

N° d'ordre : 3876

THÈSE



Présentée à

L'Université Bordeaux 1

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

Par Benoit LAMBERT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie Organique

Mise au point et développement de pâtes de cellulose
à haut degré de pureté pour l'industrie chimique des
dérivés cellulosiques

Soutenue le 20 novembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

M. Dominique LACHENAL, Professeur, EFGP
M. Carlos VACA-GARCIA, Professeur, ENSIACET
M. Stéphane GRELIER, Professeur, Université Bordeaux 1

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse

A Emma

A mes parents et mes frères

A mes amis

A ceux qui sont partis,
Et à ceux qui arrivent.

Remerciements

Ce travail de recherche a été mené au sein du laboratoire de recherche et développement TEMBEC R&D TARTAS. Il a été soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) et par la région Aquitaine.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse : le Professeur Stéphane Grelier, directeur adjoint de l'USBB, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils, et Denis Sens, directeur de TEMBEC R&D Tartas, pour m'avoir accueilli au sein de son entreprise et pour m'avoir fait découvrir les possibilités immenses de la chimie de la cellulose.

Mes plus sincères remerciements vont aux professeurs Dominique Lachenal, directeur de l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble (EFG) et le professeur Carlos Vaca-Garcia, du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010) pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je souhaite remercier en particulier Frédérique Ham-Pichavant, ingénieur de recherche à l'Institut du Pin, ainsi que Tom Brazeau, ingénieur sur le site de Témiscaming, pour leur aide, leur connaissance de la chimie de la cellulose et pour les conseils qu'ils m'ont apportés pendant les trois ans de ce projet.

Je remercie bien sûr tout le personnel du centre de recherche TEMBEC R&D TARTAS : Christelle, Sophie, Lionel, Philippe, Florence, Hervé, Alain, qui m'ont tout appris. Merci d'avoir répondu à toutes mes questions, d'avoir supporté mes expériences (particulièrement celle avec l'acide acétique et la liqueur blanche...). Merci pour vos conseils, votre aide et votre soutien. Je remercie également les stagiaires et apprentis ingénieurs avec qui j'ai eu l'occasion de partager bien plus qu'un simple bureau, et tout particulièrement Arturo et Mickaël. Je tiens aussi à remercier tout le personnel de l'usine de Tartas, ainsi que le personnel de l'usine de Saint-Gaudens et du centre de recherche R&D Kraft avec qui j'ai eu l'occasion de travailler.

Je remercie également Mélanie, Jean-Michel et Eric, techniciens à l'Institut du Pin, pour m'avoir aidé dans ma vaine tentative d'utilisation de l'HPLC.

Enfin, je tiens à remercier Laurent Heux, chargé de recherche au CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales) pour les analyses RMN et Eric Lebraud pour les analyses en RX.

Glossaire

IVL : Indice de viscosité limite

IC : Indice de cuivre

QO : Qualité optique

InC : Indice de cristallinité

DO : Densité optique d'une solution à une longueur d'onde donnée

TU : Turbidité d'une solution à une longueur d'onde donnée

DP : Degré de polymérisation

BAN : Baryum activity number

LRV : Liquid retention value

R10/R18 : % de cellulose résistante à une solution de soude à 10 et 18% en masse

ΔR : $\Delta R = R18 - R10$, % des chaînes courtes de cellulose

HCE : Hot caustic extraction. Stade d'extraction alcaline à des températures $>100^{\circ}\text{C}$

MCE : Mild caustic extraction. Stade d'extraction alcaline à température modérée ($30^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$)

CCE : Cold caustic extraction. Stade d'extraction alcaline à basse température $<30^{\circ}\text{C}$

C : Stade de blanchiment au dichlore

D : Stade de blanchiment au dioxyde de chlore

E : Extraction alcaline

O : Stade de blanchiment au dioxygène

Z : Stade de blanchiment à l'ozone

H : Stade de blanchiment à l'hypochlorite de sodium

PHK : Prehydrolysed Kraft. Procédé de cuisson Kraft précédé d'une préhydrolyse des copeaux

DS : Degré de substitution des dérivés cellulosiques

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	21
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	25
I. LA CELLULOSE, MATIERE PREMIERE	27
SOURCES DE CELLULOSE POUR L'INDUSTRIE DES DERIVES CELLULOSIQUES	27
1. <i>Le projet ALPHAPULP</i>	28
2. <i>Le projet NITROCELL</i>	28
II. LE BOIS : UN ASSEMBLAGE COMPLEXE	29
A. LES POLYSACCHARIDES: CELLULOSE ET HEMICELULOSES	29
1. <i>La cellulose</i>	29
a) Aspect chimique	29
b) Aspect cristallographique, polymorphisme et mercerisation.....	30
c) Réactivité chimique	34
d) Gonflement et dissolution de la cellulose ¹²	35
e) Aspect macroscopique.....	42
2. <i>Les hémicelluloses</i>	43
a) Aspect chimique	44
b) Aspect cristallographique.....	45
c) Réactivité.....	45
B. LA LIGNINE	46
1. <i>Aspect chimique</i>	46
2. <i>Réactivité de la lignine</i>	47
C. EXTRACTIBLES ET COMPOSES INORGANIQUES	48
1. <i>Terpènes, acides résiniques</i>	48
2. <i>Tanins et autres composés organiques</i>	48
3. <i>Minéraux</i>	49
D. PURETE DE LA CELLULOSE : DEFINITION ET TECHNIQUES D'ANALYSES	49
1. <i>Taux de lignine et indice Kappa : AFNOR T 12-018</i>	49
2. <i>α, β, γcellulose et R10/R18 (T 203 cm-99, ISO 692:1982 et T 235 cm-00)</i>	49
3. <i>Viscosité des chaînes de cellulose en solution, IVL (ISO 5351:2004)</i>	51
4. <i>Blancheur (ISO 2470:1999)</i>	53
5. <i>Taux d'extraits (ISO 14453:1997, T 204 cm-07)</i>	53
6. <i>Taux de pentosanes (T 233 cm-99)</i>	53
7. <i>Barium Activity Number, BAN (AATCC 89-1998)</i>	53
8. <i>Autres techniques d'analyse utilisées</i>	54

III.	EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA CELLULOSE.....	57
A.	CUISSON DU BOIS	57
1.	<i>Procédé KRAFT</i>	57
a)	Chimie du procédé KRAFT ²⁷	58
b)	Réactions chimiques des composés du bois lors de la cuisson	59
c)	Utilisation d'antraquinone (AQ) lors de la cuisson	61
2.	<i>Autres procédés alcalins</i>	62
3.	<i>Procédé BISULFITE</i>	62
a)	Historique et définition ¹⁹	62
b)	Chimie du procédé au bisulfite d'ammonium : espèces en solution et nomenclature.....	63
c)	Réactions chimiques des composants du bois lors de la cuisson.....	64
d)	Influence des conditions de cuisson sur les propriétés des pâtes de cellulose	66
4.	<i>Autres procédés de cuisson au bisulfite</i>	68
5.	<i>Autres procédés de cuisson : les procédés organosolv</i>	68
6.	<i>Conclusion sur l'extraction de la cellulose</i>	69
B.	PURIFICATION DE LA CELLULOSE	69
1.	<i>Extraction alcaline à chaud</i> ²⁰	70
a)	Influence de la concentration en pâte et du temps de séjour	71
b)	Influence de la concentration en soude.....	72
c)	Influence de la température.....	72
d)	Rendement de purification, effet sur l'IVL des pâtes.....	73
2.	<i>Extraction alcaline à froid</i> ²⁰	75
a)	Influence de la température.....	76
b)	Influence du temps de réaction.....	76
c)	Rendement de purification, effet sur le Kappa des pâtes.....	76
d)	Recyclage des effluents	77
3.	<i>Préhydrolyse des copeaux avant la cuisson</i> ²⁸	79
4.	<i>Autres procédés de purification</i>	80
C.	BLANCHIMENT DES PATES DE CELLULOSE.....	80
D.	FABRICATION DE LA PATE A L'USINE DE TARTAS	81
E.	FABRICATION DE LA PATE A L'USINE DE TEMISCAMING	84
IV.	DERIVES CELLULOSIQUES	87
A.	DEFINITIONS ET MARCHE MONDIAL DES PATES DE CELLULOSE A USAGE CHIMIQUE	87
B.	ACETATE DE CELLULOSE.....	88
1.	<i>Historique et utilisations</i>	88
2.	<i>Acétylation de la cellulose</i>	90
a)	Procédés d'acétylation en milieu industriel.....	90
b)	Autres procédés d'acétylation.....	92
3.	<i>Matière première : la cellulose</i>	92
4.	<i>Fabrication industrielle d'acétate de cellulose</i> ⁵⁰	93
a)	Défilage, prétraitement et activation des pâtes de bois.....	94

b) Acétylation	94
c) Hydrolyse	95
d) Précipitation, lavage et séchage	95
e) Caractérisation des acétates de cellulose.....	96
f) Caractérisation des pâtes de cellulose pour acétates	96
C. NITROCELLULOSE	96
1. Définitions.....	96
2. Historique et utilisations	97
3. Nitration de la cellulose	97
4. Fabrication de la nitrocellulose à l'usine de Bergerac NC ¹⁸	99
D. CELLULOSES REGENEREES ET ETHERS CELLULOSIQUES	101
1. Cellulose microcristalline, Celluloses régénérées	101
a) Cellulose microcristalline.....	101
b) Celluloses régénérées.....	101
2. Ethers cellulosiques	103
a) Définition, utilisations, fabrication	103
b) Matières premières et production	104
E. INFLUENCE DE LA PURETE DE LA CELLULOSE SUR LES QUALITES DES DERIVES CELLULOSIQUES	104
1. Les hémicelluloses	104
2. Autres composants du bois.....	105
3. Aspects physico-chimiques des pâtes de cellulose	106

V. CONCLUSION 107

AMELIORATIONS DES PATES DE BOIS POUR LA PRODUCTION DE DERIVES CELLULOSIQUES..... 109

I. MODIFICATION DES PARAMETRES DE CUISSON..... 111

A. INTRODUCTION	111
B. MODIFICATION DES PARAMETRES DE CUISSON DE L'USINE DE TARTAS (PROJET NITROCELL).....	113
1. Choix des conditions expérimentales	113
2. Variation de l'acidité de la cuisson à température constante.....	114
3. Variation de la température de cuisson pour des cuissons acides.....	115
C. MODIFICATIONS DES PARAMETRES DE CUISSON DE L'USINE DE TEMISCAMING (PROJET ALPHAPULP)	117
1. Objectifs et choix des conditions expérimentales.....	117
2. Variation de la température de cuisson à ratio constant (cuissons normales ratio 0,07).....	118
3. Variation de la température de cuisson à ratio constant (cuissons acides ratio 0,06 et 0,05)	119
4. Influence de l'acidité de la cuisson sur le taux d'extractibles et le taux de pentosanes	121
a) Influence sur le taux d'extractibles	121
b) Influence sur le taux de pentosanes	122
D. CONCLUSION.....	123

II. MISE AU POINT D'UN STADE D'EXTRACTION ALCALINE A TEMPERATURE MODEREE (PROJET ALPHAPULP) 125

A.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	127
1.	<i>Influence de la température sur une pâte écrue (option 1).....</i>	<i>127</i>
2.	<i>Influence de la température sur une pâte semi-blanchie (option 2).....</i>	<i>129</i>
3.	<i>Influence de la température sur une pâte blanchie (option 3).....</i>	<i>130</i>
4.	<i>Conclusion.....</i>	<i>132</i>
B.	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PATE.....	133
C.	INFLUENCE DU RECYCLAGE DES FILTRATS (1 ^{ERE} ETUDE).....	136
D.	INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION.....	138
E.	INFLUENCE DU RECYCLAGE DES FILTRATS (2 ^{EME} ETUDE) ET INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOUDE SUR LA MERCERISATION.....	142
1.	<i>Recyclage des filtrats.....</i>	<i>142</i>
2.	<i>Influence de la concentration en soude sur la mercerisation.....</i>	<i>144</i>
a)	<i>Etude par RMN ¹³C.....</i>	<i>144</i>
b)	<i>Etude par analyse cristallographique aux rayons X.....</i>	<i>145</i>
F.	AJOUT D'UNE ETAPE MCE DANS UNE SEQUENCE COMPLETE DE BLANCHIMENT.....	149
1.	<i>Option 2 : insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment.....</i>	<i>150</i>
2.	<i>Option 2 bis: remplacement de l'étape E2 par une étape MCE_{hp}.....</i>	<i>151</i>
3.	<i>Option 3 : insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment.....</i>	<i>153</i>
4.	<i>Option 3 bis: remplacement de l'étape H par une étape MCE_h.....</i>	<i>154</i>
5.	<i>Conclusion.....</i>	<i>155</i>
G.	EVALUATION DES PATES TRAITEES MCE POUR LA PRODUCTION D'ACETATES DE CELLULOSE.....	156

III. AMELIORATION DES PATES DE BOIS DESTINEES A LA PRODUCTION DE NITROCELLULOSES (PROJET NITROCELL) 161

A.	PREHYDROLYSE DES COPEAUX.....	161
B.	AJOUTS D'ADDITIFS LORS DE LA PURIFICATION.....	163
C.	PRODUCTION ET TEST D'UNE PATE ISSUE DE CUISSON MODIFIEE.....	166
D.	INFLUENCE DES PARTICULES FINES.....	169
E.	CONCLUSION.....	172

IV. MISE AU POINT D'UN TEST RAPIDE ET UNIVERSEL D'ACETYLATION DES PATES DE CELLULOSE (PROJET ALPHAPULP)..... 173

A.	OBJECTIF.....	173
B.	MISE AU POINT DU TEST.....	173
1.	<i>Choix des conditions.....</i>	<i>173</i>
2.	<i>Pâtes utilisées et conditionnement.....</i>	<i>176</i>
3.	<i>Répétabilité.....</i>	<i>178</i>
C.	RESULTATS DU TEST D'ACETYLATION.....	179
1.	<i>Comparaison entre la pâte Biofloc 96V et les pâtes concurrentes.....</i>	<i>179</i>

2.	<i>Comparaison entre les pâtes de Temiscaming (Temalfa HW et Temalfa 95) et les pâtes concurrentes.....</i>	181
3.	<i>Influence du défibrage sur les résultats du test d'acétylation.....</i>	184
4.	<i>Conclusion</i>	187
CONCLUSION GENERALE.....		189
MATERIELS ET METHODES		193
I. MATIERES PREMIERES		195
A.	BOIS	195
B.	PATES DE CELLULOSE.....	195
II. CUISSON, PURIFICATION ET BLANCHIMENT		197
A.	CUISSON BISULFITE DE COPEAUX	197
1.	<i>Schéma du lessiveur.....</i>	197
2.	<i>Préparation de la lessive de cuisson.....</i>	197
3.	<i>Cuisson selon les paramètres de l'usine de Tartas.....</i>	198
4.	<i>Cuisson selon les paramètres de l'usine de Témiscaming</i>	200
B.	PURIFICATION ET BLANCHIMENT.....	201
1.	<i>Extraction alcaline à chaud, blanchiments au dioxyde de chlore et à l'hypochlorite de sodium.</i>	201
a)	Préparation de la pâte et des réactifs.....	201
b)	Dosage du chlore résiduel dans les stades de blanchiment	202
c)	Dosage de la soude restante dans les stades alcalins de blanchiment E.....	203
d)	Dosage du peroxyde d'hydrogène restant dans les stades de blanchiment	203
2.	<i>Extraction alcaline à haute température (HCE).....</i>	204
3.	<i>Extraction alcaline à température ambiante.....</i>	204
a)	Préparation des solutions de soude.....	204
b)	Mode opératoire	205
c)	Dosage de la cellulose dissoute dans les filtrats	205
III. CARACTERISATION DES PATES DE BOIS		209
A.	MISE EN FEUILLE DES ECHANTILLONS DE PATES	209
B.	INDICE KAPPA.....	209
C.	MESURE DU R10/R18.....	210
D.	INDICE DE VISCOSITE LIMITE	211
E.	BLANCHEUR.....	213
F.	TAUX D'EXTRAITS.....	213
G.	TAUX DE PENTOSANES	214
H.	BARIUM ACTIVITY NUMBER	215
I.	DETERMINATION DE L'INDICE DE CUIVRE	216
J.	MESURE DE LA QUALITE OPTIQUE D'UNE PATE DE CELLULOSE.....	218
K.	DETERMINATION DU GRAMMAGE, DE L'EPaisseur ET DE LA DENSITE D'UNE FEUILLE DE PATE.....	218
L.	DEFIBRAGE D'UNE FEUILLE DE PATE AU KAMAS. MESURE DU TAUX DE MATONS ET DE FINES.....	219

M. ANALYSE MORPHOLOGIQUE.....	221
N. RMN DU SOLIDE SUR DES ECHANTILLONS DE PATE DE CELLULOSE.....	222
ANNEXES	227

Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Coupe schématique d'une graine de coton	27
Figure 2 : Molécule de cellulose et motif cellobiose	29
Figure 3 : Extrémités réductrices et non réductrices	30
Figure 4 : Exemple de liaisons hydrogène intra et extra moléculaires entre deux molécules de cellulose	30
Figure 5 : Représentation schématique de la distribution des zones amorphes et cristallines.....	31
Figure 6 : Chute du DP en fonction de la durée d'hydrolyse. Test du Level-Off DP	32
Figure 7 : Interconversion des polymorphes de la cellulose.....	32
Figure 8 : Liaisons hydrogènes intra et inter moléculaires dans la cellulose I et la cellulose II	33
Figure 9 : Mercerisation de la cellulose en fonction de la température et de la concentration en soude	34
Figure 10 : Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose en milieu acide.....	35
Figure 11 : Réaction de peeling en milieu basique.....	35
Figure 12 : Variation du LRV (DMSO) en fonction de la température de séchage.....	37
Figure 13 : Gonflement de la cellulose en fonction de la température et de la concentration en soude.....	37
Figure 14 : Interactions intervenant lors de la dissolution de la cellulose par SO ₂ /Amine/solvant organique	39
Figure 15 : NMMNO et interactions Cellulose-NMMNO	39
Figure 16 : Interactions Cellulose/LiCl/DMAc.....	40
Figure 17 : Structure de la paroi cellulaire d'une cellule du bois	42
Figure 18 : Longueurs moyennes de fibres de celluloses pour différents types de végétaux	42
Figure 19 : Photographie au microscope électronique de fibres de coton et de fibres de pin maritime.....	43
Figure 20 : Types et structures simplifiées des principales hémicelluloses.....	44
Figure 21 : Glucomananne, Résineux.....	45
Figure 22 : Glucuroxylane, Feuillus	45
Figure 23 : principaux motifs structuraux de la lignine.....	46
Figure 24 : Principales liaisons rencontrés dans la lignine	47
Figure 25 : Motif de base de la lignine de l'épicéa	47
Figure 26 : α -pinène et β -pinène.....	48
Figure 27 : principaux acides résiniques	48
Figure 28 : Mesure du R10/R18 avec R18=100-S18	50
Figure 29 : Spectre RMN ¹³ C CP-MAS d'une cellulose native du bois et du même échantillon après mercerisation	56
Figure 30 : Réactions d'hydrolyse des polysaccharides en milieu basique	60
Figure 31 : formation d'un acide hexenuronique à partir d'un acide glucuronique.....	60
Figure 32 : Mécanisme redox de l'action de l'antraquinone.....	61
Figure 33 : Sulfonation de la lignine	64
Figure 34 : Exemples de réactions de condensation de la lignine.....	65
Figure 35 : Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose en milieu acide.....	66
Figure 36 : diagramme de Kaufmann, influence des conditions de cuisson sur la condensation de la lignine.....	67
Figure 37 : Influence de la concentration en pâte et du temps de séjour sur le taux d' α -cellulose	71
Figure 38 : Influence du taux de soude sur le R18 et le Kappa d'une pâte bisulfite de feuillus.....	72
Figure 39 : Influence de la température sur le R10/R18 d'une pâte sulfite de résineux	73
Figure 40 : Rendement de purification par rapport au R18 obtenu.....	74
Figure 41 : Réaction de l'ion borate avec la structure cis-diol d'une unité mannose	74

Figure 42 : Influence de la concentration en soude sur la teneur en xylanes	75
Figure 43 : influence de la température et de la durée de réaction	76
Figure 44 : Rendement de purification en fonction du taux de xylanes enlevés pour une pâte sulfite de feuillus	77
Figure 45 : Influence de l'utilisation d'une solution de soude contenant des hémicelluloses dissoutes	78
Figure 46 : Effet de la présence d'hémicelluloses de différents DP sur le taux de xylanes d'une pâte traitée avec une solution de soude à 100g/L.....	78
Figure 47 : Evolution de la température et de la pression pour une cuisson standard à l'usine de Tartas.....	82
Figure 48 : Production mondiale de cellulose destinée à l'industrie des dérivés cellulosiques	87
Figure 49 : Degré de substitution	88
Figure 50 : Triacétate de cellulose.....	88
Figure 51 : Principales utilisations des acétates de cellulose, en milliers de tonnes par an.....	89
Figure 52 : Mécanisme 1 proposé pour l'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique.....	91
Figure 53 : Mécanisme 2 proposé pour l'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique.....	91
Figure 54 : Schéma de production de flocons de diacétate de cellulose.....	94
Figure 55 : Trinitrate de cellulose	96
Figure 56 : Mécanisme de nitration de la cellulose par l'acide nitrique pur	98
Figure 57 : Schéma de la chaîne de production de nitrocellulose à l'usine de Bergerac NC.....	99
Figure 58 : Production des éthers cellulosiques.....	104
Figure 59 : Energie d'activation de délignification et d'hydrolyse des polysaccharides	111
Figure 60 : Variation du R10/R18 en fonction de l'acidité de la cuisson	114
Figure 61 : Variation du R10/R18 de pâtes issues de cuissons acides en fonction de la température de cuisson.....	115
Figure 62 : Variation du R10/R18 en fonction de la température de cuisson à ratio constant (0,07).....	118
Figure 63 : Variation du R10/R18 en fonction de la température de cuisson pour des ratio de 0,06 à 0,05	120
Figure 64 : Variation du taux d'extractibles en fonction de l'acidité de la lessive et de la température de cuisson.....	122
Figure 65 : Variation du taux de pentosanes en fonction de la température et de l'acidité de la cuisson	123
Figure 66 : Placements des différentes options de l'étape MCE (Témiscaming)	126
Figure 67 : Simulation d'une étape de déplacement avant une étape MCE	133
Figure 68 : Influence du recyclage des effluents sur l'efficacité de l'étape MCE.....	137
Figure 69 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE.....	139
Figure 70 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 5%	141
Figure 71 : Influence de la teneur en cellulose dissoute sur le R18 d'une pâte après MCE.....	143
Figure 72 : Analyse en RMN ¹³ C d'échantillons de la pâte II traités avec des solutions de soude à 6 et 8%	144
Figure 73 : Intensité RX en fonction de 2θ pour différentes conditions MCE	146
Figure 74 : BAN des échantillons en fonction de l'indice de cristallinité mesuré aux RX.....	148
Figure 75 : Photographies de pâtes issues d'une cuisson après préhydrolyse et d'une pâte témoin.....	162
Figure 76 : Influence du taux de borax sur la consommation de soude et le R18	164
Figure 77 : Principe de fonctionnement du fractionnement sur CLASSIFLUX	169
Figure 78 : Analyse morphologique de la pâte de départ et de la fraction longue.....	170
Figure 79 : Test d'acétylation à différentes températures sur temalfa HW	175
Figure 80 : Influence de l'état de la pâte (fluff ou petits carrés) sur la turbidité à 50°C	176
Figure 81 : Turbidité en fonction du temps de réaction pour Temalfa96 et Temalfa HW	179
Figure 82 : Test d'acétylation sur Biofloc 96V comparée à deux pâtes concurrentes et aux linters de coton.....	180
Figure 83 : Test d'acétylation sur pâtes issues de l'usine de Témiscaming comparées aux pâtes concurrentes.....	181
Figure 84 : Analyses morphologiques de la Temalfa 95 comparée à une pâte sulfite de résineux purifiée par CCE	182

Figure 85 : Influence du défibrage sur la morphologie des fibres de Temalfa HW	186
Figure 86 : Influence du taux de mâtons et de fines sur les résultats du test d'acétylation sur Temalfa HW.....	186
Tableau 1 : Composition chimique moyenne des résineux et des feuillus (bois sec écorcé)	29
Tableau 2 : Valeurs de LRV exprimés en % pour trois types de cellulose et quatre agents gonflants.....	36
Tableau 3 : Dissolution de la cellulose. Systèmes employés et dérivés formés	41
Tableau 4 : Distribution des motifs G, H et S dans lignine pour différents arbres.....	46
Tableau 5 : Nomenclature des différents procédés au bisulfite en fonction de la gamme de pH utilisée.....	63
Tableau 6 : Principaux réactifs utilisés pour le blanchiment des pâtes de cellulose	81
Tableau 7 : taux d'acétylation (%massique) en fonction du degré de substitution ⁵¹	93
Tableau 8 : Solubilité de l'acétate de cellulose en fonction du taux d'acétyl ⁵⁰	93
Tableau 9 : Comparaison entre une cuisson standard et une cuisson modifiée.....	117
Tableau 10 : IK et IVL pâte écrue en fonction de la température de cuisson.....	119
Tableau 11 : Comparaison de deux cuissons bisulfite de feuillus.....	120
Tableau 12 : Kappa pâte écrue et IVL après enrichissement en fonction de la température de cuisson	121
Tableau 13 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte écrue, soude 6%	127
Tableau 14 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats	128
Tableau 15 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte écrue, soude 8%	128
Tableau 16 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats	128
Tableau 17 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte semi-blanchie, soude 6%.....	129
Tableau 18 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats	130
Tableau 19 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte semi-blanchie, soude 8%.....	130
Tableau 20 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats	130
Tableau 21 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte blanchie, soude 6%.....	131
Tableau 22 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats	131
Tableau 23 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte blanchie, soude 8%.....	132
Tableau 24 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats	132
Tableau 25 : Conditions expérimentales utilisées pour une MCE avec une concentration en pâte de 2,5 à 5% et une concentration en soude de 6%.....	134
Tableau 26 : Conditions expérimentales utilisées pour une MCE avec une concentration en pâte de 2,5 à 5% et une concentration en soude de 8%.....	134
Tableau 27 : Influence de la concentration en pâte pour une MCE avec une solution de soude à 6% sur une pâte semi-blanchie	135
Tableau 28 : Influence de la concentration en pâte sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte semi-blanchie, soude 6%)	135
Tableau 29 : Influence de la concentration en pâte pour une MCE avec une solution de soude à 8% sur une pâte semi-blanchie	135
Tableau 30 : Influence de la concentration en pâte sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte semi-blanchie, soude 8%)	136
Tableau 31 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 3%, soude 8%, 0,37% de cellulose dissoute, pâte semi-blanchie.....	138

Tableau 32 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 5%, soude 8%, 0,37% de cellulose dissoute suivie d'une étape de dilution à 3%, pâte semi-blanchie.....	140
Tableau 33 : Influence du taux de redéposition des hémicelluloses sur la teneur en cellulose dissoute des filtrats	143
Tableau 34 : Indice de cristallinité et taux de Cellulose II déterminés par RMN ¹³ C	145
Tableau 35 : Indice de cristallinité et BAN en fonction de la concentration en soude et de la température de réaction	147
Tableau 36 : Conditions utilisées pour l'étude de l'insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment	150
Tableau 37 : Caractéristiques des pâtes obtenues par l'insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment ..	150
Tableau 38 : Caractéristiques des pâtes obtenues par le remplacement de l'étape E2 par une MCE _p (option 2bis)	151
Tableau 39 : Caractéristiques des pâtes obtenues par le remplacement de l'étape E2 par une MCE _h (option 2bis)	152
Tableau 40 : Caractéristiques des pâtes obtenues par l'insertion de l'étape MCE avant le dernier stade H à 50°	153
Tableau 41 : Caractéristiques des pâtes obtenues par l'insertion de l'étape MCE avant le dernier stade H à 40°C	154
Tableau 42 : Caractéristiques des pâtes obtenues par le remplacement de l'étape H par une MCE _h renforcée	155
Tableau 43 : Résultats du test de "bench acetylation" sur différentes pâtes de cellulose.....	158
Tableau 44 : caractéristiques comparées de pâtes de bois issues d'une cuisson après préhydrolyse, d'une cuisson témoin et d'une cuisson pour pâte à haute viscosité.....	162
Tableau 45 : Pâtes utilisées pour une étape de purification en présence de borax.....	165
Tableau 46 : Variation du R10/R18 pour une étape de purification HCE à 120°C en présence ou non de borax.....	165
Tableau 47 : Variation du R10/R18 pour une étape de purification HCE à 125°C en présence ou non de borax.....	166
Tableau 48 : Purification HCE des deux cuissons modifiées pour le test sur le pilote de nitration	166
Tableau 49 : Conditions utilisées pour le blanchiment complet des cuissons modifiées	167
Tableau 50 : Caractéristiques des pâtes obtenues par variation de taux de peroxyde d'hydrogène à l'étape Ep	167
Tableau 51 : Résultats de la nitration de la pâte issue d'une cuisson modifiée	168
Tableau 52 : Résultats de la nitration d'éléments fins	169
Tableau 53 : Analyses des fractions longues et fines issues du fractionnement	170
Tableau 54 : Résultats de la nitration de la pâte fractionnée	171
Tableau 55 : Résumé des conditions employés pour un test d'acétylation des pâtes de cellulose.....	174
Tableau 56 : Pâtes utilisées pour la mise au point d'un test rapide d'acétylation	177
Tableau 57 : Mesure de la teneur en eau d'une pâte défibrée suivant la durée de climatisation.....	178
Tableau 58 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation pour la mesure de la turbidité lors de l'acétylation de la Temalfa HW	178
Tableau 59 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation pour la mesure de la turbidité lors de l'acétylation de la Temalfa 96.....	178
Tableau 60 : Test d'acétylation sur Temalfa 95 et Temalfa HW comparées à une pâte PHK purifiée par CCE.....	182
Tableau 61 : Comparaisons des caractéristiques physiques de la pâte Temalfa HW et d'une pâte de feuillus PHK	183
Tableau 62 : Impact des caractéristiques de la feuille de pâte Temalfa HW sur le taux de fines et de mâtons	183
Tableau 63 : Impact de la variation des caractéristiques de la feuille de pâte Temalfa 95 sur le taux de mâtons.....	184
Tableau 64 : Influence du défibrage sur le taux de mâtons et de fines pour la Temalfa HW.....	185

Introduction générale

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur Terre, puisqu'elle représente plus de 50% de la biomasse. On estime que chaque année, il est produit plus de 100 milliards de tonnes de cellulose¹. Utilisée comme support de l'écriture depuis plus de 2500 ans sous forme de papier, la cellulose est aujourd'hui encore et plus que jamais un produit d'actualité. L'immense majorité de la production de cellulose au niveau mondial est encore destinée au marché du papier, du carton et aux produits absorbants. La découverte des dérivés cellulosiques vers le milieu du 19^{ème} siècle, et avec eux la possibilité de dissoudre la cellulose dans des solvants communs, organiques ou aqueux, a encore étendu les possibilités d'utilisation de la cellulose : sous forme de nitrocellulose (explosifs, vernis, encre), d'acétates de cellulose (fibres textiles, films, filtres à cigarette, plastiques), d'éthers cellulosiques (additifs alimentaires, correcteurs de viscosité) ou de celluloses régénérées (viscose, lyocell), la cellulose est encore de nos jours un produit et une matière première majeurs de l'industrie chimique. D'autant plus que la chimie industrielle se tourne vers de nouvelles sources de dérivés moins dépendants de l'extraction des hydrocarbures.

Longtemps le coton est resté la source principale de cellulose pour l'industrie des dérivés cellulosiques à cause de sa grande pureté. Mais le coton est une plante qui nécessite beaucoup d'eau et de soleil, et sa culture reste limitée à quelques zones géographiques (Etats-Unis, Inde, Asie centrale, Chine, Brésil). La récolte du coton, comme toute plante annuelle, reste sensible aux aléas climatiques et aux maladies. Du fait d'évènements historiques comme la seconde guerre mondiale, et aussi pour répondre à la demande toujours croissante en dérivés cellulosiques, les industriels se sont peu à peu tournés vers l'autre grande source de cellulose : le bois. Mais ce dernier étant une source de cellulose impure, dans le sens où il ne contient qu'environ 45% en masse de cellulose. Les procédés d'extraction de la cellulose à partir du bois, mis au point pour la production de fibres papetières, ont été adaptés et améliorés pour fournir une cellulose pure, blanche, sans pour autant atteindre les niveaux de pureté de la cellulose issue de coton. A travers cette étude, nous chercherons à améliorer la qualité des pâtes de cellulose produites dans les usines du groupe TEMBEC, un des grands acteurs mondiaux de la production de cellulose destinée à l'industrie des dérivés cellulosiques. Ce travail de doctorat s'inscrit donc tout particulièrement dans une logique industrielle : nous avons pour cela essayé de nouveaux procédés de purification de la cellulose, mais nous nous sommes aussi focalisé sur la modification de procédés déjà existants.

Pour cela, nous commencerons cette étude par une revue bibliographique : nous étudierons tout d'abord les différents composants du bois, et tout particulièrement les hémicelluloses, qui restent les impuretés majoritaires, mais aussi celles qui causent le plus de difficulté lors de la synthèse des dérivés cellulosiques.

Puis nous décrirons les deux grands procédés chimiques utilisés à l'heure actuelle pour la production de cellulose. Nous nous intéresserons plus particulièrement au procédé bisulfite, utilisé par les deux usines concernées par cette étude, et qui est encore aujourd'hui le procédé le plus utilisé pour l'extraction de la cellulose destinée à l'industrie des dérivés cellulosiques. A travers l'influence des paramètres utilisés lors de cette étape (température, pression, réactifs) sur les qualités de la cellulose extraite, nous émettrons des pistes de réflexion et d'amélioration.

Les différentes étapes de la purification de la cellulose seront aussi étudiées en détail, afin de dégager les paramètres importants pouvant conduire là aussi à des améliorations des qualités de la cellulose. Enfin, nous étudierons les processus de fabrication des dérivés cellulosiques pour mettre en lumière les principaux obstacles rencontrés lors de la synthèse des dérivés cellulosiques.

La deuxième partie de ce manuscrit décrira les expériences qui ont été menées pour conduire à la production de pâtes de cellulose à haut degré de pureté et à l'exploitation des résultats obtenus.

Nous étudierons dans un premier paragraphe l'influence des paramètres de cuisson du bois sur les qualités de la cellulose ainsi extraites. Pour cela, nous prendrons en compte les spécificités des procédés utilisés dans les deux usines (ressources fibreuses, température, acidité).

Un second paragraphe sera consacré à la mise au point d'une nouvelle étape de purification de la cellulose à l'aide de solutions de soude à température modérée. La concentration des solutions de soude, la température utilisée, le temps de réaction, l'ajout de réactifs de blanchiment sont autant de paramètres qui seront pris en compte pour améliorer les qualités de la cellulose. Dans une logique industrielle, nous étudierons aussi quelles sont les meilleures options en terme de purification mais aussi en terme d'investissement pour le positionnement de cette nouvelle étape dans la séquence de blanchiment de l'usine. Les résultats seront validés par le test des pâtes ainsi produites pour la production d'acétates de celluloses.

Dans le troisième paragraphe, nous étudierons, dans le cadre du projet NITROCELL, les améliorations à apporter à la production de cellulose destinée à la synthèse de nitrocellulose. Pour cela, différents moyens d'améliorer la pureté de la cellulose seront étudiés : préhydrolyse des copeaux avant la cuisson, ajouts d'additifs lors de la purification, modifications des paramètres de cuisson et influence des particules fines lors de la nitration de la cellulose. Nous produirons alors

au laboratoire des échantillons de pâtes destinés à alimenter le pilote de nitrification du projet afin de valider les hypothèses émises.

Enfin, le quatrième paragraphe aura pour objet la mise au point d'un test d'acétylation rapide au laboratoire, qui nous permettra de quantifier l'aptitude des pâtes existantes et futures vis-à-vis de l'acétylation. Pour cela nous étudierons différentes conditions de réactions et plusieurs variétés de cellulose afin d'obtenir un test qui nous permettra de différencier une « bonne » pâte d'une « mauvaise ».

La conclusion générale présentera un résumé des principaux résultats obtenus au cours de cette étude, et nous permettra de définir de nouveaux objectifs et de nouvelles perspectives sur ce sujet.

Revue Bibliographique

I. La cellulose, matière première

Sources de cellulose pour l'industrie des dérivés cellulosiques

L'industrie chimique des dérivés cellulosiques s'alimente en cellulose provenant soit de plantes annuelles, principalement le coton, soit des arbres.

Le coton reste la fibre de référence : Les linters, fibres courtes restant accrochées à la graine (Figure 1) sont débarrassés de leurs impuretés (graisses, cires, protéines et sels minéraux) par des traitements légers et peu agressifs pour la fibre : lavage alcalin à chaud et blanchiment. La cellulose obtenue sera pure à plus de 99% ².

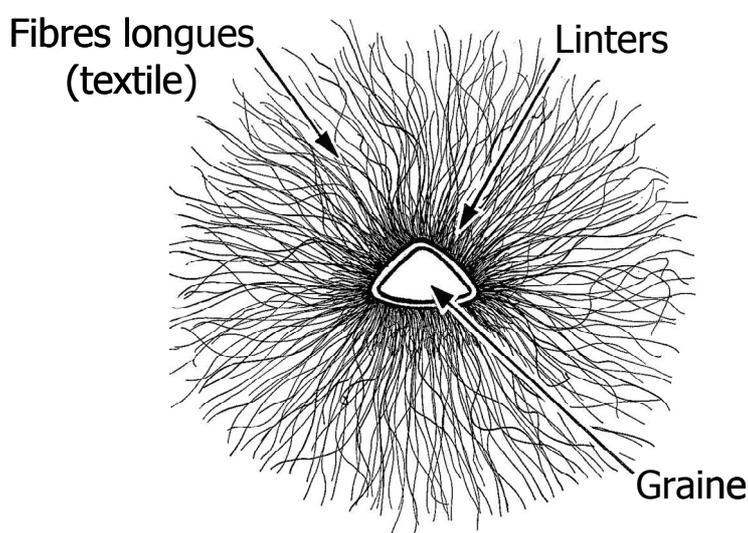


Figure 1 : Coupe schématique d'une graine de coton²

L'utilisation de coton pour la fabrication des dérivés cellulosiques se limite pourtant à des applications très spécifiques. En raison du prix élevé des linters de cotons et à sa faible disponibilité, les industriels se sont rapidement tournés vers d'autres sources de cellulose. La cellulose issue du bois est aujourd'hui la principale source de cellulose, mais son extraction et sa purification sont plus complexes. Nous verrons dans ce chapitre quels sont les principaux constituants du bois, et quelles sont les méthodes employées dans l'industrie pour débarrasser la cellulose de ses impuretés. En effet, ces dernières ont une influence considérable dans la production et la qualité des dérivés cellulosiques. Ce travail de thèse a été encadré par deux projets rassemblant des industriels et un laboratoire universitaire. De ce fait, les impératifs technologiques, mais aussi économiques auront un aspect primordial dans l'étude de la cellulose et des dérivés cellulosiques.

