le mycélium, notamment dans les boîtes de pétri des bois extraits. Cette colonisation lente du Douka doit être l'une des raisons de sa faible perte de masse. La faible perte de masse des échantillons extraits de l'Izombé montre que cette essence est également dotée d'une bonne durabilité naturelle. Les pertes de masse les plus élevées sont celles de l'Okoumé et du Béli. Il apparaît à la lumière de ces résultats, que l'Okoumé est le siège d'une dégradation intensive de ses chaînes de polysaccharides. L'observation visuelle des plaquettes de bois modifiés permet de constater que l'Okoumé présente des échantillons très friables au touché. Cette simple observation met en évidence une importante perte de résistance mécanique des plaquettes d'Okoumé.

Essences	ΔM (%)	
	ECH-EX	ECH-NEX
Izombé	$2,7 \pm 0,5$	$10,9 \pm 1,9$
Béli	$9,1 \pm 3,9$	$18,8 \pm 6,0$
Okoumé	$16,2 \pm 8,2$	$26,4 \pm 2,9$
Douka	$1,6 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,9$

Tableau III-36-Contrôle de la perte de masse (ΔM) des échantillons extraits (ECH-EX) et non extraits (ECH-NEX) des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka Soumis à l'action d'*Antrodia s.p*

4.2 Durabilité face à l'action de *Pycnoporus sanguineus*

4.2.1 Mode d'action de *Pycnoporus sanguineus* (*p.s*)

Pycnoporus sanguineus (*p.s*) est un basidiomycète appartenant à la catégorie des pourritures blanches, connues pour être très agressives face au bois durs⁶⁶. Il est constitué d'un système enzymatique extracellulaire comprenant des lignines peroxydases (LiP), des manganèse peroxydases (MnP), des laccases, des phénoloxydases, des xylanases et des β -glucosidases capables de produire du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) extracellulaire^{67,68,69}. Parmi les peroxydases, les LiP oxydent directement les unités non phénoliques, alors que les MnP et les laccases oxydent préférentiellement les unités phénoliques⁷⁰. Des acides α -D-mannosidase, connus pour leur capacité à cliver les liaisons 1,2- α des chaînes latérales des α -mannanes ont été isolés des filtrats de culture de *p.s*⁷¹.

A la lumière de son système enzymatique, *Pycnoporus sanguineus* est capable de dégrader aussi bien les lignines, que les polysaccharides du bois. Compte tenu de cette aptitude, nous allons, dans le cadre de cette étude, effectuer une analyse comparative des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé, face à l'action de cette pourriture. Les pertes de masse de chacune des essences seront discutées en fonction de la structure des lignines, des celluloses et des hémicelluloses constitutives de la matrice lignocellulosique.

4.2.2 Contrôle de la perte de masse des échantillons soumis à l'action d'action de *Pycnoporus sanguineus*

Le Tableau III-37 montre des différences de comportement significatives des bois d'Izombé, de Béli et d'Okoumé face à l'action de *p.s.* On note que les plaquettes de bois d'Izombé ont une perte de masse moins importante que celle du Béli, de l'Okoumé et du Douka. Il est par ailleurs remarquable que la perte de masse des bois non extraits est plus faible que celle des bois extraits. Ce résultat confirme le rôle protecteur des extractibles contre les attaques fongiques du bois⁷², les échantillons non extraits de l'Izombé présentent une meilleure résistance que ceux des deux autres essences. Ce résultat suggère la présence de molécules aux propriétés antioxydantes dans les extractibles des trois essences.

Nous avons montré précédemment (Tableau II-20 et II-21) que les lignines natives de l'Izombé, du Béli et de l'Okoumé avaient des rapports S/G très différents (0,1 ; 0,21 ; 0,34). La susceptibilité du Béli et de l'Okoumé face aux attaques de *Pycnoporus sanguineus* pourrait être due à la prédominance des unités S dotées d'un potentiel redox plus faible que les unités G. Les unités S seraient alors plus facilement oxydées que les unités G, plus abondantes chez l'Izombé qui montrerait alors une faible sensibilité à l'action de *p.s.* Les laccases présentes dans le système enzymatique responsable de la décomposition des lignines ont montré une croissance d'activité en présence de composés phénoliques tels que le 2,6-diméthoxyphénol⁶⁹. L'oxydation préférentielle des composés phénoliques type 2,6-diméthoxyphénols doit générer chez le Béli et l'Okoumé, une proportion importante de radicaux phénoxy, principale source de dégradation de la lignine. La formation des radicaux phénoxy provoque une suite de réactions de dépolymérisation de la lignine, parmi lesquelles, le clivage des $C_{\alpha}OH$ et des liaisons alkyle-aryle. Le clivage des $C_{\alpha}OH$ donne lieu à la formation du $C_{\alpha}=O$ ⁷³ (Figure III-36, voie A). Le faible potentiel redox des unités S par rapport aux unités G a été observé lors de la dégradation des lignines résiduelles des pâtes à papier à l'aide d'un système oxydatif associant les laccases au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)⁷⁴.

Nous avons signalé lors de la détermination du rapport S/G par *Py /GC-MS* que la lignine dioxane acide de l'Izombé (L-IzOH) était dotée d'une faible proportion relative en 1-(3,4-diméthoxyphényl) éthanone (29) par rapport aux lignines du Béli (L-BeOH) et

d'Okoumé (L-OkOH) (Tableau II-20). Les intensités des pics *GC-MS* associés au composé 29 (Figure 17), suggèrent que ce composé est issu du clivage oxydatif de la chaîne alkyle propane de l'alcool veratrylique (*A.V*), constituant naturel de la lignine⁷⁵. Ce dérivé non phénolique est un métabolite secondaire de la pourriture blanche⁷⁶. En présence de H₂O₂, il augmente l'activité des LiP ; enzyme connue pour sa capacité à cliver les liaisons $C_{\alpha}C_{\beta}$ et $\beta-O-4$, et à ouvrir les noyaux aromatiques de la lignine^{73,77} (Figure III-37). Ainsi, l'abondance du composé 29 au sein de L-BeOH et de L-OkOH peut être significative d'un taux supérieur en alcool veratrylique susceptible de favoriser la dégradation des liaisons $C_{\alpha}C_{\beta}$ et $\beta-O-4$ de leurs lignines respectives par les LiP de *Pycnoporus sanguineus*. La faible teneur du composé 29 chez L-IzOH soutient l'idée d'une dégradation limitée de la lignine des bois d'Izombé par les LiP.

De la contribution des MnP dans la perte de masse des plaquettes de bois d'Izombé, de Béli et d'Okoumé, nous pouvons, à la lumière des résultats obtenus par Camarero⁸⁶ lors des travaux portant *variation de la lignine de la paille de blé soumise à l'action des MnP*, que les essences les plus riches en unités S subissent une plus grande dégradation. En l'occurrence, les bois de Béli et d'Okoumé, plus riches en unités S semblent prédisposés à une plus grande susceptibilité à l'action des MnP que l'Izombé, essence dotée d'une faible teneur en unité S connus pour être de bons agents d'activation des MnP grâce à leur faible potentiel redox⁸⁷. Les lignines des bois de Béli et d'Okoumé sont ainsi le siège d'un clivage important de leurs liaisons $C_{\alpha}C_{\beta}$ et alkyle-aryle. Elles doivent certainement subir une forte oxydation du C_{α} des structures $\beta-1$ de leurs unités S⁷⁸. Leurs lignines sont le siège d'une importante dépolymérisation oxydative par les radicaux phénoxy du type S-O ; intermédiaires clés dans la dégradation des unités phénoliques des lignines par les MnP. Les produits issus de cette dégradation sont le CO₂ et des acides organiques tels que l'acide formique⁷⁸. L'action conjuguée de cet acide résiduel à celle des acides α -D-mannosidase, connus pour leur capacité à cliver les liaisons 1,2- α des chaînes latérales des α -mannanes⁷¹ doit réduire le pH du milieu et favoriser l'hydrolyse des sucres du Béli et de l'Okoumé. Cette hydrolyse serait plus marquée pour l'Okoumé, essence riche en glucomannanes et dont la susceptibilité des polysaccharides à l'hydrolyse acide a été mise en évidence par l'action d'*Antrodia s.p.*

Essences	ΔM (%)	
	ECH-EX	ECH-NEX
Izombé	$7,5 \pm 4,6$	$2,94 \pm 0,6$
Béli	$37,1 \pm 8,4$	$21,6 \pm 10,8$
Okoumé	$37,9 \pm 3,4$	$28,71 \pm 8,5$

Tableau III-37-Contrôle de la perte de masse (ΔM) des échantillons extraits (ECH-EX) et non extraits (ECH-NEX) des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé face à l'action de *Pycnoporus sanguineus*.