1. Le projet ALPHAPULP

Le projet ALPHAPULP rassemble un industriel producteur de cellulose, le groupe TEMBEC, et un laboratoire universitaire, l'US2B, de l'Université Bordeaux 1. Ce projet vise à la mise au point et au développement des pâtes de cellulose de haute pureté à partir du bois, afin d'améliorer la qualité des dérivés cellulosiques. A travers une étude des phénomènes chimiques entrant en jeu dans l'extraction et la purification de la cellulose, ce projet a pour but de définir et d'adapter de nouvelles méthodes de purification de la cellulose, et d'étudier leur impact sur la production des dérivés cellulosiques.

2. Le projet NITROCELL

Parallèlement au projet ALPHAPULP, le projet NITROCELL rassemble un industriel producteur de nitrocellulose, BERGERAC NC, l'US2B et le groupe TEMBEC. Pour le groupe TEMBEC, ce projet vise spécifiquement à mettre au point des pâtes de bois destinées à remplacer les linters de coton utilisés actuellement pour la production de certains types de nitrocelluloses.

II. Le bois : un assemblage complexe

Le bois se décrit comme un assemblage de fibres de cellulose dont la cohésion est assurée par un ciment organique, la lignine. Parmi les autres constituants du bois, on trouve les hémicelluloses, polysaccharides ramifiés qui servent de liaison entre les fibres de cellulose et la lignine. Enfin, les constituants non structuraux du bois sont principalement des éléments minéraux, ainsi que des composés organiques de faibles masses moléculaires comme des résines ou des tanins³.

Les proportions de ces différents constituants varient selon la nature du bois, feuillu ou résineux, ainsi que selon l'espèce¹. Les composés non structuraux représentent quant à eux environ 1 à 10% en masse (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des résineux et des feuillus (bois sec écorcé)¹

	Résineux	Feuillus
Cellulose	40-44%	40-44%
Hémicelluloses	30-32%	15-35%
Lignine	25-32%	18-25%
Extraits et cendres	2-10%	1-5%

Comme nous le verrons ci-dessous, il existe des différences notables entre feuillus et résineux : nature des hémicelluloses, structure de la lignine, nature des extraits. En ce qui concerne la cellulose, la principale différence se fera au niveau de la morphologie des fibres (voir A.1.e).

A. *Les polysaccharides: cellulose et hémicelluloses*

1. La cellulose

a) Aspect chimique

La cellulose est un homopolymère linéaire dont l'unité de base est le cellobiose, composé de deux unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison β -(1-4) (Figure 2).

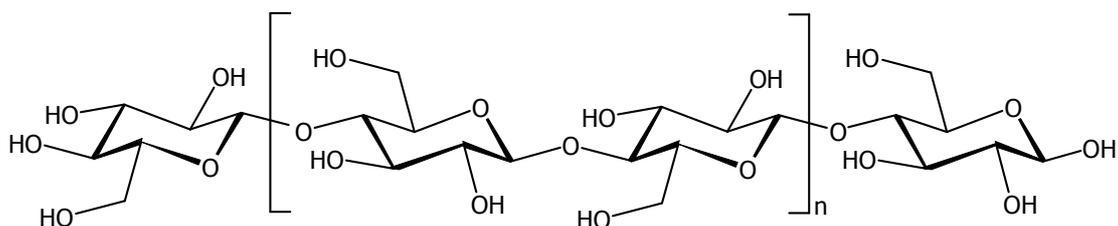


Figure 2 : Molécule de cellulose et motif cellobiose (document interne)

Le degré de polymérisation (DP) varie d'environ 15000 pour la cellulose native du coton et près de 10000 pour la cellulose native issue du bois. Certaines algues contiennent de la cellulose dont le DP peut dépasser 20000. Après extraction et purification, la cellulose issue du bois aura généralement un DP inférieur à 3500⁴.

Les deux extrémités du polymère ne sont pas identiques. Par convention, on placera à droite l'extrémité réductrice, dont le groupe hydroxyle de la fonction hémiacétal est libre (Figure 3).

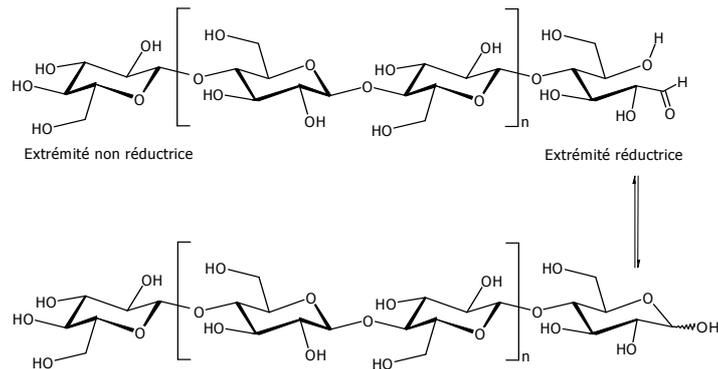


Figure 3 : Extrémités réductrices et non réductrices (document interne)

b) Aspect cristallographique, polymorphisme et mercerisation

La cellulose et l'amylose sont deux homopolymères non ramifiés du glucose, mais possèdent une structure différente : en effet l'amylose, possède une structure en hélice α due aux liaisons α -(1-4) alors que la cellulose possède une structure linéaire grâce aux liaisons β . Dans cette configuration spatiale, les groupements hydroxyles auront une forte tendance à former des liaisons hydrogène intra et extra moléculaires (Figure 4).

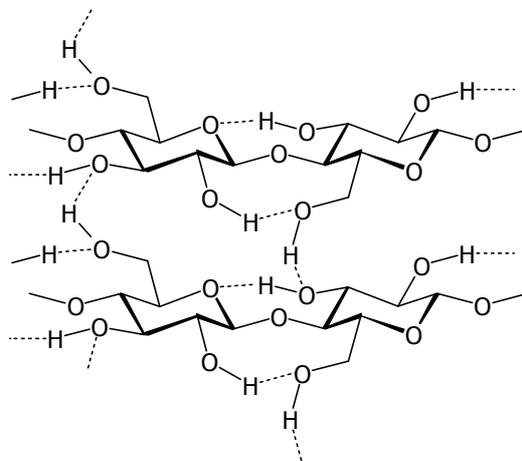


Figure 4 : Exemple de liaisons hydrogène intra et extra moléculaires entre deux molécules de cellulose (document interne)

Les molécules de cellulose ainsi agrégées forment des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes) (Figure 5)⁵. Les zones de transition, situées entre les régions cristallines et les régions amorphes, sont qualifiées de semi-cristallines.

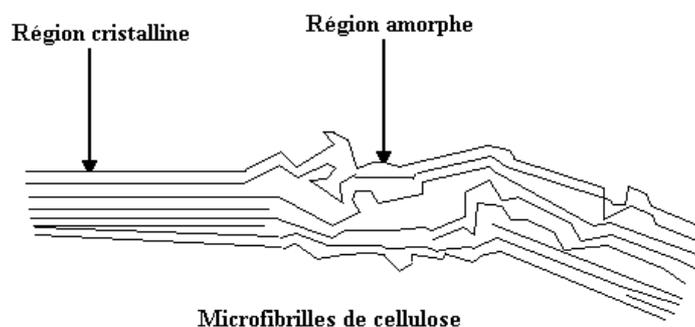


Figure 5 : Représentation schématique de la distribution des zones amorphes et cristallines dans des fibrilles de cellulose⁵

La stabilité de ces assemblages implique que la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants organiques ainsi que dans l'eau.

La proportion de zones cristallines et amorphes varie selon la provenance de la cellulose, et le traitement subi. Les zones amorphes étant plus accessibles aux réactifs, l'indice de cristallinité InC (ratio zones cristallines/zones amorphes, déterminé par diffraction des rayons X ou RMN ¹³C, voir II.D.8) d'une pâte de cellulose aura tendance à augmenter avec la succession des étapes de purification⁶.

La présence et la répartition de ces zones amorphes et cristallines vont jouer un grand rôle dans la réactivité et l'accessibilité de la cellulose vis-à-vis des réactifs utilisés dans les réactions de transformation de la cellulose. Les zones amorphes sont plus accessibles aux réactifs, et auront tendance à réagir plus rapidement. Les zones cristallines, plus compactes, ont une moins bonne accessibilité et réagiront moins rapidement. Cette différence d'accessibilité peut être évaluée par exemple par le test du Level-off DP (LODP), en mesurant la chute du DP d'un échantillon de cellulose soumis à une hydrolyse (Figure 6)^{7,8}.

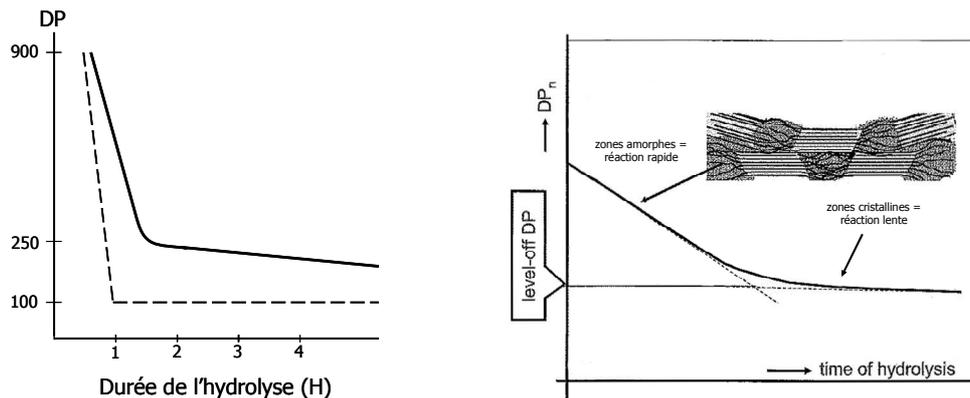


Figure 6 : Chute du DP en fonction de la durée d'hydrolyse. Test du Level-Off DP (LODP)^{7,8}

Les zones amorphes, plus accessibles, réagissent les premières : la chute du DP qui résulte de l'hydrolyse des chaînes est rapide (1^{ère} partie de la courbe pleine). Les zones cristallines moins accessibles, sont hydrolysées plus lentement (2^{ème} partie de la courbe pleine). La courbe en pointillé représente une cellulose « théorique » uniquement composée de zones amorphes et cristallines.

Pour le producteur de dérivés cellulosiques, cette différence de réactivité est primordiale : en effet, une cellulose fortement cristalline réagira plus lentement, ou de façon incomplète.

La cellulose présente de plus un polymorphisme cristallographique : 6 polymorphes cristallographiques ont été identifiés : Cellulose I, II, III₁, III₁₁, IV₁, IV₁₁⁹ (Figure 7)

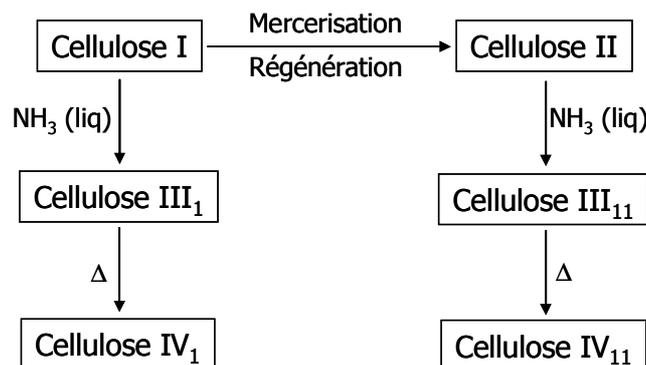


Figure 7 : Interconversion des polymorphes de la cellulose⁹

Les formes III et IV sont plus des curiosités de laboratoire, mais la différence entre les formes I et II est d'une importance capitale. La cellulose I est la cellulose native, mais c'est une forme métastable. La cellulose II, forme la plus stable, est obtenue par régénération (dissolution puis précipitation de la cellulose), ou par mercérisation (traitement par des solutions concentrées de soude). Le gonflement (voir ci-dessous) de la cellulose, puis sa recristallisation entraîne un réarrangement des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (Figure 8)

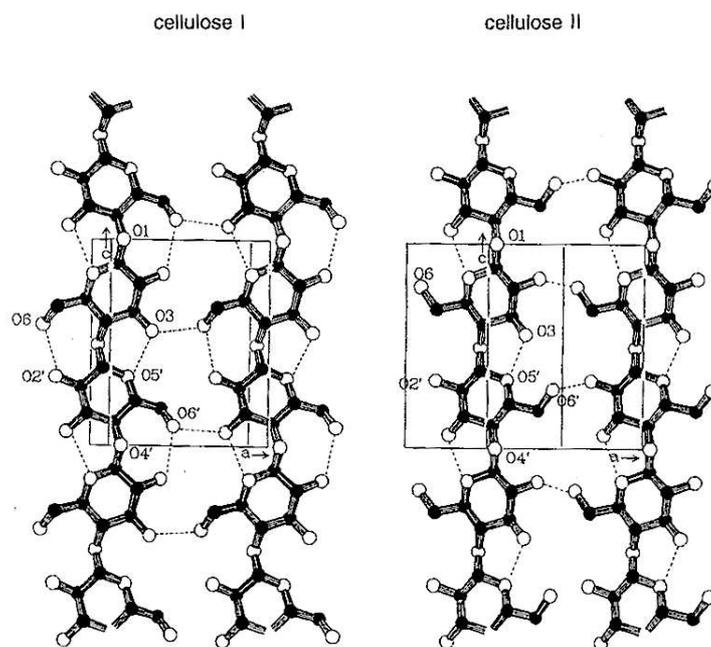


Figure 8 : Liaisons hydrogènes intra et inter moléculaires dans la cellulose I (à gauche) et la cellulose II (à droite)¹²

Le passage de la forme I à la forme II fait encore débat de nos jours. En effet, si l'arrangement spatial des molécules de cellulose dans la cellulose I est établi comme étant parallèle, l'arrangement des molécules dans la cellulose II est plus sujet à controverse : il est généralement qualifié d'antiparallèle¹⁰, mais la conversion d'un système parallèle à un système antiparallèle pose clairement des problèmes de mécanismes. Certains auteurs proposent des structures parallèles¹¹. Il semble toutefois que le consensus se dirige vers une structure antiparallèle. Toutefois, le mécanisme de l'interconversion n'est pas encore clairement établi.

La purification de la cellulose par des solutions alcalines est utilisée dans l'industrie pour atteindre de très hauts niveaux de pureté (voir III.B.2). La mercerisation de la cellulose, phénomène découvert par J. Mercer en 1844, permet d'améliorer la résistance mécanique des fibres de coton. Pour la production de pâtes de cellulose destinées à l'industrie des dérivés cellulosiques, nous chercherons plutôt à éviter ce phénomène, car la mercerisation de la cellulose rend la structure cristalline plus compacte, et donc moins accessible aux réactifs. Néanmoins, la mercerisation fait globalement baisser le taux de cristallinité de l'échantillon, car la structure cristalline, détruite lors du gonflement de la cellulose, ne se reconstitue pas complètement¹².

La mesure de l'état de mercerisation de la cellulose peut se faire par diffraction des RX, par RMN ¹³C ou plus simplement au laboratoire par mesure de l'indice BAN (Baryum Activity Number, voir II.D).

La mercerisation de la cellulose intervient dans un domaine de température et de concentration des solutions de soude bien défini (Figure 9, exemple donné pour des fibres de coton). Ces domaines peuvent légèrement varier suivant la ressource fibreuse et le procédé d'extraction de la cellulose. Lors de l'utilisation d'une étape de purification par extraction alcaline à basse température (<30°C), avec des concentrations en soude supérieures à 10% en masse, les conditions pour provoquer la mercerisation sont réunies.

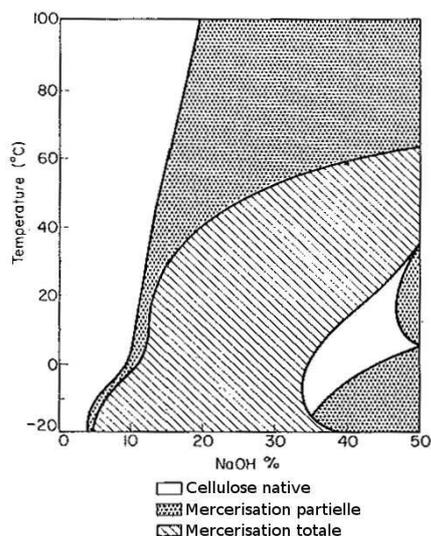


Figure 9 : Mercerisation de la cellulose en fonction de la température (°C) et de la concentration massique de la solution de soude⁴

c) Réactivité chimique

(i) Réactivité vis-à-vis des acides¹²

Les liaisons glycosidiques sont sensibles aux acides, même dilués. La réaction d'hydrolyse acide des liaisons glycosidiques suit une loi d'ordre 1, et la constante de vitesse dépend de la concentration en acide, de la température et de l'environnement des liaisons. Statistiquement, l'hydrolyse des liaisons glycosidiques peut intervenir n'importe où sur la chaîne de cellulose, ce qui explique la chute rapide du DP (Figure 10).

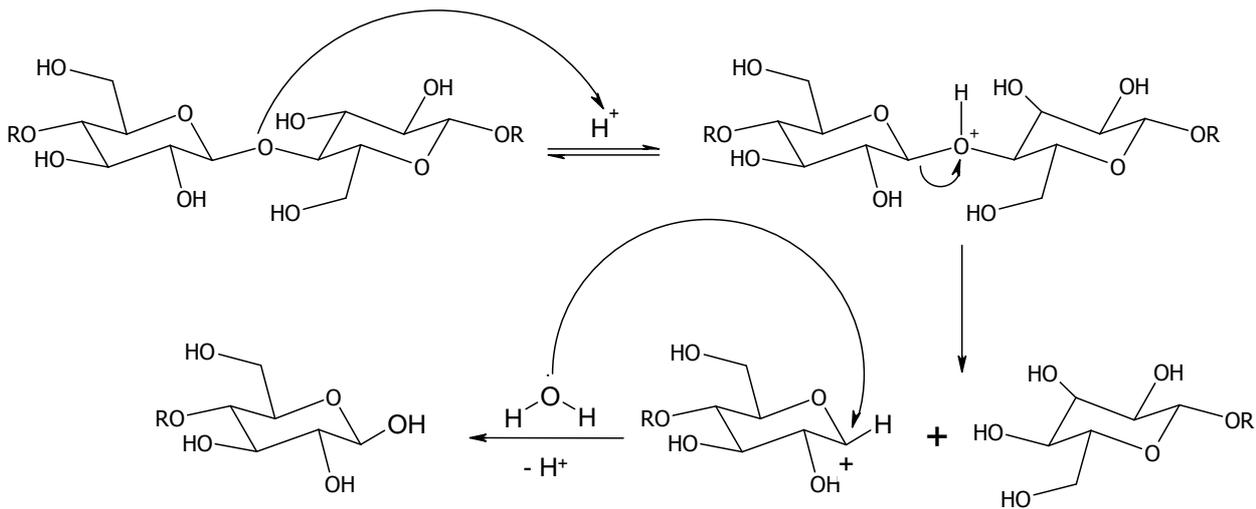


Figure 10 : Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose en milieu acide¹²

(ii) Réactivité vis-à-vis des bases

La cellulose est relativement stable en milieu basique en l'absence d'oxygène. Toutefois, des températures élevées (>100°C) conduisent à une réaction de dégradation qualifiée de peeling¹². Ces réactions prennent place à l'extrémité réductrice des chaînes de cellulose (Figure 11).

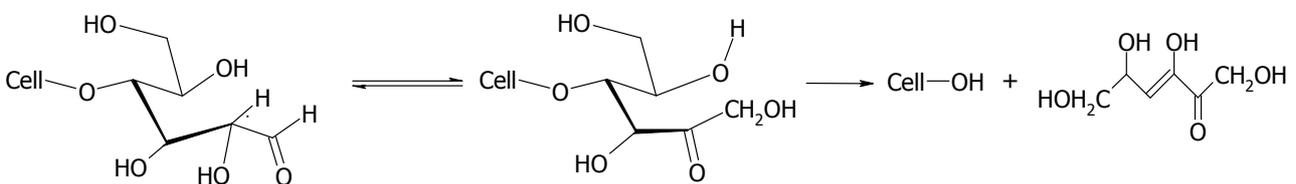


Figure 11 : Réaction de peeling en milieu basique¹²

Cette réaction de peeling est à l'origine de la baisse du DP de la cellulose lors des traitements alcalins d'extraction et de purification.

d) Gonflement et dissolution de la cellulose¹²

Le gonflement de la cellulose est une étape indispensable pour la fabrication des dérivés cellulosiques ainsi que pour la dissolution de la cellulose. En effet, sans cette étape, les réactions de fonctionnalisation n'auraient lieu qu'à la surface de la fibre de cellulose. Le gonflement de la cellulose correspond à la rupture des liaisons hydrogène par un solvant. Les molécules de cellulose deviennent ainsi plus accessibles. Les phénomènes physicochimiques mis en jeu dans le gonflement et la dissolution de la cellulose sont les mêmes, la dissolution de la cellulose

correspondant à la destruction complète de la structure supramoléculaire. Les agents gonflants de la cellulose sont d'ailleurs souvent des solvants de la cellulose.

D'un point de vue chimique, le gonflement de la cellulose peut se résumer à une compétition pour la formation des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de la cellulose et l'agent gonflant.

(i) Gonflement de la cellulose

Les agents gonflants de la cellulose sont nombreux. Nous retiendrons en particulier les agents qui interviennent dans la purification de la cellulose, ou dans la synthèse des dérivés cellulosiques : l'eau, l'acide acétique, les solutions aqueuses de soude.

On peut quantifier le gonflement de la cellulose en mesurant le LRV (Liquid Retention Value) qui correspond au gain en masse d'un échantillon de pâte sèche après gonflement dans le solvant considéré puis centrifugation. Quelques valeurs de LRV de cellulose de différentes origines et avec des agents gonflants différents sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2)¹² :

Tableau 2 : Valeurs de LRV exprimés en % pour trois types de cellulose et quatre agents gonflants¹²

Agent gonflant	Coton	Pâte bisulfite de résineux	Pâte bisulfite de résineux mercerisée
Eau	51	63	82
Acide acétique	36	45	33
Ethanol	21	32	29
DMSO	90	72	170

La quantification du pouvoir gonflant d'un solvant n'est pas évidente : cela va dépendre à la fois de la taille de la molécule, de sa polarité et de sa capacité à générer des liaisons hydrogène. On peut noter sur ce tableau que la mercerisation d'une pâte de résineux conduit à une baisse du LRV en présence d'acide acétique : on peut en conclure que la mercerisation aura un effet négatif sur la réactivité d'une telle pâte, lors de la synthèse d'acétate de cellulose par exemple (synthèse de l'acétate de cellulose voir IV.B).

Le séchage d'une pâte aura une importance primordiale pour sa capacité au gonflement. Les différentes valeurs de LRV (DMSO) en fonction de la température de séchage données dans le graphique ci-dessous montrent qu'une pâte séchée à trop haute température voit sa capacité de gonflement nettement diminuée (Figure 12)¹².

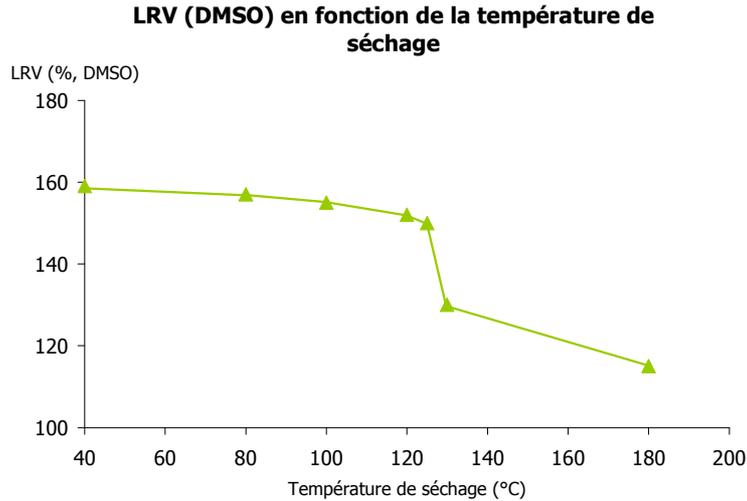


Figure 12 : Variation du LRV (DMSO) en fonction de la température de séchage¹²

Le racornissement des pâtes de cellulose par un séchage trop prononcé (température élevée ou durée trop longue) est un phénomène qui réduit de façon définitive la réactivité de la cellulose. Le racornissement est provoqué par l'affaissement de la structure des fibrilles de cellulose, ce qui entraîne une diminution du volume accessible aux solvants et aux réactifs. Les causes de cet affaissement définitif sont encore discutées¹³ : formation de liaisons hydrogène en très grand nombre, cristallisation excessive ou formation de liaisons carbone-carbone intermoléculaires par des radicaux.

Enfin, une attention toute particulière doit être apportée au comportement de la cellulose dans les solutions de soude (les autres métaux alcalins conduisent à un phénomène identique). En effet, le gonflement de la cellulose dans les solutions de soude prend une allure particulière (Figure 13)¹²

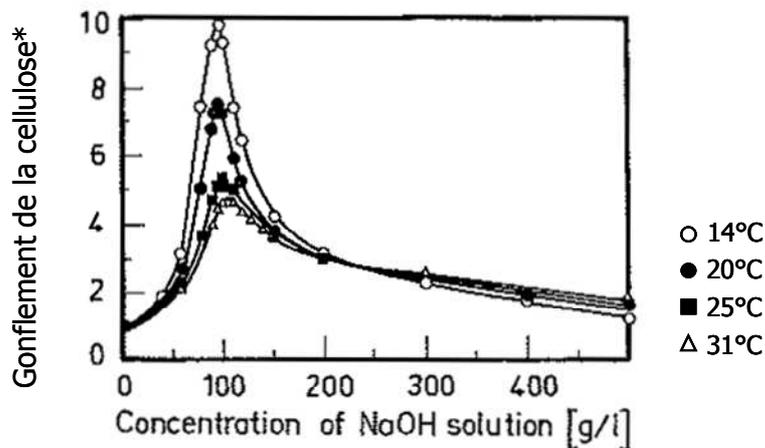


Figure 13 : Gonflement de la cellulose en fonction de la température et de la concentration en soude¹²

*l'échelle arbitraire de cette figure a été calculée à partir de l'accroissement de la section de fibres de rayonne

On voit que le gonflement de la cellulose dans les solutions aqueuses de soude passe par un maximum correspondant à une concentration d'environ 100g/L, quelle que soit la température. Une augmentation de la température a un effet négatif sur le gonflement : à basse température, le gonflement est plus important. Ce phénomène s'explique par le fait que la formation de l'alcalicellulose est un phénomène exothermique, favorisé par des températures plus basses¹⁴.

La réaction entre les solutions de soude et la cellulose intervient à trois échelles différentes : sur le plan moléculaire, les interactions entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les dipôles ioniques $\text{Na}^+ \text{OH}^-$ conduit à la rupture des liaisons hydrogène. A une échelle supramoléculaire, cette rupture des liaisons hydrogène pourra entraîner, dans des conditions particulières une modification de la conformation des chaînes de cellulose (mercerisation Cell I \rightarrow Cell II, voir Figure 9). Enfin, cela se traduit au niveau macroscopique par un gonflement des fibres, et un rétrécissement longitudinal des fibres.

Dans l'industrie des dérivés cellulosiques, les réactions entre la cellulose et la soude sont mises à profit principalement pour la purification des pâtes de cellulose par une étape d'extraction alcaline à froid (CCE, voir III.B.2), ainsi que pour la préparation de l'alcalicellulose qui intervient dans la fabrication de la viscose et des éthers (voir IV.D). L'utilisation de mélanges hydroalcooliques (principalement éthanol, propanol et isopropanol) permet de réduire la concentration en soude de la solution : on peut alors merceriser de la cellulose de coton dans une solution de soude à 80 g/L, à 25°C en utilisant comme solvant un mélange eau/éthanol 25/75¹⁵, soit quasiment la moitié de la concentration nécessaire indiquée par la Figure 9.

(ii) Dissolution de la cellulose¹⁶

La dissolution de la cellulose correspond à la rupture complète de toutes les liaisons hydrogène intermoléculaires qui maintiennent la structure supramoléculaire des assemblages de molécules de cellulose. Ces solvants peuvent être classés en deux catégories :

Les solvants « non-dérivatisants », qui entraînent la dissolution de la cellulose seulement par des interactions intermoléculaires. Jusque dans les années 1950, seules des solutions d'hydroxyde de cupro-ammonium $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2, \text{CuAm}]$ étaient utilisées. Dans la décennie suivante, la recherche des procédés alternatifs de fabrication de fibres a conduit à la découverte d'un grand nombre de nouveaux solvants.

Les systèmes « dérivatisants », où la dissolution de la cellulose passe par la formation d'un intermédiaire soluble dans l'eau ou dans des solvants organiques.

De nombreux systèmes ont été étudiés, nous ne citerons ici que les systèmes majeurs, certains étant utilisés à l'échelle industrielle. La dissolution de la cellulose par des solvants « non-dérivatisants » peut être divisée en plusieurs groupes :

Les systèmes SO₂/amine/solvants organiques, où la dissolution de la cellulose peut être décrite par des interactions donneur-accepteur d'électrons (Figure 14).

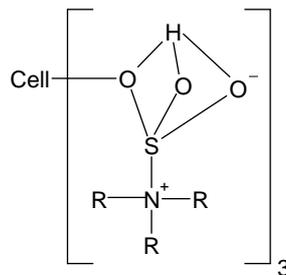


Figure 14 : Interactions intervenant lors de la dissolution de la cellulose par un système SO₂/Amine/solvant organique¹⁴

La dissolution de la cellulose par ce genre de système n'a jamais été appliquée en milieu industriel à cause du caractère corrosif du SO₂. Plusieurs variantes ont été proposées : utilisation du dichlorure de thionyle (SOCl₂) à la place du SO₂, avec comme solvant : DiMéthylsulfoxyde (DMSO), DiMéthylFormamide (DMF), *N,N*-diméthylacétamide (DMAc).

Les systèmes faisant intervenir un groupement amine activé par un solvant organique (par exemple méthylamine et DMSO) avec éventuellement l'ajout d'un sel inorganique comme le bromure de sodium. Ces systèmes sont toutefois limités à la dissolution de chaînes de cellulose de faible DP.

Les systèmes faisant intervenir les interactions intermoléculaires entre la cellulose et des composés organiques polaires et aprotiques possédant un dipôle N→O ou C=O. Par exemple, la dissolution de la cellulose par le monohydrate de N-oxyde de N-méthylmorpholine (NMMNO, Figure 15) est actuellement utilisée pour la fabrication de fibres de cellulose régénérée via le procédé Lyocell (voir IV.D.1.b).

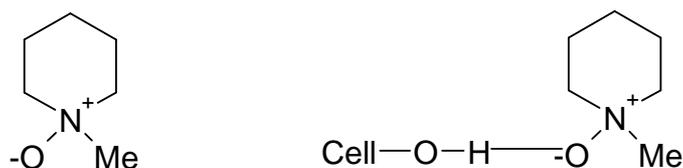


Figure 15 : NMMNO et interactions Cellulose-NMMNO¹⁴

Le NMMNO, pur ou en solution dans du DMF ou du DMSO dissout la cellulose par la combinaison de la formation de liaisons hydrogène et d'interactions ioniques.

Les solutions aqueuses de soude peuvent dissoudre la cellulose, mais dans une gamme de concentration et de température très réduite : solution de soude de 5 à 10% pour des températures de -7°C à -2°C. La dissolution peut être améliorée par ajout d'oxyde de Zinc, d'urée ou de thiourée, et/ou des températures plus basses.

L'addition d'oxyde de zinc facilite la dissolution par formation d'un « zincate » avec les chaînes de cellulose, jusqu'à un DP d'environ 200, même à température ambiante.

Le système DMAc/LiCl permet de dissoudre sans dégradation des chaînes de haut DP en vue d'une étherification ou d'une estérification. Les interactions entre le chlorure de lithium, le DMAc et la cellulose sont représentées de façon schématique ci-dessous (Figure 16).

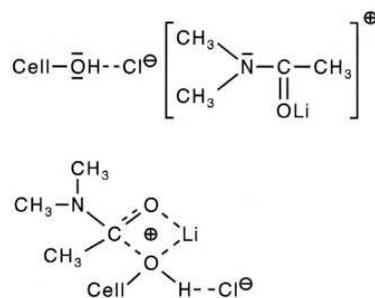


Figure 16 : Interactions Cellulose/LiCl/DMAc¹⁴

La dissolution de la cellulose peut être effectuée par l'utilisation de composés ioniques (bases fortes, acides minéraux, solutions de sels inorganiques). L'emploi de tels composés entraîne généralement une dégradation importante des chaînes de cellulose, et sera donc d'une utilisation limitée. On peut toutefois distinguer l'utilisation récente des solvants ioniques. Les solvants ioniques sont des sels organiques possédant des points de fusion inférieurs à 100 °C et souvent même inférieurs à la température ambiante. Ils se composent d'un cation organique associé à un anion inorganique : on peut citer par exemple le chlorure de 1-N-butyl-3-méthylimidazolium (AmimCl), le bromure d'allylméthylimidazolium, le bromure de butenylméthylimidazolium. Ces solvants ioniques font actuellement l'objet de nombreuses recherches car ils présentent un intérêt en tant qu'agents gonflants ou de dissolution pour les fibres de cellulose : ils sont en effet considérés comme des solvants «verts» car ils sont recyclables et permettent la récupération rapide des produits de synthèse par précipitation ou évaporation.

Enfin, nous pouvons décrire les systèmes de dissolution de la cellulose qui présentent un intérêt analytique. Les composés utilisés sont généralement des complexes de métaux de transition comme le cuivre ou le cadmium. Les solutions aqueuses de complexe de cuivre sont largement utilisées pour la détermination de la viscosité en solution des chaînes de celluloses : les procédés employés seront décrits plus bas (voir II.D.3).

La dissolution de la cellulose par formation d'un intermédiaire rejoint pleinement l'objet de cette étude. En effet, certains de ces dérivés cellulosiques sont actuellement produits à grande échelle, et les mécanismes en ont été largement étudiés. Les esters de cellulose (nitrates et acétates) ont été utilisés dans un but analytique (détermination du DP des chaînes de cellulose) en même temps que le développement de leurs applications industrielles. Les principales utilisations, ainsi que l'importance de la cellulose comme matière première sont décrites dans la partie IV de ce manuscrit. De même, la formation de xanthates de cellulose par réaction de l'alcalicellulose avec le disulfure de carbone, ou procédé viscose, est encore largement utilisée de nos jours pour la production de fibres de cellulose régénérée.

Les autres procédés de dissolution de la cellulose par formation d'un intermédiaire sont d'un intérêt plus expérimental (Tableau 3)¹².

Tableau 3 : Dissolution de la cellulose. Systèmes employés et dérivés formés¹²

Système employé	Dérivés cellulosiques
H ₃ PO ₄ (> 85%) / H ₂ O	Cell-O-PO ₃ H ₂
HCOOH / ZnCl ₂	Cell-O-CHO
CF ₃ COOH / CF ₃ (CO) ₂ O	Cell-O-CO-CCF ₃
N ₂ O ₄ / DMF	Cell-O-N=O
Me ₃ SiCl / pyridine	Cell-O-SiMe ₃
(CH ₂ O) ₃ / DMSO	Cell-O-CH ₂ OH
CCl ₃ CHO / DMSO / TEA	Cell-O-CH(OH)-CCl ₃

Les trois premiers procédés, très acides, entraînent une dégradation importante des chaînes de cellulose.

Le procédé N₂O₄/DMF est très efficace, la dissolution de la cellulose intervenant en quelques minutes. Les groupements nitriles formés, instables et très mobiles, favorisent les réactions suivantes de dérivatisation. Mais la toxicité du DMF et du tétraoxyde d'azote limite l'utilisation de ce procédé.

Le passage par un dérivé silylé est plus lent mais moins dégradant, et permet surtout l'isolation de l'intermédiaire.

e) Aspect macroscopique

Les molécules de cellulose agrégées entre elles forment des fibrilles, qui sont les constituants structuraux de la paroi des cellules végétales. On retrouve les fibrilles de cellulose dans les parois primaire et secondaire des cellules. La paroi primaire a une structure souple qui permet la croissance des cellules, alors que la paroi secondaire, épaisse et rigide, assure la cohésion de la structure du végétal (Figure 17).

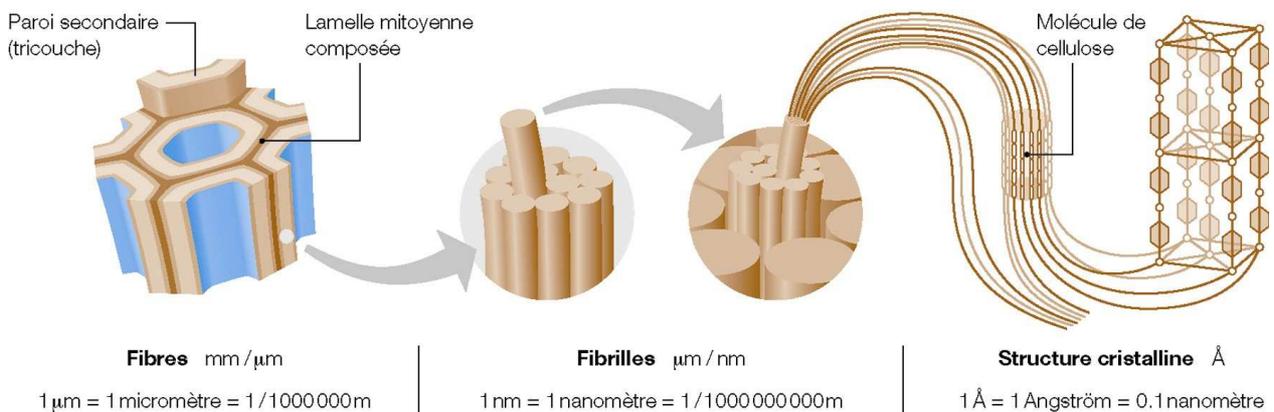


Figure 17 : Structure de la paroi cellulaire d'une cellule du bois (<http://www.empa.ch/>)

La longueur et la morphologie des fibres varient en fonction du végétal considéré. Les fibres longues du coton sont généralement réservées à des usages textiles. Les bois résineux possèdent en général des fibres plus longues et plus épaisses que les feuillus (Figure 18).

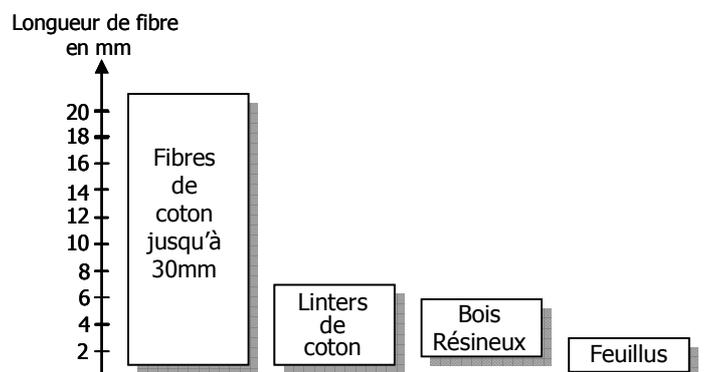


Figure 18 : Longueurs moyennes de fibres de celluloses pour différents types de végétaux¹

Cette différence morphologique aura une grande influence sur de l'utilisation de pâtes de bois destinées à la production de dérivés cellulosiques : les fibres des feuillus, plus fines, sont réputées

avoir une meilleure accessibilité vis-à-vis des réactifs et donc une meilleure réactivité, par exemple pour la production d'acétate de cellulose. Les fibres de résineux, plus longues et plus épaisses, sont appréciées si le procédé de production des dérivés cellulosiques fait intervenir des étapes d'égouttage (par exemple dans le cas de la production de nitrocellulose, voir IV.C). Cette distinction n'est pas exclusive, certains producteurs d'acétates de cellulose utilisent du résineux par exemple. La limitation vient aussi du fait que la plupart des processus industriels existants sont adaptés à une ressource fibreuse spécifique : sur une chaîne de production vouée à traiter de la pâte de feuillus, il sera difficile d'utiliser du résineux et inversement.

La photographie au microscope électronique ci-dessous illustre la différence de morphologie entre des fibres de coton (à gauche) et des fibres de résineux (Pin maritime, à droite) (Figure 19).

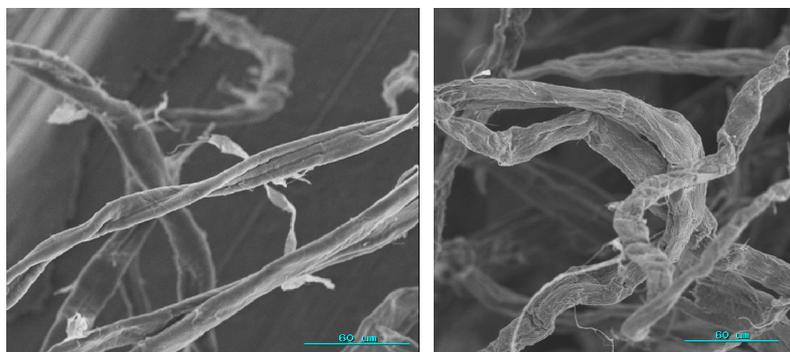


Figure 19 : Photographie au microscope électronique de fibres de coton (à gauche) et de fibres de pin maritime (document TEMBEC Cellutions)

Les fibres de coton sont plus fines, mais présentent un aspect plus lisse et régulier que les fibres de bois : en effet celles-ci sont soumises à des traitements plus agressifs, afin d'en extraire les impuretés (lignines, hémicelluloses).

2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, mais leur isolation et leur caractérisation ont souvent posé problème : vers le milieu du 20^{ème} siècle, certains distinguent les hémicelluloses de la cellulose par une vitesse d'hydrolyse plus grande vis-à-vis des acides, et d'autres par la différence de solubilité des polysaccharides dans des solutions alcalines froides. Ceci est lié à la nature même des hémicelluloses, proches de la cellulose par leur structure comme par leur réactivité¹⁷.

Aujourd'hui on sait que les hémicelluloses rassemblent une classe de polymères de DP d'environ 50 à 200, souvent ramifiés.

Les hémicelluloses diffèrent de la cellulose par la nature des produits obtenus par hydrolyse : glucoses et autres hexoses, pentoses et acides uroniques. Toutefois, la séparation des hémicelluloses et de la cellulose est toujours compliquée : si cela ne pose pas de problèmes en

papeterie, où les hémicelluloses confèrent au papier une résistance accrue, elles sont considérées comme des impuretés lorsque la cellulose est destinée à être modifiée : par exemple, lors de la nitration de la cellulose, les hémicelluloses peuvent réagir et former des produits insolubles, qui troublent ensuite les solutions de nitrocellulose¹⁸.

a) Aspect chimique

On peut diviser les hémicelluloses en quatre groupes :

Les pentosanes (unités xylose et arabinose)

Les hexosanes (unités glucose, mannose et galactose)

L'acide glucuronique

Les deoxyhexoses (unité rhamnose)

La chaîne principale des hémicelluloses peut être un homopolymère, comme les xylanes (xylose), ou un hétéropolymère, comme les glucomannanes (glucose, mannose)

Les structures des hémicelluloses présentent de grandes différences suivant la nature du bois (feuillus ou résineux) : les hémicelluloses des feuillus sont majoritairement composées de xylose, alors que chez les résineux, les hémicelluloses ont une proportion de mannose plus importante¹ (Figure 20).

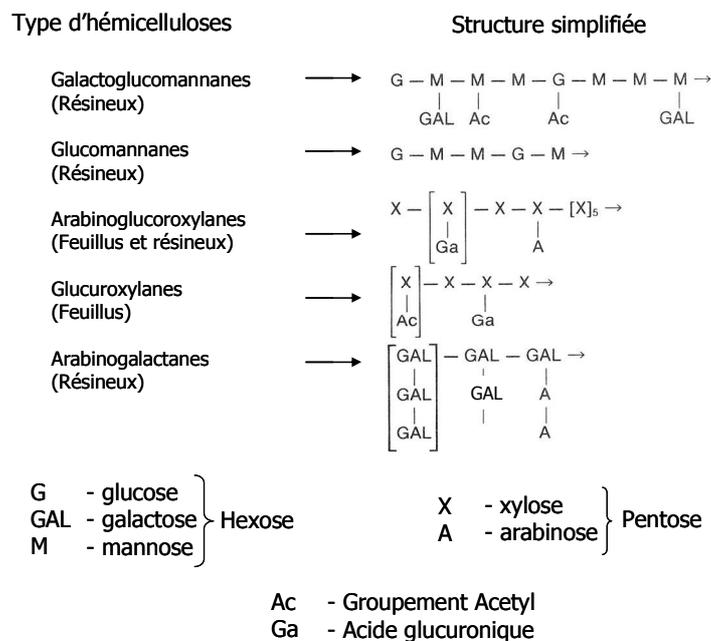


Figure 20 : Types et structures simplifiées des principales hémicelluloses¹⁹

Chez les résineux, les hémicelluloses majoritaires sont les glucomanannes, qui représentent 15 à 20% du total. Ces glucomanannes présentent environ 1 à 2% de groupements acétyles sur les carbones C2 et C3 (Figure 21)

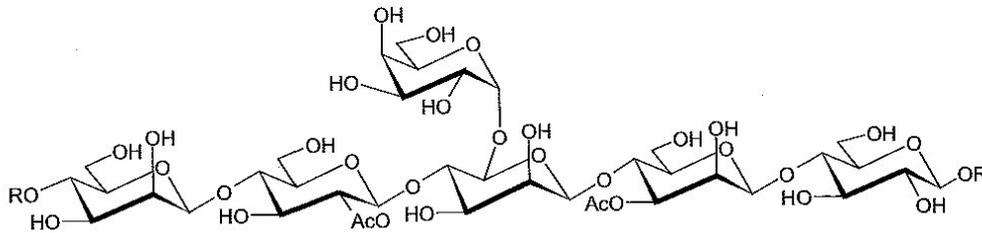


Figure 21 : Glucomananne, Résineux¹⁹

Chez les feuillus, les hémicelluloses majoritaires sont des xylanes, qui peuvent représenter de 15 à 30% du total. Ces xylanes ramifiés (Glucuroxylanes et arabinoglucuroxylanes) présentent aussi 1 à 4% de groupements acétyles sur les carbones C2 et C3 du squelette (Figure 22).

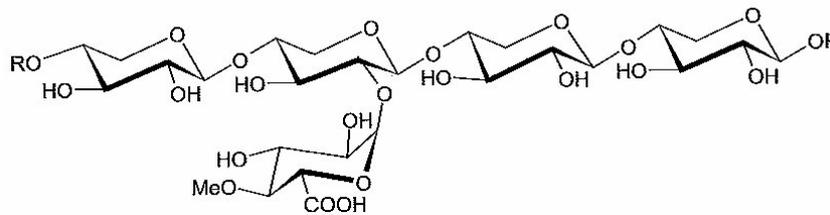


Figure 22 : Glucuroxylane, Feuillus¹⁹

b) Aspect cristallographique

La présence de chaînes latérales sur les hémicelluloses favorise un caractère plus amorphe que les chaînes de celluloses. Les hémicelluloses seront donc plus facilement accessibles aux réactifs, et réagiront donc plus facilement que la cellulose. Cette différence de réactivité facilite la purification des pâtes de cellulose. Par contre, les réactions d'hydrolyse mises en jeu dans la fabrication des pâtes de cellulose peuvent conduire à la perte des ramifications : les hémicelluloses modifiées pourront se redéposer et recristalliser sur les fibres de celluloses, rendant alors leur élimination plus difficile^{1,20}.

c) Réactivité

Les hémicelluloses étant des polysaccharides, elles ont tendance à réagir de la même façon vis-à-vis des réactifs chimiques que la cellulose. La différence de réactivité entre la cellulose et les hémicelluloses s'explique plus par des raisons physiques d'accessibilité que chimiques. En effet, les

hémicelluloses ont plus tendance à former des structures amorphes (chaînes latérales) alors que la cellulose forme des zones plus cristallines.

Les hémicelluloses seront éliminées avant que la cellulose ne soit attaquée, voir la partie III concernant l'extraction et la purification de la cellulose.

B. *La lignine*

1. Aspect chimique

La lignine est une macromolécule tridimensionnelle, amorphe, qui ramollit sous l'effet de la chaleur. La lignine n'est pas un composé chimique unique et bien défini : d'une part sa composition varie suivant le type de bois (feuillu ou résineux), l'essence de l'arbre mais aussi dans l'arbre lui-même. D'autre part, l'extraction de la lignine conduit, suivant la méthode utilisée, à des produits différents qui ne permettent que de supposer quant à la structure et la formule de la lignine « originelle ».

On peut néanmoins considérer que la lignine est un copolymère de trois motifs principaux :

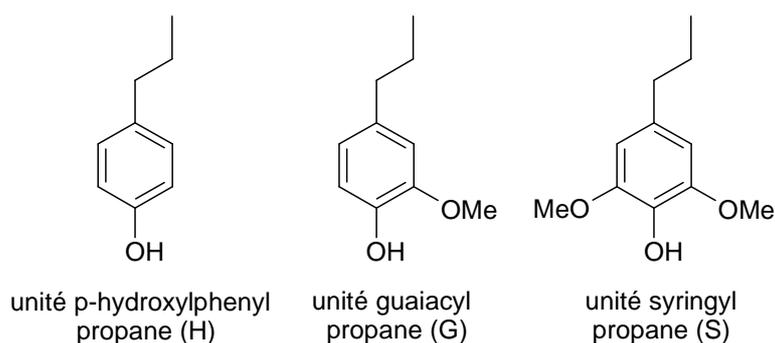


Figure 23 : principaux motifs structuraux de la lignine¹

On retrouve principalement le motif G dans la lignine des résineux, alors que la lignine des feuillus contient les motifs H et S en proportion à peu près égale¹ (Tableau 4).

Tableau 4 : Distribution des motifs G, H et S dans lignine pour différents arbres
(http://ipst.gatech.edu/faculty_new/faculty_bios/ragauskas/technical_reviews/lignin%20HGS.pdf)

Motifs de la lignine (%)	G	S	H
Pin Taeda	86	2	13
Epicéa	94	1	5
Eucalyptus	14	84	2
Bouleau	29	69	2
Hêtre	56	40	4
Acacia	48	49	3

Dans la lignine native, ces unités sont liées les unes aux autres par des liaisons carbone-carbone ou des liaisons éthers :

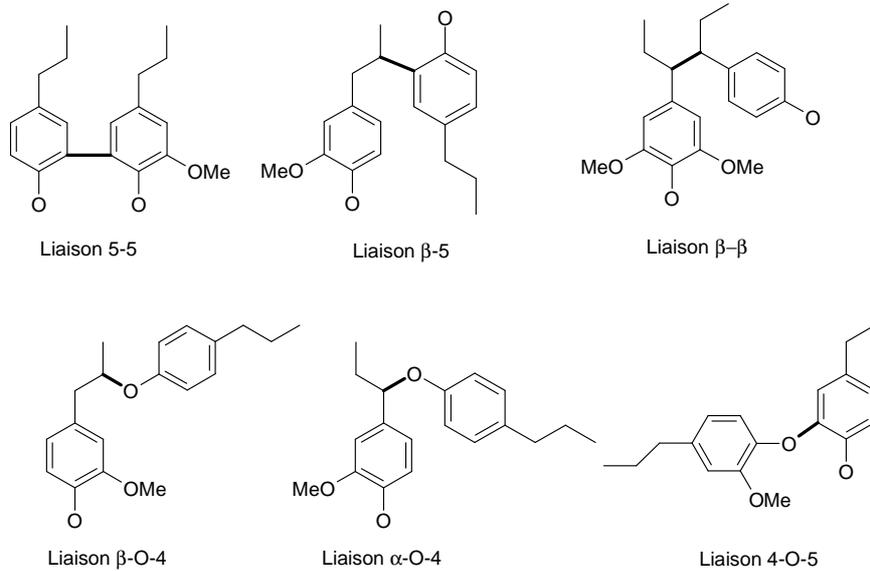


Figure 24 : Principales liaisons rencontrées dans la lignine¹

De plus, la lignine est liée de façon covalente aux polysaccharides, et plus particulièrement aux hémicelluloses (Figure 25).

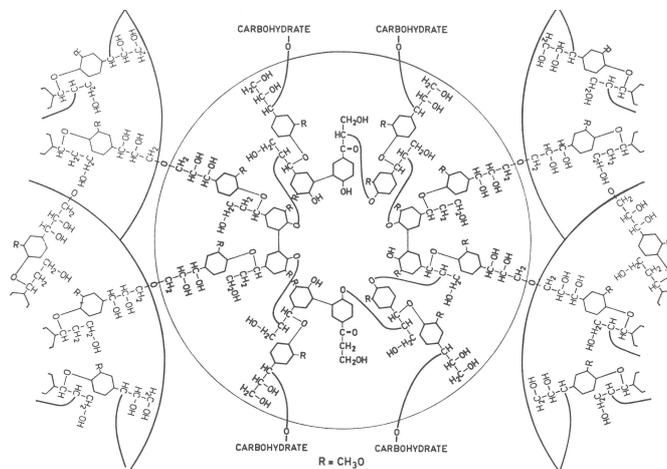


Figure 25 : Motif de base de la lignine de l'épicéa (les cycles sont des cycles aromatiques)¹⁹

2. Réactivité de la lignine

La réactivité de la lignine, est comme sa nature, complexe et variée. Il ressort des nombreuses études publiées sur le sujet que la lignine, riche en groupements phénoliques et en systèmes conjugués, va être plus sensible que la cellulose aux attaques des oxydants et des nucléophiles⁴. Les réactions de la lignine avec les ions nucléophiles HS^- et HSO_3^- sont utilisées dans les procédés de cuisson du bois. Les composés fortement oxydants, comme les réactifs utilisés

dans le blanchiment des pâtes de cellulose (dichlore, dioxyde de chlore, ozone...) vont oxyder la lignine, ce qui entraînera sa décoloration et sa mise en solution.

C. *Extractibles et composés inorganiques*

1. Terpènes, acides résiniques

Les terpènes sont des composés organiques formés à partir d'une unité structurale à 5 carbones, l'isoprène. Les mono et sesquiterpènes (respectivement 10 et 15 carbones) sont des composés volatils. Par exemple, l' α -pinène et le β -pinène (Figure 26), que l'on retrouve chez tous les résineux, sont responsables de l'odeur caractéristique de ces bois.

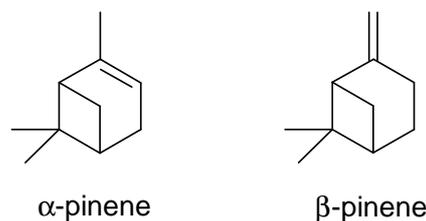


Figure 26 : α -pinène et β -pinène (document interne)

Les terpènes se retrouvent en moins grande quantité chez les feuillus.

Par contre seuls les résineux contiennent des acides résiniques : ces composés non-volatiles sont des diterpènes comportant une fonction acide carboxylique. Les principaux acides résiniques sont représentés ci-dessous :

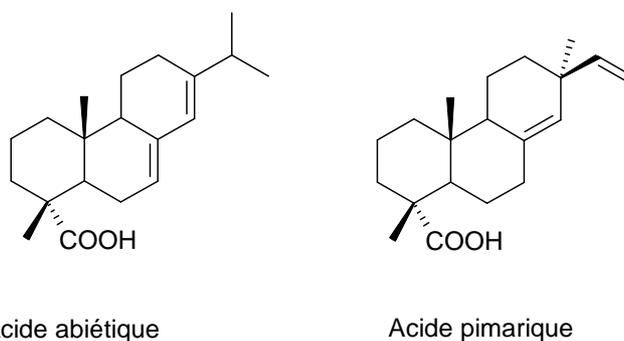


Figure 27 : principaux acides résiniques (document interne)

2. Tanins et autres composés organiques

Les tanins sont des polyphénols. Ils sont divisés en deux grandes classes : les tanins hydrolysables, qui sont des esters de l'acide gallique et de ses dimères, et de monosaccharides, généralement le glucose. Les tanins condensés sont des polymères dont les motifs de bases sont des flavones. Les tanins condensés sont généralement colorés. Les tanins sont plus présents dans le bois des feuillus que dans celui des résineux.

Parmi les autres composés organiques, on trouve des acides gras, des triglycérides, ainsi que des polysaccharides comme l'amidon.

3. Minéraux

Différents minéraux sont présents dans le bois à hauteur de 0,1 à 0,6% en masse⁴. Par ordre décroissant, on trouve généralement le calcium, le potassium, le magnésium, le manganèse, le sodium, le phosphore. Ces minéraux participent au métabolisme de l'arbre.

D. *Pureté de la cellulose : définition et techniques d'analyses*

Comme nous l'avons vu précédemment, le bois contient, en plus de la cellulose, de nombreux autres composés organiques et minéraux. L'utilisation de la cellulose issue du bois dans l'industrie des dérivés cellulosiques nécessite l'extraction et la purification de la cellulose, afin de minimiser les réactions parasites qui pourraient nuire au rendement et aux qualités des dérivés cellulosiques. Afin de faciliter la lecture de cette étude, nous sommes amenés à définir plus en détail la notion de pureté de la cellulose. Les modes opératoires utilisés lors de la caractérisation des pâtes de cellulose sont décrits dans la partie Matériels et Méthodes, à la fin de ce manuscrit.

1. Taux de lignine et indice Kappa : AFNOR T 12-018

Le taux de lignine résiduelle d'une pâte de cellulose est mesuré par l'indice Kappa IK, selon la norme AFNOR T 12-018 pour les pâtes écruées et selon la norme T 12-019 (mesure de l'indice micro-Kappa) pour les pâtes en cours de blanchiment. Pour les pâtes finales totalement blanchies, une méthode a été mise au point au laboratoire, dérivée de la norme T 12-019 : mesure de l'indice micro-Kappa modifié.

La mesure de l'indice Kappa au cours de l'extraction et de la purification des pâtes de cellulose permet de vérifier l'efficacité de la purification et d'ajuster les quantités de réactifs à introduire pour éliminer un maximum de lignine résiduelle.

2. α , β , γ -cellulose et R10/R18 (T 203 cm-99, ISO 692:1982 et T 235 cm-00)

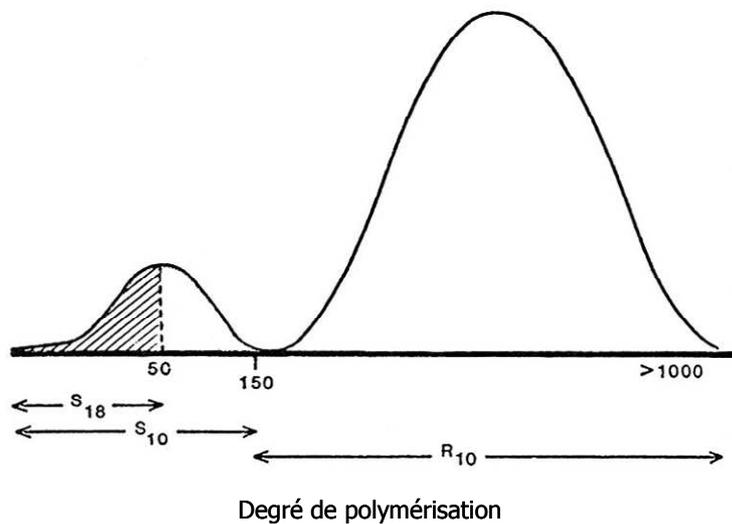
La division de la cellulose en α , β et γ -cellulose est une relation empirique originalement introduite dans les années 1900 par Cross et Bevan²¹. Schématiquement, l' α -cellulose correspond à la partie non dégradée de la cellulose (poids moléculaire élevé) contenu dans la pâte. La β -cellulose correspond à des chaînes courtes de cellulose dégradées par les traitements d'extraction

et de purification. La γ -cellulose est principalement constituée d'hémicelluloses encore présentes dans la pâte. Cette dénomination est à l'origine de la norme TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) T 203 cm-99.

L' α -cellulose est la fraction de pâte non soluble dans une solution de soude à 17,5% en masse à 25°C, puis diluée à 9,45%. La β -cellulose est la fraction soluble reprécipitée par acidification du filtrat. La γ -cellulose est la fraction soluble restante dans la solution après précipitation de la β -cellulose.

Pour cette étude, nous avons utilisé la mesure du R10/R18 selon la norme ISO 692. La mesure est similaire à celle de l' α , β et γ -cellulose, mais reste plus simple à mettre en œuvre.

La mesure du R10/R18 est illustrée par la figure suivante :



S10 : Solubilité maximale, dissout à la fois les hémicelluloses et la cellulose dégradée

R10=100-S10 : Pourcentage de longues chaînes de cellulose non dégradée

S18 : Pourcentage d'hémicelluloses

$\Delta S=S10-S18$: Pourcentage de cellulose dégradée

Figure 28 : Mesure du R10/R18 avec $R18=100-S18$ ¹⁹

Le R10 est la fraction de cellulose résistante (non soluble) dans une solution de soude à 10% en masse. Le R18 est la fraction de cellulose non soluble dans une solution de soude à 18% en masse. La mesure du R10/R18 est effectuée à 20°C (ISO 692:1982) pour les travaux concernant l'usine de Tartas, et, sauf précision, à 25°C (TAPPI T 235 cm-00) pour ceux concernant l'usine de Témiscaming. Une étude interne a montré que pour une même pâte, la mesure du R18 à 20°C ou 25°C n'a que peu d'influence. Par contre, le R10 mesuré à 25°C sera généralement supérieur de 1 point par rapport à celui mesuré à 20°C.

De plus, cette étude interne a permis de vérifier que pour les pâtes utilisées dans cette étude, la quantité d' α -cellulose pouvait être calculée comme une moyenne des valeurs du R10 et du R18, à 20°C comme à 25°C.

Dans le cadre de cette étude, nous qualifieront de « haute pureté » des pâtes dont le R18 est supérieur à 96%. Les linters de coton possèdent généralement un R18 supérieur à 99%, alors que les pâtes produites dans les usines du groupe TEMBEC ont un R18 maximal de 96%.

De plus, la mesure du $\Delta R = R18 - R10$ nous renseigne sur le taux de cellulose dégradée : une pâte de cellulose ayant subi des traitements de purification répétés et agressifs aura un ΔR élevé. Les linters de coton ont un ΔR inférieur à 1%, alors que les pâtes du groupes TEMBEC ont un ΔR d'environ 3 à 4%.

Le R10/R18 d'une pâte est donc une mesure primordiale pour cette étude, qui nous renseignera sur la pureté mais aussi sur l'état de dégradation des pâtes de cellulose étudiées. Le R10 et le R18 sont mesurés avec une précision de $\pm 0,2$ point.

Pour la mise au point d'une nouvelle méthode de purification de la cellulose, nous avons étudié l'effet de la présence ou de l'absence de β -cellulose ou de γ -cellulose dans les filtrats issus du recyclage (voir en détail le Chapitre II, partie II : Mise au point d'un stade d'extraction alcaline à température modérée). Pour déterminer la présence de β -cellulose ou de γ -cellulose dans ces filtrats, nous avons utilisé une méthode mise au point à Témiscaming, décrite en détail dans le Chapitre III : Matériels et Méthodes).

3. Viscosité des chaînes de cellulose en solution, IVL (ISO 5351:2004)

Le DP des chaînes de cellulose est directement relié à la viscosité d'une solution de cellulose.

On appelle η la viscosité de cette solution et η_0 la viscosité du solvant seul.

On définit alors la viscosité relative de la solution de cellulose η_{rel} :

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0$$

Et la viscosité spécifique η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$$

En pratique, on caractérise plutôt la viscosité de la solution par la viscosité réduite η_{red} à une concentration donnée c (en g/mL) :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

η_{red} admet une limite lorsque la concentration c en polymère tend vers 0. Cette limite est la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (exprimée en ml/g si c est en g/ml).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$$

A solution infinie, on peut supposer que les interactions entre les molécules de soluté disparaissent et que $[\eta]$ correspond à l'état idéal où les molécules sont isolées les unes des autres au sein du solvant. On notera cette valeur comme étant l'indice de viscosité limite (IVL) d'une pâte de cellulose donnée.

Celui-ci est déterminé par la mesure de la vitesse d'écoulement d'une solution de cellulose dans de la cupriéthylène diamine $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{OH})_2$, CED] dans un tube calibré selon la norme ISO 5351 : 2004.

Les pâtes de cellulose concernées par cette étude sont qualifiées de « basse viscosité », avec un IVL compris entre 750 et 900 mL/g. L'IVL d'une pâte de cellulose sera contrôlée par l'action des réactifs utilisés lors de l'extraction et de la purification de la cellulose. Les DP des pâtes de cellulose produites à Témiscaming sont mesurés en « xanthate second » (xs) par une méthode similaire : dissolution de la cellulose dans une solution de cupro-ammonium $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, CuAm] Néanmoins, sauf mention spécifique, toutes les pâtes étudiées ici seront qualifiées par leur IVL en mL/g. L'écart entre deux échantillons est considéré comme significatif si supérieur à 20 mL/g

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer une relation directe entre l'indice de viscosité limite et DP de la cellulose. Une étude systématique assez récente a permis de rassembler et de comparer les différentes relations établies pour la caractérisation des pâtes de cellulose²². La relation la plus couramment utilisée dans la gamme d'IVL des pâtes de cellulose à usage chimique (300-2000 mL/g) est la suivante :

$$\text{DP}^{0,905} = 0,75[\eta]$$

Cette relation a été mise au point dans une norme scandinave de 1957. Elle peut être simplifiée par :

$$DP = 0,75[\eta]$$

Mais l'étude citée ci-dessus a montré que ces relations ne tenaient pas assez compte de éléments à faible DP, comme les hémicelluloses. D'autres relations ont été mises au point. La plus récente tient compte du faible DP des hémicelluloses²² :

$$DP = \left[\frac{1,65[\eta] - 116y}{x} \right]^{1,111}$$

Avec x et y fractions massiques de la cellulose et des hémicelluloses, respectivement.

4. Blancheur (ISO 2470:1999)

La blancheur des pâtes de cellulose est mesurée en réflexion par rapport à une référence. La valeur de la blancheur est donnée en % ISO. La blancheur est directement reliée à l'indice Kappa de la pâte, et donc à la teneur en lignine résiduelle de la pâte.

5. Taux d'extraits (ISO 14453:1997, T 204 cm-07)

Le taux d'extraits des pâtes de cellulose est mesuré par extraction à l'acétone (Tartas) ou au dichlorométhane (Témiscaming) des extractibles contenus dans une masse donnée de pâte, puis ramené à un pourcentage par rapport à la masse sèche.

6. Taux de pentosanes (T 233 cm-99)

Les pentosanes (principalement les xylanes) sont les hémicelluloses majoritaires dans les feuillus. La mesure du taux de pentosanes est réalisée en chauffant à reflux du bois ou de la pâte dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3,85N. L'action de l'acide chlorhydrique à chaud permet d'abord l'hydrolyse des polysaccharides puis l'oxydation du pentose en furfural (réaction de Bial). Le furfural est ensuite dosé par colorimétrie selon la norme TAPPI T223 cm-84.

7. Barium Activity Number, BAN (AATCC 89-1998)

Le BAN permet de mesurer le degré de mercerisation d'une pâte traitée par des solutions de soude, par rapport à une référence, généralement des linters de coton, ainsi que par rapport à un échantillon de pâte non traitée. La mesure du BAN ne donne pas une mesure absolue du degré de mercerisation, mais permettra de comparer l'impact de différentes conditions de traitement.

Le BAN est mesuré par imprégnation d'échantillons de cellulose dans une solution aqueuse d'hydroxyde de Baryum pendant 2H à 25°C, selon la norme AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorist) 89-1998. On dose ensuite l'hydroxyde de baryum non consommé contenu dans le filtrat.

Le dosage de la solution seule permet de déterminer le blanc.

Par exemple, le dosage de l'échantillon nécessite 19,6mL d'acide chlorhydrique, le blanc 24,9 et l'échantillon de référence 21,1.

Le BAN est alors :

$$\text{BAN} = \frac{24,9 - 19,6}{24,9 - 21,1} \times 100 = 140$$

Une valeur de BAN de 100 indique l'absence complète de mercerisation. Une mercerisation est considérée comme totale pour un BAN supérieur à 200. Entre les deux, la mercerisation est dite partielle. Néanmoins, la mise à jour de la norme utilisée en 2003 indique que la mercerisation peut être considéré comme totale avec des BAN supérieurs à 150. Ce manque de précision renforce encore le flou qu'il existe autour de la mercerisation de la cellulose. Les mesures de BAN seront parfois accompagnées d'autres mesures afin de confirmer ou non la présence de cellulose mercerisée.

8. Autres techniques d'analyse utilisées

Certaines analyses pratiquées au laboratoire ont été utilisées de façon occasionnelle au cours de cette étude :

L'indice de cuivre (IC)

L'indice de cuivre correspond à la quantité de cuivre réduit de l'état cuivrique à l'état cuivreux par 100g de matière cellulosiques. Mesuré à l'aide de la norme NF T 12-2004 et d'une procédure utilisée par Bergerac NC, l'indice de cuivre d'une pâte mesure son pouvoir réducteur. Les étapes de purification et de blanchiment entraînent en effet la formation de groupements carbonyles par oxydation des fonctions alcools de la cellulose. La mesure de l'indice de cuivre permet donc de mesurer l'état de dégradation de la cellulose : plus une pâte de cellulose a été traitée dans des conditions très oxydantes, plus l'indice de cuivre sera grand.

La qualité optique (QO)

La qualité optique d'une pâte de cellulose est mesurée par l'absorbance d'une solution de cellulose dans de l'acide sulfurique à 72% en masse selon une méthode employée à Bergerac NC.

La densité optique (DO) est l'absorbance de la solution de cellulose à 435nm. La turbidité (TU) est l'absorbance de cette même solution à 630nm. La différence DO-TU donne la qualité optique d'une pâte de cellulose en solution. La qualité optique d'une pâte est directement reliée à sa pureté (hémicellulose, extraits, lignine), mais aussi à sa teneur en groupements carbonyles.

Analyse morphologique

L'utilisation de l'appareil MORFI permet, grâce à une caméra, de mesurer la longueur, la largeur et la courbure des fibres en suspension, ainsi que la masse linéique, le nombre de fibres par gramme et le pourcentage d'éléments fins.

Enfin, au cours de cette étude, nous avons été amené à confier des échantillons à des laboratoires externes afin de réaliser des analyses complémentaires. Nous avons donc ponctuellement utilisé :

La mesure de l'indice de cristallinité InC par diffraction des rayons X, selon une méthode publiée par Buschle-Diller et Zeronian en 1992²³, permet de calculer directement la proportion relative des polymorphes Cellulose I / Cellulose II et donc de mesurer l'impact des traitements de purification sur la cellulose.

De même, la résonance magnétique nucléaire ¹³C en utilisant les techniques de transfert de polarisation (CP : Cross Polarization) et de rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) en phase solide permet l'étude de la structure cristalline des polymères, montrant le polymorphisme, les zones amorphes et cristallines ainsi que les zones intermédiaires semi-cristallines.

Appliquée à la cellulose (Figure 29), la RMN ¹³C CP-MAS permet de déterminer le taux de cellulose II sur l'apparition de pics caractéristiques de la cellulose II qui ne se recouvrent pas avec ceux de la cellulose native (de type I). Le taux de cellulose II est évalué à partir de la contribution des C6 de la cellulose native entre 66.5 et 65.0 ppm²⁴. L'indice de cristallinité est estimé par la présence de deux massifs distincts pour les contributions cristallines et désordonnées (amorphe + hémicelluloses)²⁵. L'indice de cristallinité est calculé comme le rapport des intégrales des contributions cristallines (91.4-86.2 ppm pour la cellulose I, 91.0-86.8 pour la cellulose II) sur la somme des contributions amorphes plus cristallines.

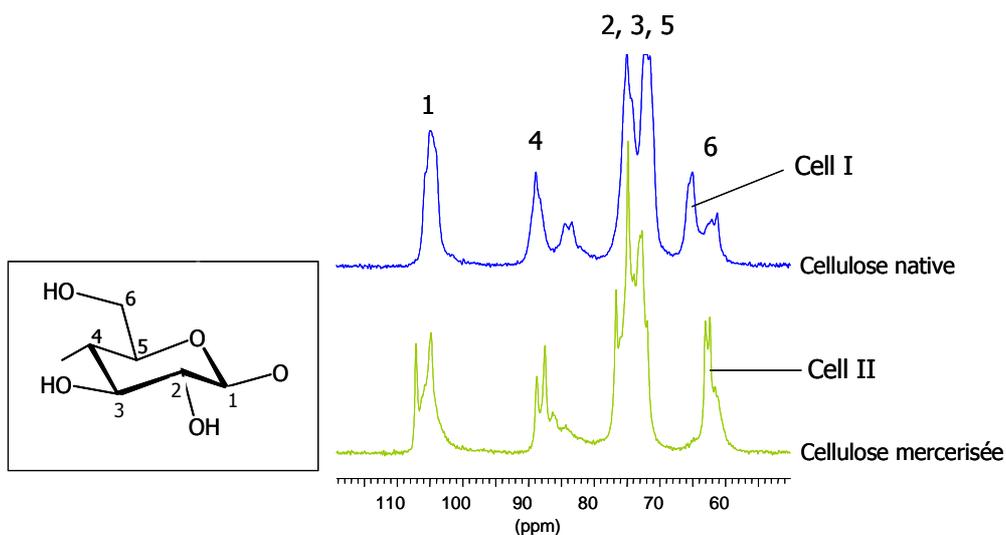


Figure 29 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS d'une cellulose native du bois (en bleu) et du même échantillon après mercerisation (en vert) (document interne)

Sur l'exemple ci-dessus, les spectres obtenus en RMN ^{13}C CP-MAS permettent de calculer l'indice de cristallinité : il est de 0,56 pour la cellulose native et de 0,45 pour la cellulose mercerisée. On s'aperçoit que le taux de cristallinité diminue lors de la mercerisation, comme évoqué plus haut (II.A.1.b). Le taux de cellulose II pour l'échantillon mercerisé est de 96%.

III. Extraction et purification de la cellulose

Pour être utilisée comme matière première dans la synthèse des dérivés cellulosiques, la cellulose doit être extraite du bois, puis purifiée.

L'extraction de la cellulose, ou cuisson du bois, consiste à solubiliser le maximum de lignine grâce à l'action combinée de réactifs chimiques et de la température. Les pâtes de cellulose issues de ces procédés d'extractions sont qualifiées de pâtes chimiques, par opposition avec les pâtes mécaniques et thermomécaniques, principalement destinées à la production de papier. Seuls les procédés d'extraction chimique permettent d'atteindre la pureté nécessaire pour l'utilisation de la cellulose dans l'industrie des dérivés cellulosiques.

La production de pâtes à usage chimique peut être divisée en 3 étapes : extraction, purification et blanchiment. Deux types de procédés coexistent pour l'extraction : le procédé Kraft (basique) et le procédé bisulfite (acide). Les réactions mises en jeu et leurs principales caractéristiques sont présentées ci-dessous. Actuellement, la majorité des pâtes chimiques destinées à la synthèse des dérivés cellulosiques est produite par le procédé bisulfite. Les deux usines du groupe TEMBEC participant à cette étude (Tartas, en France, et Témiscaming, au Québec) utilisent ce procédé.

Après la cuisson, la purification de la cellulose permet d'éliminer les constituants du bois qui ont résisté à la cuisson. Les principales impuretés sont les hémicelluloses, qui du fait de leur nature chimique réagissent de la même façon que la cellulose, et la lignine résiduelle. Nous verrons dans ce chapitre quels sont les principaux procédés de purification, au niveau chimique et technologique. Enfin, le blanchiment de la cellulose permet d'éliminer les dernières traces de lignine. Cette étape ayant peu d'influence sur le taux d'hémicelluloses, la chimie du blanchiment n'a pas fait l'objet d'une étude poussée. Nous regarderons quand même les principaux réactifs et conditions de réactions utilisés pour la production de pâtes chimiques.