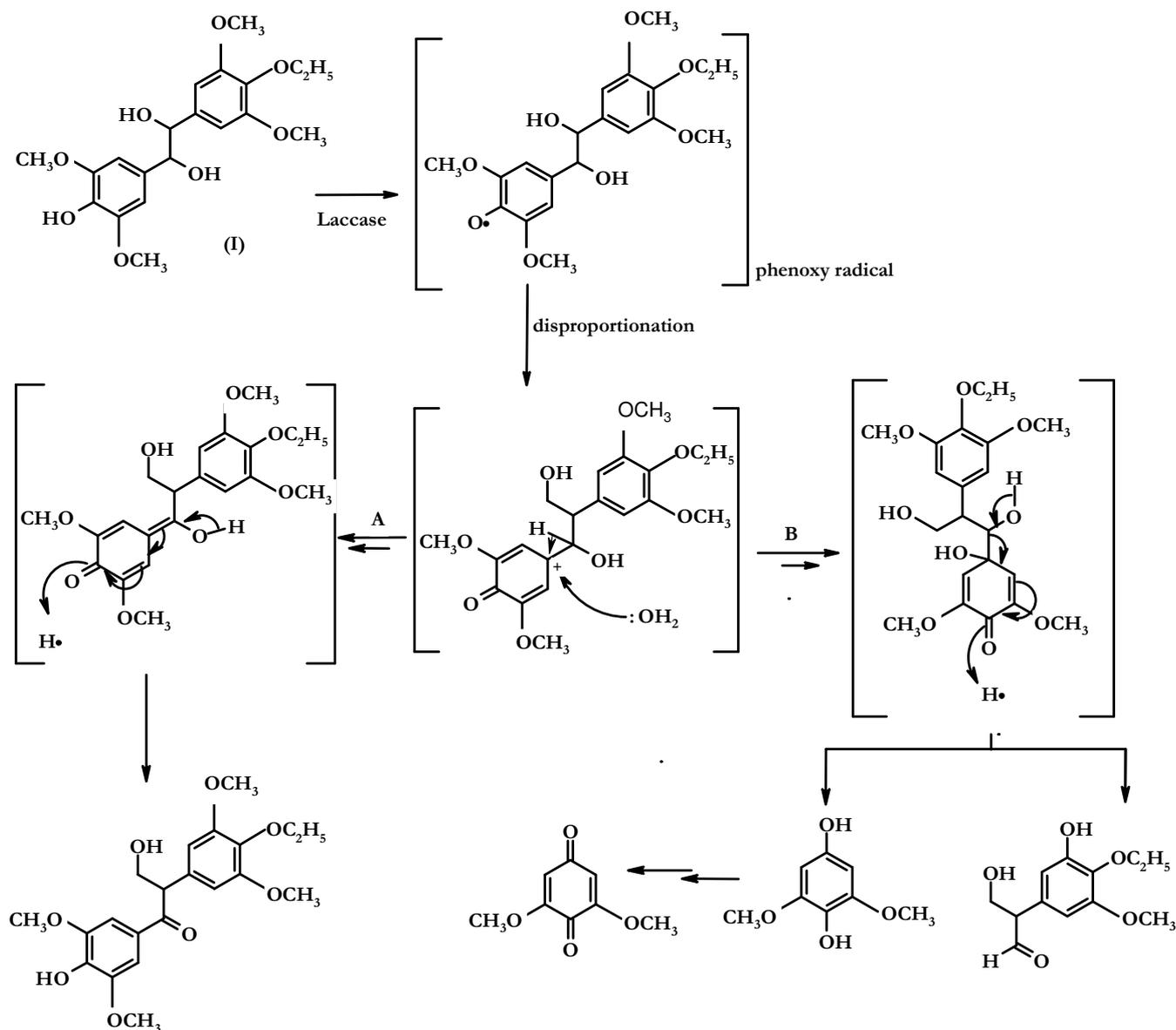


Figure III-36-Mécanisme d'oxydation de la C α (A) et du clivage de la liaison alkyle-aryle (B) des modèles de dimère du 1-(3,5-diméthoxy-4-hydroxyphényl)-2-(3,5-diméthoxy-4-éthoxyphényl) propane-1,3-diol (I) par les Laccase d'après Kawai⁷⁹.

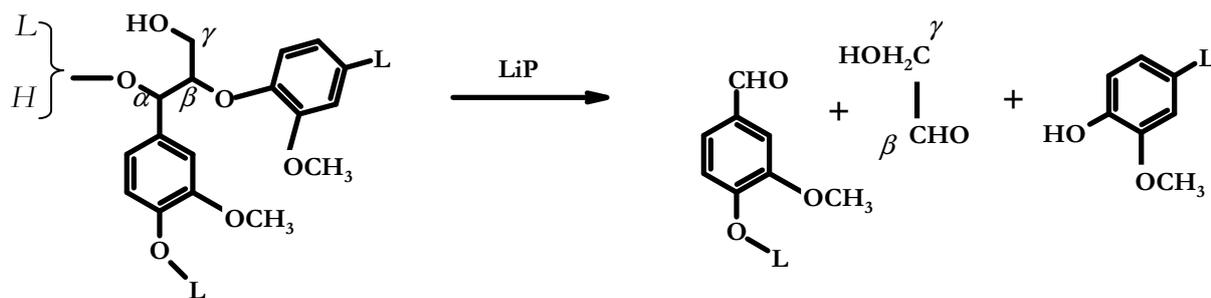


Figure III-37-Formation de l'aldéhyde benzoïque en C_α par clivage des liaisons C_α - C_β des lignines synthétiques par les peroxydases des lignines d'après Hemmel⁸⁰

5 Conclusion

Le contrôle de la réactivité des sciures et polysaccharides des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka avec l'anhydride succinique et le 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique a permis de mettre en évidence une meilleure réactivité de l'Izombé. Les bois de Béli et de Douka montrent une réactivité similaire, notamment face à l'anhydride succinique. Le greffage du 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique, composé modèle des agents usuels dans le domaine des composites bois/polymères, se déroule majoritairement à la surface des matériaux. Les gains de masse consécutifs au greffage de cette molécule sur les différents échantillons confirment que l'Izombé est l'essence la plus réactive. Ce résultat est en accord avec le taux de lignine et la proportion élevée de fonctions hydroxyles au sein de cette essence. Les trois autres essences montrent une réactivité équivalente face à cet agent de couplage.

L'analyse de la stabilité du réseau cristallin des fibres de celluloses modifiées à l'anhydride succinique fait apparaître chez l'Izombé, du Béli et du Douka une diminution de leur index de cristallinité qui montre une propagation de la réaction d'estérification au-delà des zones amorphes et des chaînes de celluloses situées à la surface accessible des cristallites de leur réseau fibreux. Les fibres de cellulose modifiées de l'Okoumé montrent par contre une stabilité supramoléculaire que l'on peut attribuer à une organisation morphologique intrinsèque qui limite le greffage du réactif au niveau des zones amorphes et des chaînes situées à la surfaces accessibles des cristallites.

Le crière de durabilité naturelle de ces essences face à *Pycnoporus sanguineus* montre sans équivoque que l'Izombé, de lignine riche en unités guaiacyles est l'essence la plus résistante à l'action de *Pycnoporus*. Des essences telles que l'Okoumé et le Béli, plus riches en unités syringyles sont moins résistantes aux attaques de *Pycnoporus* dont le système enzymatique comprend des manganèses peroxydases très actives face aux molécules types 2,6-diméthoxyphénol. Les polysaccharides de ces deux essences sont aussi les moins résistantes à l'hydrolyse par le système enzymatique d'*Antrodia*.

6 Bibliographie

1. Sanadi A. R., Caulfield D. C., Jacobsnson R. E. Dans: Agro-Fiber Themoplastic Composites. Chapter 12, 377-401
2. Barba C., Montané D., Rinaudo M. and Farriol X. 2002. Cellulose, 9, 319-326.
3. Rowell R.M. 1984. The chemistry of solid wood, advance in chemistry series n°. 207. American chemical society, Washington D.C
4. Nayer A. and Hossefeld R. 1948. J. A. C. S., 71, 28852-2855
5. Vaca-Garcia C., Borredon M. 1999. Bioresource Technol., 70, 135-142
6. Obataya E., Gril J. 2005. J. Wood Sci., 51, 124-129
7. Kreze T., Jeler S., Strnad S. 2002. Mat. Res. Innovat., 5, 277-283
8. Strnad S., Kreez T. 2001. Mat. Res. Innovat., 4, 197-203
9. Richter H. G. and Dallwitz M. J. 2000. Dans: Commercial timbers: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval. In English, French, German, and Spanish. Version: 4th May 2000. <http://biodiversity.uno.edu/delta/>.
10. Medzegue M., Grelier S., Stokes A. and M'batchi B. 2004. International symposium on wood science. IAWA-IAWS. October 24th/29th, Montpellier, France.
11. Hassan M.L., Rowell R.M., Fadl N.A., Yacoub S.F., Christiansen A.W. 2000. J. Appl. Polym. Sci., 76, 561-574
12. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W. 1989. Tablas par la elucidacion estructural de compuestos organicos por métodos espectroscopicos. Alhambra, Madrid.
13. Sun RC., Sun XF., Zhang FY. 2001. Polym. Int., 50, 803-811
14. Banks, W.B., Din, R.H., Owen, N.L. 1999. Holzforschung 49, 104-108
15. Chang, S. T., Chang, H. T. 2001. Polym. Degradation and Stab.,71, 261-266
16. Jandura P., Kokta B. V., Riedl B. 2000. J. Appl. Polym. Sci., 78, 1354-1365
17. Love G. D., Snape E., Jarvis M. C. 1998. Phytochemistry 9 (5), 1191-1194
18. Rowell R. M. 1982. Wood Sci., 15(2), 172
19. Yuang-Zong L., Masamitu F. 1993. Holzforschung 47, 333-338
20. Hill C.A.S., Khalil H. P. S. A., Hale M. D. 1998. Ind. Crops Prod., 8, 53
21. Tserki V., Zafeiropoulos N. E., Simon F. and Panayiotou C. 2005. Composites Part A: 1110-1118

22. Fergus B. J. and Goring D.A.I. 1970b. *Holzforschung* 24, 118–124
23. Hult E. L., Iversen T. and Sugiyama J. 2003. *Cellulose* 10, 103-110
24. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1960. *J. Polym. Sci.*, XLIII, 85-100
25. Kacurakova M., Belton P. S., Wildson R. H., Hirsch J. and Ebringerova A. 1998. *J. Sci. Food Agric.*, 77, 38-44
26. Tenkanen M. Tamminen T., Hortling. 1999. *Appl Microbiol. Biotechnol.*, 51, 241-248
27. Suurnakki A. 1996. Hemicelluloses in the bleaching and characterization of kraft pulps. PhD Thesis. VTT publications 267
28. Bucher J., Carlsson G., Viikari L., Stöm G. 1996. *Holzforschung* 50, 69-74
29. Abou-State M. A., Helmy S. A., Safy El-Din N. M. 1985. *Die angewandte Makromolekulare Chemie*, 131, 177-185
30. Sjöholm E., Gustafsson K., Kolar J., Pettersson B. 1994. Characterization of chemical pulp by size exclusion chromatography. In: 3rd EWLP, Stockholm, Sweden, 28-31 Aug, 246-250
31. Hortling B., Fäm P., Sundquist J. 1994. Investigation of pulp components (polysaccharides, residual lignin) using an HP/SEC system with viscometric, RI and UV detectors. In: 3rd EWLP, Stockholm, Sweden, 28-31 Aug, 256-259
32. Roncero B., Torres A. L., Colom J. F., Vidal T. 2005. *Bioresource Technol.*, 96, 21-30
33. Aimin T., Hongwei Z., Gang C., Guohui X., Wenzhi L. 2005. *Ultrasonic Sonochem.*, 12, 467-472
34. *Le bois matériau d'ingénierie*. 1994. ARBOLOR Nancy. ISBN 2-907086-07-3. 64-65
35. Sakakibara A. 1991. Chemistry of lignin. Dans: *Wood and Cellulosic Chemistry*; David, N.-S. H., Nobuo S. Eds. Dekker: New York, 118
36. Dudkin M. S., Danilova E. I. and Shchelkunov L. F. 2002. *Appl. Biochem. and Microbiol.*, 38(1), 72-77
37. Liang C. Y. and Bassett K. H. 1960. *Tappi* 43(12), 1017-1024
38. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1959. *J. Polym. Sci.*, XXXVII, 385-395
39. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1959. *J. Polym. Sci.*, XXXVII, 269-278
40. Marchessault R. H. and Liang C. Y. *J. Polym. Sci.*, XXXVII, 71-84
41. Liang C. Y. and Marchessault R. H. 1960. *J. Polym. Sci.*, XLIII, 85-100
42. Mansour O. Y., Nagieb Z. A., and Basta A. H. 1991. *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1147-1158