A. *Cuisson du bois*

1. Procédé KRAFT

Le procédé Kraft ou au sulfate représente aujourd'hui environ 80 % de la production mondiale de pâte à papier. Le procédé Kraft est issu d'une amélioration des procédés de cuisson à la soude par l'ajout de sulfure de sodium dans la liqueur de cuisson. Breveté en 1870 et 1871²⁶, il est rapidement devenu le procédé majoritaire tout d'abord en raison des qualités physiques de la fibre produite (d'où son nom), puis plus tard en raison de la facilité de recyclage des produits chimiques, de la quasi autonomie énergétique des sites de production et enfin de la polyvalence

du procédé vis-à-vis de différents types de bois²⁷. De plus, le sulfure de sodium possède un pouvoir faiblement réducteur qui protège la cellulose d'une oxydation trop poussée.

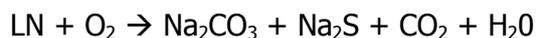
La cuisson est généralement conduite entre 150°C et 180°C pendant une à deux heures. Le procédé Kraft est aussi bien utilisé dans des lessiveurs continus ou en batch. A la fin de la cuisson, la liqueur extraite, la liqueur noire, est concentrée puis brûlée afin de récupérer de l'énergie et de régénérer la majeure partie des produits chimiques.

a) Chimie du procédé KRAFT²⁷

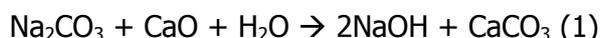
La liqueur de cuisson, la liqueur blanche, est une solution aqueuse contenant en majorité de la soude, de 80 à 140g/L et du sulfure de sodium Na₂S pour 30 à 40g/L. Les composants minoritaires, comme le carbonate de sodium Na₂CO₃, le sulfate de sodium Na₂SO₄ et le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃, sont issus des procédés mis en jeu dans le système de recyclage.

La liqueur extraite à la fin de la cuisson est appelée la liqueur noire. Elle contient la lignine, les polysaccharides et les extractibles dissous. La plupart des réactifs présents dans la liqueur blanche ont été consommés : les teneurs en NaOH et Na₂S sont de 1 à 6 g/L.

La liqueur noire (LN) est concentrée puis brûlée afin de produire de l'énergie et de la vapeur pour alimenter la production mais surtout pour récupérer les produits chimiques. Avec un milieu pauvre en dioxygène, la combustion de la liqueur noire permet de récupérer le sulfure de sodium et le carbonate de sodium sous forme de salin :



Ce salin en solution aqueuse est appelé liqueur verte. Pour récupérer la liqueur blanche à partir de la liqueur verte, cette dernière va être soumise à une étape de caustification :



Le sulfure de sodium Na₂S n'intervient pas dans cette réaction. Le carbonate de calcium CaCO₃, insoluble dans ce milieu fortement basique, est filtré puis la liqueur blanche est envoyée vers les lessiveurs pour une nouvelle étape de cuisson.

Le carbonate de calcium est alors calciné pour récupérer la chaux vive selon la réaction :

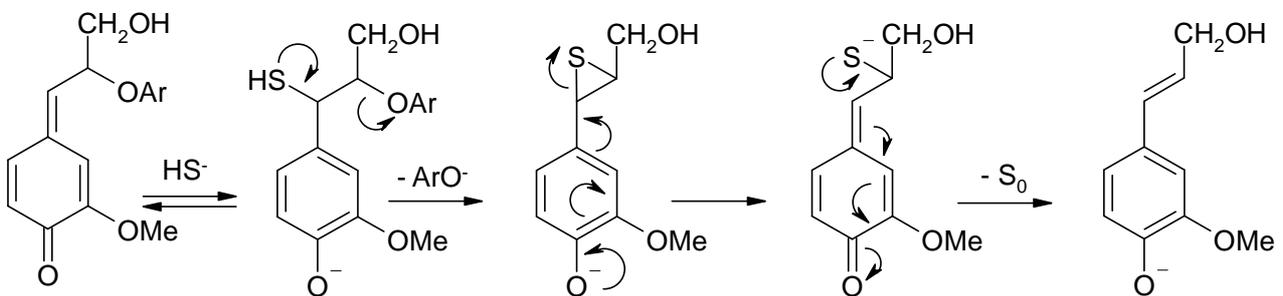


b) Réactions chimiques des composés du bois lors de la cuisson

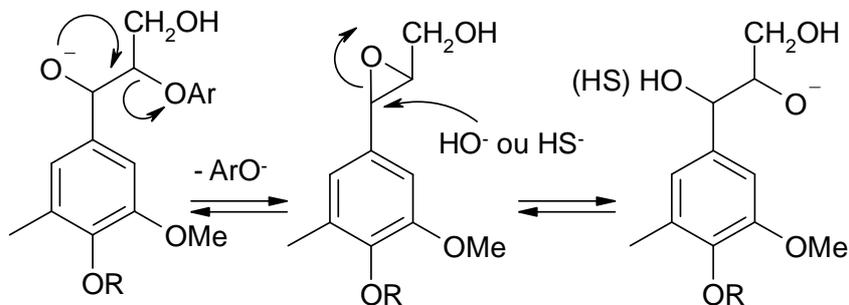
(i) Réactions de la lignine

La lignine, contrairement aux polysaccharides, va être sensible à la présence dans la liqueur de cuisson de l'ion fortement nucléophile HS^- . On peut diviser les réactions de la lignine en deux grandes étapes :

La première étape fait intervenir les motifs possédant des groupements phénoliques libres. Ce type de réactions provoque la rupture des liaisons β -O-4 et interviendront en premier dans le processus de délignification²⁸ :



Le deuxième type de réactions intervient sur les composés ne possédant pas de groupements phénoliques libres, par exemple :



Ce type de réactions nécessite des conditions (température, alcalinité) beaucoup plus dures que le premier, lorsque la température du milieu avoisine les 140°C.

(ii) Réactions des polysaccharides

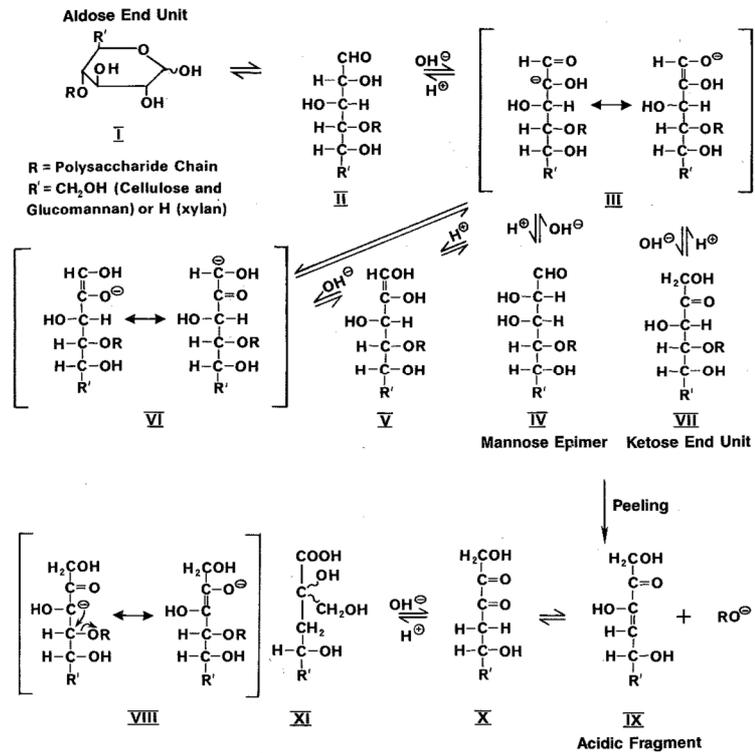
En milieu basique, les polysaccharides subissent des réactions d'hydrolyse, de fragmentation et de perte des chaînes latérales qui vont conduire à la dissolution des hémicelluloses et à la baisse du DP de la cellulose. Schématiquement, les réactions interviennent dans l'ordre suivant²⁸ :

Déacétylation des hémicelluloses pour des températures inférieures à 70°C

Réaction de peeling à des températures supérieures à 80°C.

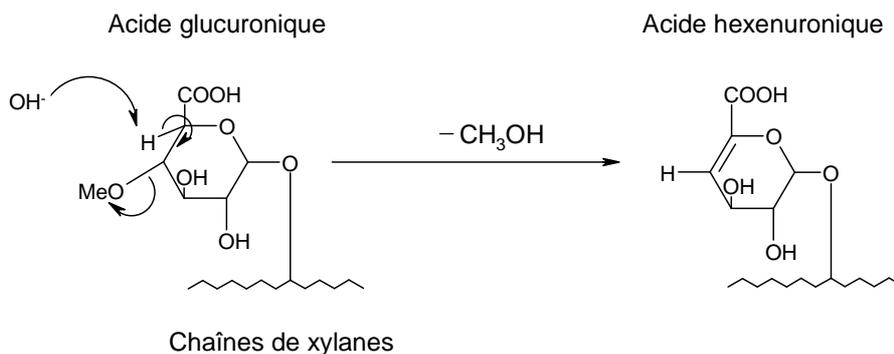
Hydrolyse basique à des températures supérieures à 140°C

Dissolution des hémicelluloses



Il s'agit donc, pour le producteur de pâtes à usage chimique, d'éliminer un maximum d'hémicelluloses en évitant autant que possible la dégradation de la cellulose. Les hémicelluloses, ramifiées contrairement à la cellulose, et de part leur caractère plus amorphe, auront tendance à réagir plus vite et seront donc éliminées plus facilement. De plus, les chaînes de faible DP seront directement solubles dans la liqueur de cuisson²⁷.

Dans un milieu fortement basique comme celui d'une cuisson Kraft, les groupements acide glucuronique présents en majorité sur les chaînes de xylanes peuvent subir une modification chimique qui conduit à la formation d'un groupement acide hexenuronique (Figure 31).



Ces structures formées ne sont pas colorées, mais consomment des réactifs de blanchiment. Elles peuvent aussi réagir avec le permanganate de potassium utilisé dans la mesure de l'IK, ce qui fausse la mesure et peut ainsi entraîner une surconsommation de réactifs de blanchiment²⁹.

(iii) Réactions des extractibles

Les extractibles (résines, acides gras, terpènes) sont généralement solubles dans les solutions alcalines. Cependant, une teneur trop élevée en extractibles conduit à une surconsommation de réactifs durant la cuisson.

Les acides résiniques et les acides gras subissent des réactions de saponification et seront récupérés sous forme de savons de tall-oil.

Les fractions plus légères (terpènes) seront condensées à partir des vapeurs issues de la cuisson pour former l'essence de térébenthine. Lors de la cuisson Kraft de feuillus, il n'y a pas de récupération de tall-oil ni d'essence de térébenthine.

c) Utilisation d'antraquinone (AQ) lors de la cuisson

L'utilisation de dérivés de l'antraquinone pour améliorer le rendement et la délignification des cuissons Kraft a été découverte en 1972³⁰, puis breveté en 1977³¹. Les mécanismes sont complexes, mais peuvent être résumés à un cycle redox du couple antraquinone/antrahydroquinone (AQ/AHQ) (Figure 32)³²

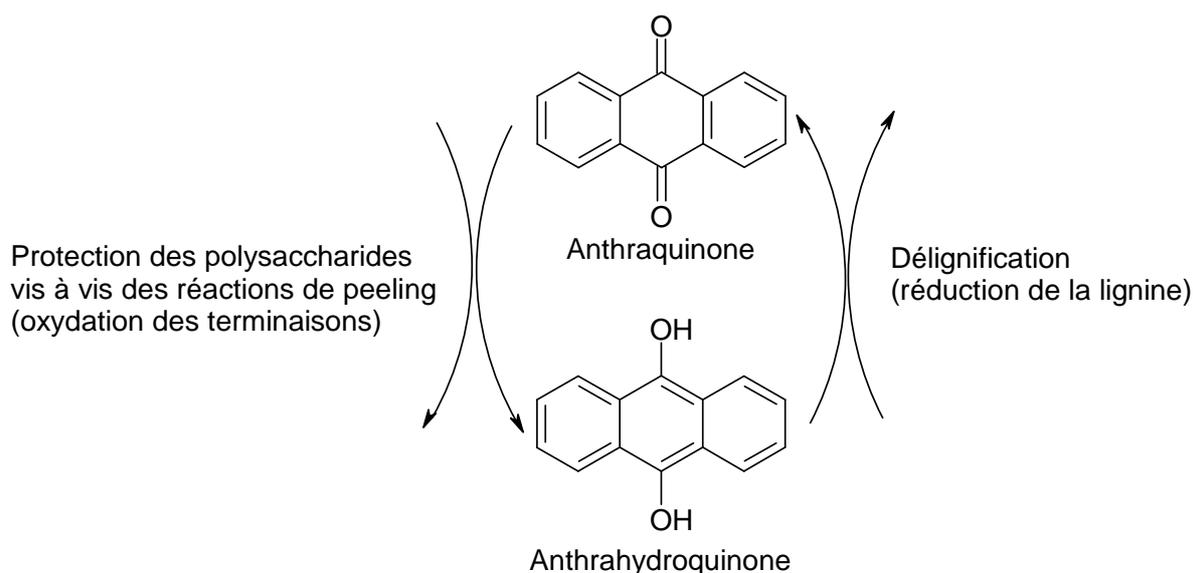


Figure 32 : Mécanisme redox de l'action de l'antraquinone³²

Adapté à la production de fibres papetières, l'ajout d'antraquinone lors de la cuisson Kraft préserve aussi bien la cellulose que les hémicelluloses et conduit à une augmentation du

rendement. Il n'est donc pas systématiquement appliqué pour la production de pâtes pour dérivés cellulosiques.

2. Autres procédés alcalins

Il reste peu de procédés alcalins autres que le procédé Kraft. Leur utilisation se limite à la fabrication de pâtes à partir de plantes annuelles ou de pâtes à papier, comme le procédé à la soude (soda process) qui utilise ce réactif seul.

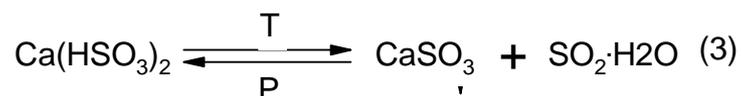
3. Procédé BISULFITE

a) Historique et définition¹⁹

Les premiers essais de cuisson de matières végétales dans des solutions aqueuses de dioxyde de soufre datent de 1857. La cuisson du bois par des solutions aqueuses de SO₂ donnait des pâtes de bois grises, et il a fallu attendre 1867 pour qu'un brevet soit déposé³³. Ce brevet mentionne que l'ajout d'une base soluble comme le sulfite de calcium (CaSO₃) ou le bisulfite de calcium (Ca(HSO₃)₂) dans la solution aqueuse de SO₂ permettait d'obtenir des pâtes plus blanches ou plus faciles à blanchir.

Ce procédé supplanta rapidement le procédé Kraft et resta largement majoritaire pour la production de pâte destinée à la production de dérivés cellulosiques en raison de la blancheur des pâtes produites et du faible coût des matières premières. La suprématie du bisulfite déclina à partir des années 1950, grâce à l'amélioration des pâtes Kraft par une préhydrolyse des copeaux (voir III.B.3). A ce jour, les usines bisulfite sont toujours majoritaires en ce qui concerne la production de pâtes à haute pureté.

Pourtant le procédé au bisulfite de calcium souffrait d'inconvénients majeurs qui ont rapidement limité son évolution, notamment à la suite de l'apparition des premières réglementations de protection de l'environnement. Le bisulfite de calcium n'est soluble qu'à un pH inférieur à 2,3 et sa solubilité diminue lorsque la température augmente :



Afin de limiter la précipitation du sulfite de calcium, il fallait travailler à des températures inférieures à 120°C et sous excès de SO₂.

L'autre inconvénient majeur du procédé au bisulfite de calcium était la formation de sulfate de calcium CaSO₄ durant le recyclage des lessives de cuisson. Le sulfate de calcium est relativement

stable et nécessite des températures supérieures à 1200°C pour pouvoir être recyclé²⁸ : aucune usine utilisant le bisulfite de calcium ne régénérerait ses produits chimiques.

Pourtant utilisées dès le début des essais du procédé bisulfite, les autres bases plus solubles, comme le sulfite de magnésium (1872), le sulfite d'ammonium (1902) et le sulfite de sodium (1857), ont ensuite permis de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation industrielle du calcium. De plus, l'utilisation des cations monovalents, solubles à pH acide et basique, a permis d'élargir la gamme d'utilisation du procédé bisulfite (Tableau 5).

Tableau 5 : Nomenclature des différents procédés au bisulfite en fonction de la gamme de pH utilisée¹⁹

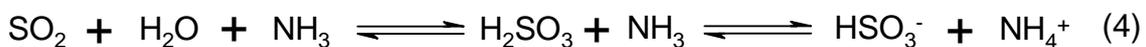
Nomenclature	Gamme de pH	Cations	Espèces actives
Bisulfite acide	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻
Bisulfite	3-5	Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻
Sulfite neutre	6-9	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻
Sulfite alcalin	10-13,5	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻

La chimie du procédé reste néanmoins la même quelles que soient la base et le pH utilisés. Lors de cette étude, nous nous sommes focalisé sur l'utilisation et la mise au point de pâtes de cellulose en utilisant les paramètres actuellement utilisés dans les usines du groupe TEMBEC. Les deux usines considérées utilisent un procédé au bisulfite d'ammonium, à des pH variant entre 1 et 2. Les autres procédés utilisant le bisulfite sont décrits dans le paragraphe III.A.4.

b) Chimie du procédé au bisulfite d'ammonium : espèces en solution et nomenclature

La lessive de cuisson est préparée par barbotage de SO₂ gazeux dans une solution d'ammoniaque.

Les équilibres chimiques qui interviennent lors de la dissolution du SO₂ gazeux sont les suivants :



L'espèce H₂SO₃, l'acide sulfureux, n'existe pas réellement en solution³⁴. On voit que l'ajout d'une base permet de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ion HSO₃⁻. La lessive de cuisson contient donc¹⁹ :

L'espèce (HSO₃⁻, NH₄⁺), le bisulfite d'ammonium, que l'on nomme **SO₂ combiné**. Il se forme autant de SO₂ combiné qu'il y a d'ammoniac dissout.

Le SO₂ non lié à l'ammoniac, que l'on nomme **SO₂ libre**

Le **SO₂ total** est la quantité totale de SO₂ mise en solution. On aura donc :

$$[\text{SO}_2 \text{ total}] = [\text{SO}_2 \text{ libre}] + [\text{SO}_2 \text{ combiné}]$$

Le ratio de la lessive de cuisson est le rapport **[SO₂ combiné]/[SO₂ total]**.

(Voir mode de calcul en annexe)

Les cuissons au bisulfite nécessitent une longue période d'imprégnation des copeaux, car les lessives acides pénètrent moins bien que les lessives basiques. Les cuissons acides sont plus longues (6 à 8 heures) et demandent des températures moins élevées (maximum 150°C) que les cuissons Kraft¹⁹. De plus, les usines au bisulfite n'utilisent que des cuissons discontinues, alors qu'il existe des usines Kraft en batch ou en continu.

Le SO₂ qui s'échappe des lessiveurs durant la cuisson est utilisé pour enrichir la liqueur blanche en préparation. A la fin de la cuisson, une partie des liqueurs noires sera brûlée pour récupérer là aussi le SO₂. L'ammoniac n'est pas recyclé.

c) Réactions chimiques des composants du bois lors de la cuisson

La cuisson du bois par le procédé bisulfite repose sur deux phénomènes distincts qui sont détaillés ci-dessous : la sulfonation de la lignine (puis l'hydrolyse acide de la lignine sulfonée) et l'hydrolyse acide des polysaccharides.

(i) Réaction de la lignine

Les principales réactions affectant la lignine sont la sulfonation ainsi que la condensation. La sulfonation de la lignine est la réaction principale. Le milieu acide favorise la formation de cation benzylique qui réagissent à leur tour avec l'ion nucléophile HSO₃⁻ (Figure 33)

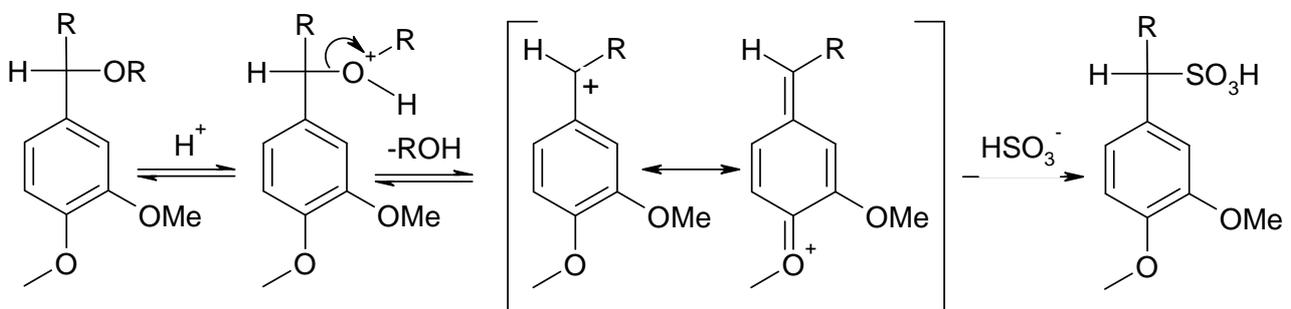


Figure 33 : Sulfonation de la lignine¹⁹

Le milieu acide favorise aussi l'hydrolyse des liaisons lignine-hémicelluloses, ainsi que dans une moindre mesure, les liaisons lignine-lignine⁴.

Une partie de la liqueur noire, contenant de la lignine sulfonée, ou lignosulfonates, sera récupérée et valorisée comme additifs de construction, additifs alimentaires pour le bétail, ou par exemple comme matière première dans la synthèse de la vanilline. Le reste de la liqueur noire est brûlé pour récupérer le SO₂.

A la fin de la cuisson, lorsque tout le bisulfite aura été consommé, ou lorsque l'acidité de la cuisson est trop importante, les réactions de condensation de la lignine seront favorisées (Figure 34).

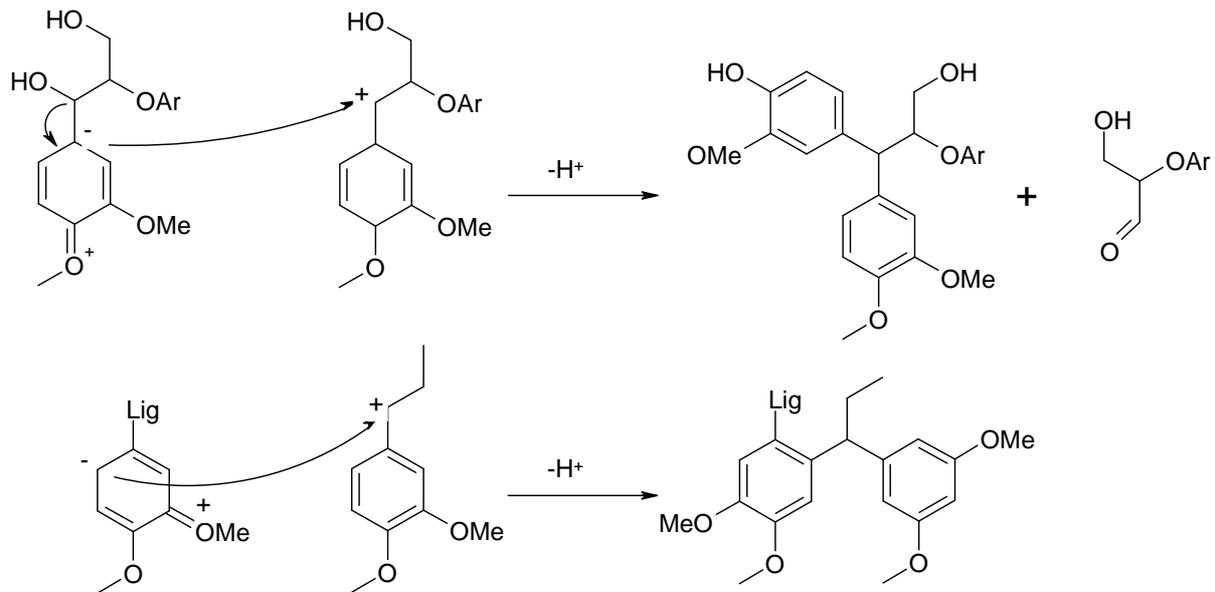


Figure 34 : Exemples de réactions de condensation de la lignine⁴

Ces réactions de condensation entrent en compétition avec les réactions de sulfonation et d'hydrolyse de la lignine : elles conduisent à la formation de liaisons carbone-carbone, et donc de composés hydrophobes de haut poids moléculaire plus difficiles à dissoudre dans la lessive de cuisson.

(ii) Réaction des polysaccharides

Dans les conditions d'une cuisson bisulfite, la principale réaction des polysaccharides est l'hydrolyse des liaisons glycosidiques :

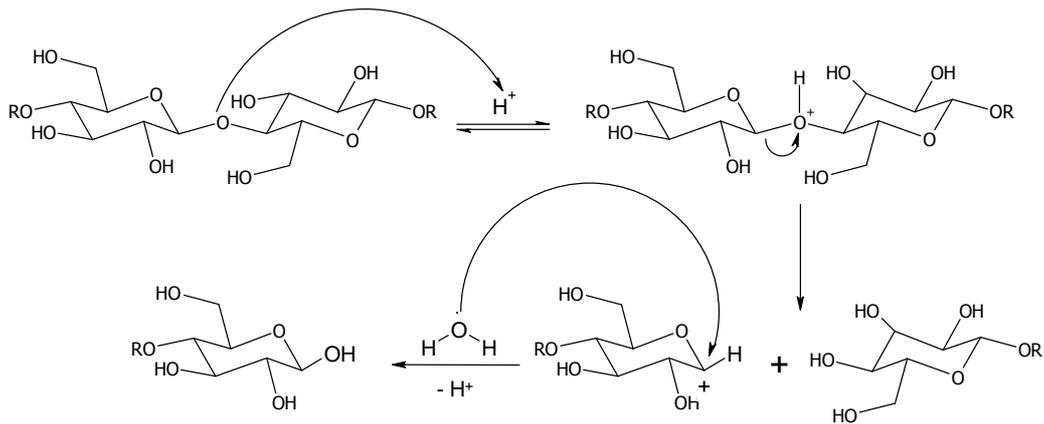


Figure 35 : Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose en milieu acide⁴

Comme dans le cas de la cuisson Kraft, les hémicelluloses réagiront plus facilement que la cellulose. En effet les hémicelluloses sont généralement ramifiées, ce qui augmente leur caractère amorphe et donc leur accessibilité vis-à-vis des réactifs.

Il existe néanmoins une différence de réactivité des différentes hémicelluloses lors de la cuisson au bisulfite. Les xylanes des résineux réagiront plus rapidement que les xylanes des feuillus : chez les feuillus, la présence d'acide glucuronique ralentit considérablement les réactions d'hydrolyse²⁸. Les glucomanannes, hémicelluloses majoritaires chez les résineux, seront plus résistants car généralement linéaires^{4,19}. Ces différences expliquent en partie la sensibilité du procédé bisulfite vis-à-vis des différentes espèces de bois contrairement au procédé Kraft.

(iii) Réaction des extractibles

Les réactions des extractibles dans la liqueur acide sont nombreuses et complexes²⁸. La plupart des acides résiniques ont tendance à coaguler sur les parois des lessiveurs ou sur les fibres de cellulose (pitch). Les esters d'acide gras sont hydrolysés. Les terpènes, ainsi que de façon générale, tous les types d'extractibles, subissent des réactions de condensation avec la lignine. Il apparaît ici que le procédé bisulfite acide est bien moins efficace que le procédé Kraft pour l'élimination des extractibles du bois.

d) Influence des conditions de cuisson sur les propriétés des pâtes de cellulose

A la fin de la cuisson, lorsque que le SO₂ combiné est en quantité insuffisante, ou lorsque la température finale est trop élevée, l'acidité du milieu n'est plus tamponnée par la base dissoute : la lessive de cuisson devient de plus en plus acide, ce qui favorise les réactions de condensation de

la lignine et d'hydrolyse de la cellulose⁴. Ce phénomène est à l'origine des pâtes grises obtenues lors des premiers essais de cuisson avec des solutions aqueuses de SO₂. Le taux de SO₂ combiné doit donc être ajusté de façon à assurer une délignification suffisante.

Un taux trop élevé de base dissoute augmente le pH de la lessive et aura donc tendance à limiter les réactions d'hydrolyse des polysaccharides. Les cuissons avec des taux élevés de bases étaient utilisées pour la production de papiers dans lesquels les hémicelluloses augmentent la cohésion et la résistance physique.

De plus, une augmentation de la température de cuisson conduit à une diminution de la sélectivité entre l'hydrolyse des hémicelluloses et de la cellulose⁴.

Le diagramme de Kaufmann ci-dessous illustre la différence existante entre des cuissons réussies et les autres.

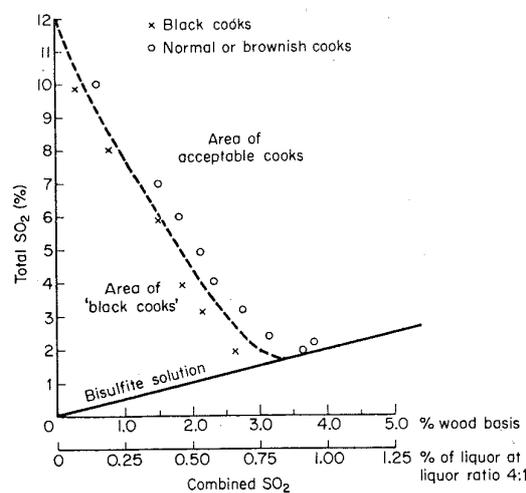


Figure 36 : diagramme de Kaufmann, influence des conditions de cuisson sur la condensation de la lignine⁴

L'augmentation de l'acidité de la lessive peut pourtant être un moyen de favoriser l'hydrolyse des hémicelluloses. Des études montrent que l'utilisation de lessives très acides (faible taux de SO₂ combiné ou fort taux de SO₂ total) permet de diminuer la teneur des pâtes en hémicelluloses^{28,35}.

L'augmentation de la durée de cuisson³⁵ ou l'augmentation de la pression du lessiveur⁴ peuvent être des solutions pour pallier à la baisse de sélectivité de l'hydrolyse, mais sont généralement difficiles à appliquer dans une installation industrielle existante.

4. Autres procédés de cuisson au bisulfite

Ces autres procédés utilisent des pH plus élevés qui diminuent les réactions de condensation de la lignine. On peut citer²⁸ :

Le procédé Magnefite, qui utilise du bisulfite de magnésium $Mg(HSO_3)_2$ à pH=4. La température de cuisson est de 155°C pour les feuillus, et de 165°C pour les résineux, afin d'améliorer la délignification. Les cuissons Magnefite conduisent néanmoins à des pâtes plus riches en hémicelluloses et plus difficiles à blanchir que des pâtes issues de cuissons bisulfite acide.

Le procédé Magnefite associé à un deuxième stade de cuisson neutre. La base utilisée pour le deuxième stade est de l'oxyde de magnésium. L'espèce active est alors le sulfite de magnésium $MgSO_3$ et le pH est de l'ordre de 6. La température de cuisson doit être poussée à plus de 170°C pour le deuxième stade. Cette technologie produit des pâtes très pures (α -cellulose>90%) et possédant des propriétés physiques meilleures que les pâtes issues de cuissons bisulfite acide. Cette technologie était utilisée par le groupe Weyerhaeuser dans son usine de Cosmopolis (Etats-Unis).

Le procédé Sivola, développé dans les années 1950, qui utilise le bisulfite de sodium $Na_2(HSO_3)_2$ à pH=4 puis un deuxième stade à pH=8 après l'ajout de carbonate de sodium. A des indices Kappa identiques, et pour le même type de bois, le rendement de cuisson est moins bon qu'une cuisson bisulfite acide, et le taux d'hémicellulose plus élevé.

Le procédé Stora, qui utilise le sulfite d'hydrogène, a été développé pour la cuisson de bois très riches en résine et pour la production de pâtes à papier riches en hémicelluloses. Modifié par l'ajout d'un deuxième stade acide, ce procédé est utilisé par le groupe Domsjö Fabriker AB (Suède) pour produire une pâte de résineux de haute pureté ($R18>95\%$). Le principal intérêt de ce procédé est la possibilité de régénération de la totalité des réactifs de cuisson.

5. Autres procédés de cuisson : les procédés organosolv

Parallèlement à la production de pâte de cellulose par les procédés Kraft et bisulfite, d'autres procédés utilisant des solvants organiques ont fait leur apparition dans les années 1990, basés sur des travaux datant de 1931. Ces procédés présentent l'avantage de ne pas émettre de composés soufrés et de permettre un recyclage théoriquement plus efficace des produits chimiques (récupération des solvants par distillation). Ces procédés sont marginaux, et beaucoup sont encore au stade du pilote. Parmi les procédés existants, on peut citer le procédé ORGANOCELL (soude/méthanol), MILOX (acide formique/acide performique HCO_3H), ACETOSOLV (acide acétique).

Le procédé ASAM³⁶ (Alkaline Sulfite Anthraquinone Methanol) reste pour l'instant un des procédés les plus prometteurs, mais souffre encore de nombreux désavantages : l'utilisation de méthanol,

solvant inflammable et toxique, système de recyclage du sulfite de sodium complexe donc coûteux, valorisation difficile des sous-produits.

6. Conclusion sur l'extraction de la cellulose

Le procédé Kraft représente quasiment 80% de la production mondiale de pâte de bois, le procédé bisulfite seulement 5%. Historiquement, le Kraft a toujours été préféré pour les propriétés physiques des pâtes produites (indice de déchirement et longueur de rupture), le bisulfite étant apprécié pour sa flexibilité : grâce à ses cuissons en batch et à l'aptitude des pâtes au blanchiment, permet une production de pâtes avec une gamme d'IVL large (400 à 1750 mL/g) tout en conservant une blancheur élevée.

Le procédé Kraft a comme avantage d'être peu sensible à la ressource fibreuse et de permettre un recyclage des réactifs chimiques plus efficace dans une usine. Le procédé bisulfite est pourtant toujours majoritaire pour la production de pâte de cellulose destinée à l'industrie chimique des dérivés cellulosiques, pour les raisons évoquées ci-dessus. Les améliorations apportées au procédé Kraft (préhydrolyse des copeaux) parfois associées à une extraction alcaline à froid (voir III.B) permettent d'obtenir des pâtes à très haut niveau de pureté ($R_{18} > 98\%$) mais nécessitent un investissement important. L'un des objectifs de cette étude est de mettre au point des procédés d'extraction et de purification de la cellulose adaptés au procédé bisulfite pour la production de pâte de pureté équivalente à celles produites par un procédé Kraft préhydrolysé.

B. *Purification de la cellulose*

Après la cuisson, la pâte contient de la lignine résiduelle (environ 3% à 6%), des hémicelluloses et des chaînes de cellulose dégradée (le R_{18} sortie cuisson est d'environ de 90%). Pour atteindre les niveaux de pureté compatibles avec la production de dérivés cellulosiques ($R_{18} > 96\%$), les pâtes de cellulose doivent être purifiées de façon intensive.

Dans les usines utilisant un procédé de cuisson acide, la première étape de purification est une étape d'extraction alcaline à haute température HCE (Hot Caustic Extraction), parfois complétée d'une étape d'extraction alcaline à basse température CCE (Cold Caustic Extraction).

Dans les usines Kraft, une étape HCE n'a que peu d'influence, car les réactions chimiques mises en jeu sont les mêmes que lors de la cuisson : dissolution de la lignine et réactions de peeling sur les polysaccharides. Par contre, le procédé d'extraction alcaline à basse température est plus souvent utilisé pour les usines Kraft produisant des pâtes à haute pureté. Certaines usines Kraft, fonctionnant avec une cuisson en batch, sont dotées d'un système de préhydrolyse des copeaux, qui permet d'extraire les hémicelluloses avant la cuisson (voir ci-dessous).

Afin de faciliter la lecture de cette partie, il est important de définir deux notions importantes : la concentration en pâte et le taux de réactifs par rapport à la masse de pâte.

La concentration en pâte sera exprimée en pourcentage de pâte sèche par rapport à la masse totale introduite (pâte sèche, réactifs, eau). Pour des raisons de simplification, on considère que la densité des solutions aqueuses contenant les réactifs est égale à 1.

Le taux de réactifs sera lui exprimé en masse de réactifs introduits par rapport à la masse de pâte sèche ou en pourcentage.

Par exemple, pour 100g de pâte sèche mélangée avec 45mL d'une solution de soude à 200g/L et 855 mL d'eau :

$$\text{La concentration en pâte est de } \frac{100}{100 + 855 + 45} = 0,1 \text{ soit } 10\%$$

$$\text{Quantité de soude introduite : } \frac{200 \times 45}{1000} = 9\text{g}$$

Taux de réactifs : 9g de soude pour 100g de pâte sèche soit 9%, ou encore 90 kg/t

Dans la partie concernant l'extraction alcaline à plus basse température, au vu des fortes concentrations de soude utilisées, la notion de taux de réactif concernant la soude est inadaptée. La notion importante est alors la concentration de la solution de soude. Celle-ci sera préférentiellement indiquée en pourcentage massique ou en kg/t, plutôt qu'en g/L. En effet, les concentrations utilisées ne permettent pas de considérer que la densité de ces solutions est toujours égale à 1. De plus, la notion de pourcentage massique permet de s'affranchir de la variation de la densité en fonction de la température. Une table (en annexe) permet de croiser la concentration en soude d'une solution en pourcentage massique et en g/L en fonction de la température.

1. Extraction alcaline à chaud²⁰

L'étape de purification par extraction alcaline à chaud HCE est seulement utilisée pour la purification des pâtes issues de cuisson bisulfite. L'extraction alcaline placée après la cuisson a une importance primordiale pour l'élimination des résines et des hémicelluloses après la cuisson bisulfite de bois résineux¹⁹. Actuellement, c'est l'étape principale de purification des usines TEMBEC.

a) Influence de la concentration en pâte et du temps de séjour

Pour une même quantité de soude introduite, une concentration en pâte plus élevée (donc une quantité d'eau plus réduite) induit mathématiquement une concentration en soude plus importante. Un exemple de calcul permet d'illustrer ce phénomène, pour 100g de pâte et 10g de soude :

Pour avoir une concentration en pâte de 10%, il faut 900mL d'eau. La concentration en soude est de 11,1g/L.