43. Mwaikambo Y. L., Ansell M. P. 2001. *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2222-2234
44. Zugenmaier P. and Schmidt K. 2000. Structure-property relationship in solution of homogeneously derivatized cellulose. Book of abstracts, 21st ACS National Meeting, San Francisco, CA, March, 26-30.
45. Stana-Kleinschek K., Kreze T., Ribitsch V., Strnad S. 2001. *Colloids and Surface A: Physicochem. and Engin. Aspects*, 195, 275-284
46. Jardeby K., Lennohlm H. and Germgard Ulf. 2004. *Cellulose* 11, 195-202
47. Tanobe V. O. A., Sydenstricker T. H. D., Manuro M., Amino S. C. 2005. *Polym. Testing*, 474-482
48. Antal M., Ebringerova A. and Simkovic I. 1984. *J. Appl. Polym.*, 29, 643-650
49. Humar M., Bokan M., Amartey S. A., Sentjurc M., Kalan P., Pohleven F. 2004. *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 53, 25-32
50. Cardias Williams F., Hale M. D. 1999. *Holzforschung* 53(3), 230-236
51. Okinon Y. A. E., Rowell R. M., Santana A. E. M., De Souza M. R. 1998. *Ciencia e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advance of Science*, 55(1), January/February, 52-54
52. Humar M., Amartey S., Pohleven F. 2005. *Waste Management*, *in Press*
53. Humar M., Pohleven F. 2005. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 56, 34-39
54. Acker J. V., Militz H. and Stevens M. *Holzforschung* 53, 449-458
55. Humar M., Petric M., Pohleven F. 2001. *Holz als Roh und Werkstoff* 59, 288-293
56. Ikehata K., Buchanan I. D. and Smith D. W. 2004. *J. Environ. Eng. Sci.*, 3, 1-19
57. Tekere M., Zvauya R. and Prof Read J. S. 2001. *J. Basic Microbiol.*, 41, 115-129
58. Morris P. I. *Understanding Biodeterioration of Wood in Structures*. Forintek Canada Corp. British Columbia Building Envelope Council
59. Jellison J., Connolly J., Goodell B., Doyle B., Illman B., Fekete F., Ostrfsky A. 1997. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 39, 165-179
60. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders college publishing. Fort Wort USA, 118-143
61. Green III F., Clausen C. A. 2005. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *In Press*
62. Humar M., Pohleven F., Amartey S. A. 2001. *Holz als Roh und Werkstoff* 62, 177-180
63. Huckfeldt T., Schmidt O., Quader H. *Holz als Roh und Werkstoff* 63, 209-219

64. Tavzes C., Pohleven F., Koestler R. J. 2001. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 47, 225-231
65. Tornberg K., Olsson S. 2002. *FEMS Microbiol. Ecology* 40, 13-20
66. Esllyn W. E. 1983. *Forest Prod J.*, 33, 27-33
67. Saparrat M. C. N., Martinez M. J., Cabello M. N. & Arambarri A. M. 2002. *Rev Iberoam Micol.*, 19, 181-185
68. Esposito E., Mei I. L. H., Farraz A., Canho V. P., Duran N. 1993. *J. of Biotechnol.*, 29(3), 219-228
69. Saparrat M. C. N., Guillen F., Arambarri A. M., Martinez A. T and Martinez M. J. Apr. 2002. *Appl. and Environ. Microbiol.*, 1534-1540
70. Hammel K. E., Tardone P. J., Moen M. A., Price L. A. 1989. *Arc Biochem Biophys.*, 270, 404-409
71. Ichishima E., Ito Y. and Takeuchi M. 1985. *Phytochemistry*, 24(12), 2835-2837
72. Bauch J., Schmidt O., Hillis W. E. et Yazaki Y. 1977. *Holzforschung* 31, 1-7
73. Leonowicz A., Cho N. S., Luterek J., Wilkolkzaka A., Wojtas-Wasilewska M., Matuszewska A., Hofrichter M., Wesenberg D and Rogalski J. 2001. *J. Basic Microbiol.*, 41(3-4), 185-227
74. Camarero S., Garcia O., Vidal T., Colom J., Del Rio J. C., Guitierre A., Gras J. M., Monje R., Martinez M. J., Martinez A. T. 2001. *Enzyme and Micro. Technol.*, 35, 113-120
75. Crestini C., Pro P., Neri V. and Saladino R. 2005. *Bioorganic & Med. Chem.*, 13, 2569-2578
76. Harvey P. J., Schomaker H. E. and Palmer J. M. 1986. *FEBS Lett.* 195(1-2), 242-246
77. Tien M. and Kirk T. K. 1984. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 81, 2280-2284
78. Hofrichter M. 2002. *Enzyme and Microb. Technol.*, 30, 454-466
79. Kawai S., Umezawa T. and Higuchi T. 1988a. *Arch. Biochem. Biophys.*, 262, 99-110
80. Hemmel K. E., Jensen K. A. Jr., Mozuch M. D., Landucci L. L., Tien M. and Pease E. A. 1993. *J. Biol. Chem.*, 268, 12274-12281
81. Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. 1998. Dans : *Comprehensive Cellulose Chemistry. Fundamentals and Anal. Methods*, 1, 186
82. Newman R. H., Redgewell R. J. 2002. *Carbohydrates Polym.*, 49, 121-129
83. Reiling S. and Brickman J. 1995. *Macromol. Theory Simul.*, 4, 725-743
84. (Kelly A. 1986. *Composite Materials: an overview: Dans: Encyclopaedia of Materials Science and Engineering. Eds. M. B. Bever. Vol. 1. Pergamon. Oxford.*, 750-758
85. Sugiyama J. R. Vuong R. and Chanzy H. 1991. *Macromolecules* 24, 4168-4175

86. Camarero S., Bocchini P., Galletti G. C., M. J. Martinez., Martinez A. T. 2001. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 58-59, 413-423
87. Kersten P. J., Kalyanamaran B., Hammel K. E., Reihnammar B., Kirk T. K. 1990. *Biochem . J.*, 268, 475-480

CHAPITRE IV

Partie Expérimentale

1 Procédures générales

1.1 Matériaux utilisés

1.1.1 Produits chimiques

1.1.1.1 Les solvants d'extraction

Les solvants d'extraction utilisés dans ces travaux sont des produits commerciaux provenant des sociétés Aldrich, SDS et Prolabo. Ils ont été utilisés sans purification.

1.1.1.2 Les réactifs

Les réactifs employés pour les modifications chimiques et les divers procédés d'extraction des lignines, de l'holocellulose et des hémicelluloses du bois proviennent de chez Aldrich et SDS. Ils n'ont fait l'objet d'aucune purification. Seuls le N,N-diméthylformamide (*DMF*) et la pyridine (*Py*) ont été préalablement séchés sur tamis moléculaire de diamètre 4A°.

1.1.1.3 Les matières premières

Les échantillons (*sciures et plaquettes*) utilisés dans cette étude proviennent des déchets de première transformation des bois d'Izombé (*Tesula gabonensis*, masse volumique à l'état vert=1000), de Béli (*Holoptelea grandis*, masse volumique à l'état vert=1000), d'Okoumé (*Aucoumea klaineana* Pierre, masse volumique à l'état vert=550-650) et de Douka (*Tieghemella Africana*, masse volumique à l'état vert=850-1025) d'une PME de Libreville (Menuiserie MOUNGUENGUI, Quartier Derrière la Prison) spécialisée dans la menuiserie et l'ébénisterie.

Les copeaux ont été ensuite transformés en sciure de diamètre 0,16 mm (80 mesh) à l'aide d'un broyeur de type Willey. Les plaquettes ont quant à elles été débitées de manière à obtenir un parallélépipède rectangle de volume 3 cm³ tel que la longueur (L), mesurant 3 cm coïncide avec le sens longitudinal parallèle au fil du bois. Les arrêtes ont été taillées de manière à respecter, suivant les coupes d'origine des avivés, la perpendicularité des directions tangentiel (T) et radial (R) du cerne de croissance (R=T=1 cm).

1.1.1.4 *Extraction et conditionnement des échantillons*

Les copeaux ont été extraits au soxhlet pendant 12 heures à l'aide du mélange toluène : méthanol : acétone dans les proportions 4:1:1, suivi d'un lessivage à l'eau distillée pendant 10 heures. L'extraction des plaquettes s'est effectuée dans les mêmes conditions que celles des sciures moyennant des durées d'extraction plus longues. L'extraction aux solvants organiques s'est effectuée pendant 24, le lessivage à l'eau a été de 20 heures. Les échantillons extraits sont séchés à l'air ambiant pendant trois jours. Les échantillons secs à l'air sont ensuite conditionnés dans une enceinte à atmosphère contrôlée : 20°C et 65% d'humidité relative.

2 **Partie expérimentale du Chapitre II**

2.1 **Extraction des polysaccharides**

2.1.1 **Extraction de l'holocellulose**

L'extraction de l'holocellulose a été effectuée par adaptation d'un protocole de laboratoire¹

2.1.1.1 *Préparation des solutions d'acétate et de chlorite de sodium*

Une solution d'acétate de sodium est préparée en mélangeant dans un bécher de 500 mL contenant 240 mL d'eau distillée sous agitation magnétique, 6 g de NaOH puis 18 g de CH₃COOH pur (solution A). La solution de chlorite de sodium à 10% est préparée par dissolution de 10 g de chlorite de sodium dans 100 mL d'eau distillée (solution B).

2.1.1.2 *Mode opératoire d'extraction de l'holocellulose-A*

Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant, on introduit une masse M_0 (9,7 g) de sciure extraite, préalablement séchée à 105°C pendant 15 heures. On rajoute lentement la totalité de la solution A. Puis, 16,67 mL de la solution B sont introduits toutes les heures dans le milieu réactionnel. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 6 heures à 75°C. Le contenu du ballon est filtré sous vide à l'aide d'un creuset fritté n° 1 préalablement séché à 105°C

pendant 15 heures. La sciure délignifiée est lavée avec 3x500 mL d'eau distillée. Deux lavages successifs à l'acétone sont effectués avec 2x100 mL (chaque volume est laissé 15 min en contact avec la sciure avant filtration). L'holocellulose, que nous appellerons holocellulose-A est séchée à 105°C pendant 15 heures. Le pourcentage d'holocellulose (%Hol-OH) est déterminé comme suit :

$$\%Hol - OH = \frac{M_{Hol-OH,S} - M_0}{M_0} \times 100, M_{Hol-OH,S} \text{ est la masse d'holocellulose sèche.}$$

On note, suivant la nature de l'holocellulose, une coloration jaune clair caractéristique de la lignine résiduelle. Cette coloration est plus marquée pour l'holocellulose de l'Izombé. Un contrôle de la pureté de l'holocellulose de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka (taux de lignine de Klason, dont le procédé sera décrit dans la suite de ce mémoire) donne des taux de pureté respectifs de 94%, 98%, 99,1% et de 97,4%. Cette étape impose une augmentation de la durée de la réaction d'extraction de l'holocellulose de l'Izombé de 6 à 8 heures. Le pourcentage d'holocellulose montre une réduction de 9%. Cette réduction du taux d'holocellulose nous amène à inclure dans le protocole d'extraction de l'holocellulose-A, une étape de blanchiment supplémentaire.

2.1.1.3 Obtention de l'holocellulose-B

Une fraction de l'holocellulose-A est introduite dans un ballon de 250 mL muni d'un agitateur magnétique. On y rajoute 75 mL d'une solution constituée d'un mélange d'acide acétique (CH₃COOH) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ à 30%) dans le rapport volumique 1:3. Le mélange ainsi constitué est maintenu sous agitation magnétique pendant 3 heures à 75°C. L'holocellulose obtenue suite à cette étape de blanchiment, que nous désignerons holocellulose-B est lavée et séchée dans les mêmes conditions que l'holocellulose-A. Elle apparaît nettement moins colorée que l'holocellulose-A. Le pourcentage d'holocellulose-B est calculé comme décrit précédemment. On obtient les taux ci-après d'holocellulose-B de l'Izombé, du Béli, de l'Okoumé et du Douka : 98,3 ; 98,7 ; 99,5 et 99,8%.

2.1.2 Extraction de la cellulose

L'extraction de la cellulose a été effectuée par adaptation d'un protocole précédemment publié². Les masses de réactifs sont calculés sur la base d'une masse $M_{Hol,0}=7,0252$ g d'holocellulose-A.

2.1.2.1 Obtention de la cellulose A

Une masse sèche $M_{Hol,0}$ d'holocellulose-A est introduite dans un ballon bicol de 500 mL contenant 200 mL d'une solution constituée de 8% NaOH et de 1% de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Soit respectivement 16 g de NaOH et 2 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique et à température ambiante pendant 16 heures puis filtré sous vide à l'aide d'un creuset fritté n°2. La cellulose ainsi obtenue est lavée avec 3x500 mL d'eau distillée froide. Les deux premières phases de lavage à l'eau distillée sont suivies d'un lavage à 200 mL d'acétone froid. La cellulose lavée est séchée sous vide de la trombe à eau pendant 1 heure, il s'en suit un séchage à 105°C pendant 15 heures. Le taux de cellulose A est déterminé par la relation ci-après :

$$\%Cell - OH = \frac{M_{Cell-OH,S}}{M_{Hol-OH,0}} \times 100, M_{Cell-OH,S} \text{ est la masse de cellulose sèche}$$

Les taux de pureté des celluloses du Béli, de l'Okoumé et du Douka sont supérieurs à 98,5%. Seule la cellulose de l'Izombé montre un taux de pureté de 97%.

2.1.2.2 Obtention de la cellulose B

Une fraction de la cellulose A de chaque essence est soumise à une opération de blanchiment similaire à celle décrite pour l'holocellulose-B. On obtient ainsi la cellulose B dont les taux de pureté sont de l'ordre de 99,8%.

2.1.3 Etude de la morphologie des fibres

2.1.3.1 *Extraction des fibres*

Les fibres de chacune des essences ont été individualisées à partir de leurs copeaux respectifs non extraits par adaptation d'un protocole expérimental de laboratoire³. 5 g de copeaux sont introduits dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant. On rajoute 200 mL d'une solution constituée d'un mélange de CH₃COOH pur et de H₂O₂ à 30% dans les proportions volumiques 1:3. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 4 à 16 heures à 75°C. On observe que la durée d'obtention des fibres dépend de la nature de l'essence. En effet, les fibres de l'Okoumé sont obtenues au bout de 6 heures. Celles de l'Izombé, du Béli et du Douka sont obtenues entre 12 et 16 heures.

Les fibres individualisées sont filtrées sous le vide de la trombe dans un creuset fritté n°1. Elles sont lavées avec 3x500 mL d'eau distillée puis séchées à l'air pendant 3 jours.

2.1.3.2 *Mesure de la longueur des fibres*

Environ 0,5 g de la galette de fibres obtenue à l'étape précédente est pesée. On détermine sa siccité à l'aide d'une balance dessiccatrice infrarouge portée à 105°C. La masse sèche de l'échantillon de fibres doit être supérieure ou égale à 400 mg (soit environ 4000 fibres). La galette fibreuse est trempée pendant 15 minutes dans 250 mL d'eau distillée chauffée à 60-70°C. Il s'en suit pendant 30 secondes, une étape de désintégration mécanique. On complète ensuite le volume à 1 L. La totalité de la solution de fibres est versée dans la cuve d'analyse appropriée du MORFI LABO (LB-01). Le système MORFI LB01 permet de mesurer avec fiabilité et avec précision les caractéristiques morphologiques des *fibres*, des *bûchettes* et des *éléments fins* à partir d'images de la suspension. On entend par *fibres* tout élément de longueur comprise entre 200 microns et 10 mm. La largeur d'une fibre est comprise entre 5 et 75 microns. Tout élément de largeur supérieure à 75 microns est une *bûchette*. Les bornes des longueurs des *bûchettes* sont celles des fibres. Un élément fin est tout objet présent dans la pâte mais dont les dimensions sont inférieures à celles des fibres (Longueur < 200 microns et largeur < 5 µm).

Nous avons créé, à partir des données primaires collectées à l'aide de la famille 200, une famille plus cohérente pour les essences dont la courbe de distribution des longueurs pondérées en longueur moyenne ne présentait pas une allure gaussienne satisfaisante.

2.1.4 Fractionnement des polysaccharides

Le fractionnement des sucres a été réalisé grâce à une procédure de laboratoire⁴.

2.1.4.1 Préparation de la solution d'acide sulfurique à 72%

Dans un Erlenmeyer de 1 L mis en glace, verser 121 g d'eau distillée. Ajouter lentement 379,94 g de H₂SO₄ pur (d=1,83 à 95-98%).

2.1.4.2 Préparation de la solution d'hydroxyde de baryum à 8 molécules d'eau pour analyse

La solution saturée d'hydroxyde de baryum est préparée en versant 86,2 g d'hydroxyde de baryum dans 1 L d'eau distillée.

2.1.4.3 Hydrolyse des polysaccharides

La siccité d'une masse $M_{Hol-OH,0} \approx 1,20$ g d'holocellulose-B de chaque essence est déterminée à l'aide d'une balance dessicatrice. On obtient une masse sèche $M_{S,Hol-OH,0}$ d'holocellulose-B. Celle-ci est introduite dans un ballon de 100 mL. On rajoute 30 mL d'H₂SO₄ à 72%. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique et à température ambiante pendant 4 heures. La solution contenant les sucres hydrolysés est versée dans un ballon de 1 L contenant de la pierre ponce, puis on rajoute 300 mL d'eau distillée. Le ballon est porté au reflux pendant 4 heures. La solution est ensuite filtrée sur un creuset fritté n°2 ou 3 pour éliminer l'insoluble sulfurique. Rincer 3 fois à l'eau distillée puis rajuster le volume à 500 mL dans une fiole jaugée. Prélever 150 mL de cette solution ; celle-ci est neutralisée avec de la baryte à pH=7 (solution laiteuse). La solution neutre obtenue est centrifugée à 300 tr/min, à 10°C pendant 25 minutes. La partie liquide, présentant une légère coloration jaune est récupérée dans un ballon puis passée à l'évaporateur rotatif à 60°C, de manière à avoir un volume final de 50 mL (solution C).

2.1.4.4 Dosage des sucres par HPLC

(i) Préparation des solutions contenant les sucres à caractériser

Dans un premier temps, on détermine la siccité d'environ 625 mg de la solution C à l'aide d'une balance dessicatrice. Puis on prélève très précisément 5 mL (environ 0,5 g) de la solution C. L'analyse est effectuée sur cette solution (100 μ L).

(ii) Préparation des étalons externes pour HPLC

On dissout 10 mg de Cellobiose, 20 mg de D-glucose, 10 mg de D-galactose, 70 mg de D-mannose, 15 mg de D-arabinose et 10 mg de D-xylose dans une fiole de 25 mL. La dissolution des sucres est facilitée par une légère agitation manuelle, puis le volume est complété jusqu'à 25 mL. Cette solution étalon (100 μ L) sert à l'étalonnage de l'appareil.

(iii) Acquisition des données par HPLC

La distribution des sucres issus de l'hydrolyse des holocelluloses-B de chaque essence a été obtenue suivant le protocole de laboratoire précédemment cité à l'aide d'un appareil HPLC ThermoFinnigan équipé d'une pompe TSP P100, d'un injecteur automatique AS3000 et d'un réfractomètre WATERS R 410 et d'une colonne N°24 Aminex HPX-87 P (300 x 7,8 mm) (BIO-RAD ref 125-0098) munie d'une colonne de garde constituée de 2 cartouches (Carbo-Prifil 30 x 4,6 mm ; BIO-RAD Ref 125-0119), de phase stationnaire polystyrène-divinylbenzène. La boucle d'injection est de 100 μ L et le débit de 0,6 mL/min à 85°C. Le logiciel d'acquisition est Chromoquest.