Pour avoir une concentration en pâte de 15%, il faut 667 mL d'eau. La concentration en soude est alors de 15g/L

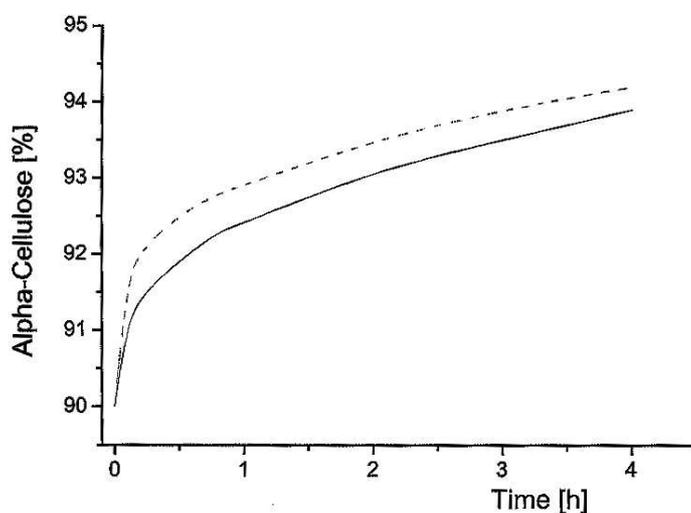


Figure 37 : Influence de la concentration en pâte et du temps de séjour sur le taux d' α -cellulose pour une pâte de résineux traitée à 90°C avec un taux de soude de 4% (en pointillé concentration de 10%, en ligne pleine 5%)²⁰

Comme nous le verrons ci-dessous, l'augmentation de la concentration en pâte entraîne une hausse du taux d' α -cellulose (Figure 37). Dans les usines TEMBEC, la concentration en pâte est d'environ 10% pour Tartas et d'environ 15% pour Témiscaming.

Le temps de séjour a aussi une influence sur la purification : les réactions chimiques mises en jeu (solubilisation de la lignine, hydrolyse des hémicelluloses, peeling) ne sont pas instantanées. La principale limitation du temps de séjour est d'ordre technologique : en effet, le temps de séjour est directement relié à la taille du réacteur. Le temps de séjour d'environ 90 minutes utilisé dans les usines TEMBEC nécessite déjà un réacteur d'un volume total de 270 m³.

L'extraction alcaline à chaud est parfois utilisée en présence de dioxygène, surtout pour la production de pâte à haute blancheur, le dioxygène agissant comme un agent blanchissant. Son utilisation entraîne une augmentation de la consommation en soude (ou une baisse de l'efficacité

de purification pour un taux de soude donné) mais surtout une baisse de l'IVL des pâtes et donc du rendement global. Actuellement, le dioxygène n'est plus utilisé dans les usines TEMBEC pour la production de pâtes de haute pureté.

b) Influence de la concentration en soude

La Figure 38 illustre l'influence de la concentration en soude sur le R18 et l'IK d'une pâte bisulfite de feuillus. On voit clairement que la purification de la pâte atteint un maximum pour des taux de soude d'environ 100 kg/tonne de pâte sèche. Au-delà, le gain en R18 comparé au coût de la soude ne justifie pas l'usage de quantités de soude plus importantes.

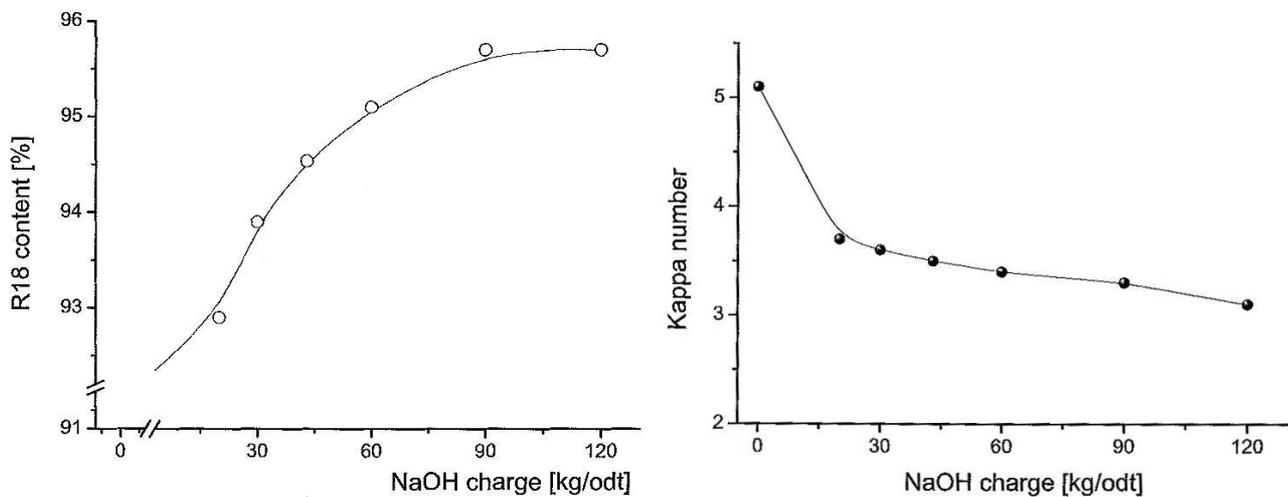


Figure 38 : Influence du taux de soude sur le R18 et le Kappa d'une pâte bisulfite de feuillus, 90°C pendant 90min (R18) et 240min (Kappa)²⁰

De plus, des taux de soude trop élevés entraînent aussi une baisse de rendement (voir ci-dessous).

L'élimination de la lignine est beaucoup plus efficace. Au-delà d'environ 4% de soude, on voit que l'indice Kappa n'évolue quasiment plus. Lors de la production de pâtes à haute viscosité, on cherchera d'abord à préserver le DP au détriment du R18. Des taux de soude moins importants seront donc employés. La lignine résiduelle sera éliminée dans les étapes de blanchiment.

Le taux de soude employé dans les usines TEMBEC pour la production de pâtes à haut niveau de pureté est de l'ordre de 10%. Les pâtes ainsi produites ont un R18 d'environ 96%.

c) Influence de la température

Comme le montre la figure ci-dessous, une température d'au moins 100°C est nécessaire pour activer les réactions chimiques de purification. Par contre, des températures trop élevées

(>140°C) entraînent une dégradation des fibres de cellulose, qui se traduit par une baisse du R10, alors que le gain en R18 est minime.

Dans les usines TEMBEC, l'étape HCE est conduite à des températures comprises entre 128°C et 135°C.

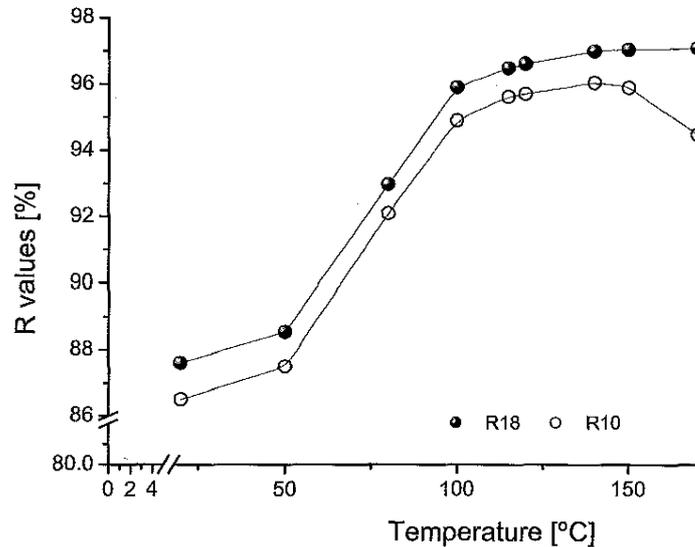


Figure 39 : Influence de la température sur le R10/R18 d'une pâte sulfite de résineux, NaOH 12%, 4 heures²⁰

d) Rendement de purification, effet sur l'IVL des pâtes

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étape HCE nécessite des conditions assez dures afin d'atteindre des niveaux de pureté élevée (R18=96%). L'élimination des impuretés se traduit par une baisse de rendement assez importante, et plus la pureté visée sera haute, plus la baisse de rendement sera importante. Pour une pâte bisulfite de résineux, la perte de rendement est estimée à environ 3,3% pour chaque point de R18 jusqu'à un R18 de 96%. Au dessus de cette valeur, la perte de rendement est estimée à environ 4,1%. Cette différence, ramenée à la production annuelle de pâte d'une des usines étudiées (environ 165000 t/an) représente une perte non négligeable. La Figure 40 ci-dessous illustre la perte de rendement qui intervient pour des R18 supérieur à 96%.

Afin de maintenir des rendements de production corrects, le R18 est généralement limité à 96%. Cette baisse de rendement s'explique d'abord par la dégradation (peeling) puis la dissolution des polysaccharides. Les hémicelluloses et les chaînes les plus courtes de cellulose sont éliminées en premier : ceci implique que l'IVL, c'est-à-dire le DP moyen des chaînes, aura tendance à augmenter après une étape HCE. Cette augmentation pourra nécessiter une correction de l'IVL dans les étapes de blanchiment, car les pâtes destinées à la production de dérivés cellulosiques sont généralement des pâtes à basse viscosité.

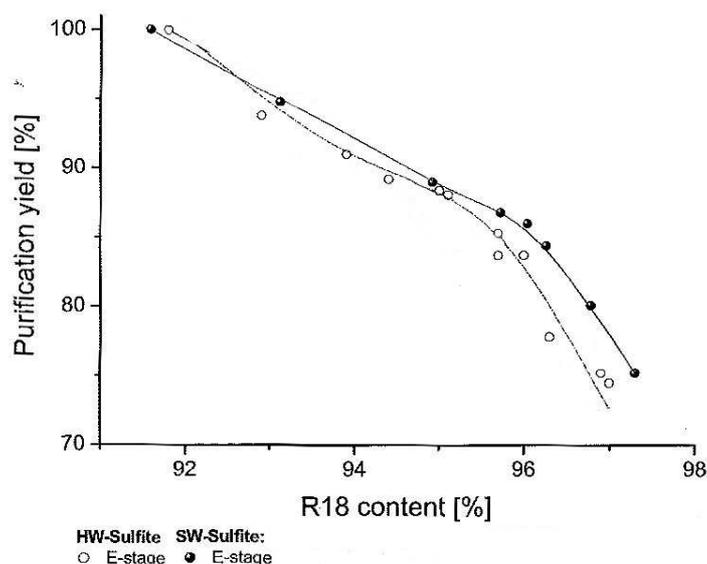


Figure 40 : Rendement de purification par rapport au R18 obtenu pour deux pâtes bisulfite de résineux et de feuillus, NaOH 12%, 110°C²⁰

L'efficacité d'une étape HCE est limitée à la fois par des raisons technologiques (temps de séjour) mais aussi par des raisons purement chimiques (taux de soude, rendement). La limite atteinte (R18 généralement autour de 96%) nécessite parfois l'usage d'autres moyens de purification afin d'atteindre des niveaux de pureté plus élevés (voir ci-dessous). L'efficacité de l'étape HCE peut toutefois être améliorée par l'usage d'additifs qui favoriseront l'élimination des hémicelluloses. On peut par exemple citer l'emploi de sels de bore^{37,38} : le bore est connu pour former des complexes avec les oses. Plus particulièrement, le bore formera facilement un complexe avec le mannose qui possède une configuration cis-diol contrairement au glucose (Figure 41). Cette propriété est utilisée en électrophorèse pour séparer les différents oses³⁹.

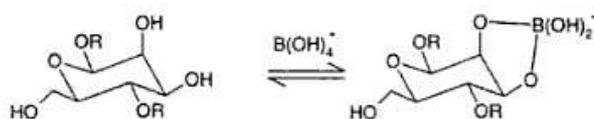


Figure 41 : Réaction de l'ion borate avec la structure cis-diol d'une unité mannose³⁹

L'ajout de sels de bore pourrait donc être particulièrement adapté à l'amélioration de l'élimination des hémicelluloses des résineux

2. Extraction alcaline à froid²⁰

L'extraction alcaline à froid CCE est actuellement le procédé le plus efficace pour l'obtention de pâtes de cellulose à très haut niveau de pureté. Cette étape fait intervenir le phénomène physique de gonflement de la cellulose décrit dans la partie II.A.1.d) ce qui facilite la mise en solution des hémicelluloses encore présentes. Contrairement à l'étape HCE décrite ci-dessus, l'extraction alcaline à froid ne consomme pas de soude, puisqu'il n'y a pas de réaction chimique entre la soude et la cellulose dans les conditions utilisées.

La concentration des solutions de soude utilisées dans une étape CCE est beaucoup plus importante que dans une étape HCE. En effet, nous avons pu voir que le phénomène de gonflement de la cellulose est maximal pour des concentrations en soude de l'ordre de 100 g/L. Par contre, nous avons déjà vu que dans des solutions de soude fortement concentrées, la cellulose va avoir tendance à merceriser. Ce phénomène est néfaste pour la production de dérivés cellulosiques, car la structure cristallographique de la cellulose II est plus compacte et sera donc moins accessible aux réactifs. Les conditions de l'extraction alcaline à froid doivent donc être contrôlées afin de limiter ce phénomène.

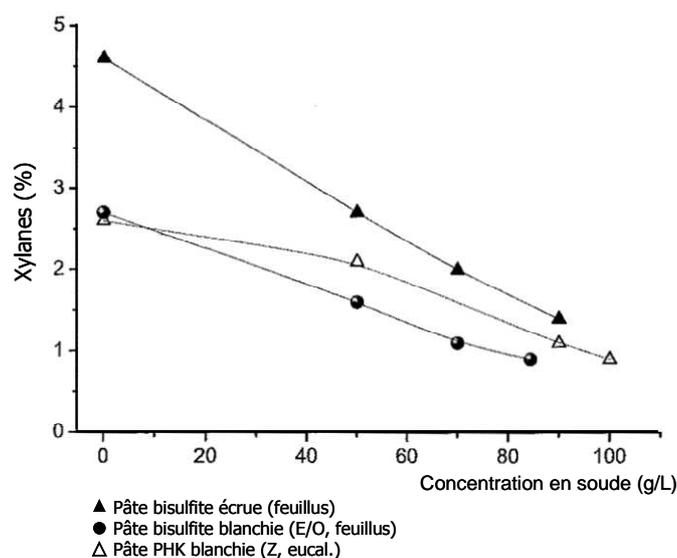
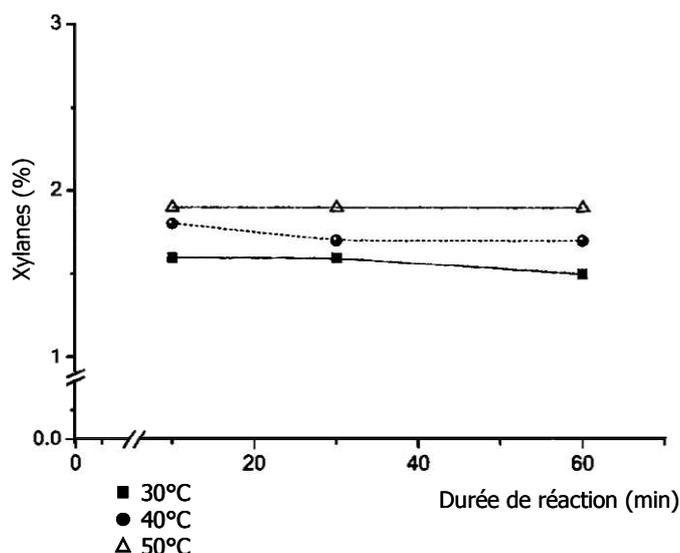


Figure 42 : Influence de la concentration en soude sur la teneur en xylanes²⁰

L'efficacité de l'étape CCE, mesurée par le taux de xylanes en fonction de la concentration en soude, montre que des concentrations en soude de 100g/L permettent d'obtenir des taux de xylanes inférieurs à 1%. Les R18 atteints sont supérieurs à 98%. Au-delà de cette concentration, la teneur en cellulose II devient trop importante.

a) Influence de la température



**Figure 43 : influence de la température et de la durée de réaction
(Solution de soude à 70 g/L)²⁰**

Le gonflement de la cellulose est maximal pour des températures inférieures ou égales à 30°C, mais lors d'applications industrielles, les températures inférieures à 30°C influent négativement sur l'efficacité de cette étape, à cause de la hausse de viscosité des solutions de soude, et donc de l'efficacité du lavage des pâtes après l'étape de CCE. Une telle température peut par contre nécessiter l'emploi de systèmes refroidisseurs, ce qui entraîne, en plus d'investissements importants, une consommation supplémentaire d'eau et d'énergie. Le surcoût de ces investissements limite l'usage de l'étape CCE à la production de pâtes de cellulose à haute valeur ajoutée.

b) Influence du temps de réaction

Le temps de réaction n'a que peu d'influence sur la pureté finale de la cellulose : en effet, les phénomènes mis en jeu sont quasi immédiats, comme le montre la Figure 43.

c) Rendement de purification, effet sur le Kappa des pâtes

La perte de rendement lors d'une étape CCE est moins importante que pour une étape HCE, en raison de l'absence de réaction de dépolymérisation des polysaccharides. Pour une pâte sulfite de feuillus, la perte moyenne de rendement est d'environ 1,5% pour chaque point de R18 gagné (Figure 44), à comparer avec la perte de rendement observé lors d'une étape HCE (de 3,3 à 4,1% pour chaque point de R18).

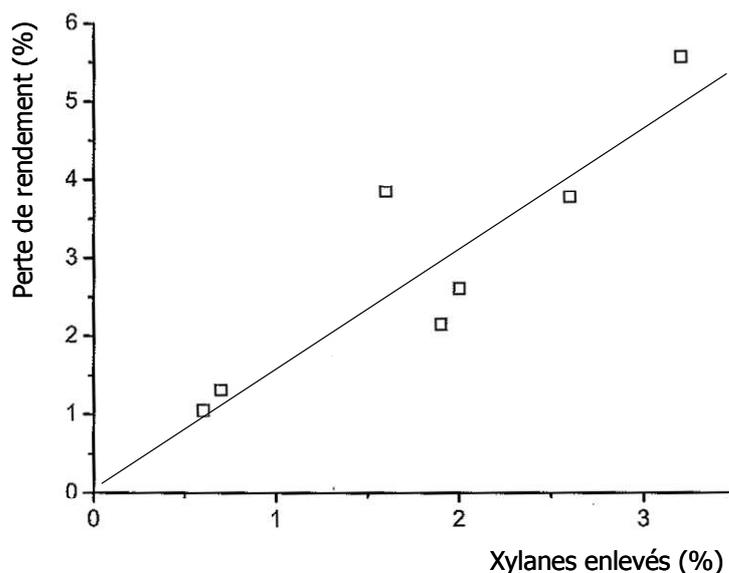


Figure 44 : Rendement de purification en fonction du taux de xylanes enlevés pour une pâte sulfite de feuillus²⁰

De plus, il a été constaté lors de traitement CCE sur des pâtes écruës une baisse significative de l'IK correspondant à l'élimination d'environ 14 à 25% de la lignine résiduelle²⁰. Cette baisse de l'indice Kappa serait liée à l'élimination de xylanes liés de façon covalente à des fragments de lignine résiduelle.

d) Recyclage des effluents

L'usage d'une étape CCE nécessite de grandes quantités de soude : pour un traitement à 10% de concentration en pâte avec une solution de soude à 80g/L (74kg/t), il faudra employer 670kg de soude par tonne de pâte sèche. Un recyclage des effluents s'impose. Plusieurs voies ont été envisagées. Idéalement, l'étape CCE est utilisée dans les usines Kraft, car la soude peut être intégrée dans le système de recyclage des liqueurs de cuissons. Ceci nécessite alors un système de purification : par exemple par traitement thermique pour dégrader les hémicelluloses dissoutes⁴⁰, ou par nanofiltration, qui est aujourd'hui la technologie la plus récente et la plus efficace⁴¹.

Pour une usine bisulfite, l'étape CCE doit intégrer un système de recirculation des effluents, car l'utilisation des effluents dans une étape HCE ne permet pas d'absorber une telle quantité de soude (par tonne de pâte sèche, environ 100kg pour HCE contre 670kg pour CCE) : après une purification éventuelle (voir ci-dessus), on corrige la teneur en soude de la solution, puis on réinjecte la solution alcaline dans le système CCE.

Sans purification, la concentration en hémicelluloses atteint des niveaux susceptibles d'entraîner une rédéposition des hémicelluloses sur les fibres de cellulose, et donc au final, à une différence entre le R18 attendu et celui obtenu (Figure 45).

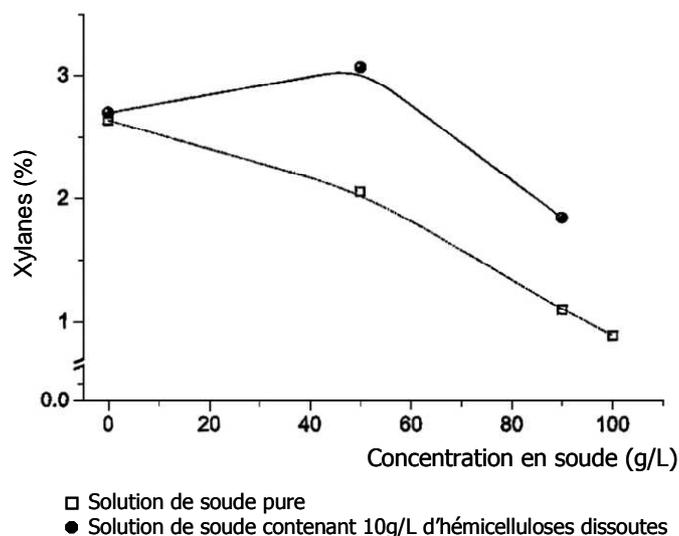


Figure 45 : Influence de l'utilisation d'une solution de soude contenant des hémicelluloses dissoutes²⁰

De plus, la Figure 46 montre que l'influence de la recirculation des effluents est différente suivant le DP des polysaccharides dissous : Si les hémicelluloses de faible DP (γ -cellulose) ne se redéposent quasiment pas sur les fibres de cellulose, les chaînes courtes de cellulose (β -cellulose) auront une nette tendance à se redéposer.

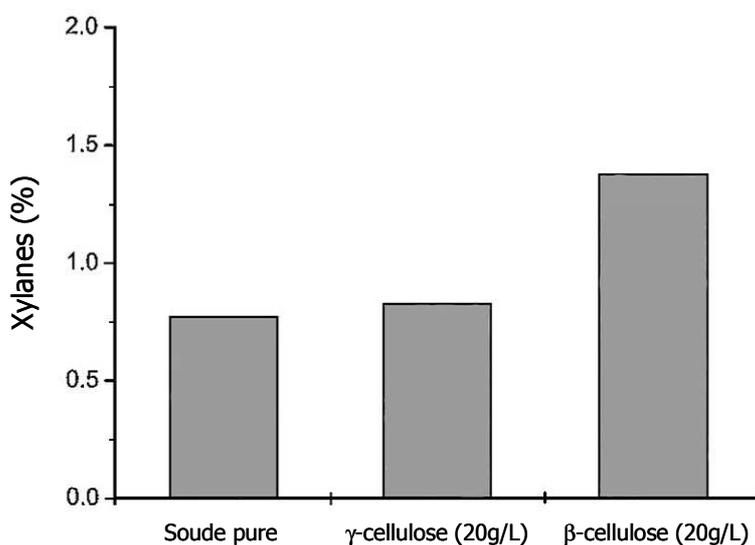


Figure 46 : Effet de la présence d'hémicelluloses de différents DP sur le taux de xylanes d'une pâte traitée avec une solution de soude à 100g/L²⁰

A ce jour, seule une usine bisulfite de production de pâtes à haut degré de pureté utilise un système CCE : il s'agit de l'usine de Fernandina, appartenant au groupe RAYONIER. Cette usine produit environ 160000 tonnes de pâte par an. Le système CCE est situé à la fin de la séquence de blanchiment.

La mise au point d'un tel système dans une usine bisulfite nécessite une étude poussée afin de déterminer les paramètres (position de l'étape dans la séquence de blanchiment, température, concentration en pâte, durée de traitement, utilisation combinée de réactifs de blanchiment...) qui permettront de minimiser l'impact du recyclage des effluents sur les propriétés des pâtes produites.

3. Préhydrolyse des copeaux avant la cuisson²⁸

Le procédé Kraft ne permet pas d'atteindre des niveaux de pureté suffisant : le taux maximum d' α -cellulose atteint est d'environ 88%⁴. Prolonger la cuisson n'a pour effet que d'augmenter les réactions de peeling et donc de diminuer le rendement en cellulose. Le procédé Kraft associé à une préhydrolyse (Pre Hydrolyzed Kraft, ou PHK) des copeaux a été développé durant la seconde guerre mondiale afin de pallier à la résistance à la cuisson Kraft des hémicelluloses, les xylanes en particulier⁴. Ce procédé désigné par le sigle PHK est aujourd'hui le deuxième procédé le plus utilisé pour la production de pâte de cellulose destinée à l'industrie des dérivés cellulosiques⁴².

En milieu industriel, la préhydrolyse des copeaux a d'abord été réalisée en batch, par injection d'eau dans le lessiveur, à une température de 160 à 180°C, avec un rapport eau/bois de 3 à 4 pour un. Ces conditions permettent le clivage des groupements acétyles des hémicelluloses. L'acide acétique ainsi libéré entraîne l'acidification du milieu vers un pH de 3-4, et favorise donc les réactions d'hydrolyse des hémicelluloses. Les réactions d'hydrolyse sont arrêtées par injection de liqueur blanche afin de commencer la cuisson proprement dite.

Néanmoins, l'usage d'eau dans une étape de préhydrolyse génère de grandes quantités d'hydrolysats (8 à 12 t par tonne de pâte), qui, à l'heure actuelle, ne sont pas valorisées.

Une des solutions actuellement en fonctionnement dans l'usine Bahia Pulp (Brésil) est l'utilisation de vapeur d'eau surchauffée : les quantités d'hydrolysats sont beaucoup plus faibles, mais la préhydrolyse est alors nettement moins efficace. Cette usine produit quand même une pâte de cellulose à partir d'eucalyptus, blanchie à l'ozone, avec un R18 de plus de 96%.

La préhydrolyse des copeaux appliquée à la cuisson bisulfite ne donne pas du tout les mêmes résultats : avec de l'eau seule, ou des solutions d'acides minéraux dilués, la préhydrolyse conduit à une désactivation de la lignine qui rend impossible le blanchiment. Certains essais effectués dans des conditions plus douces (2 à 6H en présence d'acides minéraux) ont donné de meilleurs résultats, mais sont difficilement applicables en milieu industriel⁴³. Les recherches plus récentes⁴⁴ malgré l'utilisation de conditions plus dures (190°C pendant 15min) ont confirmé ces résultats et ont montré que l'usage d'une préhydrolyse suivie d'une extraction alcaline n'améliorait pas la délignification lors de la cuisson bisulfite.

4. Autres procédés de purification

D'autres procédés de purification des pâtes de cellulose moins conventionnels permettraient d'atteindre des niveaux comparables de pureté ou, du moins, de réduire la quantité de produits chimiques utilisés pour la purification, mais aussi pour le blanchiment des pâtes à usage chimique. La pollution générée par les effluents des usines de production de pâtes sera en effet un des problèmes majeurs à résoudre dans les prochaines années.

On peut citer de façon non exhaustive les procédés d'extraction sélective des hémicelluloses, comme par exemple l'utilisation de complexes du nickel qui permettent de réduire par exemple le taux de xylanes d'une pâte Kraft de feuillus de 17% (en masse par rapport à la pâte sèche) jusqu'à moins de 5% pour une concentration de complexes du nickel de 5%⁴⁵. Par contre, ces complexes du nickel ne permettent pas l'extraction de glucommananes, et sont donc inadaptés à la production de pâtes de résineux à haut degré de pureté. De plus, leur coût est élevé et leur recyclage n'a pas été forcément étudié.

Une autre voie de purification des pâtes de cellulose qui a été plus intensivement étudiée est l'utilisation d'enzymes sélectives, les hémicellulases. L'utilisation de ces enzymes permet de réduire les besoins en produits chimiques, et leur recyclage est possible. Par exemple, l'utilisation de xylanases *A. pullulans* sur une pâte sulfite d'eucalyptus a permis d'obtenir une pâte de blancheur et de teneur en α -cellulose supérieures à celles de la pâte témoin, avec une réduction de l'utilisation de réactifs chimiques de près de 40%⁴⁶. Leur coût pour l'instant prohibitif freine les applications industrielles à grande échelle.

C. *Blanchiment des pâtes de cellulose*⁴⁷

Nous ne rentrerons pas en détail dans la chimie complexe du blanchiment des pâtes de bois. Le principe du blanchiment est de décolorer et mettre en solution la lignine résiduelle afin d'atteindre un niveau de blancheur élevé. Les réactifs utilisés sont peu actifs sur la cellulose et n'ont pas d'influence sur la teneur en hémicelluloses des pâtes.

Les réactifs utilisés pour le blanchiment sont des oxydants puissants généralement employés en plusieurs étapes successives, afin de maximiser leurs effets. Les principaux réactifs de blanchiment sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Principaux réactifs utilisés pour le blanchiment des pâtes de cellulose⁴⁷

Réactifs	Formule chimique	Abréviation	pH
Dichlore	Cl ₂	C	Acide
Dioxyde de Chlore	ClO ₂	D	Acide
Hypochlorite	NaClO	H	Basique
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	P	Basique
Dioxygène	O ₂	O	Basique
Ozone	O ₃	Z	Acide

Le dichlore n'est plus utilisé en France dans le blanchiment des pâtes de bois depuis la fin des années 1980, en raison de la formation de composés organochlorés par réaction avec les noyaux aromatiques de la lignine, ainsi que pour des raisons de sécurité lors du transport et du stockage de grandes quantités. La plupart des usines utilisent maintenant des procédés sans chlore élémentaire (ECF : Elementary Chlorine Free), à base de dioxyde de chlore.

Le dioxyde de chlore est le réactif principal de blanchiment utilisé dans le cadre de cette étude. Très sélectif, mais moins que le dichlore, il peut entraîner des chutes de DP importantes lors d'un surdosage. Afin d'éviter cela le Kappa de la pâte écrue est mesuré avant le blanchiment afin d'ajuster la quantité de dioxyde à introduire. Le dioxyde de chlore agit par addition électrophile sur les noyaux aromatiques de la lignine. Le blanchiment au dioxyde de chlore est généralement effectué en 2 étapes, le premier stade étant suivi par une extraction alcaline afin d'éliminer les produits chlorés formés.

L'autre agent blanchissant utilisé est le peroxyde d'hydrogène. L'espèce active est l'anion hydroxyperoxyde HO₂⁻ qui agit par addition nucléophile sur les groupements carbonyles et énones de la lignine résiduelle. Toutefois, le peroxyde d'hydrogène possède une action dégradante sur les polysaccharides, via la dégradation catalytique des liaisons glycosidiques, ce qui conduit à une baisse de DP de la cellulose.

L'usine de Temiscaming utilise en plus un dernier stade de blanchiment à l'hypochlorite de sodium. Ce réactif agit de façon similaire à celle du dioxyde de chlore, mais possède une action plus dégradante sur les polysaccharides. Il est utilisé à des pH basiques.

Certaines usines commencent à utiliser des procédés totalement sans chlore (TCF : Totally Chlorine Free) avec pour réactifs de base l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. L'ozone est l'oxydant le plus puissant parmi ceux présentés ici. Il s'emploie sous forme gazeuse mais a une action de dépolymérisation très importante sur les polysaccharides.

D. *Fabrication de la pâte à l'usine de Tartas*

L'usine de Tartas est située dans le département des Landes, au cœur du massif forestier aquitain. Le bois utilisé, exclusivement du pin maritime (*Pinus pinaster*) arrive par camion. Il est trié suivant la provenance : rondins ou délignures. Les délignures, provenant de la périphérie du

tronc, sont des co-produits issus du sciage et comportent des fibres plus longues et plus épaisses que le bois juvénile des rondins.

Les rondins sont écorcés (les écorces sont brûlées pour fournir de l'énergie), puis réduits en copeaux avant d'être vieillies sur tas. Les délignures sont aussi réduites en copeaux et mises en tas. La gestion des tas de bois permet de contrôler les processus de vieillissement des copeaux (au minimum une vingtaine de jours), qui favorisent l'élimination de la résine par l'action de microorganismes. Pour les pâtes à très hautes viscosité (IVL > 1500 mL/g), la fraîcheur du bois est primordiale : le bois sera utilisé sans vieillissement, ce qui pourra occasionner des problèmes pour l'élimination de la résine.

Les copeaux sont chargés dans neuf lessiveurs qui tournent en discontinu, sur un cycle d'environ douze heures. Les lessiveurs, d'une capacité moyenne de 260 m³ sont ensuite remplis de lessive. Pour la production de pâtes destinées à la production de dérivés cellulosiques, la lessive standard utilisée à l'usine contient environ 87g/L de SO₂ et environ 7,8g/L de NH₃, soit un ratio de 0,09. Une fois les copeaux chargés dans le lessiveur et la lessive introduite, le système est fermé et la circulation de la lessive chauffée commence. Une cuisson standard est représentée par le diagramme température et pression en fonction du temps ci-dessous (Figure 47).

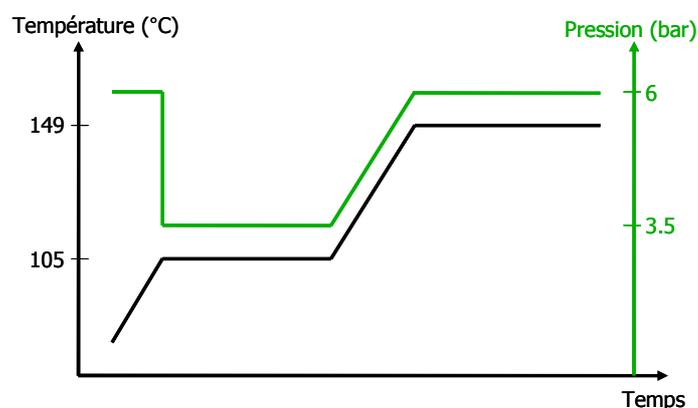


Figure 47 : Evolution de la température (en noir) et de la pression (en vert) pour une cuisson standard à l'usine de Tartas (Document interne)

Le premier palier à 105°C est nécessaire pour garantir une bonne imprégnation des copeaux par la lessive. La durée du palier à 105°C dépend de la cadence : elle est d'environ deux à trois heures pour une cadence de douze lessiveurs par 24 heures.

La cuisson ne commence réellement que lors de la deuxième montée en température. Le rapport lessive/bois est ramené de environ 7/1 à 4/1 par un soutirage.

La pression chute alors à 3.5 bar. La montée en température suit une pente constante. Suivant la température finale ciblée, la durée de la montée en température sera plus ou moins longue. La température de cuisson pour des pâtes à haut niveau de pureté est de 149°C. Lors de la deuxième

montée en température et pendant le palier à 149°C, la pression est régulée à 6 bars. Le SO₂ qui s'échappe du lessiveur est réutilisé pour enrichir la lessive en cours de fabrication. La température est maintenue à 149°C jusqu'à l'indice Kappa recherché. Les opérateurs contrôlent la fin de la cuisson en suivant la couleur de la lessive (indice de la délignification)

Une fois la cuisson terminée, la pâte est lavée et épurée afin d'éliminer les incuits. La pâte à la sortie de la cuisson a un Kappa d'environ 10, un IVL d'environ 900mL/g et un R10/R18 de 92% et 90% respectivement.

La lessive résiduelle, chargée de lignine dissoute et de polysaccharides hydrolysés, est concentrée puis brûlée dans des chaudières qui fournissent de la vapeur et de l'électricité, ou est transformée en produits chimiques (lignosulfonates) par l'AVEBENE.

La pâte est ensuite dirigée vers les différentes étapes de purification et de blanchiment :

La première étape de purification est une extraction alcaline à chaud (HCE). Cette étape est conduite entre 125°C et 128°C, avec un taux de soude de 9% pendant 90 minutes. Pour les pâtes à basse viscosité et haute blancheur, cette étape est conduite avec en plus un taux de peroxyde d'hydrogène de 2 à 2,5%.

La pâte est lavée par une presse laveuse, puis envoyée dans la première étape de blanchiment : le stade D1. Cette étape est conduite avec des taux de dioxyde de chlore de 1,3 à 2%, à une température de 75°C pendant 30 minutes.

L'étape suivante est une extraction alcaline, dont la fonction est d'éliminer les produits chlorés issus de l'étape précédente et éventuellement de réduire l'IVL si celui-ci dépasse les normes requises. Les conditions généralement employées sont : 75 à 85°C pendant 90 minutes, avec 0,6% de soude et de 0 à 0,6% d' H₂O₂.

La dernière étape de blanchiment, le stade D2 (dioxyde de chlore) va amener la pâte au niveau de blancheur requis. Les conditions employées sont : 90°C pendant 90 minutes, avec un taux de dioxyde de chlore de 0,5 à 1% suivant la blancheur visée.

La séquence complète de blanchiment est donc la suivante : **HCE-D1-E-D2**

Les pourcentages de réactifs utilisés donnés ici sont des standards. En fonction des analyses pratiquées in situ (IVL et IK), les opérateurs disposent de tables qui permettent de corriger ces valeurs pour maintenir les caractéristiques de la pâte à un niveau constant.

La pâte est ensuite mise en feuille, séchée puis bobinée aux dimensions demandées. La livraison s'effectue directement de l'usine par train ou par camion.

E. *Fabrication de la pâte à l'usine de Témiscaming*

L'usine de Témiscaming, située au Québec à la frontière avec la province voisine de l'Ontario, est semblable à celle de Tartas. Les deux usines fonctionnent en batch, avec du bisulfite d'ammonium. Leur production est comparable : environ 150000 tonnes de pâtes par an. Les principales différences viennent de la ressource fibreuse et de la séquence de blanchiment. Cette usine s'alimente en feuillus (peuplier tremble, *populus tremulus*) et en résineux (épinette noire, *picea mariana*, 70%, pin gris *pinus banksiana* environ 30%).

Les copeaux sont donc séparés : un tas pour le feuillu et trois tas pour le résineux. Le résineux est utilisé sans vieillissement, au contraire du feuillu.

Les copeaux sont chargés dans onze lessiveurs, d'une capacité moyenne de 240 m³.