(iv) Calcul de la teneur en sucres

Après dosage des sucres simples par HPLC, les résultats sont exprimés en pourcentage par rapport à la masse sèche d'holocellulose-B initiale. Ainsi, pour une masse sèche de a mg/l d'un sucre donné, on détermine la teneur en sucre de l'holocellulose (prise d'essais) par le calcul ci-après :

$$\%S = \frac{a \times \frac{50}{150} \times 500}{M_{S,Hol-OH,0}} \times 100$$

2.2 Dosage du taux de lignines

2.2.1 Taux de lignines de Klason

Les taux de lignines Klason (KL) ont été déterminés par adaptation d'un protocole précédemment publié⁵. Environ 1 g de sciure sèche extraite est placé dans un ballon de 100 mL. On y rajoute 30 mL de la solution de H₂SO₄ à 72%. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 4 heures. La solution est ensuite versée dans un ballon de 1 L puis le volume complété à 300 mL est porté au reflux pendant 4 heures. On laisse refroidir la solution à température ambiante, puis on filtre sous vide avec un fritté n°2 ou n°3 préalablement taré pendant 15 heures à 105°C La lignine résiduelle est lavée avec 3x500 mL d'eau distillée puis séchée à 105°C pendant 15 heures. Le taux de lignine Klason est exprimé en pourcentage de matière sèche.

2.2.2 Extraction des lignines dioxane/acide

Les lignines dioxane acides des différentes essences ont été isolées par adaptation d'une procédure d'extraction précédemment publiée dans la littérature⁶. Environ 5 g de sciure extraite et séchée à 105°C pendant 15 heures sont placés dans un ballon tricolore de 1 L contenant 111,1 mL de dioxane. Le tricolore est surmonté d'un réfrigérant droit muni d'un bulleur contenant une huile de paraffine. Une circulation d'azote est assurée à l'aide d'une baudruche. Le milieu réactionnel est porté au reflux à 90°C. A l'aide d'une ampoule à addition contenant un mélange de 1,25 g d'acide chlorhydrique (d=1,2) et de 13,8 mL d'eau distillée, on ajoute lentement la solution acidulée dans le mélange réactionnel où le rapport dioxane/eau est de 9/1. On maintient une agitation magnétique pendant 40 minutes. Puis, le mélange est refroidi jusqu'à 50°C. Le liquide est filtré dans un ballon de 250 mL, le résidu solide est soumis à une deuxième extraction avec 100 mL de la solution eau/dioxane pendant 30 minutes tel que décrit précédemment. Deux extractions supplémentaires sont effectuées dans les mêmes conditions. La dernière de ces deux

étapes est effectuée sans acide chlorhydrique. Chaque fraction de lignine extraite est concentrée séparément et précipitée dans de la glace. Les fractions de lignine précipitée sont ensuite centrifugées à l'aide d'une centrifugeuse du type Jouan BR4 i Centrifuge à 10.000 tr/min pendant 30 min, la température étant réglée à 10°C. Une seconde étape de centrifugation a été effectuée avec du diéthyl éther. Les lignines ainsi lavées sont séchées sous pression réduite dans une étuve à vide réglée à 30°C pendant 48 heures. Le séchage des lignines est poursuivi en les conservant dans un dessiccateur muni de P₂O₅.

2.3 Les cendres et les extractibles

2.3.1 Les extractibles

Les taux d'extractibles ont été déterminés à partir de huit (8) plaquettes de chaque essence préalablement séchées à 105°C pendant 48 heures. Les échantillons secs ont été extraits au soxhlet à l'aide de 250 mL d'un mélange toluène : acétone : méthanol dans les rapports volumiques 4 : 1 : 1. Cette étape est suivie d'un lessivage à l'eau pendant 24 heures. Les plaquettes extraites sont ensuite séchées pendant 48 heures à 105°C. Le taux d'extractible, exprimé en pourcentage est calculé à partir du taux de matière sèche des plaquettes extraites.

2.3.2 Les cendres

Le taux de cendres a été déterminé par pyrolyse des sciures extraites de chaque essence comme suit : 5 g de sciure extraite, pesés dans une coupelle à incinération préalablement tarée sont introduits dans un four porté à 800°C jusqu'à pyrolyse complète. Le produit issu de cette incinération est sorti du four et refroidit à température ambiante. Les cendres obtenues sont pesées. Leur taux est exprimé en pourcentage de sciure sèche.

2.4 Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (*IRTF*)

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide un spectromètre de type Perkin Elmer Paragon 100 PC. 3 mg d'échantillon solide (sciure de bois, lignine, holocellulose ou cellulose) est dissout dans 300 mg de KBr, l'ensemble est pressé à 240 kg/cm² pendant 15 minutes. La référence est prise sur une pastille de KBr réalisée entre 500 et 4000 cm⁻¹ sur

100 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} . La conversion en absorbance est effectuée automatiquement par le spectromètre. Les rapports d'intensité des pics intégrés ont été effectués à l'aide de la méthode de la ligne de base.

2.5 Spectroscopie *UV-Visible*

Les spectres UV-Visible ont été réalisés à partir d'une solution de lignine dioxane de concentration $4 \cdot 10^{-3}$ g/L, préparée dans un mélange dioxane/eau (9:1, v/v). L'acquisition des spectres a été effectuée à l'aide d'un Perkin Elmer Lambda 18 sur une gamme spectrale comprise entre 200 et 700 nm.

2.6 Diffraction des rayons-X (*DRX*)

La diffraction rayons-X a été réalisée sur un Philips PW1820 à géométrie Bragg Brentano θ - 2θ , équipé d'un monochromateur arrière, à anticathode de Cu ($\text{CuK}\alpha$) de longueur d'onde $\lambda=1,5418$ nm, d'intensité 40 mA et de puissance $P=700\text{W}$. Les échantillons, sous forme de sciure sont étalés de manière uniforme sur un verre de quartz et portés sur le support d'acquisition. Les courbes de diffractogrammes ont été obtenues par accumulations des intensités $I(2\theta)$ de $2\theta=5^\circ$ à $2\theta=40^\circ$ à température ambiante. Pour chaque échantillon, l'intensité résultante entre $22,4^\circ \leq 2\theta \leq 22,6^\circ$ correspond à l'intensité de la raie de diffraction du plan cristallographique 002 (I_{002}) de la cellulose I_β . L'intensité entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ correspond à celle de la phase amorphe (I_{am}). Ces intensités sont utilisées pour le calcul de l'index de cristallinité (CrI) des différents échantillons⁷

2.7 Acquisition des spectres *RMN CP/MAS* ^{13}C

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide à rotation à l'angle magique du ou *RMN CP/MAS* ^{13}C des sciures de bois ou de celluloses (modifiés ou non modifiés chimiquement) ont été réalisés à 25°C à l'aide d'un Bruker DPX-400 calibré à une vitesse de rotation de l'angle magique de 4 à 8 kHz, la fréquence est de 100.61 MHz. Tous les spectres ont été réalisés avec la séquence Bruker *CP/MAS* (micro programme CP3LEV.DRX). La durée de contact de l'impulsion P15 est de 1500 μs avec une

puissance -3db. L'impulsion à 90° est de 4,5 s. La durée de l'impulsion du ^{13}C est de 4 s avec une puissance de 1db. Les échantillons sont introduits dans un rotor de zirconium de diamètre 4 mm. La durée d'acquisition des spectres est de 15 heures (25 000 scans). Les déplacements chimiques sont relatifs à ceux du TMS (triméthylsilane), utilisé en tant que standard externe. Le pic du C_1 du carbone anomérique de la cellulose, calibré à 105,5 ppm sera utilisé comme référence interne.

2.8 Augmentation de la résolution des spectres *RMN CP/MAS ^{13}C*

L'augmentation de la résolution des spectres *RMN CP/MAS ^{13}C* a été effectuée selon une procédure publiée dans la littérature⁸ par une transformation préalable des FID (Free Induction Decay) des spectres obtenus comme précédemment décrit au paragraphe 2.7 à l'aide d'une multiplication exponentielle de 16-32 Hz. La résolution des spectres a été effectuée par une transformation de Gauss et de Lorentz telles que $L_b = -30$ Hz et $G_b = 0,1$ Hz. Le programme de déconvolution utilisé est intégré au logiciel Bruker WIN NMR 1D. La fonction de déconvolution est du type $f(x) = xG / (1-x)L$, elle utilise une fonction de Gauss (G) et une fonction de Lorentz (L).

2.9 Spectres *RMN ^1H*

Les spectres de résonance magnétique du proton ou *RMN ^1H* ont été réalisés sur des lignines préalablement acétylées.

2.9.1 Acétylation des lignines

Dans un ballon de 250 mL contenant un mélange pyridine (*P*)/anhydride acétique (*A*) tel que $V_P = V_A = 6,25$ mL, on introduit avec précaution 500 mg de lignine dioxane/acide. La solution ainsi préparée est maintenue sous agitation magnétique pendant 24 heures à 60°C. L'excès d'anhydride acétique est estérifié en acétate de méthyle par addition de 125 mL de méthanol dans le milieu réactionnel. On maintient le milieu au reflux, et sous agitation magnétique pendant 4 heures supplémentaires à 60°C. En fin de réaction, on évapore l'acétate de méthyle à 30°C maximum. La pyridine résiduelle est évaporée à 80°C par co-distillation avec 31,25 mL de toluène (cette étape est répétée deux

fois). Les traces de toluène sont éliminées par co-distillation avec 125 mL de méthanol. Finalement, on sèche le résidu acétylé pendant 24 heures à pression réduite dans une étuve à vide portée à 30°C. Le dérivé acétylé est ensuite maintenu dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique (P_2O_5).

2.9.2 Acquisition des spectres des lignines acétylées

60 mg de lignine acétylée sont dissous dans 0,7 mL de $CDCl_3$ contenu dans un « réactivial » de 2 mL maintenu sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Le mélange est ensuite transvasé dans un tube *RMN* de diamètre 5 mm. Pour chaque échantillon, 1024 accumulations ont été enregistrées sur un appareil Bruker DPX 250. Les spectres quantitatifs ont été calibrés sur le signal du résiduel du chloroforme à 7,26 ppm.

2.10 Spectres *RMN*¹³C

Les spectres de *RMN* qualitatifs ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX 200 opérant à 50,32 MHz en utilisant 250 mg de lignine acétylées dissoutes par agitation pendant 30 minutes dans 1 mL de DMSO- d_6 contenu dans un « réactivial » de 2 mL (la dissolution des lignines est fonction de leur origine). La lignine dissoute est ensuite transvasée dans un tube de 5 mm. La température de la sonde est de 80°C. Le spectre est complètement découplé du proton et une largeur spectrale de 11.000 Hz est utilisée. Le temps de répétition de l'impulsion est de 5 s (temps d'acquisition de 1,48 s, durée de l'impulsion de 4,55 μ s). Le nombre d'acquisition est de 10.000 scans et la calibration est faite sur le signal central du DMSO à 39,45 ppm.

2.11 RMN du phosphore ³¹P (*RMN*³¹P)

2.11.1 Phosphitylation des lignines

Les échantillons de lignine sont l'objet d'une dérivation qui utilise la méthode d'Argyropoulos^{9,10}. Un mélange de solvant composé de pyridine et de deutérochloroforme (1/1,6 v/v) est préparé, protégé de l'humidité avec du tamis moléculaire et utilisé comme solution stock. Une solution d'acétylacétonate de chrome (III) dans la pyridine/ $CDCl_3$ (5,28 mg/mL) est utilisée pour la relaxation.

L'agent de phosphitylation est le 2-chloro-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxophospholane. Le cholestérol (11,56 mg/mL d'une solution stock) est utilisé comme référence interne. L'échantillon de lignine à analyser (30 mg) est pesé très précisément et dissout dans 0,5 mL de DMF dans un « réactival » de 2 mL fermé avec un septum à surface de Téflon. Après dissolution, 0,3 mL du mélange pyridine/ CDCl_3 puis 0,1 mL de la solution de référence interne et celle de l'agent de relaxation sont ajoutés. On additionne 0,1 mL de solution de phosphitylation, puis après réaction (30 min) le mélange est transféré dans un tube RMN de diamètre 5 mm pour les mesures.

2.11.2 Acquisition des spectres par RMN ^{31}P

Les spectres de RMN quantitative du phosphore 31 des lignines dioxane/acide préalablement dérivatisées tel que défini ci-dessus ont été réalisés sur un spectrophotomètre Bruker DPX-200 opérant à 81,03 MHz. Les déplacements chimiques des spectres ont été calibrés sur le signal ^{31}P à 144.9 ppm de la réaction entre le 2-chloro-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxophospholane et le cholestérol. Les conditions d'acquisition sont celles d'Argyropoulos^{9,10}.

2.12 Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectroscopie de masse (Py/GC-MS)

La pyrolyse a été réalisée par utilisation d'un pyrolyseur SGE (filament chauffé) interfacé à un chromatographe de type Varian Star 3400 CX couplé à un spectromètre de masse Saturn 4D (trappe à ion). Lignine dioxane/acide sous forme d'une poudre fine d'environ 100 μg est prélevée par une seringue à vrille et déposée sur le filament du pyrolyseur. La température de pyrolyse est de 500°C, le gaz vecteur est l'hélium. L'interface Py-GC est maintenue à 200°C. La colonne de GC est une colonne capillaire RTX 20 de phase stationnaire diméthyl (80%)-diphénylpolysiloxane (20%), de longueur 30 m, de diamètre 0,25 mm et d'épaisseur de film 0,1 μm . La température du four est maintenue à 50°C durant 10 min, puis augmentée de 6°C/min jusqu'à 280°C. Elle est stabilisée à cette valeur pendant 10 min.

Les spectres de masse ont été réalisés dans les conditions d'ionisations suivantes. Ionisation électronique : 70eV. Courant d'émission du filament : 100 μ A. Température de la source : 180°C. Le balayage de masse est de 650 à 35 daltons à raison de 0,3 s/décade (cycle de 1 s).

Les produits de pyrolyse des lignines ont été identifiés d'une part à l'aide de leur ordre d'élution avec certains composés décrits dans la littérature, et d'autre part de leurs spectres avec ceux qui sont donnés dans la base NIST-MS Search 02.

Les pourcentages relatifs des produits de pyrolyse ont été calculés à partir des aires relatives des marqueurs de la lignine comme suit : Les pourcentages des unités syringyle (S), guaiacyle (G) et *p*-hydroxyphénylpropane (H) ont été calculés sur la base de leurs unités phénoliques respectives.

3 Partie expérimentale du Chapitre III

3.1 Contrôle du gonflement volumique des plaquettes

Huit plaquettes d'une essence donnée, d'environ 3 cm³ chacune, préalablement séchées à 105°C pendant 48 heures sont introduites dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et contenant 150 mL d'un mélange *DMF/Py* dans les proportions 2:1. Les plaquettes sont ainsi imprégnées de cette solution pendant 4 heures à 120°C. A la fin de l'imprégnation, on mesure les volumes des plaquettes à l'aide d'un pied à coulisse digital de précision 0,01 mm. Les gonflements volumiques (G_V) sont mesurés. Ils expriment le pourcentage de gonflements par rapport aux plaquettes sèches.

$$G_V(\%) = \frac{V_{DMF/Py} - V_0}{V_0} \times 100$$

Equation IV-10-Gonflement volumique des plaquettes traitées au *DMF/Py*. $V_{DMF/Py}$ est le volume des plaquettes traitées du *DMF/Py*. V_0 est le volume sec des plaquettes non traitées au *DMF/Py*.

3.2 Influence du *DMF/Py* résiduel dans le gonflement volumique

La contribution du *DMF* et de la *pyridine* résiduels dans le gonflement volumique des plaquettes séchées a été mesurée comme suit : Les plaquettes traitées dans les conditions ci-dessus ont été extraites au soxhlet pendant 8 heures à l'aide d'un mélange acétone: méthanol, puis séchées à 105°C pendant 48 heures. On mesure les gonflements volumiques dûs au *DMF/Py* résiduels (G_{VR}) comme suit :

$$G_{VR}(\%) = \frac{V_{S,DMF/Py} - V_0}{V_0} \times 100$$

Equation IV-11-Gonflement volumique résiduel dû au *DMF/Py* incrustés dans les plaquettes. $V_{S,DMF/Py}$ est le volume des plaquettes traitées au *DMF/Py* et séchées pendant 48 heures à 105°C. V_0 est le volume sec des plaquettes non traitées au mélange *DMF/Py*.

Plaquettes	G_{VR} (%)	G_V (%)	WPG_R (%)
P-Iz-OH	2,5 ± 0,4	19,7 ± 0,3	1,2 ± 0,2
P-Be-OH	4,5 ± 0,3	20,6 ± 0,8	2,6 ± 1,2
P-Ok-OH	0,7 ± 0,3	10,0 ± 1,8	0,2 ± 0,1
P-Dk-OH	5,1 ± 0,1	19,9 ± 1,6	2,1 ± 0,6

Tableau IV-38-Gonflements volumiques (G_V) et gonflement volumique résiduel (G_{VR}) des plaquettes traitées au *DMF/Py* dans les conditions décrites aux paragraphes 3.1 et 3.2

Une étape de contrôle des gains de masses résiduelles (WPG_R)* dus à la présence du *DMF/Py* incrustés dans les parois cellulaires des plaquettes a également été effectuée sur les échantillons traités dans les conditions du 3.2. La relation donnant le gain de masse résiduel est :

$$WPG_R(\%) = \frac{\overline{M}_{S,DMF/Py} - \overline{M}_0}{\overline{M}_0} \times 100$$

Equation IV-12-Gain de masse résiduel dû au *DMF/Py* incrustés dans les plaquettes. $\overline{M}_{S,DMF/Py}$ est la masse moyenne des plaquettes traitées au *DMF/Py* et séchées pendant 48 heures à 105°C. \overline{M}_0 est la masse moyenne des plaquettes sèches non traitées au mélange *DMF/Py*.
(*): Weight percent gain

Des contrôles similaires ont également été réalisés sur des sciures traitées dans les mêmes conditions que les plaquettes. Aucun gain de masse résiduel n'a été trouvé.

3.3 Greffage de l'anhydride succinique et du 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique sur les échantillons

3.3.1 Principe général du greffage de l'anhydride succinique et du 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique

Les équations bilans des réactions de greffage de l'anhydride succinique (*SA*) ou du 3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione de nom commercial 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (*OSA*) sur les différents échantillons sont présentées ci-dessous :

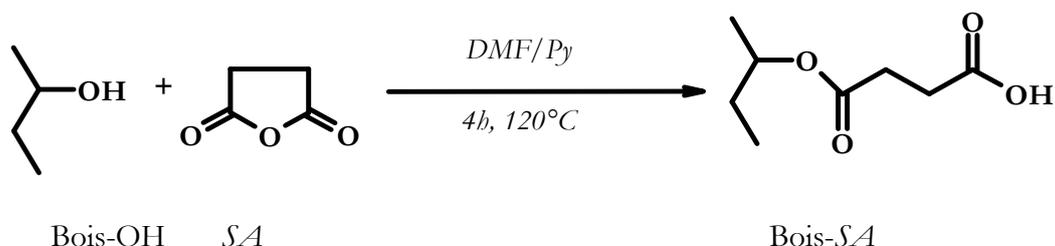


Figure IV-38-Greffage de l'anhydride succinique sur les échantillons. Bois-OH correspond aux échantillons de sciure, de plaquettes, de cellulose ou d'holocellulose.

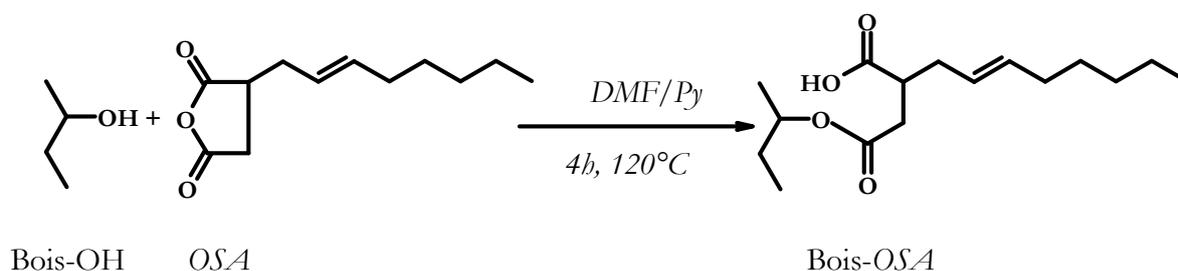


Figure IV-39-Equation bilan de la réaction de greffage du 2-Octen-1-yl d'anhydride succinique (*OSA*) sur les sciures et des plaquettes d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka. Les produits résultant sont respectivement, Iz-*OSA*, Be-*OSA*, Ok-*OSA* et Dk-*OSA* pour les sciures et P-Iz-*OSA*, P-Be-*OSA*, P-Ok-*OSA* et P-Dk-*OSA* pour les plaquettes.