Pour la production de pâtes destinées à la production de dérivés cellulosiques, la lessive standard utilisée à Témiscaming contient environ 85g/L de SO₂ et environ 6,5g/L de NH₃, soit un ratio de 0.08. La lessive de Témiscaming est donc légèrement plus acide que celle de Tartas, ce qui explique une température de cuisson plus basse : 140°C au maximum.

La conduite de la cuisson est réalisée de manière identique à celle de Tartas. Le SO₂ qui s'échappe du lessiveur lors de la cuisson est aussi réutilisé pour enrichir la lessive en cours de fabrication.

Une fois la cuisson terminée, la pâte est lavée et épurée afin d'éliminer les incuits. La pâte à la sortie de la cuisson a un Kappa d'environ 10, un IVL d'environ 950mL/g et un R10/R18 de 87% et 90% respectivement.

La lessive résiduelle, chargée de lignine dissoute et de polysaccharides hydrolysés est concentrée puis brûlée dans des chaudières qui fournissent de la vapeur et de l'électricité, ou est transformée en produits chimiques (lignosulfonates).

La pâte est ensuite dirigée vers les différentes étapes de purification et de blanchiment. La première étape de purification est une extraction alcaline à chaud, qui se décompose en deux stades. Le premier stade E1 à 75°C, avec un taux de soude de 1 à 1,5%, permet d'éliminer la majeure partie des extractibles. La pâte est simplement essorée puis envoyée dans le deuxième stade HCE proprement dit, réalisé à 135°C, avec des taux de soude de 10%, une concentration en pâte de 15% pendant 90 minutes.

La pâte est lavée puis envoyée dans la première étape de blanchiment : le stade D0. Cette étape est conduite avec des taux de dioxyde de chlore de 1 à 2%, à une température de 55°C pendant 50 minutes.

L'étape suivante est une extraction alcaline, dont la fonction est d'éliminer les produits chlorés issus de l'étape précédente et éventuellement de réduire l'IVL par ajout de peroxyde d'hydrogène. Les conditions généralement employées sont : 82°C pendant 50 minutes, avec 0,5 à 0,8% de soude et de 0 à 0,3% d' H₂O₂.

L'avant-dernière étape du blanchiment est un stade au dioxyde de chlore, le stade D1 : 70°C pendant 55 minutes, avec un taux de dioxyde de chlore de 0,2 à 0,8%.

Enfin, le dernier stade de blanchiment est une étape à l'hypochlorite de sodium : 150 minutes, 50°C, 0,45% d'hypochlorite et NaOH 0,13%.

La séquence complète de blanchiment est donc la suivante : **E1-HCE-D0-E2-D1-H**

Comme à Tartas, les pourcentages de réactifs utilisés donnés ici sont des standards et peuvent varier au cours de la fabrication. La pâte est ensuite mise en feuille, séchée puis bobinée aux dimensions demandées ou découpées en balles. La livraison s'effectue par camion.

IV. Dérivés cellulosiques

A. Définitions et marché mondial des pâtes de cellulose à usage chimique

La production totale de pâte de cellulose issue du bois au niveau mondial est d'environ 185 millions de tonnes (chiffres 2008). L'immense majorité de cette production est destinée à la fabrication de papier et de carton. L'utilisation des pâtes de cellulose issues du bois pour la production de dérivés cellulosiques est d'environ 3,4 millions de tonnes, auxquelles viennent s'ajouter environ 1 million de tonnes de linters de coton (Figure 48). Les deux tiers de cette production sont destinés à un marché dit de commodités, pour des applications à faible valeur ajoutée comme la viscose textile ou le procédé Lyocell (IV.D.1.b)(iii).

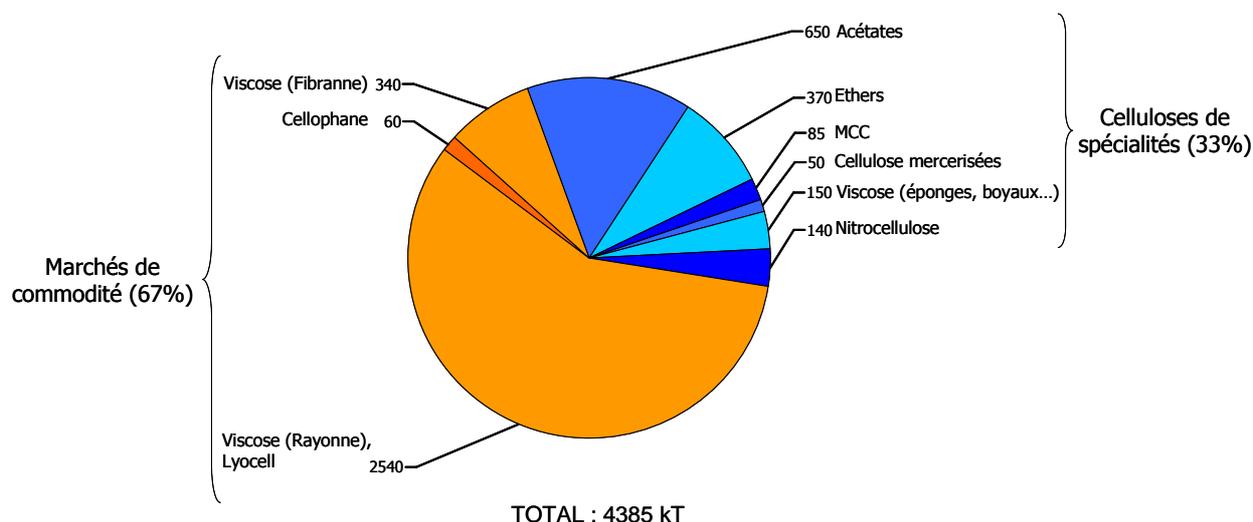


Figure 48 : Production mondiale de cellulose destinée à l'industrie des dérivés cellulosiques - Répartition du marché, en kT (chiffres 2008, document interne)

La production de celluloses de spécialité, destinées aux applications haut de gamme, est de 1,45 million de tonnes par an. Parmi ces applications, on peut distinguer les esters de cellulose (acétate et nitrate) solubles dans les solvants organiques, les éthers de cellulose, solubles dans l'eau, la cellulose microcristalline, ainsi que les celluloses régénérées destinées à des applications spécifiques (éponges végétales, boyaux artificiels, câbles pour pneumatiques). Un bref historique, les principaux modes de production de ces dérivés cellulosiques ainsi que l'influence de la pureté de la cellulose dans la fabrication de ces dérivés sont présentés dans ce chapitre.

Les dérivés cellulosiques ont été mis au point afin de permettre la mise en solution de la cellulose. Comme nous l'avons vu précédemment, la mise en solution de la cellulose met en jeu des

processus complexes. Des traitements poussés d'extraction et de purification sont nécessaires afin d'obtenir une matière première la plus pure possible, mais la structure cristalline de la cellulose, ainsi que le grand nombre de liaisons hydrogène diminuent l'accessibilité et la réactivité de la cellulose. Afin d'améliorer cela, le producteur de cellulose se doit de connaître les principaux obstacles à la fabrication des dérivés cellulosiques, afin d'adapter son produit. A travers l'étude des principaux modes de production des dérivés cellulosiques, nous essaierons d'identifier ces obstacles, qu'ils soient de nature physique (caractéristiques physiques de la feuille de cellulose à la sortie de l'usine, morphologie des fibres) ou à la nature chimique des impuretés encore contenues dans les fibres. Pour cela, les fibres de coton, cellulose pure à plus de 99%, restent encore la référence.

Les principaux dérivés cellulosiques présentés ici diffèrent par leurs modes de production et leurs utilisations. Une notion leur est commune : le degré de substitution (DS). Chaque unité glucose de la chaîne de cellulose comportant trois fonctions hydroxyles, le DS sera au maximum de trois, en négligeant les extrémités de chaînes (Figure 49).

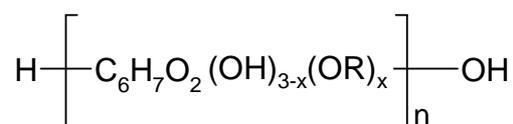


Figure 49 : Degré de substitution⁷

Les propriétés des dérivés, comme leur solubilité, mais aussi leurs propriétés physiques, seront grandement dépendante du DS et de la nature du substituant.

B. *Acétate de cellulose*

1. Historique et utilisations

L'acétate de cellulose est un polymère synthétique créée par acétylation des fonctions alcools de la cellulose.

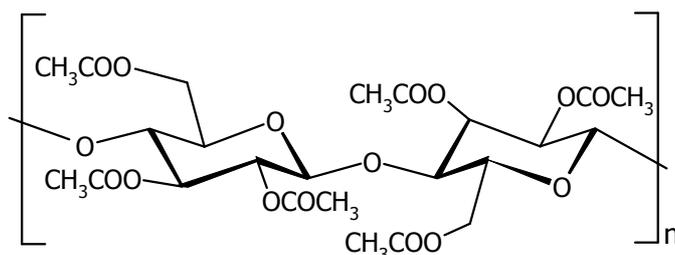


Figure 50 : Triacétate de cellulose

L'acétylation de la cellulose a été découverte en 1865 par le chimiste français Paul Schützenberger, par réaction entre la cellulose et l'anhydride acétique dans un tube scellé, à 180°C⁴⁸. Le premier brevet concernant la synthèse du triacétate de cellulose, soluble dans les solvants chlorés, a été déposé en 1894 par C. F. Cross et B. T. Bevan⁴⁹, afin de concurrencer la nitrocellulose déjà utilisée à l'époque sous forme de collodion. Les premières applications comme plastiques, films photographiques ou textiles restèrent pourtant marginales en raison du coup prohibitif des matières premières, notamment de l'acide acétique synthétique.

L'utilisation de l'acétate de cellulose a réellement augmenté au début du 20^{ème} siècle par la mise au point du diacétate de cellulose (DS=2,4), soluble dans l'acétone. De nouvelles applications firent leur apparition : revêtement protecteur dans l'aviation (1^{ère} Guerre Mondiale), puis soie artificielle (procédé de filage inventé par les Frères Dreyfuss pour la compagnie CELANESE en 1920).

La production de textiles fut la principale utilisation des acétates (di et tri) de cellulose jusque dans les années 1960 avec un maximum d'environ 450000 tonnes par an. Mais l'avènement des polymères synthétiques marqua le déclin des utilisations textiles des acétates, en raison d'une résistance insuffisante face aux vitesses des machines textiles⁴⁹.

De nos jours, la principale utilisation des acétates de cellulose est la fabrication de filtres à cigarette (plus de 80% de la production, voir la Figure 51 ci-dessous). Le triacétate de cellulose est encore utilisé comme support de films photographiques, ou encore comme branches de lunettes et soie artificielle « haut de gamme » (environ 14% de la production).

Une demande croissante en triacétate vient de l'explosion du marché des écrans plats : un film d'acétate de cellulose est utilisé comme film polarisant dans les écrans utilisant la technologie des cristaux liquides (LCD).

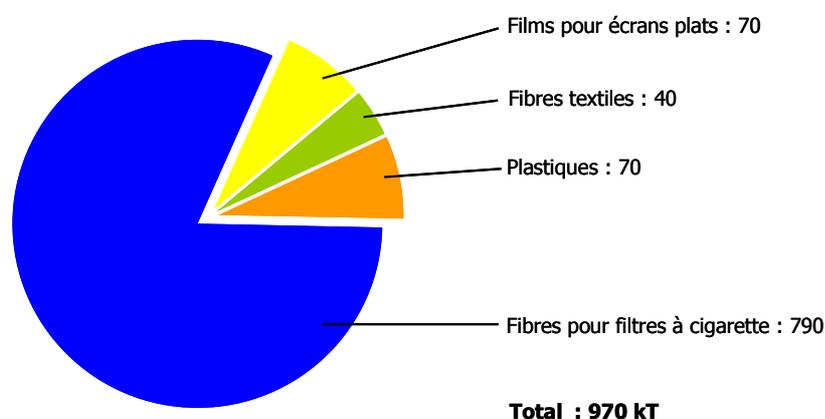


Figure 51 : Principales utilisations des acétates de cellulose, en milliers de tonnes par an (chiffres 2004, document interne)

2. Acétylation de la cellulose

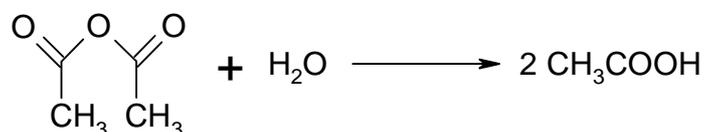
a) Procédés d'acétylation en milieu industriel

Les procédés industriels de fabrication de l'acétate de cellulose ont été mis au point dans les années 1920. Les trois procédés principaux sont : le procédé au dichlorométhane, le procédé hétérogène et le procédé à l'acide acétique⁵⁰.

Le procédé au dichlorométhane, ou procédé Dormagen, a été développé par l'entreprise Bayer et représentait, dans les années 1960, environ 15% de la production mondiale. Le dichlorométhane est un bon solvant pour l'acétate de cellulose, et son utilisation comme solvant permettait le refroidissement du milieu réactionnel par reflux. Le procédé Dormagen utilisait l'anhydride acétique comme agent acétylant, et l'acide sulfurique comme catalyseur. Néanmoins, ce type de production nécessitait de lourds investissements pour une production plutôt faible. La dernière usine utilisant ce procédé a fermé en 2003.

Le procédé hétérogène était utilisé pour la fabrication de flocons d'acétate de cellulose. L'agent acétylant était l'anhydride acétique, et le solvant était choisi pour ne pas dissoudre l'acétate formé : toluène ou éthers de pétrole. Le produit conserve ainsi la forme fibreuse de la cellulose native. Ce procédé n'a jamais représenté plus de 10% de la production mondiale. La dernière usine utilisant le procédé hétérogène a fermé à la fin des années 1990.

Le procédé à l'acide acétique est actuellement le procédé le plus utilisé pour la production d'acétate de cellulose. Dans ce procédé, l'acide acétique utilisé comme solvant permet de dissoudre le triacétate formé. De plus, l'emploi d'anhydride acétique comme agent acétylant facilite la déshydratation complète du milieu réactionnel selon la réaction suivante :



Le catalyseur le plus souvent utilisé est l'acide sulfurique. Selon le pourcentage d'acide sulfurique introduit par rapport à la masse de cellulose, le procédé à l'acide acétique se décline en trois variantes :

Le procédé « low catalyst », ou la quantité d'acide sulfurique est inférieure à 2% en masse par rapport à la masse de cellulose introduite. Ce procédé est connu sous le nom *Rhodiacéta* ou *Drum process*.

Le procédé « medium catalyst », avec 4 à 8% d'acide sulfurique par rapport à la masse de cellulose introduite.

Le procédé « high catalyst », avec 11 à 15% d'acide sulfurique par rapport à la masse de cellulose introduite, connu sous le nom de *Dreyfus process*, et encore utilisé par la société Celanese.

Le mécanisme de l'acétylation par l'anhydride acétique généralement admis (ci-dessous) fait intervenir un intermédiaire sulfoné (1) qui réagit ensuite avec l'anhydride acétique (2). C'est ensuite l'anhydride acétique « protoné » qui réagit sur la fonction hydroxyle de la cellulose pour former l'acétate (3)⁵¹.

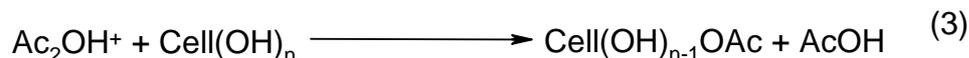
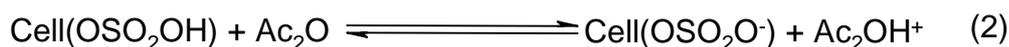
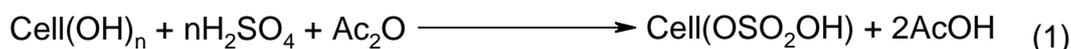


Figure 52 : Mécanisme 1 proposé pour l'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique⁵¹

Le mécanisme exact de l'acétylation n'est pourtant pas complètement élucidé : un autre mécanisme est proposé où l'intermédiaire sulfoné (4) qui est estérifié (5), puis qui réagit avec la cellulose (6)⁵¹.

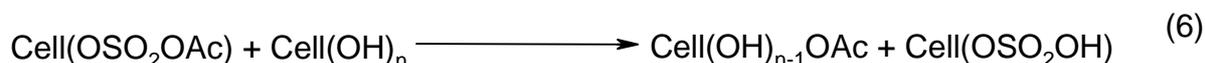
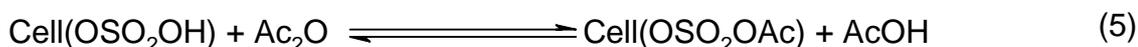


Figure 53 : Mécanisme 2 proposé pour l'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique⁵¹

Dans les procédés « medium » et « high catalyst », l'acide sulfurique jouera aussi le rôle d'agent solvant, facilitant la dissolution de l'acétate formé. Le fort taux d'acide sulfurique du procédé « high catalyst » favorise aussi la dégradation des chaînes de cellulose et d'acétate de cellulose, entraînant une baisse de DP qui doit être contrôlé par des températures de réaction plus basses⁵⁰.

b) Autres procédés d'acétylation

L'acide perchlorique est un catalyseur plus efficace que l'acide sulfurique, mais qui est plus corrosif et peut former des sels explosifs. L'acide perchlorique a toutefois été utilisé comme catalyseur industriel dans le procédé au dichlorométhane pour améliorer la réactivité des pâtes de bois. Le chlorure de zinc est un autre catalyseur efficace mais qui nécessite d'être employé en plus grandes quantités que l'acide sulfurique.

Au laboratoire, l'emploi de solvants ioniques tel que le AminCl (mélange de 1-méthylimidazole et de chlorure d'allyle)⁵² offre l'avantage d'une dissolution complète de la cellulose avant la réaction d'acétylation, ce qui facilite l'accessibilité et donc la réactivité. De plus, l'utilisation des solvants ioniques permet de se passer de catalyseur. Les solvants ioniques sont appréciés pour leur facilité de récupération par simple évaporation, mais le coût prohibitif de ces solvants en limite encore l'usage systématique en industrie.

On peut aussi citer l'acétylation en milieu basique : L'agent acétylant est l'anhydride acétique, le catalyseur est de l'acétate de potassium et le solvant est un mélange de xylène et de dialkylamides⁵³ (agent gonflant). On évite ainsi une dégradation trop importante de la cellulose lors de l'activation en milieu acide, ce qui permet d'obtenir des acétates de cellulose ayant un DP élevé : 1000 à 4000 au lieu de 300 à 1000 pour les acétates obtenus en milieu acide.

3. Matière première : la cellulose

La production d'acétates de cellulose nécessite une cellulose de haute pureté, c'est-à-dire avec un R18 supérieur à 96% et une haute blancheur. Pour cela, la cellulose issue des linters de coton reste la matière première de référence pour la production d'acétates⁵⁴. L'utilisation de pâtes de bois nécessite une purification poussée : en effet, comme nous le verrons plus en détail dans le paragraphe IV.E, les impuretés issus des composants minoritaires peuvent nuire aux qualités optiques (turbidité, coloration) des solutions d'acétate de cellulose, mais aussi aux caractéristiques physiques (résistance) du matériau.

Les propriétés physiques des feuilles de pâtes ont aussi une importance capitale : une densité trop élevée, une feuille peu homogène, un taux d'humidité trop faible ou trop élevé nuisent à l'uniformité de la réaction⁵⁰.

4. Fabrication industrielle d'acétate de cellulose^{50,55}

Depuis l'arrêt de la production d'acétate de cellulose par le procédé au dichlorométhane, la totalité de la production mondiale est réalisée par le procédé à l'acide acétique. Les principales contraintes techniques sont les suivantes :

La cellulose doit être défibrée de manière homogène, et nécessite un prétraitement (gonflement) pour améliorer l'accessibilité des sites réactionnels. Dans certains procédés, comme le *Drum process* par exemple, la pâte est directement imprégnée d'acide acétique sans défibrage.

Le triacétate de cellulose étant soluble dans l'acide acétique, il est plus facile pour l'industriel de procéder à une acétylation la plus complète possible et d'hydrolyser ensuite le triacétate obtenu pour obtenir le DS souhaité (Tableau 7 et 8)

Tableau 7 : taux d'acétylation (%massique) en fonction du degré de substitution⁵¹

DS	Acetyl (wt%)
0.5	11.7
1.0	21.1
1.5	28.7
2.0	35.0
2.5	40.3
3.0	44.8

Tableau 8 : Solubilité de l'acétate de cellulose en fonction du taux d'acétyl⁵⁰

Acetyl (wt%)	Solvant
44-43	Dichlorométhane
44-38	Tetrachloroethane
44-14	Pyridine
44-30	Acide acétique
42-36	Acetone
32-24	2-Methoxyethanol
35-18	Acetone/eau (1/1)
24-19	Eau/methoxyethanol (1/1)
19-13	Eau
13>	Insoluble

Enfin, l'acétylation étant une réaction exothermique, un contrôle de la température de réaction est nécessaire, afin d'éviter une dépolymérisation excessive de la cellulose et donc une perte de rendement. Le procédé « high catalyst » est plus sensible à ce phénomène que le procédé « low catalyst ».

La figure ci-dessous (Figure 54) permet d'avoir une vue d'ensemble de la production de flocons de diacétate de cellulose.

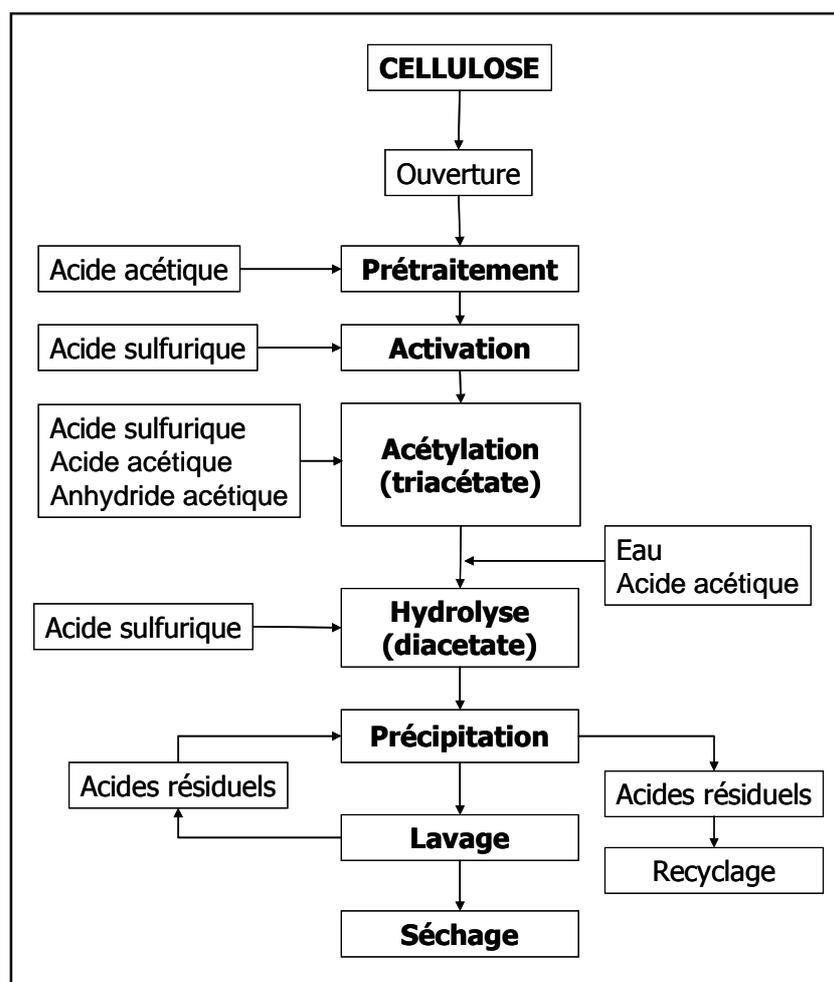


Figure 54 : Schéma de production de flocons de diacétate de cellulose⁵⁵

a) Défibrage, prétraitement et activation des pâtes de bois

Le défibrage des bobines de pâte se fait généralement à sec, dans des défibreurs à marteaux ou des raffineurs. Le prétraitement de la cellulose défibrée se fait ensuite par vaporisation d'une solution aqueuse d'acide acétique (autour de 35% en masse), dans un réacteur agité, à une température de 25 à 50°C pendant environ une heure.

Le « drum process », utilisé par l'entreprise Rhodia, consiste à immerger directement des balles de pâtes de cellulose dans un tambour tournant contenant le mélange pour l'activation de la pâte. On réduit ensuite la proportion d'eau par des essorages successifs. L'étape d'activation consiste alors à introduire dans le milieu réactionnel de l'acide sulfurique, ce qui facilite la réaction en assurant une bonne répartition du catalyseur et en réduisant le DP des chaînes.

b) Acétylation

La plupart des procédés d'acétylation sont discontinus. La pâte prétraitée est transférée dans le réacteur où l'on introduit l'anhydride acétique dilué dans de l'acide acétique, ainsi que le

reste du catalyseur. Un excès (5 à 15% par rapport à la masse de cellulose sèche introduite) d'anhydride acétique permet de rendre le milieu anhydre.

La réaction commence par les zones amorphes de la cellulose, plus accessibles. Il est généralement considéré que le début de la réaction s'opère en phase hétérogène. Puis au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les zones acétylées se dispersent puis se dissolvent dans l'acide acétique. Une forte agitation est nécessaire pour favoriser la dispersion des fibres.

Le milieu passe donc d'une dispersion de fibres de cellulose à une solution homogène, de plus en plus visqueuse, et qui s'éclaircit petit à petit. Le contrôle de l'avancement de la réaction se fait par mesure de la vitesse d'écoulement d'un échantillon du milieu réactionnel.

La réaction est alors stoppée par ajout d'une solution aqueuse d'acide acétique. Cette solution permet de détruire l'excès d'anhydride acétique, mais aussi de désulfater les intermédiaires sulfatés. De plus, l'ajout d'eau dans le milieu réactionnel va aussi permettre de réduire au minimum les réactions de dégradation des chaînes de triacétate.

c) Hydrolyse

Le mélange est ensuite dirigé vers le réacteur d'hydrolyse. La réaction d'hydrolyse du triacétate vers le diacétate est catalysée par un acide, l'acide sulfurique étant encore le choix le plus simple (4 à 6% en masse de la cellulose de départ), à une température de 50 à 80°C. La durée de l'hydrolyse dépend de la température et la quantité de catalyseur : plus la quantité de catalyseur sera importante, plus la température doit être basse afin d'éviter une dépolymérisation trop importante. Il n'y a pas de durée standard mais il faut compter de trois à dix heures. Lorsque l'hydrolyse est terminée, on neutralise le catalyseur avec de l'acétate de magnésium, de calcium ou de sodium.

L'hydrolyse peut aussi être conduite à haute température⁵⁶ (140-150°C), sans catalyseur et pendant des temps courts (30 min à 2 heures). Le recyclage de l'acide acétique est facilité car le mélange est moins dilué, mais le diacétate produit est plus coloré et nécessite un traitement supplémentaire à cause des réactions parasites.

d) Précipitation, lavage et séchage

La précipitation du diacétate est obtenue par dilution directe du mélange issu de l'hydrolyse, ou par pressage du mélange à travers une filière, dans de l'eau ou de l'acide acétique dilué. Les flocons obtenus sont alors pressés pour éliminer le maximum d'eau, puis séchés à l'air jusqu'à un taux d'eau de 1 à 5%. L'acide acétique (4 à 5kg par kg d'acétate produit) est récupéré par extraction liquide-liquide (acétate d'éthyle par exemple) en continu puis distillé.

e) Caractérisation des acétates de cellulose

Les procédures de caractérisation des acétates de celluloses sont standardisées selon une procédure ASTM (American society for testings and materials D871-96) ou ISO.

Les procédures courantes concernent : Le degré de substitution (DS), le degré de polymérisation ou la viscosité en solution, la stabilité thermique, la couleur en solution, le comptage des particules insolubles en solution, ainsi que la filtrabilité en solution. La plupart des producteurs ont en plus des méthodes de caractérisation internes.

f) Caractérisation des pâtes de cellulose pour acétates

Les producteurs d'acétates mettent aussi en place des procédures de tests d'acétylation rapides afin de mesurer la capacité d'une pâte de cellulose face à l'acétylation. Ces procédures doivent reproduire les conditions utilisées dans l'usine (activation, acétylation, hydrolyse, et éventuellement précipitation), doivent être rapide et surtout permettre de différencier efficacement les pâtes aptes à être acétyler des autres. Les modes opératoires disponibles dans la littérature^{57,58} permettent de reproduire au laboratoire les procédés high et low catalyst.

C. Nitrocellulose

1. Définitions

La nitrocellulose est un ester formé par réaction de l'acide nitrique sur les fonctions alcools libres de la cellulose.

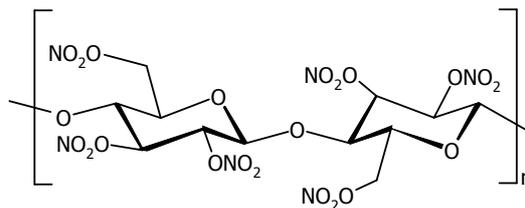


Figure 55 : Trinitrate de cellulose

La nitrocellulose est un polymère synthétique, soluble dans certains solvants organiques, découvert au 19^{ème} siècle, dont la solubilité dépend du taux d'azote, exprimé en pourcentage massique par rapport à la masse molaire du glucose : de 6,76% pour le mononitrate à 14,14% pour le trinitrate. Par exemple, le fabricant de nitrocellulose Bergerac NC classe sa production par grade : le grade A correspond aux nitrocelluloses solubles dans les alcools ou les esters (taux d'azote de 10,6 à 11,3%), et le grade E correspond aux nitrocelluloses qui ne sont solubles que

dans les esters (taux d'azote de 11,8% à 12,3%). Les taux d'azote supérieurs sont généralement réservés aux applications énergétiques.

2. Historique et utilisations

Les premiers essais de nitration de la cellulose avec de l'acide nitrique pur ont été réalisés dans la première moitié du 19^{ème} siècle⁵⁹, sans réel succès. En effet, la nitration commence à une concentration massique d'environ 60%, mais à ces taux de dilution, il se forme rapidement un composé de Knecht⁶⁰, composé d'addition entre deux fonctions alcool de la cellulose et l'acide nitrique. L'acide nitrique se dilue petit à petit dans l'eau produite par la réaction, et peut localement dissoudre certaines parties de la fibre de cellulose, ce qui empêche la diffusion du réactif. Le produit obtenu est donc nitré de façon complètement hétérogène.

On attribue néanmoins l'invention de la nitrocellulose à Friedrich Schönbein en 1846⁶¹, qui aurait assisté à l'auto-inflammation d'un chiffon en coton avec lequel il avait essuyé un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

La nitrocellulose est rapidement devenue un produit industriel d'une grande importance, en raison de ses propriétés filmogènes et de son utilisation dans applications énergétiques. La nitrocellulose fut utilisée tour à tour comme pansement (collodion), comme soie artificielle (soie de Chardonnet), comme explosifs (Poudre B, poudre sans fumée ou fulmicoton), comme support pour les émulsions photosensibles dans la photographie et le cinéma. La nitrocellulose entre dans la fabrication des balles de ping-pong (celluloïd) et est encore utilisée de nos jours comme support pour le test de Western-Blot en biochimie. Les principales utilisations aujourd'hui sont les encres et vernis pour les applications civiles et comme propergol solide pour les applications militaires. Les applications civiles représentent en 2007 une production totale de 230000 tonnes.

3. Nitration de la cellulose

La réaction de nitration de la cellulose est une réaction topochemique, c'est-à-dire une réaction impliquant l'introduction d'une espèce « invitée », ici l'acide nitrique, dans la structure « hôte », la cellulose. Le résultat de cette réaction entraîne une modification significative de la structure « hôte »⁶². Ici aussi, l'accessibilité et la réactivité de la cellulose sont d'une grande importance afin d'obtenir un produit qui réagit de manière uniforme, complète et efficace.

En présence d'acide nitrique pur, le mécanisme de la nitration de la cellulose est le suivant :

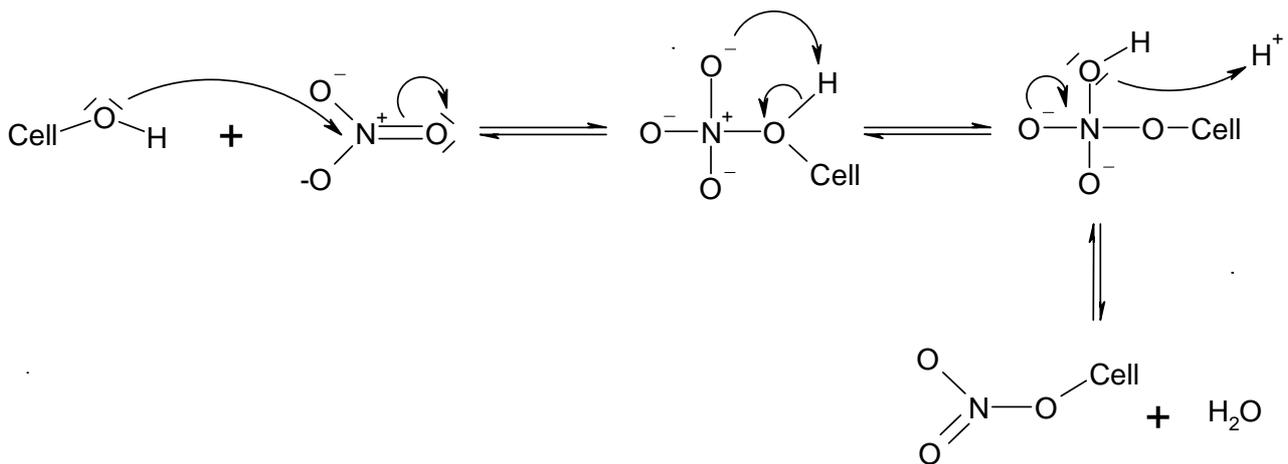
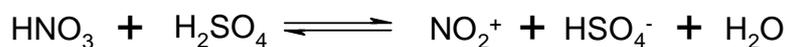


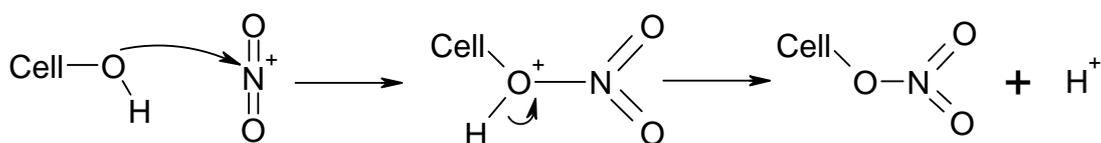
Figure 56 : Mécanisme de nitration de la cellulose par l'acide nitrique pur⁵⁵

La réaction de nitration est équilibrée, réversible et fortement exothermique. La réaction d'hydrolyse est cependant extrêmement lente, ce qui permet de conserver la nitrocellulose mouillée sans risque de décomposition⁶³.

Afin de pallier aux problèmes de dilution locale de la cellulose évoqués plus haut, il a fallu mettre au point des conditions de réactions déshydratantes. Parmi les nombreuses solutions étudiées (par exemple : nitration en phase vapeur⁶⁴, dissolution dans l'acétone et nitrations successives de cellulose⁶⁵, déshydratation in situ par injection de dioxyde d'azote et de dioxygène⁶⁶, utilisation de sels comme le nitrate de magnésium⁶⁷), la nitration en mélange sulfonitrique est celle qui s'est avérée la plus simple à mettre en œuvre et la plus rentable. L'acide sulfurique est un agent déshydratant par formation d'hydrates $[H_2SO_4, nH_2O]$ si il est présent en excès. On peut alors contrôler l'avancement de la réaction (et donc le taux d'azote final) en contrôlant la concentration en eau du mélange sulfonitrique, ainsi que la vitesse de réaction, qui augmente avec la concentration en acide nitrique⁶³. L'agent nitrant est alors l'ion nitronium NO_2^+ , obtenu par réaction entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique :



Le mécanisme de la nitration de la cellulose par l'ion nitronium est alors :



4. Fabrication de la nitrocellulose à l'usine de Bergerac NC¹⁸

L'usine de Bergerac, propriété de Bergerac NC, filiale du groupe SNPE, est partenaire de TEMBEC cellutions et de l'US2B dans le projet NITROCELL, qui vise à l'amélioration des qualités de la nitrocellulose.

Créée en 1915 pour produire uniquement des nitrocelluloses à usage militaire, cette usine a ensuite commencé à produire des nitrocelluloses à usage civil en 1964. La production annuelle est de 19000 tonnes (chiffres 2007), et elle emploie environ 200 personnes.

Le schéma de production de la nitrocellulose à Bergerac NC est représenté ci-dessous (Figure 57).

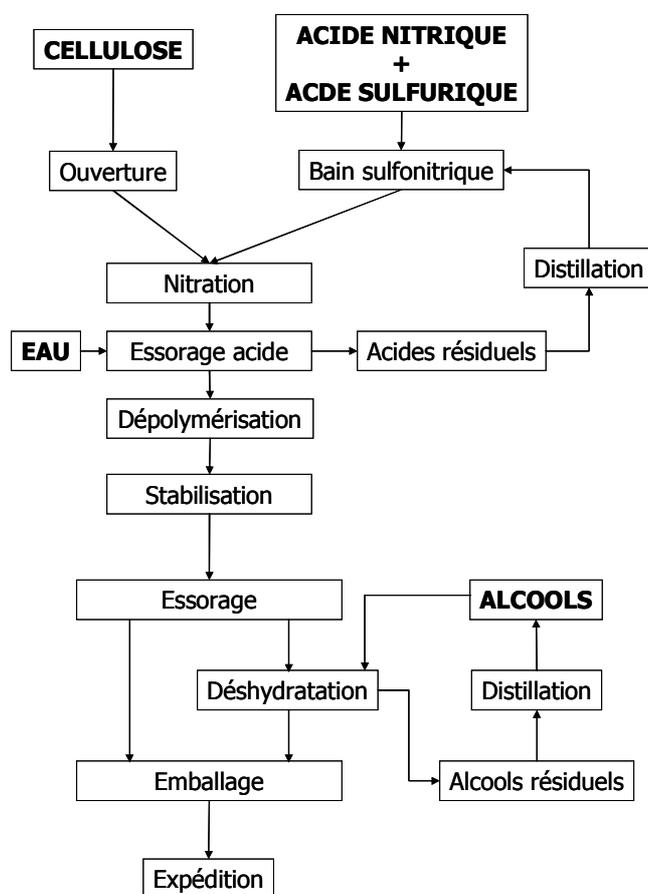


Figure 57 : Schéma de la chaîne de production de nitrocellulose à l'usine de Bergerac NC (Source : Bergerac NC)

La cellulose est défibrée à sec, puis imprégnée de mélange sulfonitrique et envoyée vers les réacteurs de nitration (selon la chaîne de production, il s'agira d'un réacteur agité continu ou d'un réacteur tubulaire). Le produit nitré est ensuite essoré afin de récupérer les acides usagés.