Le principe général du greffage de ces deux molécules est décrit ci-dessous

3.3.1.1 Réaction de greffage sur les sciures

Les sciures de bois (10 échantillons de chaque essence), d'holocellulose ou de cellulose (cinq échantillons de chaque essence) soumises à modification avec l'*anhydride succinique* ou le *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique* sont préalablement séchées dans un ballon de 100 mL préalablement taré pendant 15 heures à 105°C. Les échantillons séchés sont refroidis pendant 30 minutes dans un dessiccateur muni de P₂O₅. La masse sèche M_0 est déterminée à l'aide d'une balance de précision 0,0001. Elle est d'environ 1 g.

L'ensemble des réactions de greffage de l'*anhydride succinique* et du *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique* sur les sciures ou les plaquettes a été réalisé comme suit. Une étude préliminaire nous a montré qu'une proportion de $9,97 \cdot 10^{-3}$ mole de SA par gramme de matière sèche donnait de bons résultats ; nous avons décidé d'utiliser ce rapport tout au long de notre travail expérimental y compris pour le greffage du *2-Octen-1-yl d'anhydride succinique*. Ainsi, pour une masse M_0 de sciure sèche, on déduit la masse nécessaire par la relation $M_{SA} = 0,997 \times M_0$. Pour l'ensemble de ces réactions, le volume de DMF (V_{DMF}) par gramme de matière sèche est déduit par $M_0 \times 21,22$ mL, celui de la *pyridine* (V_{Py}) est de $M_0 \times 10,61$ mL soit $0,5 \times V_{DMF}$.

Dans un ballon de 100 mL contenant la masse M_0 de sciure sèche, surmonté d'un réfrigérant et d'une colonne desséchante de CaCl₂, on verse le volume correspondant de *pyridine*. Le mélange, porté à 120°C est maintenu sous agitation. On rajoute ensuite dans le milieu réactionnel, le volume correspondant de DMF dans lequel a été dissoute la masse de réactif calculée comme indiquée ci-dessus. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique et à 120°C pendant 4 heures. La sciure modifiée chimiquement, transvasée dans une cartouche de cellulose est ensuite extraite pendant 4 heures au soxhlet par un mélange acétone : méthanol (1 :1, v/v). Après extraction, une partie des solvants résiduels est extraite de la cartouche de cellulose sous le vide de la trompe à eau pendant 30 minutes. Suite à cette étape, la cartouche de cellulose contenant la sciure modifiée est séchée pendant 2 heures à 105°C. La sciure est transvasée dans un pilulier préalablement taré, puis laissée dans une étuve réglée à 105°C pendant 13 heures. La masse sèche $M_{S,r(SA)}$ ou $M_{S,A}$ de la sciure modifiée chimiquement à l'*anhydride succinique* ou au *2-Octen-1-yl*

d'anhydride succinique est déterminée. Le gain de masse ou Weight Percent Gain (*WPG*) est calculé d'après la relation ci-après :

$$WPG(\%) = \frac{M_{s,r} - M_o}{M_o} \times 100$$

Equation IV-13-Relation donnant le gain de masse ou *WPG* des sciures modifiées¹¹. Les gains de masse résiduels *WGP_R* sont nuls pour les sciures.

3.3.1.2 Réaction de greffage sur les plaquettes

Dix plaquettes extraites de chacune des essences étudiées sont séchées à 105°C pendant 48 heures. Elles sont refroidies dans les conditions décrites pour les sciures. Leur masse sèche moyenne \overline{M}_0 est déterminée. La masse d'*anhydride succinique* ou d'*Octen-1-yl d'anhydride succinique* et les volumes associés de *DMF* et de *Py* sont calculés comme décrit précédemment. Les plaquettes sèches sont introduites dans un ballon bicol de 500 mL contenant le volume nécessaire de *pyridine*, muni d'un barreau aimanté, surmonté d'un réfrigérant droit et d'une colonne desséchante. Le milieu réactionnel est porté à 120°C. Le volume correspondant de *DMF* dans lequel a été dissoute la quantité nécessaire de *SA* ou de *OSA* est rajouté dans le ballon. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 4 heures à 120°C. Les plaquettes modifiées chimiquement sont extraites au soxhlet pendant 8 heures par un mélange acétone : méthanol (1 :1, v/v). Les plaquettes extraites sont séchées à 105°C pendant 48 heures puis la masse moyenne $\overline{M}_{s,r}$ des plaquettes modifiées est pesée. Le gain de masse est calculé en tenant compte de la masse résiduelle *WGP_R* :

$$WPG(\%) = \left(\frac{\overline{M}_{s,r}}{\overline{M}_0} - 1 \right) \times 100 - WPG_R(\%)$$

Equation IV-14-Relation donnant le gain de masse des plaquettes modifiées chimiquement.

3.4 Contrôle de la durabilité naturelle des essences face à *Antrodia s.p* et *Pycnoporus sanguineus*

Les tests de durabilité naturelle ont été réalisés par adaptation de la norme française NF EN 113 de décembre 1986 d'indice de classement X 41-552 et des données de la littérature^{12,13,14}. Nous avons utilisé pour ces essais deux types de souches de pourritures disponibles au Laboratoire et en provenance du CIRAD, une pourriture brune, *Antrodia s.p* et une pourriture blanche, *Pycnoporus sanguineus*. Elles appartiennent toutes les deux à la famille des basidiomycètes.

3.4.1 Préparation des milieux de culture

3.4.1.1 Préparation des milieux gélosés

Les milieux gélosés ont été préparés par dilution de 35,5g d'un milieu malt-agar composé de 1,3 g d'extrait de malt, de 2,5 g de dextrine, de 5 g de peptone de gélatine et de 5,5 g d'agar dans 1 L d'eau distillée. Le milieu est ensuite stérilisé dans un autoclave réglé à 115°C pendant 15 minutes. Il se forme un gel de couleur marron brun qu'on laisse refroidir dans une étuve réglée à 55°C avant de le couler dans des boîtes de Pétri stérilisées sous une lampe UV pendant 30 minutes.

3.4.1.2 Mise en culture des pourritures

La pourriture brune ou blanche, prélevée d'une souche en culture au laboratoire avec un bistouri stérilisé sous flamme est déposée avec précaution dans chaque boîte de pétri. Les milieux ainsi préparés sont scellés avec un film stérilisé et mis dans l'enceinte de conditionnement réglée à 25°C et à 77% d'humidité relative. Les milieux gélosés des boîtes de Pétri présentent au bout de 15 jours, un développement du mycélium. Il est de couleur blanche pour *Antrodia s.p* et de couleur rouge sang pour *Pycnoporus sanguineus*. On y introduit à l'aide d'une pince stérilisée sous flamme et UV, les plaquettes de bois ayant subi les conditionnements préalables ci-dessous.

3.4.2 Conditionnement des plaquettes

Les plaquettes de bois ont été débitées sous forme de parallélépipède rectangle de dimension 7,5 mm x 12,5 mm x 25 mm. Le lot de plaquettes extraites a subi les mêmes protocoles d'extraction que ceux décrits dans la partie consacrée à la détermination du taux d'extractibles (2.3.1). Des lots de 16 plaquettes numérotées (extraites et non extraites) de chaque essence sont préalablement séchés pendant 72 heures dans une étuve de dessiccation réglée à 80°C. Les masses sèches $M_{s,0}$ sont prélevées. Ces plaquettes sont ensuite conditionnées pendant quatre (4) semaines dans une enceinte réglée à l'atmosphère de 20°C et 65% d'humidité relative. Les masses humides des échantillons $M_{h,0}$ sont notées. Les échantillons ainsi conditionnés sont ensuite stérilisés à l'aide d'une lampe UV pendant 2x15 minutes avant d'être mis dans des boîtes de pétri contenant les pourritures en croissances dans le milieu gélosé. Les échantillons servant au calcul du coefficient de correction (C), soit quatre plaquettes de chaque essence sont quant à eux mis dans des boîtes de pétri dépourvues de pourriture. Leurs masses sèches et humides sont respectivement $M_{s,c}$ et $M_{h,c}$. Les boîtes de pétri sont ensuite laissées dans une atmosphère contrôlée à 25°C et à 75% d'humidité relative pendant 16 semaines pour les tests de dégradation à la pourriture blanche. La durée du test de dégradation des plaquettes sous l'action de la pourriture brune a été de 9 semaines.

3.4.3 Calculs des pertes de masse

A la fin de chaque série, les échantillons sont sortis des boîtes de Pétri, séchés pendant 72 heures à 80°C puis mis à conditionner pendant 4 semaines dans une atmosphère réglée à 20°C et à 65% d'humidité relative. A chaque étape, les masses sèches $M_{s,p}$ et les masses humides $M_{h,p}$ des échantillons soumis à l'action de la pourriture sont pesées. Les masses sèches $M_{s,c,g}$ et les masses humides $M_{h,c,g}$ des échantillons contenus dans le milieu gélosé et permettant de déterminer le facteur de correction sont également pesées. Le coefficient de correction $C(\%)$ et la perte de masse corrigée $\Delta M(\%)$ sont déterminés.

$$C(\%) = \left(\frac{M_{h,C,g} - M_{h,C}}{M_{h,C}} \right) \times 100$$

Equation IV-15-Calcul du coefficient de correction

$$\Delta M(\%) = \left(\frac{M_{h,P} - M_{h,0}}{M_{h,0}} \right) \times 100 - C(\%)$$

$$\Delta M(\%) = \Delta M_{nc} - C(\%)$$

Equation IV-16-Calcul de la perte de masse des plaquettes après attaque fongicide. $\Delta M_{nc}(\%)$ est la perte de masse non corrigée des plaquettes

Les tableaux IV-39 et IV-40 donnent les pertes de masse dues respectivement à l'action d'*Antrodia s.p* et de *Pycnoporus sanguineus*.