L'étape suivante de dépolymérisation permet de diminuer le DP de la nitrocellulose afin de faciliter la mise en solution. Cette étape d'hydrolyse acide est réalisée en discontinue dans des autoclaves de 30m³, à des températures de 125 à 128°C. La durée de ce traitement est variable selon le DP

final souhaité. L'utilisation finale de la nitrocellulose nécessite des viscosités en solution plus ou moins importantes. Les encres pour imprimantes nécessitent des viscosités faibles pour améliorer leur fluidité dans les buses des têtes d'impression, alors que les vernis pour carrosseries, par exemple, ont une viscosité beaucoup plus importante afin d'améliorer leur résistance physique aux chocs et à l'abrasion, leur résistance à la traction et leur souplesse.

La nitrocellulose doit ensuite être stabilisée, c'est-à-dire être débarrassée des impuretés qui pourraient provoquer des décompositions incontrôlables et extrêmement dangereuses. L'impureté principale serait de l'acide sulfurique piégé dans le réseau de fibres de la nitrocellulose⁶³. L'étape de stabilisation est réalisée directement à la suite de l'étape de dépolymérisation, dans le même réacteur après changement de l'eau, à une température de 100°C pendant 1H.

Pour être expédiée, la nitrocellulose doit être emballée en présence d'un mouillant, afin de garantir la stabilité du produit et donc la sécurité lors du transport. Si le mouillant est de l'eau, la nitrocellulose est essorée jusqu'à ce que le mouillant représente un minimum de 25% en masse.

La nitrocellulose peut aussi être expédiée mouillée avec différents alcools (éthanol ou isopropanol). L'étape de déshydratation consiste alors à un déplacement de l'eau par l'alcool, soit dans desessoreuses, soit dans des presses à déshydrater. Les presses à déshydrater sont utilisées pour les grades les plus fins, afin de limiter les pertes de particules fines, qui peuvent représenter jusqu'à 50% de la masse du produit.

Les analyses couramment pratiquées sur la nitrocellulose sont :

Le taux d'azote et la viscosité de la nitrocellulose en solution, qui vont déterminer les propriétés et donc les utilisations de la nitrocellulose.

Le taux d'insolubles, qui est mesuré par filtration d'une solution de 340 g de nitrocellulose sèche dans 1660 mL d'éthanol. On pèse ensuite le filtre pour connaître la quantité d'insolubles (test SUN). Le test est considéré comme validé si la quantité d'insolubles pesée est inférieure à 10 mg.

La densité optique et la turbidité d'une solution de nitrocellulose dans l'éthanol ou dans un mélange de solvants (éthanol, toluène, acétate d'éthyle). La densité optique (DO) est l'absorbance d'une solution de nitrocellulose à 460nm. La turbidité (TU) est l'absorbance de cette même solution à 630nm. La différence DO-TU donne la couleur de la solution.

Pour le taux d'insolubles, la densité optique et la turbidité, ce sont les valeurs les plus faibles qui sont recherchées.

D. *Celluloses régénérées et éthers cellulosiques*

1. Cellulose microcristalline, Celluloses régénérées

a) Cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline, ou MCC (MicroCrystalline Cellulose), n'est pas à proprement parler un dérivé cellulosique. En effet, la cellulose n'est pas chimiquement modifiée : le procédé de fabrication de la MCC repose sur une hydrolyse acide modérée : comme précédemment expliqué, ce sont les parties amorphes de la cellulose qui vont réagir en premier. La réaction est alors stoppée, et on obtient ainsi une cellulose fortement cristalline qui est utilisée dans l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire comme agent de dispersion, anti-agglomérant, émulsifiant, épaississant, stabilisant, charge pour comprimés et capsules (excipient).

b) Celluloses régénérées⁶⁸

On appelle cellulose régénérée des fibres de celluloses formées par dissolution de la cellulose (voir II.A.1.d)(ii)), mise en forme (à travers une filière, une presse extrudeuse...) suivi d'une reprecipitation. La cellulose est donc éventuellement modifiée pour être dissoute, mais le produit récupéré après reprecipitation est de la cellulose, du point de vue chimique. Ces procédés permettent d'obtenir des fibres « continues » donc plus longues que celles issues de cellulose du bois, qui pourront être utilisées pour des applications textiles.

La cellulose utilisée pour la fabrication des celluloses régénérées est une cellulose de qualité inférieure à celle employée pour la production des acétates et nitrates de celluloses. En effet les procédés employés (formation d'alcalicellulose et/ou dissolution de la cellulose) sont moins sensibles aux impuretés que les procédés cités ci-dessus. Un R18 minimum de 91% et une blancheur de 90% sont suffisants pour obtenir des produits destinés aux applications techniques (textiles).

Les principaux procédés utilisés pour la fabrication de cellulose régénérée sont présentés ci-dessous.

(i) Procédé viscosé

Historiquement, le procédé viscosé est le plus ancien : il a été découvert en 1892, lorsque Cross, Bevan et Beadle ont découvert que la cellulose mercerisée pouvait être dissoute dans des solutions de soude après un traitement par le disulfure de carbone⁶⁹.

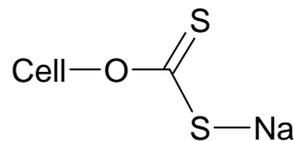
Le procédé viscosé est encore largement utilisé de nos jours, et représente le principal débouché des pâtes de bois à usage chimique.

Le procédé viscosé se décompose en cinq étapes :

La première étape est la préparation de l'alcalicellulose, qui permet de faire gonfler la cellulose (voir II.A.1.d)(i).

La deuxième étape, que nous pouvons traduire par vieillissement (aging) consiste à dégrader la cellulose pour obtenir un DP de 250 à 700, suivant les applications. Cette dégradation est simplement réalisée par le dioxygène, en présence de catalyseurs métalliques comme le cobalt ou le manganèse.

La troisième étape est la xanthation. L'alcalicellulose réagit avec le disulfure de carbone comme un alcoolate pour former le composé suivant :



Ce composé est soluble dans les solutions aqueuses de soude pour des DS compris entre 0,5 et 0,7.

La quatrième étape est le mûrissement du xanthate de cellulose : cette étape peut durer de 2 à 3 jours. Pendant ce temps, la dégradation du DP continue, mais le phénomène majeur qui intervient est une trans-xanthation : réorganisation et distribution plus homogène des substituants le long des chaînes de cellulose.

Enfin la dernière étape est la mise en forme : la solution de viscosé passe à travers une filière dans un bain de sulfate de zinc et de sodium, acidifié par l'acide sulfurique. Ce bain provoque la coagulation du filament (fil continu) à la sortie de la filière et régénère la cellulose par réaction chimique sur la viscosé.

La cellulose régénérée est alors lavée par un bain de carbonate de sodium qui élimine le soufre, l'acide et les sels du bain de sulfure.

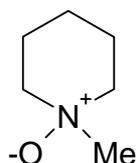
(ii) Procédé Cuproammonium

Le procédé de dissolution de la cellulose dans une solution de cupro-ammonium, [CuAm] a été mis au point dans les années 1900. Il consiste à la mise en solution de la cellulose dans une solution d'ammoniacale contenant du sulfate de cuivre, de la soude ou de l'hydroxyde de cuivre. A ce jour, une seule usine dans le monde utilise encore ce procédé pour la production de fibres textiles haut de gamme, mais uniquement à partir de linters de coton (Asahi Kasei, Japon). Par contre, ce procédé est encore utilisé à des fins analytiques.

La dissolution s'effectue à des températures de 30 à 50°C, puis comme pour la viscosse la solution subit une étape de dégradation oxydative jusqu'à la viscosité souhaitée. La solution est alors injectée dans la filière. La régénération s'effectue dans l'eau.

(iii) Procédé Lyocell

Le procédé Lyocell est actuellement le procédé le plus récent de production de cellulose régénérée. Mis au point en 1988, et commercialisé en 1991, il consiste par la mise en solution de la cellulose dans du N-Oxyde de N-Methylmorpholine (ci-dessous) à des températures élevées (90 à 120°C).



La solution ainsi obtenue est ensuite filtrée, passée à travers une filière, puis simplement lavée à l'eau, ce qui régénère la cellulose.

Le principal avantage du procédé Lyocell par rapport au procédé viscosse est son faible impact environnemental : la NMMNO est moins toxique que le disulfure de carbone, facilement réutilisable, et la dissolution de la cellulose génère peu de produits indésirables. Son coût élevé limite pour l'instant l'utilisation du procédé Lyocell à des applications haut de gamme.

2. Ethers cellulosiques⁷⁰

a) Définition, utilisations, fabrication

Les éthers de cellulose sont des polymères hydrosolubles pour des DS inférieurs à 1, dont les premières synthèses ont été effectuées au début du 20^{ème} siècle. Parmi les principaux éthers cellulosiques, on trouve :

La carboxyméthylcellulose (CMC), l'éthylcellulose (EC), la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose (HPC), ainsi que des éthers mixtes, comme par exemple l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). Les éthers cellulosiques sont principalement utilisés dans l'industrie agroalimentaire, comme épaississants, gélifiants et émulsifiants (additifs alimentaires E461 à E469), ainsi que comme adjuvants dans les matériaux de construction (béton, peinture).

Les éthers de cellulose sont majoritairement produits par alkylation de l'alcalicellulose par un dérivé halogéné (réaction de Williamson) :

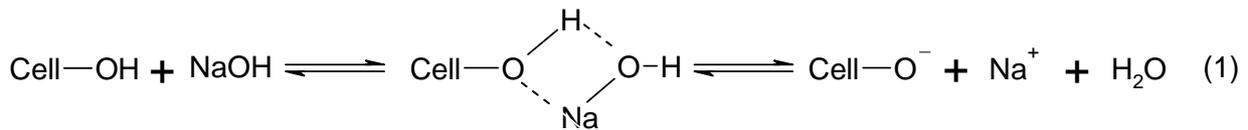


Figure 58 : Production des éthers cellulés : formation de l'alcalicellulose (1) puis alkylation par un dérivé halogéné (2)⁷⁰

L'uniformité de la réaction conditionne les qualités du produit fini : par exemple, la CMC est soluble dans l'eau pour des DS compris entre 0,4 et 1,2. Comme pour la production des esters de cellulose, l'accessibilité de la cellulose jouera un rôle primordial pour une bonne homogénéité de la réaction.

b) Matières premières et production

Les pâtes de cellulose utilisées pour la production d'éthers de cellulose sont généralement des pâtes à haute viscosité, la viscosité des éthers en solutions étant directement corrélée au DP de la cellulose. Le producteur de pâtes cherchera donc avant tout à préserver le DP de la cellulose, quitte à sacrifier la pureté (blancheur et R18). Les pâtes destinées à la production des éthers de celluloses ne seront donc pas directement concernées par cette étude.

La production des éthers selon les réactions présentées ci-dessus nécessite tout d'abord une étape de broyage qui a pour but de favoriser l'accessibilité et de diminuer la cristallinité des pâtes. La deuxième étape est la préparation de l'alcalicellulose en présence de différentes bases minérales (NaOH, mais aussi LiOH ou KOH), et en milieu hydroalcoolique à des températures d'environ 30°C pendant 30 min. Le réactif principal est alors ajouté petit à petit, puis une fois la réaction terminée, le milieu est neutralisé, l'éther est alors récupéré par filtration, lavé puis séché.

Les analyses courantes de contrôle sont la mesure du DS, la blancheur (par exemple pour les applications agroalimentaires) ainsi que la viscosité en solution.

E. *Influence de la pureté de la cellulose sur les qualités des dérivés cellulés*

1. Les hémicelluloses

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la purification de la cellulose, les hémicelluloses sont les composants du bois les plus difficiles à éliminer, à cause de leur ressemblance chimique avec la cellulose.

Lors de la synthèse de dérivés cellulosiques, les hémicelluloses réagiront de la même façon que la cellulose. Par contre, la plupart des esters d'hémicellulose sont insolubles dans les solvants organiques utilisés à cause de leur degré final de substitution plus faible dû à leur réactivité inférieure à celle de la cellulose, ce qui provoque une mauvaise filtrabilité et une turbidité élevée par formation de particules et de gels^{71,72}.

Les hémicelluloses ne se comportent pas toutes de la même façon, suivant leur composition (et donc le bois d'origine), mais aussi suivant le procédé d'extraction (Kraft ou bisulfite) :

Les xylanes acétylés, insolubles, vont provoquer une hausse de la turbidité des solutions d'acétate⁷³. On distingue néanmoins les xylanes issus de cuissons Kraft, plutôt linéaires et cristallins, qui donneront des solutions troubles, alors que les xylanes issus de cuisson de bisulfite, plus ramifiés et donc amorphes, donneront des solutions claires. Par contre, cet ordre est inversé en ce qui concerne les glucomannanes⁷⁴.

Les esters de mannanes seraient plutôt responsables du phénomène de fausse viscosité,^{73,75} : ce phénomène de fausse viscosité est la relation entre la viscosité d'un acétate fait à partir de cellulose issue du bois en solution concentrée et la viscosité d'un acétate de cellulose fabriqué à partir de coton dans les mêmes conditions. La viscosité d'un acétate issu de cellulose de bois apparaît plus haute que celui fait à partir de coton, ce qui oblige l'industriel soit à réduire la concentration des solutions d'acétates, soit à réduire la vitesse d'écoulement des solutions d'acétate, réduisant ainsi la vitesse de la ligne de production. Les xylanes ne provoquent quasiment pas ce phénomène.

Ces particules insolubles entraînent aussi une baisse des propriétés mécaniques des fils d'acétate⁷⁶.

2. Autres composants du bois

Les impuretés minérales : les cations bivalents comme le magnésium et le calcium favoriseraient les liaisons intermoléculaires et augmenteraient le phénomène de fausse viscosité⁷⁷. Dans le cas des nitrocelluloses, le calcium peut précipiter sous forme de sulfate de calcium qui peut alors encombrer les circuits de recyclage des acides. Ces impuretés minérales sont issues des réactifs, de l'eau utilisés pour la production des pâtes de cellulose, et surtout des minéraux présents naturellement dans le bois, nécessaires à son métabolisme.

La lignine résiduelle, ainsi que les extraits peuvent colorer les solutions d'acétate et de nitrate de cellulose. Cette coloration est particulièrement dérangeante pour les applications comme les vernis, les encres et les plastiques moulés.

3. Aspects physico-chimiques des pâtes de cellulose

Les propriétés physiques de la feuille de pâte ont aussi une influence dans le rendement des installations de production des dérivés cellulosiques :

- Le défilage à sec des feuilles de pâte engendre une quantité importante de particules fines. Dans le cas précis du projet NITROCELL, il a été remarqué que ces particules fines sont généralement éliminées dans les effluents lors des différentes étapes de filtration. Mais elles ont été aussi identifiées comme étant responsables de la coloration et de la turbidité des solutions de nitrocelluloses¹⁸. Les essais de fractionnement réalisés récemment ont montré une nette amélioration des propriétés de pâtes bisulfite de feuillus avec la séparation des éléments fins⁷⁸ : avec une fraction fine enlevée représentant 7% de la masse de départ, les auteurs notent une baisse du Kappa de 20%, une baisse du taux d'extraits de 30%, une hausse de la blancheur de 0,5 point. Avec une fraction fine enlevée de 15%, les améliorations de la pâte sont encore plus prononcées, et on observe une augmentation du R10 de 1 point, une légère hausse de l'IVL, une réduction de 50% du taux d'extraits et une nette amélioration de la turbidité des solutions de viscosité fabriquées avec cette pâte.

-Le taux d'humidité de la feuille: une pâte de bois séchée à 2% d'humidité, puis ramenée à 4% donnera lors de l'acétylation des solutions plus troubles que la même pâte maintenue à 4% d'humidité⁷⁹. De même, une pâte de cellulose qui n'aura jamais été séchée à moins de 5% d'humidité aura besoin d'une étape d'activation plus courte qu'une pâte séchée de manière plus importante⁸⁰. Un séchage des feuilles en dessous de 5% d'humidité provoque le racornissement des fibres de celluloses, dû à une température de séchage trop élevée ou une durée de séchage trop longue (II.A.1.d)(i). Cela se traduira par exemple par une baisse de la vitesse d'absorption de l'acide acétique de 20% pour une pâte non mercerisée⁷⁹, ce qui rendra nécessaire une augmentation de la durée de prétraitement de la cellulose avant acétylation. Comme nous l'avons vu plus haut, ceci est lié à l'accessibilité des fibres de cellulose vis-à-vis des réactifs. Un taux d'humidité trop élevé provoquera une dilution locale des réactifs et leur surconsommation.

-De même, une densité de feuille trop importante rend le défilage des feuilles de cellulose imparfait. Les mâtons qui en résultent seront des zones plus difficilement accessibles pour les réactifs et le produit ne sera pas estérifié de façon homogène^{70,72}.

-Enfin, les pâtes de cellulose ayant subi un traitement alcalin à basse température mal contrôlé seront moins réactives car leur structure cristallographique est plus compacte^{58,79,81} si la cellulose est trop mercerisée.

V. Conclusion

Les principaux objectifs de cette étude sont l'amélioration de la qualité des pâtes de bois issues des usines du groupe TEMBEC et destinées à la fabrication d'acétate de cellulose ou de nitrocellulose.

Il ressort de cette étude bibliographique que les principales impuretés mises en cause dans la fabrication des dérivés cellulosiques sont les hémicelluloses. En considérant les limites fixées par les paramètres de fonctionnement des usines TEMBEC, nous avons décidé d'intervenir principalement sur deux points :

-La modification des paramètres de cuisson : en effet, nous avons vu dans le paragraphe III.A.3.d) que les réactions d'hydrolyse des polysaccharides peuvent être favorisées par l'augmentation de l'acidité de la lessive. Le fonctionnement des usines concernées nous imposant la teneur maximale en SO₂ total et la pression maximale de fonctionnement, nous avons choisi de faire varier le taux de SO₂ combiné, en adaptant la température et la durée de la cuisson afin de maintenir une délignification correcte et de conserver l'IVL de la cellulose.

-L'étude de l'ajout d'une étape d'extraction alcaline à température modérée (Mild Caustic Extraction, MCE). L'étape de purification alcaline à froid est généralement peu utilisée dans les usines bisulfite, car elle nécessite des quantités de soude importantes qu'il est difficile d'intégrer dans le système de recyclage des effluents. Toutefois, des études internes ont montré que des solutions de concentrations en soude de 6 à 8% en masse pouvaient être intégrées dans le système de recyclage de l'usine. De plus, l'utilisation de température modérée permet de s'affranchir de l'investissement coûteux d'un système de réfrigération pour abaisser la température des solutions de soude à 20°C.

-Parallèlement, dans le cadre du projet NITROCELL, un plan d'expérience a été mis en place afin de déterminer les paramètres les plus influents sur les qualités des nitrocelluloses produites. Concernant la cellulose, nous avons retenu la pureté de la cellulose comme paramètre principal, en fixant sa valeur basse à 94% (pâtes standard) et sa valeur haute à 99% (linters de coton). L'un des objectifs de cette étude a donc été la mise au point et la production d'un échantillon de pâte de bois de haute pureté. Pour cela nous avons envisagé plusieurs pistes : la préhydrolyse des copeaux de bois avant la cuisson^{43,44}, l'ajout d'additifs comme les sels de bore durant les phases d'extraction alcaline^{37,38,82}, et la modification des paramètres de cuisson.

Nous avons par ailleurs essayé de mesurer l'impact d'un mauvais défilage des feuilles de cellulose, en augmentant artificiellement le taux de mâtons, avec pour effet de diminuer l'accessibilité des fibres vis-à-vis des réactifs.

Enfin, nous avons essayé de mettre en évidence le rôle des particules fines, en étudiant la nitration de pâte de bois débarrassée de ses particules fines, ainsi que la nitration des particules fines seules.

Améliorations des pâtes de bois pour la production de dérivés cellulosiques

I. Modification des paramètres de cuisson

A. Introduction

Au cours d'une cuisson acide au bisulfite, la principale réaction concernant les polysaccharides est l'hydrolyse acide des liaisons glycosidiques. Les hémicelluloses, généralement amorphes du fait de leurs ramifications, auront tendance à réagir plus rapidement que la cellulose. La difficulté lors de la conduite de cuissons acides pour la production de pâtes à haut degré de pureté est d'éliminer le plus possible d'hémicelluloses sans dégrader de façon excessive la cellulose. Cette difficulté se traduit par des énergies d'activation d'hydrolyse des polysaccharides (hémicelluloses et cellulose) contiguës (Figure 59).

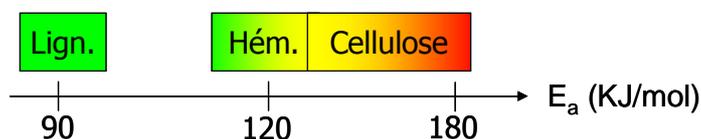


Figure 59 : Energie d'activation de délignification et d'hydrolyse des polysaccharides¹⁹

Afin de favoriser l'élimination des hémicelluloses et de préserver au maximum les chaînes de cellulose, nous avons tout d'abord choisi de travailler sur les paramètres de cuisson (acidité et température). Certains paramètres, comme la pression maximale (6 bar), ainsi que la température et la durée du pallier d'imprégnation, ont été fixés à 105°C et 80 minutes respectivement. Ces conditions fixes correspondent aux conditions « normales » des cuissons à l'usine de Tartas et de Témiscaming.

La littérature récente contient assez peu de résultats concernant l'étude de la modification des paramètres de cuissons sur les propriétés des pâtes de cellulose à haut degré de pureté. Le diagramme de Kaufmann (Figure 36) nous montre qu'à un taux de SO₂ total fixe, la baisse de la concentration en SO₂ combiné conduit progressivement à une baisse de la délignification, les autres conditions de la cuisson (température, durée) étant fixées.

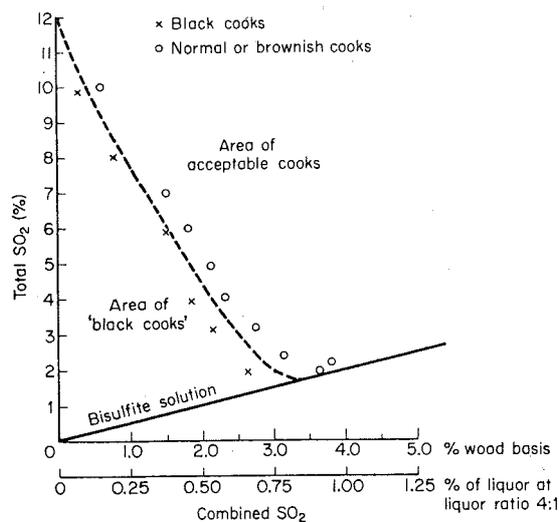


Figure 36 : diagramme de Kaufmann, influence des conditions de cuisson sur la condensation de la lignine⁴

Pour faciliter la lecture de ce diagramme, il faut convertir les taux de SO₂ total et combiné en g/L que nous utilisons vers des pourcentages utilisés dans la nomenclature Nord-américaine :

Pour le SO₂ total, la concentration en g/L divisée par 10 donne le pourcentage. Par exemple, 80 g/L donne un taux de SO₂ total de 8%. Pour le SO₂ combiné, il faut appliquer un facteur de 0,188 à la concentration de NH₃ en g/L. Par exemple, une concentration en NH₃ (ou SO₂ combiné) de 6 g/L donne un taux de SO₂ combiné de 1,13%.

Plus récemment^{19,28}, les résultats reportés dans la littérature ont montré que :

La baisse du taux de SO₂ combiné de 5 g/L à 1,9 g/L (les autres conditions étant fixées) entraîne une réduction du taux de xylanes de 50% et une réduction du taux de mannanes de près de 300%, mais dans le même temps, le ΔR passe de moins de 2% à plus de 5%, l'IVL passe de 1300 mL/g à 500 mL/g et l'IK de 12 à plus de 28, ce qui montre qu'une acidité excessive entraîne une dégradation importante de la cellulose ainsi qu'une baisse globale de la délignification.

Dans d'autres conditions de cuisson, la diminution du taux de SO₂ combiné de 12 g/L à 5,1 g/L entraîne une baisse d'environ 10 à 15% du taux de pentosanes, mais une baisse de rendement de 1 point est aussi signalée, signe de dégradation excessive de la cellulose. Avec des cuissons réalisées à ratio constant, une hausse de la température de cuisson (de 137°C à 152°C) provoque une baisse de la sélectivité des réactions d'hydrolyse des polysaccharides et entraîne une augmentation des réactions de condensation de la lignine^{4,19,28}.

Par contre, il n'y a pas de littérature récente concernant les résultats d'une augmentation de l'acidité de la lessive combinée à une variation de la température de cuisson. Nous nous

intéresserons tout particulièrement aux R10/R18 et à l'IVL obtenus en modifiant les conditions de cuisson. Il y a peu de résultats concernant l'influence de l'acidité de la lessive sur le taux d'extractibles. Dans le cadre de la modification des conditions de cuisson sur les pâtes de Témiscaming, nous étudierons avec attention l'influence de ces conditions sur le taux d'extractibles des pâtes de feuillus.

B. *Modification des paramètres de cuisson de l'usine de Tartas (Projet NITROCELL)*

1. Choix des conditions expérimentales

Les objectifs de cette étude sont de déterminer l'influence d'une modification des paramètres de cuisson de l'usine de Tartas. Pour cela, nous avons choisi de maintenir le SO₂ total proche du taux couramment utilisé à l'usine (entre 80 et 90g/L) et de faire varier le taux de SO₂ combiné pour obtenir des ratios entre 0,04 (cuisson très acide) et 0,1 (cuisson standard).

Le ratio de la lessive, qui mesure l'acidité de cette lessive, est calculé par le rapport des concentrations [NH₃]/[SO₂].

Afin de maintenir les caractéristiques de la pâte dans les standards de l'usine (IVL minimum de 750 mL/g et Kappa autour de 10), nous avons aussi fait varier la température maximale de cuisson de 149°C (température de cuisson standard) à 134°C, une baisse de la température de cuisson permettant de compenser la hausse de l'acidité de la lessive pour maintenir la sélectivité des réactions d'hydrolyse, et donc de favoriser la dégradation des hémicelluloses plutôt que celle de la cellulose. Le temps total de cuisson a été aussi adapté pour les mêmes raisons. L'adaptation de ces conditions se fait par tâtonnements successifs : en effet, le lessiveur utilisé au laboratoire ne permet pas de contrôler la délignification en cours de cuisson. Il faut donc procéder à plusieurs essais afin de déterminer la durée et la température de cuisson idéales.

Le bois utilisé pour ces cuissons est uniquement de la délignure de pin maritime.

2. Variation de l'acidité de la cuisson à température constante

Différentes cuissons ont tout d'abord été conduites à 149°C (température standard) en faisant varier l'acidité de la lessive (Figure 60).

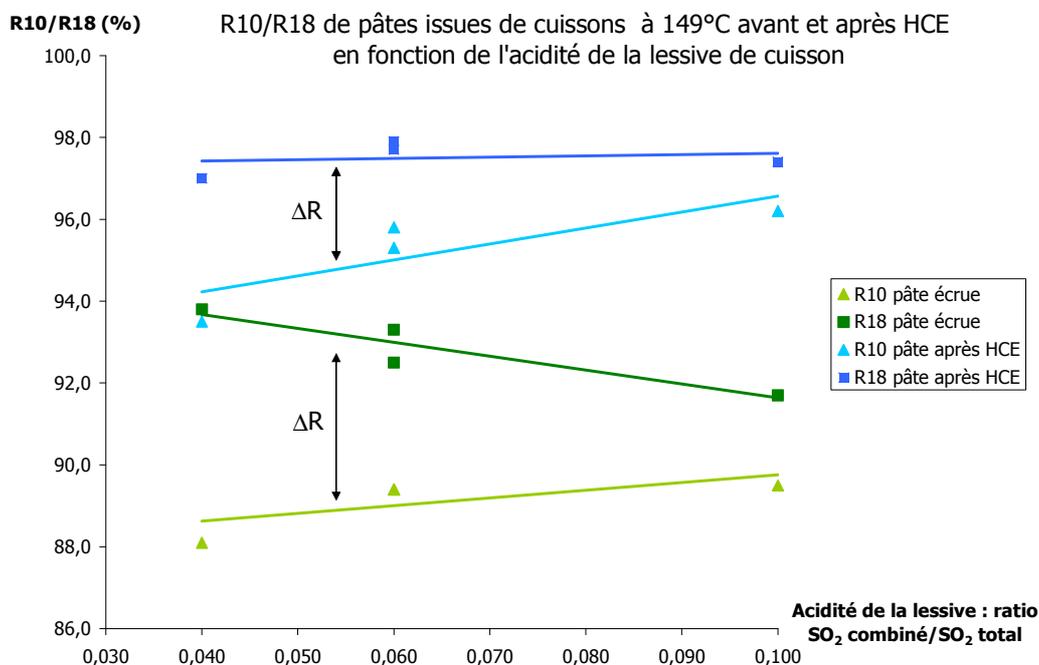


Figure 60 : Variation du R10/R18 en fonction de l'acidité de la cuisson

En ce qui concerne les pâtes écruées (en vert), une augmentation de l'acidité de la lessive se traduit par une hausse notable du R18, ce qui semble confirmer une élimination plus efficace des hémicelluloses. Par contre, dans le même temps, on note une baisse du R10 et donc globalement une augmentation du ΔR : conformément aux résultats cités dans la littérature^{19,28}, l'acidité croissante au cours des cuissons favorise la dégradation des polysaccharides. Cette dégradation est aussi visible lors de la mesure des IVL, puisque l'on passe de 1050mL/g pour la cuisson standard à moins de 500mL/g pour la cuisson très acide. De plus, la forte acidité de cette cuisson provoque une baisse très importante de la délignification : le Kappa pour cette cuisson est de 26,5, alors que celui des autres cuissons est compris entre 10 et 12. D'après le diagramme de Kaufmann (Figure 36), cette cuisson reste pourtant dans le domaine des cuissons acceptables, où les réactions de condensation de la lignine sont limitées. La simple mesure du Kappa ne nous permet pas de conclure quant à l'origine de cet IK élevé : les conditions de cuissons utilisées ont pu fortement dégrader la cellulose. Les réactions de condensation de la lignine se produisent généralement en fin de cuisson lorsque toute la base soluble a été consommée. Dans une lessive plus acide, les réactions de condensation se produisent plus facilement.

Ces pâtes ont ensuite été soumises à une étape de purification HCE (125°C, 9% de soude) (en bleu). Les pâtes issues de cuissons acides (ratio 0,06) atteignent des R18 de 97,9%, alors que la pâte standard atteint 97,4%. Le gain est significatif. L'acidité accrue de la lessive nous a effectivement permis d'attaquer plus facilement les hémicelluloses et d'augmenter ainsi le R18, mais la dégradation de la cellulose est importante à cause du manque de sélectivité. La cuisson très acide donne après enrichissement un R18 de 97%, avec un ΔR important de 3,5.

L'élimination des éléments fins lors de l'étape HCE permet d'obtenir un IVL entre 650 et 800 mL/g pour les cuissons acides, ce qui ne permettra pas d'atteindre la valeur fixée comme objectif. La perte d'IVL lors des étapes de blanchiment est généralement de 150 à 200 mL/g. Afin d'obtenir les caractéristiques voulues (IVL final de 750 mL/g et IK de 10 à 12), nous avons choisi de compenser les effets d'une acidité accrue par une baisse de la température de cuisson.

3. Variation de la température de cuisson pour des cuissons acides

Nous avons vu dans le paragraphe précédent les effets d'une acidité accrue de la lessive de cuisson : les réactions d'hydrolyse des polysaccharides sont à la fois plus efficaces et moins sélectives, ce qui se traduit par une amélioration de l'élimination des hémicelluloses, mais aussi par une dégradation plus importante de la cellulose (baisse de l'IVL et augmentation de ΔR). Pour compenser les effets de cette acidité accrue, nous avons choisi d'étudier l'effet de la variation de la température de cuisson.

Des cuissons acides (ratio 0,06) ont donc été menées à 134°C, 140°C et 149°C (Figure 61).

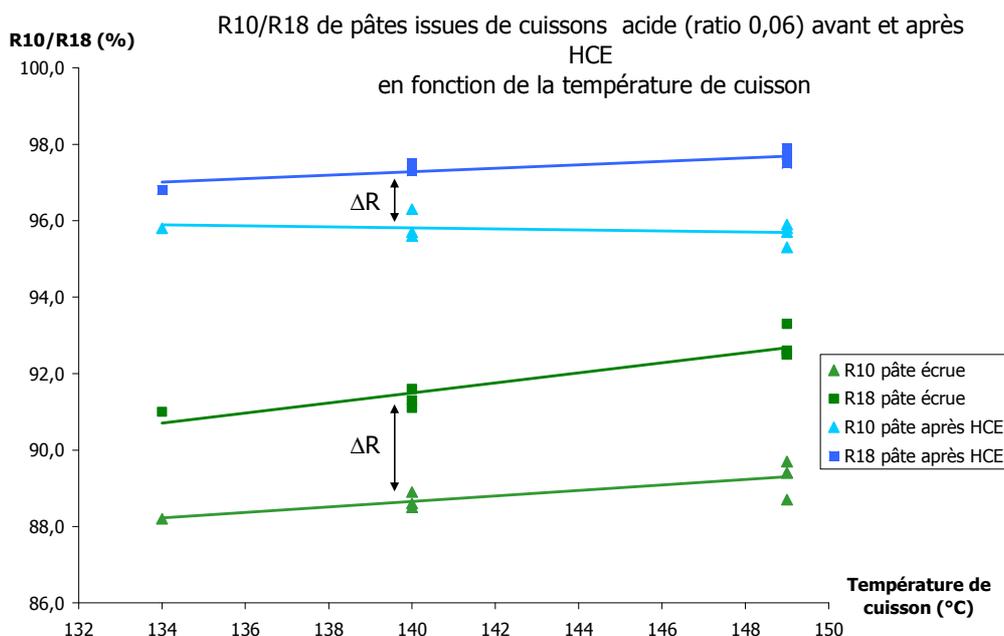


Figure 61 : Variation du R10/R18 de pâtes issues de cuissons acides en fonction de la température de cuisson

Une température de cuisson plus faible diminue nettement l'agressivité de la lessive : les ΔR mesurés après enrichissement sont en moyenne de 2% à 149°C , de 1,5% à 140°C et de 1% à 134°C. On peut voir sur la Figure 59 que à ratio constant, la baisse de la température de cuisson provoque globalement une diminution des réactions d'hydrolyse des polysaccharides : les R18 atteints sont plus faibles à 134°C qu'à 149°C.

Ces résultats sont à mettre en relation avec ceux décrits précédemment dans la littérature :

Pour des cuissons réalisées à IK final et à ratio constants⁴, la baisse de la température de cuisson provoque une augmentation du rendement, qui s'explique par une moindre dégradation des polysaccharides, hémicelluloses et cellulose. La baisse de la température de cuisson entraîne une augmentation de la teneur en hémicelluloses.

Les hémicelluloses sont plus sensibles à une augmentation de la température de cuisson que la cellulose^{4,28}. Lorsque l'on compare des cuissons à IVL constants, c'est-à-dire des cuissons où la dégradation de la cellulose est constante, le rendement en cellulose a tendance à augmenter grâce à une élimination plus efficace des hémicelluloses. Par contre, dans ces conditions, une augmentation de la température de cuisson provoque une augmentation du Kappa : en comparant les énergies d'activation de délignification et d'hydrolyse des polysaccharides, on s'aperçoit que les réactions d'hydrolyse sont plus sensibles à l'augmentation de la température que les réactions de délignification. En comparant des cuissons où la dégradation de l'IVL est constante en augmentant la température, il semble donc logique que, au contraire, les réactions de délignification soient défavorisées.

La comparaison avec nos résultats est alors difficile, car nos cuissons ne présentent pas des IK et des IVL constants, principalement pour des raisons technologiques liées à l'utilisation de notre pilote de cuisson. En effet, l'ajustement du temps de cuisson se fait par essais successifs, l'objectif étant de maintenir l'IVL et l'IK dans une fourchette donnée. Toutefois, les résultats que nous avons obtenus semblent cohérents : une lessive plus acide conduit à une dégradation plus importante des polysaccharides, comme le montre la Figure 60. Dans des conditions extrêmes (ratio 0,04), cette acidité accrue entraîne de plus une dégradation excessive des polysaccharides, mais cette cuisson reste dans le domaine des cuissons acceptables, conformément au diagramme de Kaufmann (Figure 36). Les cuissons réalisées à ratio constant mais à température variable nous ont par ailleurs montré qu'une diminution de la température de cuisson provoque une baisse du R18, donc une moins bonne élimination des hémicelluloses, mais aussi une diminution du ΔR , et donc moins de dégradation de la cellulose, ce qui est en accord avec les résultats décrits dans la littérature et cités ci-dessus.

En utilisant une lessive plus acide, nous avons donc favorisé la dégradation des hémicelluloses et la baisse de la température de cuisson a permis de conserver la sélectivité des réactions d'hydrolyse des polysaccharides, et donc de limiter la dégradation de la cellulose. Enfin, la baisse de la température de cuisson devrait nous permettre aussi de compenser l'augmentation des réactions de condensation de la lignine due à l'acidité de la lessive. Ce dernier point reste difficile à mettre en évidence car les IK obtenus sont globalement dans la même fourchette, entre 8 et 12. Un ratio de cuisson de 0,06, avec un taux de SO₂ combiné compris entre 4,8 et 5,4 g/L pour un taux de SO₂ total entre 80 et 90 g/L nous place dans la zone des cuissons acceptables selon le diagramme de Kaufmann.