Plaquettes	$\Delta M_{nc}(\%)$		C (%)
	ECH-EX	ECH-NEX	
P-Iz-OH	3,3 ± 0,5	11,52 ± 1,9	0,6 ± 0,2
P-Be-OH	9,5 ± 3,9	19,2 ± 6,0	0,4 ± 0,3
P-Ok-OH	17,1 ± 8,2	27,3 ± 2,9	0,9 ± 0,3
P-Dk-OH	2,1 ± 0,2	19,9 ± 0,9	0,5 ± 0,1

Tableau IV-39-Perte de masse des plaquettes de bois soumises à l'action d'*Antrodia s.p*

Plaquettes	$\Delta M_{nc}(\%)$		C (%)
	ECH-EX	ECH-NEX	
P-Iz-OH	8,1 ± 4,6	3,5 ± 0,6	0,6 ± 0,2
P-Be-OH	37,5 ± 8,4	22,0 ± 10,8	0,4 ± 0,3
P-Ok-OH	38,8 ± 3,4	29,6 ± 8,5	0,9 ± 0,3

Tableau IV-40-Perte de masse des plaquettes de bois soumises à l'action de *Pycnoporus sanguineus*.

4 Bibliographie

1. Détermination des taux d'holocellulose et d' α -cellulose dans le bois. 1998. Procédure de laboratoire de l'institut du Pin. PR/BPC/Holo Bois/98008A
2. Sun RC., Fang J. M., Tomkinson J., Hill C. A. S. 1999. *J. Wood Chem. And Technol.*, 19, 287-306
3. AFOCEL. Association Forêt Cellulose. Laboratoire Bois-Process. Route de l'Etaçon. 77370 Nangis
4. Dosage des hémicelluloses dans les pâtes thermomécaniques. 2001. Procédure de laboratoire de l'institut du Pin. PR/BPC/SUCRES-PÂTES/0103 et PR/ANA/HPLC-32-02
5. Tappi. 1996-1997. Acid insoluble lignins wood and pulp, Tappi Test and Method T222 om-88. *Tappi Test Methods*. Tappi Press Atlanta, GA, USA,
6. Evtuguin D. V., Neto C. P., Silva A. M. S., Domingues P. M., Amado F. M. L., and Faix O. 2001. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 4242-4261
7. Segal L., Creely J. J., Martin A.E. Jr., Conrad M. 1959. *Text. Res. Journal.*, 786-794
8. Paci M., Federici C., Capitani D., Perenze N. & Segre A. L. 1995. *Carbohydrate Polym.*, 26, 289-297
9. Argyropoulos D. S. 1994. *J. Wood Chem. and Technol.*, 14, 45
10. Argyropoulos D. S. 1994. *J. Wood Chem. and Technol.*, 14, 65
11. Hill C. A. S., Jones D. 1999. *Holzforschung*, 53, 267-271
12. Acker J. V., Militz H. and Steven M. 1999. *Holzforschung*, 53, 449-458
13. Green III F., Clausen C. 2003. *Int. Biodet. & Biodeg.*, 51, 145-149
14. Humar M., Bokan M., Amartey S. A., Sentjurc M., Kalan P., Pohleven F. 2004. *Int. Biodet. & Biodeg.*, 53, 25-32

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'est inscrit dans un projet de co-tutelle de thèse entre l'Université Bordeaux 1 et l'Université des Sciences Techniques de Masuku (Gabon). Il a pour objectif d'initier un processus de valorisation des déchets des industries du bois au Gabon par la formulation des composites à base de bois. Pour cela, il a fallu effectuer un choix d'essences stratégiques selon quatre critères connus pour leur importance sur les propriétés des futurs produits :

- La structure moléculaire ;
- La structure et la stabilité supramoléculaire ;
- La réactivité chimique ;
- La résistance aux attaques fongiques des fibres ;

Parmi les nombreuses essences disponibles dans l'écosystème de la forêt tropicale humide, nous en avons retenu quatre en raison de leur importance industrielle actuelle. Il s'agit de *Tesula gabonensis* (Izombé), d'*Holoptelea grandis* (Béli), d'*Aucoumea klaineana* Pierre (Okoumé) et de *Tieghemella Africana* (Douka).

Le premier Chapitre de ce mémoire présente un résumé de l'état des connaissances actuelles concernant la structure anatomique du bois. La composition chimique des constituants du bois. Leur caractérisation physico-chimique est également décrite avec un rappel des principales méthodes spectroscopiques permettant de déterminer la structure macro et supramoléculaire de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine. Dans ce cadre, la DRX, l'IRTF, la RMN 1H , la RMN ^{13}C en solution et à l'état solide (CP/MAS) ainsi que la Py/GC-MS se sont révélés des outils de choix. Un essai d'interprétation synthétique des données éparses concernant les essences tropicales est aussi présenté. Par ailleurs, l'examen des données scientifiques disponibles fait apparaître une mauvaise compatibilité intrinsèque entre les fibres de bois hydrophiles, et les matrices polymères généralement hydrophobes. Les chimistes ont proposé plusieurs solutions parmi lesquelles la modification chimique de la matrice lignocellulosique. Elle semble répondre au cahier des charges attendu.

Il ressort de cette étude bibliographique d'une part que la formulation de composites à partir des bois d'Afrique tropicale n'a été que très peu étudiée. D'autre part, le chimiste n'a qu'une connaissance très approximative des structures moléculaires des polymères

constitutifs des essences choisies. En conséquence, avant d'étudier le greffage des motifs permettant de rendre compatibles les fibres de bois et les matrices polymères, nous avons décidé d'entreprendre la caractérisation des biopolymères des essences concernées.

Nous avons montré que les fibres des bois d'Izombé, de Béli et de Douka sont plus longues que celles de l'Okoumé. Par contre, les fibres de cellulose du Béli sont les moins épaisses. L'étude de la cristallinité de la cellulose des quatre essences par *DRX* montre que les fibres de Béli et de Douka ont l'index de cristallinité et la taille des cristallites les plus élevés. Ces résultats sont confirmés par la *RMNCP/MAS ¹³C* qui de plus, nous renseigne sur la répartition des allomorphes de la cellulose.

L'analyse de la zone des C_1 permet de mettre en évidence les celluloses I_α et I_β mais aussi la cellulose paracristalline pour toutes les essences. Dans le domaine des C_4 , nous pouvons distinguer les cristallites intérieures des cristallites de surface. Les intensités et les déplacements chimiques des pics des C_6 ont montré que nous avons un mélange de chaînes de cellulose de conformation *gg* et *gt*. La conformation *gt* étant majoritaire.

Les lignines des quatre essences étudiées présentent des structures moléculaires différentes. L'Izombé est la plus riche en lignine Klason, le Béli, l'Okoumé et le Douka ont des teneurs plus faibles et équivalentes entre elles. Nous avons étudié les lignines dioxane/acide par *IRTF*, *UV-Visible*, *RMN ¹H* et *RMN ¹³C* et *Py/GC-MS*. Il a été observé que l'Izombé est l'essence la plus riche en unités guaiacyles tandis que le Douka est la plus riche en unités syringyles. Le dosage des fonctions hydroxyles par *RMN ³¹P* après dérivatisation par phosphitylation indique que l'Izombé est plus riche en hydroxyle que le Béli, lui-même plus fourni en *OH* que le Douka et l'Okoumé. La réactivité de ces essences face à des anhydrides d'acides a été étudiée. La meilleure réactivité de l'Izombé par rapport au Béli et au Douka eux-mêmes beaucoup plus réactifs que l'Okoumé peut s'expliquer par la forte quantité des *OH* de la lignine. La faible réactivité de l'Okoumé peut s'expliquer par son faible gonflement volumique qui limite très fortement la pénétration des solvants et des réactifs.

Nous avons mis en évidence que le réseau cristallin des essences à fort gonflement volumique subi des modifications importantes qui s'accompagnent d'une variation de la composition en allomorphes I_{α} et I_{β} lors de la réaction de greffage.

La question de la durabilité naturelle de ces essences a également été abordée dans ce Chapitre. Nous avons constaté une faible durabilité de l'Okoumé face à *Antrodia s.p* et à *Pycnoporus sanguineus*. Les plaquettes de bois d'Izombé ont montré face à l'action de *Pycnoporus*, une meilleure durabilité par rapport au Béli et à l'Okoumé. Une résistance équivalente entre les plaquettes de bois d'Izombé et de Douka a été notée face à l'action d'*Antrodia*.

L'ensemble de ces résultats montre une variabilité quantitative et qualitative significatives des lignines, des celluloses et des hémicelluloses des bois d'Izombé, de Béli, d'Okoumé et de Douka. Les incidences de la variabilité structurale des lignines, des différences morphologiques et supramoléculaires des fibres de cellulose ou de la composition des hémicelluloses sur la réactivité chimique, la stabilité des réseaux cristallins et la durabilité naturelle de ces essences ont apporté des indications importantes sur leur comportement éventuels dans les associations particules ou fibres de bois modifiées/polymères.

L'Izombé est l'essence la plus compatible avec les composés modèles des agents de couplage les plus couramment utilisés. De plus, sa meilleure durabilité lui assure une prééminence par rapport au Béli, à l'Okoumé et au Douka. Toutefois, il faut noter que nous avons observé une réorganisation notable de la structure supramoléculaire de cette essence lors du greffage. Ce qui pourrait affecter les propriétés mécaniques des composites élaborés à partir de ces résidus. Le Béli, l'Okoumé et le Douka ont une réactivité équivalente face au *3-Oct-2-ényl-dihydro-furan-2,5-dione trans*.

La faible durabilité naturelle de l'Okoumé constitue un handicap dans la perspective de formulation des composites pour l'ameublement et la construction. Notamment pour les usages extérieurs.

Ce travail devrait être poursuivi d'une part en réalisant des panneaux de composites bois/polymères afin de déterminer et de comprendre leur propriété. Il semble d'autre part

utile, sur un plan purement fondamental, de mieux comprendre l'influence des allomorphes I_α et I_β de la cellulose dans la diffusion des solvants et des réactifs au sein de ce polymère. Enfin, l'organisation structurale des lignines de ces essences tropicales mérite une étude plus fine afin de mieux cerner leur résistance face à la pourriture blanche.

En conclusion, nous pensons que ce travail constitue une première approche dans la connaissance de la structure moléculaire et supramoléculaire des constituants majeurs de quelques essences tropicales. A partir de ces résultats, il a été possible de proposer des relations structure/réactivité chimique permettant d'affiner le choix de la matière première cellulosique en vue de l'incorporer dans des composites bois/polymères. Ce type de démarche peut aider, dans un pays en voie de développement comme le Gabon, doté d'une diversité forestière exceptionnelle, à valoriser d'autres types d'essences que l'Okoumé pour permettre une exploitation rationnelle de la ressource forestière et le développement *d'une activité industrielle en adéquation avec les nouvelles exigences du développement des économies durables.*