Pour confirmer ces résultats, nous avons donc choisi de comparer au laboratoire une cuisson standard (ratio 0,1 ; 149°C) et une cuisson modifiée (ratio 0,06 ; 140°C) (Tableau 9)

Tableau 9 : Comparaison entre une cuisson standard et une cuisson modifiée

	Ratio	Température de cuisson (°C)	R10 après HCE	R18 après HCE	ΔR
Pâte témoin	0,1	149	96,0	96,9	0,9
Cuisson modifiée	0,06	140	96,3	97,5	1,2

L'utilisation combinée d'une lessive plus acide et d'une température de cuisson plus basse permet d'obtenir, après une étape de purification HCE (9% de soude, 125°C) une pâte avec un gain significatif en R10 (+0,3%) et surtout en R18 (+0,6%) par rapport à la pâte témoin. La modification des paramètres de cuisson (cuisson plus acide à température plus basse) nous a donc permis d'améliorer de façon significative la pureté de cette pâte de cellulose.

Dans le cadre du projet NITROCELL, nous avons donc décidé de comparer une pâte de qualité standard utilisée pour la production de nitrocellulose (R18 entre 94 et 96%) avec une pâte issue d'une cuisson modifiée (R18 supérieur à 97%). La mise au point de ces pâtes et les résultats de cette étude sont présentés dans le paragraphe III.C de ce chapitre.

C. *Modifications des paramètres de cuisson de l'usine de Temiscaming (Projet ALPHAPULP)*

1. Objectifs et choix des conditions expérimentales

Parallèlement aux modifications apportées aux paramètres de cuisson de l'usine de Tartas, nous avons étudié l'influence des modifications des paramètres de cuisson de l'usine de Temiscaming.

Les objectifs de cette étude sont d'étudier l'influence de ces modifications sur une pâte issue exclusivement de copeaux vieillis de bois de feuillus (peuplier tremble, *Populus tremula*). Pour la production d'acétate de cellulose, les pâtes de feuillus sont réputées être plus réactives que les pâtes de résineux car les fibres de feuillus sont plus fines, assurant une pénétration des réactifs plus rapide et plus uniforme.

Pour cela, nous avons choisi de maintenir le SO₂ total au taux couramment utilisé à l'usine, soit 90g/L, et de faire varier le taux de SO₂ combiné pour obtenir des ratios entre 0,05 (cuisson très acide) et 0,07 (cuisson standard). Nous avons également fait varier la température maximale de cuisson de 146°C à 126°C. La température de cuisson standard est de 140°C.

Nous avons par contre choisi de ne pas faire varier le temps de cuisson, mais seulement la température. Les objectifs concernant cette étude sont d'obtenir après enrichissement un R18 supérieur à 96,5%, un taux de pentosanes inférieur à 2,5%, un taux d'extractibles (dichlorométhane DCM) inférieur à 0,1%, avec un R10 le plus haut possible.

2. Variation de la température de cuisson à ratio constant (cuissons normales ratio 0,07)

Les premières cuissons ont été réalisées avec un ratio de 0,07, à différentes températures. Les pâtes ont ensuite été soumises à une étape de purification HCE (135°C, soude 10%) (Figure 62)

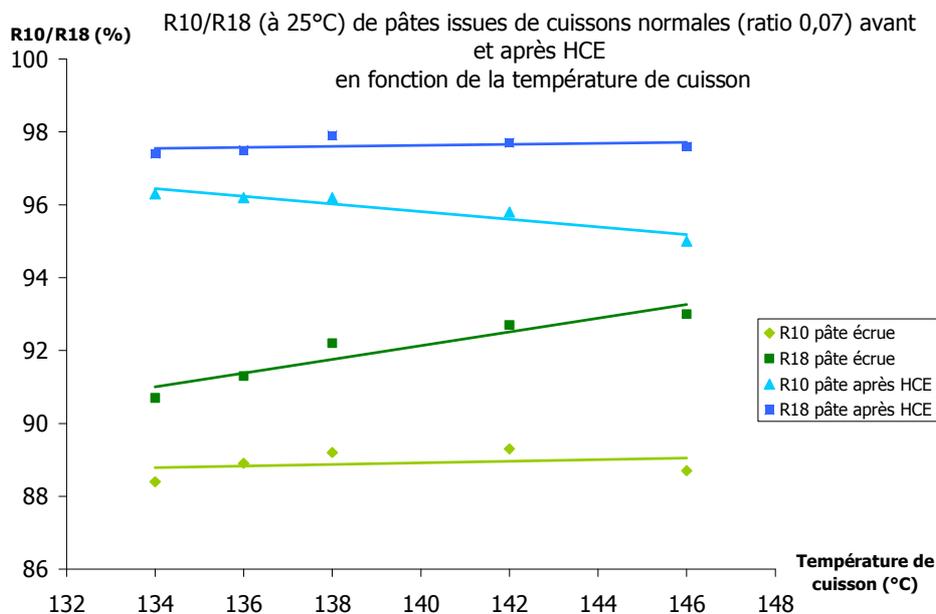


Figure 62 : Variation du R10/R18 en fonction de la température de cuisson à ratio constant (0,07)

Dans ces conditions, nous retrouvons les mêmes résultats que ceux énoncés dans la littérature^{19,28} ainsi que ceux obtenus avec des cuissons modifiées avec du bois de résineux, à savoir :

Par rapport à une cuisson à la température standard, la baisse de la température de cuisson à ratio constant entraîne une moindre élimination des hémicelluloses, ce qui se traduit par une baisse du R18 pâte écrue.

Au contraire, une augmentation de la température de cuisson favorise l'élimination des hémicelluloses (R18 pâte écrue en hausse), mais la dégradation de la cellulose est plus importante, ce qui se traduit par un ΔR en augmentation.

La dégradation de la cellulose est aussi visible par la mesure de l'IVL reporté dans le tableau ci-dessous (Tableau 10).

Tableau 10 : IK et IVL pâte écrue en fonction de la température de cuisson

Température de cuisson (°C)	146	142	138	136	134
IK pâte écrue	8,3	7,5	8,5	10,6	10,6
IVL pâte écrue (mL/g)	486	631	800	890	1050

A ratio constant, la baisse de la température de cuisson entraîne une moindre dégradation de la cellulose, et donc un IVL en augmentation.

Par contre, l'augmentation de la température de cuisson a une influence positive sur l'élimination de la lignine, avec une différence de plus de 2 point d'Indice Kappa entre 134°C et 146°C. Les résultats les plus récents cités dans la littérature²⁸ ont montré que l'augmentation de la température de cuisson se traduisait par une augmentation de l'IK, mais les essais présentés concernaient des cuissons réalisées en conservant l'IVL (donc la dégradation de la cellulose) constant. Dans notre cas, en se rapportant au diagramme de Kaufmann, les conditions utilisées nous placent dans la zone des cuissons acceptables. L'augmentation de la température de cuisson favorise donc les réactions de délignification, sans provoquer de condensation excessive de la lignine.

3. Variation de la température de cuisson à ratio constant (cuissons acides ratio 0,06 et 0,05)

Nous avons ensuite effectué des cuissons plus acides (ratio 0,06 et 0,05) en diminuant la température de cuisson entre 134°C et 126°C (Figure 63).

R10/R18 (à 25°C) de pâtes issues de cuissons acides (ratio 0,06 et 0,05)
avant et après HCE
en fonction de la température de cuisson

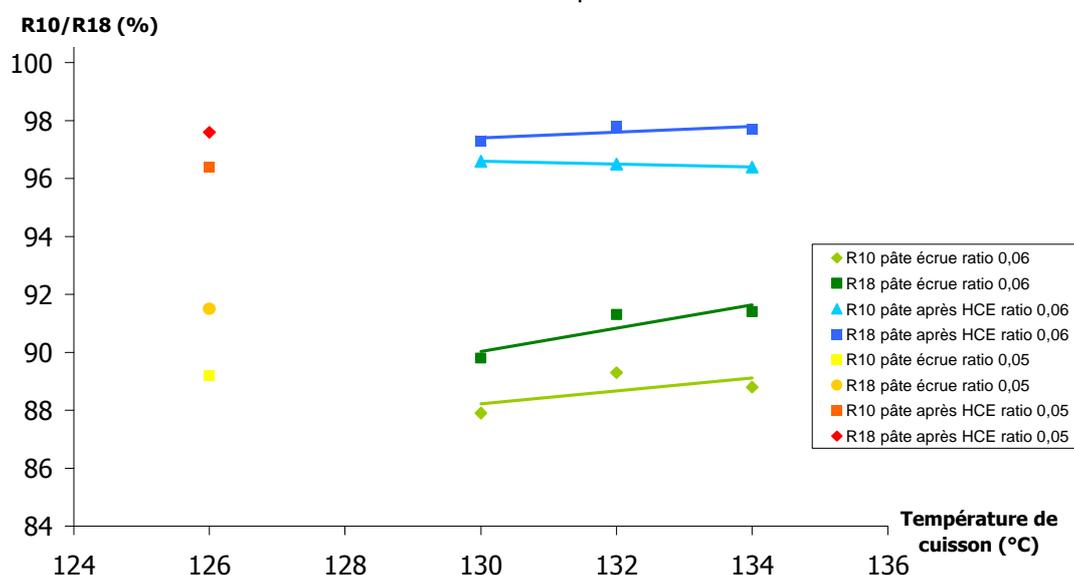


Figure 63 : Variation du R10/R18 en fonction de la température de cuisson pour des ratio de 0,06 à 0,05

Comme pour les pâtes de résineux, la combinaison de cuissons acides et de températures basses permet d'obtenir des pâtes à haut R18 avec un ΔR faible. En particulier, la cuisson à 130°C donne une pâte avec un R18 après HCE de 97,3% et un ΔR de 0,7.

Nous pouvons alors comparer deux cuissons, une cuisson avec une acidité normale (ratio 0,07) à 142°C et une cuisson plus acide (ratio 0,06) à 134°C (Tableau 11).

Tableau 11 : Comparaison de deux cuissons bisulfite de feuillus

Ratio	0,07	0,06
Température, °C	142	134
IVL, mL/g	777	1049
R10, %	95,8	96,4
R18, %	97,7	97,7
ΔR , %	1,9	1,3

Pour un R18 après HCE identique, l'utilisation d'une cuisson acide et d'une température de cuisson plus basse permet de limiter la dégradation de la cellulose, ce qui est visible à la fois au niveau de ΔR et de l'IVL. Comme pour les cuissons de bois résineux, l'utilisation d'une température de cuisson plus basse permet de contrebalancer l'acidité accrue de la cuisson.

Les R18 (97,6%) et ΔR (1,3%) obtenus par une cuisson plus acide (ratio 0,05) sont équivalents mais la délignification à cette température est insuffisante (Tableau 12).

Tableau 12 : Kappa pâte écrue et IVL après enrichissement en fonction de la température de cuisson pour des ratio de 0,05 à 0,06

Température de cuisson (°C)	134	132	130	126
Kappa pâte écrue	11,6	11,0	12,4	19,9
IVL après HCE (mL/g)	1049	1050	1222	1050

La lessive utilisée pour cet essai à 126°C contenait 4,3 g/L de NH₃ et 90 g/L de SO₂ total, ce qui nous place dans la zone des cuissons acceptables du diagramme de Kaufmann. La faible délignification est donc due à une température de cuisson trop basse. La température limite pour des cuissons bisulfite de feuillus se situe donc dans notre cas à 130°C.

4. Influence de l'acidité de la cuisson sur le taux d'extractibles et le taux de pentosanes

a) Influence sur le taux d'extractibles

Les réactions des extractibles au cours des cuissons du procédé bisulfite n'ont pas donné lieu à beaucoup d'études précises. Les publications sur les différents procédés de cuissons et de blanchiment des pâtes à haut degré de pureté ont montré que, de manière générale, les cuissons acides sont moins efficaces que les cuissons Kraft pour éliminer les extractibles²⁸. L'étape de purification HCE est alors une étape indispensable pour éliminer un maximum d'extractibles. Lors des cuissons acides, les réactions de condensation entre les extractibles et la lignine seront favorisées par des températures élevées et d'autant plus que les pH de cuisson sont bas⁴. Les taux d'extraits mesurés après les cuissons sur le bois de feuillus sont présentés dans la Figure 64.

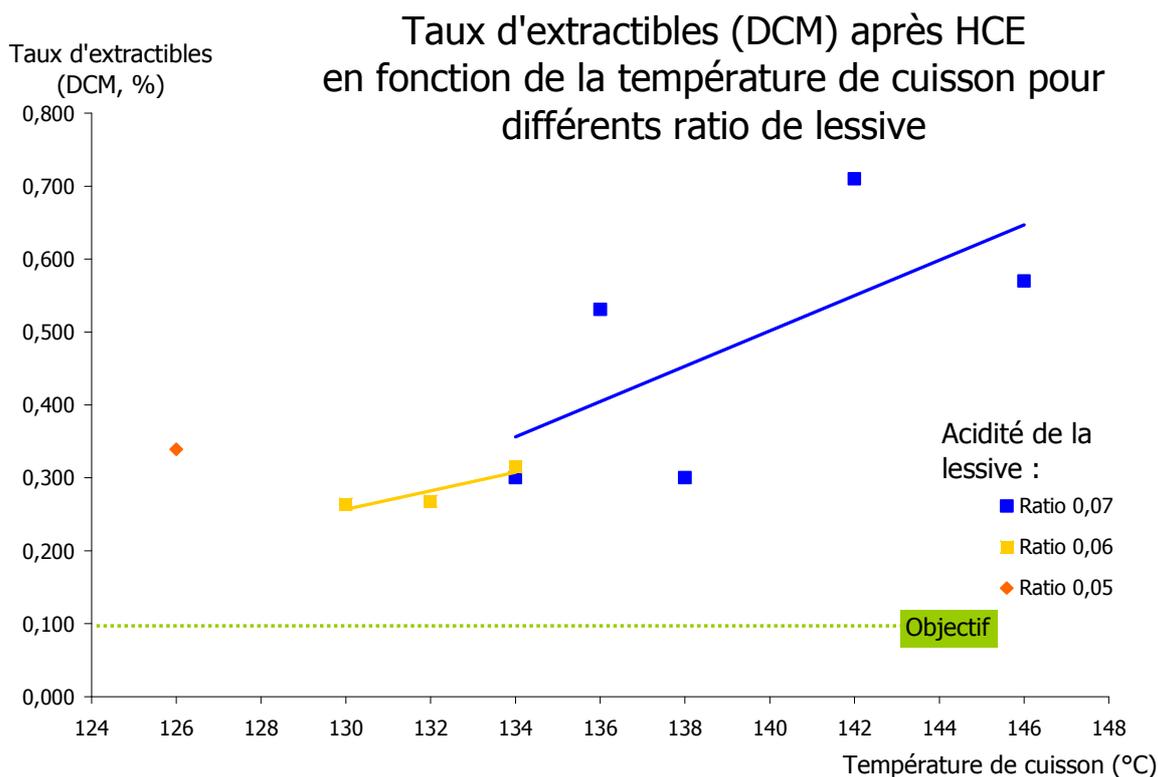


Figure 64 : Variation du taux d'extractibles en fonction de l'acidité de la lessive et de la température de cuisson

Sur cette figure, nous pouvons constater qu'à ratio constant, l'augmentation de la température a une influence négative sur l'efficacité de la cuisson pour réduire le taux d'extraits. Les réactions de condensation des extractibles avec la lignine, favorisées par les hautes températures, seraient la cause de cette mauvaise élimination, mais cela reste difficile à affirmer, en raison du manque de littérature à ce sujet. Les cuissons plus acides à température plus basse apparaissent comme étant légèrement plus efficaces pour l'élimination des extraits, mais pour une même température de cuisson (134°C), l'acidité de la lessive n'a quasiment aucune influence sur le taux d'extractibles. Quoiqu'il en soit, le taux d'extractibles reste toutefois largement supérieur à l'objectif (0,1%). Une étape de purification utilisant de la soude à température ambiante, présentée dans le chapitre suivant, permet d'obtenir des taux d'extraits inférieurs à 0,05%. La soude reste donc le réactif de choix afin d'éliminer un maximum d'extraits.

b) Influence sur le taux de pentosanes

L'influence de la température et de l'acidité de cuisson sur le taux de pentosanes est beaucoup plus nette (Figure 65).

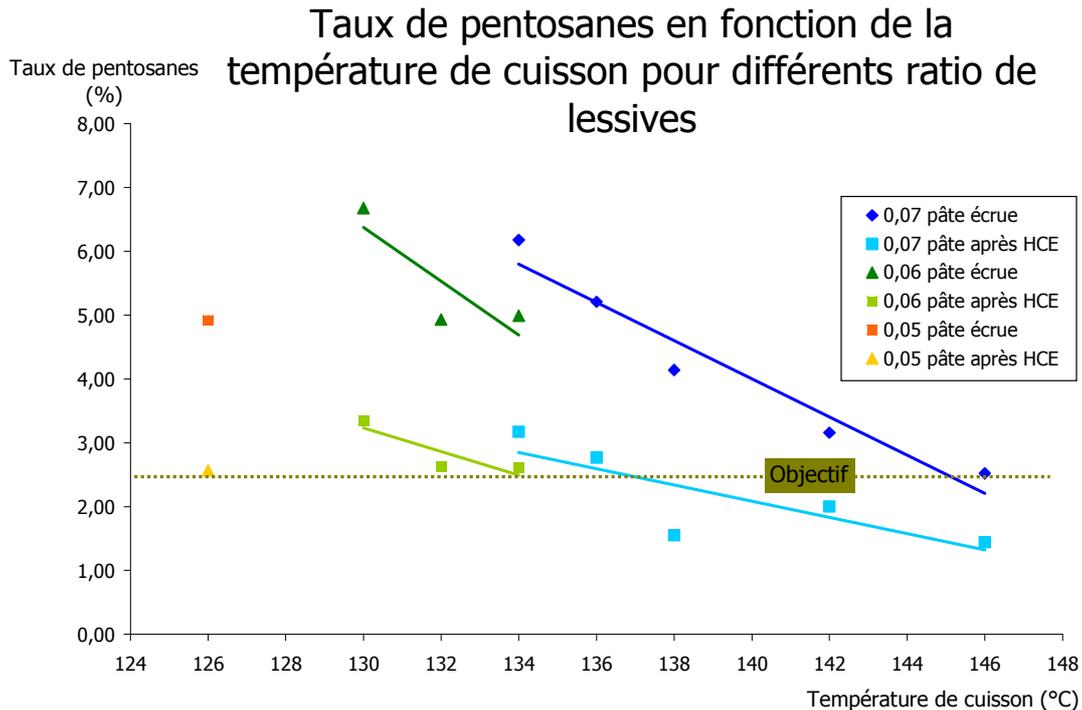


Figure 65 : Variation du taux de pentosanes en fonction de la température et de l'acidité de la cuisson

Les températures de cuissons élevées favorisant les réactions d'hydrolyse des polysaccharides, l'élimination des pentosanes s'en trouve améliorée. Les meilleurs résultats sont obtenus à hautes températures (>136°C) avec des lessives normalement acides, mais ces températures élevées entraînent une dégradation importante de l'IVL de la pâte (Tableau 10).

Les deux cuissons effectuées à 134°C montrent toutefois que l'acidité de la lessive permet une meilleure élimination des pentosanes, ce qui est en accord avec les résultats que nous avons obtenus pour la modification des paramètres de cuisson sur le pin maritime. Le taux de pentosanes reste quand même au dessus de l'objectif fixé sauf pour des cuissons à haute température très agressives pour les chaînes de cellulose. Comme pour les cuissons sur le pin maritime, le compromis semblerait donc être ici aussi l'utilisation de cuissons plus acides mais avec des températures plus basses.

D. Conclusion

La modification des paramètres de cuisson permet, pour les feuillus et les résineux, d'obtenir des R18 élevés. La combinaison d'une lessive de cuisson plus acide et d'une température de cuisson plus basse permet de compenser l'agressivité de la lessive et de limiter à la fois la dégradation de l'IVL de la pâte et le ΔR .

Par contre, l'augmentation de l'acidité de la lessive ne permet pas d'améliorer l'élimination des extractibles pour les pâtes de feuillus. Au niveau industriel, l'utilisation de taux de SO_2 combiné plus faibles n'a pas été encore testée à l'heure actuelle. Divers problèmes d'ordre technologique sont susceptibles de freiner les éventuels essais. Tout d'abord, le faible taux de base dissoute peut réduire l'absorption de SO_2 qui s'échappe des lessiveurs lors des cuissons. Les rejets de SO_2 dans l'atmosphère seraient donc augmentés, ce qui peut poser des problèmes de respect des normes environnementales. Les rejets de SO_2 dans les usines bisulfite sont déjà un problème majeur. Des solutions technologiques existent (piégeage) mais elles représentent des investissements conséquents. De plus, l'augmentation de l'acidité de la lessive entraîne une moindre efficacité de l'imprégnation des copeaux. La quantité d'incuits pourrait augmenter sensiblement et le rendement des cuissons serait alors diminué. Ce phénomène n'est pas forcément visible au laboratoire, mais est décrit dans la littérature¹⁹.

II. Mise au point d'un stade d'extraction alcaline à température modérée (Projet ALPHAPULP)

Les objectifs de cette étude sont de mettre au point une étape de purification de la cellulose par une étape d'extraction alcaline à température modérée afin de produire une pâte de cellulose dont le R18 sera supérieur à 97,5%, le R10 le plus haut possible, tout en conservant une blancheur et un IVL comparables aux standards de production (respectivement >92% et 900mL/g). L'adaptation de cette étape de purification dans la séquence de blanchiment de l'usine de Temiscaming entraîne plusieurs contraintes technologiques :

La température de réaction devra être comprise entre 30°C et 40°C. L'utilisation d'une température plus basse nécessite un investissement trop important pour refroidir le système et une température trop élevée limite l'efficacité. Nous avons donc choisi d'appeler cette étape MCE (Mild Caustic Extraction), pour la distinguer d'une HCE (Hot Caustic Extraction, avec $T > 100^\circ\text{C}$) et d'une CCE (Cold Caustic Extraction, avec $T < 30^\circ\text{C}$).

Afin de permettre l'intégration de cette étape dans le système de recyclage de l'usine, la concentration en soude devra se situer entre 6 et 8% en masse, soit à une température de 35°C, entre 63,5 et 86,4 g/L.

De plus, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique²⁰ il faudra éviter la présence de β -cellulose dissoute dans les filtrats lors du recyclage. En effet, la β -cellulose est majoritairement composée de chaînes courtes de cellulose, moins solubles dans les solutions de soude, et a une nette tendance à se redéposer sur les fibres de cellulose, ce qui limite l'efficacité de l'étape de purification. La γ -cellulose composée majoritairement d'hémicelluloses est au contraire beaucoup plus soluble et ne présente pas ce phénomène de redéposition.

Afin d'estimer la faisabilité de cette étape de purification, nous avons d'abord étudié l'influence de la température, du temps de réaction et de la concentration en pâte sur trois types de pâtes de cellulose issues de l'usine de Témiscaming. Ces pâtes sont exclusivement des pâtes de résineux :

Option 1 : une pâte écrue n'ayant subi que le premier stade de l'extraction alcaline E1 (**pâte I**)

Option 2 : une pâte semi-blanchie, ayant subie une séquence de blanchiment E1-HCE-D0 (**pâte II**).

Option 3 : une pâte prélevée après le dernier stade au dioxyde de chlore (**pâte III**).

Les points de prélèvement de la pâte sont indiqués en annexe. Le schéma ci-dessous présente l'emplacement de ces trois options dans la séquence de blanchiment (Figure 66).

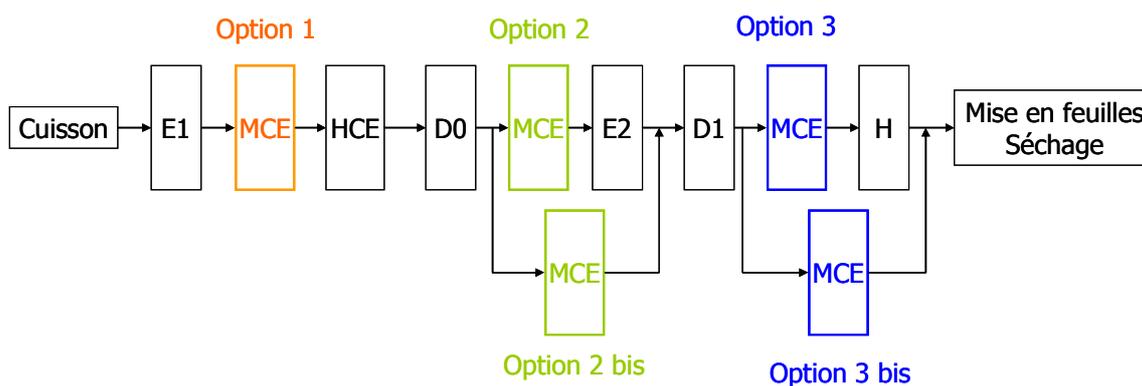


Figure 66 : Placements des différentes options de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment de l'usine de Témiscaming

Ces trois options ont été étudiées pour visualiser l'impact d'une étape MCE dans la séquence de blanchiment de l'usine de Témiscaming (E1-HCE-D0-E2-D1-H). Elles présentent des différences vis-à-vis des changements éventuels à apporter à l'usine dans le cas de la mise en place d'une étape MCE :

L'option 1 nécessiterait un nouveau réacteur de blanchiment et un système de lavage. Cette option permettrait le recyclage des effluents de l'étape MCE vers l'étape HCE, mais l'impact de la présence d'hémicelluloses dans les filtrats doit être étudié.

L'option 2 serait l'insertion de l'étape MCE entre le stade D0 et le stade E2 : cela nécessiterait une nouvelle tour et un nouveau système de lavage. Les queues de lavage de l'étape MCE pourraient servir à remplacer une partie de la soude utilisée pour l'étape E2. L'option 2 bis serait alors le remplacement pur et simple de l'étape E2 par l'étape MCE éventuellement renforcée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène ou d'hypochlorite de sodium, ce qui permettrait d'utiliser le réacteur existant, mais il faudrait impérativement que l'étape MCE soit aussi efficace qu'une étape E2 en terme de blancheur et de contrôle de l'IVL.

L'option 3 serait l'ajout d'un nouveau réacteur entre le D1 et l'étape H et l'option 3 bis permettrait le remplacement de la dernière étape H par une étape MCE en présence d'hypochlorite de sodium ou de peroxyde d'hydrogène. De même, l'influence d'un tel positionnement de l'étape MCE doit être étudiée.

Dans cette partie, nous avons respecté l'ordre chronologique dans lequel les différentes expériences ont été réalisées. Nous avons pu, au cours de ces expériences, mettre en valeur certains phénomènes qui ont orienté les recherches suivantes.

Au final, certains échantillons réalisés au laboratoire ont été testés sur des pilotes d'acétylation de la cellulose dans le but de vérifier si les propriétés de ces pâtes pouvaient influencer la production d'acétate de cellulose en laboratoire.

A. Influence de la température

1. Influence de la température sur une pâte écrue (option 1)

La pâte de départ (**pâte I**) est une pâte de résineux, n'ayant subi que le premier stade de l'extraction alcaline à chaud.

Cette pâte a été soumise à une extraction alcaline à 30, 35 et 40°C, pendant 15 min, pour des concentrations en soude de 6% et 8% et avec une concentration en pâte de 3%.

Pour une concentration en soude de 6%, les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous (Tableau 13).

Tableau 13 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte écrue, soude 6%

	Pâte I	30°C	35°C	40°C
R18, %	89,3	93,70	92,80	92,70
R10, %	86,6	91,00	90,50	90,20
ΔR , %	2,7	2,7	2,3	2,5
IVL, mL/g	950	1020	990	980
Blancheur, %	46	50,7	48,6	47,8

L'utilisation de soude à 6% (environ 70g/L) entraîne une hausse du R18 et du R10 de plus de 3 points. L'augmentation de la température a une influence négative sur le R10/R18 de la pâte : Comme décrit dans la littérature, la hausse de la température de réaction limite le phénomène de gonflement de la cellulose¹², et donc l'efficacité de cette extraction. La baisse de la blancheur est aussi liée à ce phénomène. Le R10, R18 et la blancheur n'atteignent pas les niveaux requis, mais cette pâte n'a pas encore subi toutes les étapes de purification et de blanchiment, et particulièrement l'étape HCE. Sur une pâte de feuillus, la position d'une étape de purification à la soude à basse température avant ou après l'étape de purification HCE n'a quasiment aucune influence sur l'efficacité de la purification : le taux d'hémicelluloses final de la pâte reste inférieur à 1%²⁰. Sur une pâte écrue, la dissolution des chaînes courtes entraîne une hausse de l'IVL.

Dans cette série d'expériences, et comme dans les suivantes, le BAN des pâtes traitées avec des solutions de soude à 6% n'a pas été mesuré car les expériences précédentes réalisées à Témiscaming ont montré que de telles concentrations en soude ne provoquent pas de mercerisation même partielles des pâtes utilisées.

La mesure du taux de β -cellulose et de γ -cellulose dissoutes dans les filtrats (Tableau 14) montre que l'influence négative de la hausse de la température sur le R10 et le R18 se retrouve aussi dans le taux de matière dissoute : une augmentation de la température influe négativement sur l'élimination de la γ -cellulose.

**Tableau 14 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats
(MCE pâte écrue, soude 6%)**

	30°C	35°C	40°C
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,17	0,14	0,15
β -cellulose (% massique)	0,02	0,01	0,02
γ -cellulose (% massique)	0,15	0,13	0,13

La présence de β -cellulose dans les filtrats n'est pas un résultat encourageant : en effet nous avons vu lors de l'étude bibliographique²⁰ que la présence de β -cellulose dans les filtrats pouvait provoquer, lors du recyclage des effluents, une redéposition de chaînes courtes sur les fibres de cellulose, ce qui entraînerait une hausse finale du R18.

Pour une concentration en soude plus élevée (8%), les caractéristiques de la pâte traitées sont encore meilleures (Tableau 15).

Tableau 15 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte écrue, soude 8%

	Pâte I	30°C	35°C	40°C
R18, %	89,3	95,90	95,30	95,00
R10, %	86,6	93,70	93,10	92,80
ΔR , %	2,7	2,2	2,2	2,2
IVL, mL/g	950	1020	1000	1020
Blancheur, %	46	56,6	56,1	56,2
BAN	100	110	100	120

Le R10 et le R18 atteignent quasiment les valeurs cibles. L'influence négative de la température est aussi prononcée qu'avec des taux de soude plus faible. Le gain en blancheur et en IVL est plus important, et la mercerisation de la pâte reste faible, ce qui montre que l'utilisation de soude à environ 87g/L n'entraîne pas de mercerisation excessive. Les taux de cellulose dissoute mesurés dans les filtrats sont, comme attendu, plus élevés (Tableau 16).

**Tableau 16 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats
(MCE pâte écrue, soude 8%)**

	30°C	35°C	40°C
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,21	0,20	0,19
β -cellulose (% massique)	0,04	0,04	0,04
γ -cellulose (% massique)	0,17	0,17	0,16

On retrouve la même progression vis-à-vis de la température : une augmentation de la température réduit le gonflement de la cellulose et donc l'efficacité de l'extraction des hémicelluloses, tout comme la quantité de cellulose dissoute dans les filtrats. Mais l'utilisation d'une étape MCE sur de la pâte écrue produit un effluent qui est trop chargé en β -cellulose pour

pouvoir envisager une utilisation industrielle sans compromettre l'efficacité de la purification. Nous avons donc choisi de ne plus poursuivre les essais sur cette pâte écrue.

2. Influence de la température sur une pâte semi-blanchie (option 2)

Les essais suivants ont été réalisés sur la **pâte II**, prélevée après le premier stade au dioxyde de chlore D0. Cette pâte a par contre déjà subi les deux extractions alcalines E1 et HCE, ce qui explique son R18 déjà élevé. Elle est qualifiée de semi-blanchie.

Cette pâte a été soumise à une étape de purification MCE avec une concentration en soude de 6% pendant 15 minutes. Contrairement à la **pâte I**, celle-ci ne pourra subir d'autre étape de purification : il était donc important que le niveau de purification soit important. Les résultats de l'étape MCE à 6% montrent que le R18 atteint les valeurs que nous nous sommes fixées comme objectifs (Tableau 17).

Tableau 17 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte semi-blanchie, soude 6%

	Pâte II	30°C	35°C	40°C
R18, %	96,4	97,60	97,50	97,40
R10, %	94,4	95,70	95,50	95,70
ΔR , %	2	1,9	2	1,7
IVL, mL/g	990	980	970	960
Blancheur, %	74,4	76,3	76,6	76,8

Comme pour l'étude précédente, l'influence de l'augmentation de la température est négative, mais la variation du R18 est toutefois plus limitée. De plus, il n'y a pas non plus de gain en IVL : ceci est dû au fait que cette pâte a déjà subi une étape HCE, qui a déjà éliminé un maximum de chaînes courtes. On peut voir grâce à ces résultats la différence qu'il peut exister entre une étape HCE et une étape à température plus basse : comme décrit dans la partie bibliographique²⁰ l'efficacité de l'étape HCE est limitée principalement à cause de la perte excessive de rendement au-delà d'un R18 supérieur à 96%. Une étape MCE qui ne fait intervenir que le phénomène physique de gonflement de la cellulose permet d'éliminer sélectivement plus d'hémicelluloses et donc d'atteindre des R18 supérieurs à 97%.

La mesure du taux de cellulose dissoute dans les filtrats (Tableau 18) montre que la β -cellulose est absente des filtrats. Là encore, l'étape HCE, qui a permis d'éliminer beaucoup d'impuretés avant l'étape MCE, permet aussi de limiter la présence de β -cellulose dans les filtrats.

Tableau 18 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte semi-blanchie, soude 6%)

	30°C	35°C	40°C
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,04	0,04	0,04
β -cellulose (% massique)	0,00	0,00	0,00
γ -cellulose (% massique)	0,04	0,04	0,04

Le positionnement de l'étape MCE après le stade D0 permettrait une réutilisation des filtrats sans risquer une redéposition des hémicelluloses. Traitée avec 8% de soude, cette pâte possède des caractéristiques bien supérieures aux objectifs (Tableau 19).

Tableau 19 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte semi-blanchie, soude 8%

	Pâte II	30°C	35°C	40°C
R18, %	96,4	98,60	98,50	98,30
R10, %	94,4	96,60	96,50	96,30
ΔR , %	2	2	2	2
IVL, mL/g	990	980	970	960
Blancheur, %	74,4	77,5	77,1	78,6
BAN	100	115	115	110

Le R10/R18 atteint des niveaux jamais observés auparavant dans le laboratoire, et sans mercerisation excessive de la pâte. La blancheur en hausse de plus de 4 points par rapport à la pâte de départ laisse présager de bons résultats pour l'insertion d'une étape MCE dans une séquence complète de blanchiment. De plus, les niveaux de β -cellulose dissoute restent très faibles voir nuls, malgré l'augmentation de la concentration en soude : une concentration plus élevée en soude permet logiquement d'extraire plus d'hémicelluloses (Tableau 20).

Tableau 20 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte semi-blanchie, soude 8%)

	30°C	35°C	40°C
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,07	0,05	0,06
β -cellulose (% massique)	0,01	0,00	0,00
γ -cellulose (% massique)	0,06	0,06	0,06

3. Influence de la température sur une pâte blanchie (option 3)

Nous avons ensuite réalisé des essais sur la **pâte III**, prélevée après le dernier stade au dioxyde de chlore et n'ayant pas subi le dernier stade à l'hypochlorite de sodium. A titre de comparaison, la pâte de référence (**pâte IV**) est une pâte finale qui a subie toute la séquence de blanchiment de l'usine, mais qui a été mise en feuille et séchée au laboratoire dans les mêmes conditions.

La **pâte III** a d'abord été soumise à une étape de purification MCE avec 6% de soude pendant 15 minutes (Tableau 21).

Tableau 21 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte blanchie, soude 6%

	Pâte III	30°C	35°C	40°C	Pâte IV
R18, %	96,6	97,70	97,60	97,60	96,3
R10, %	94,3	96,00	95,60	95,60	93,9
ΔR , %	2,3	1,7	2	2	2,4
IVL, mL/g	1010	1020	990	1020	910
Blancheur, %	91,6	90,9	89,8	89,8	92

Les caractéristiques de la pâte sont conformes aux résultats obtenus plus haut : légère influence négative de la température, pas de variation de l'IVL. On note cependant une baisse de la blancheur : ceci pourrait être dû au phénomène de jaunissement des pâtes dans des conditions alcalines : ce phénomène est provoqué par la formation de chromophores de type phényle conjugués avec des groupements énonés et quinones de la lignine résiduelle, généralement décrit lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène de pâtes mécaniques^{4,47}. Ce phénomène, visible sur cette pâte déjà très blanche, serait compensé par une purification plus importante des pâtes écruées et semi-blanchies. L'influence de l'étape H sur la blancheur finale d'une pâte traitée par MCE sera donc attentivement étudiée afin de déterminer si l'étape MCE peut influencer négativement la blancheur (voir ci-dessous II.F.3).

Sur cette pâte déjà purifiée, les filtrats MCE ne contiennent que très peu de cellulose dissoute et aucune trace de β -cellulose n'a été détectée (Tableau 22).

Tableau 22 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte blanchie, soude 6%)

	30°C	35°C	40°C
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,04	0,04	0,03
β -cellulose (% massique)	0,00	0,00	0,00
γ -cellulose (% massique)	0,04	0,04	0,03

Traitée avec 8% de soude, cette pâte donne d'excellents résultats. Les R18 obtenus sont très élevés, le ΔR est réduit (Tableau 23).

Tableau 23 : Influence de la température pour une MCE sur une pâte blanchie, soude 8%

	Pâte III	30°C	35°C	40°C	Pâte IV
R18, %	96,6	98,60	98,60	98,30	96,3
R10, %	94,3	97,00	96,70	96,40	93,9
ΔR , %	2,3	1,6	1,9	1,9	2,4
IVL, mL/g	1010	1030	1025	1010	910
Blancheur, %	91,6	90,9	90,8	90,6	92
BAN	100	130	120	120	-

L'IVL ne change quasiment pas, et la mercerisation de la pâte est limitée. Il y a une légère perte de blancheur, qui est moindre qu'avec des solutions de soude moins concentrées. Le phénomène de jaunissement des pâtes décrit plus haut pourrait être alors compensé par une purification plus efficace grâce à la concentration plus élevée en soude. Les filtrats obtenus ne contiennent quasiment pas de β -cellulose dissoute (Tableau 24).

Tableau 24 : Influence de la température sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte blanchie, soude 8%)

	30°C	35°C	40°C
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,07	0,05	0,05
β -cellulose (% massique)	0,00	0,01	0,00
γ -cellulose (% massique)	0,07	0,06	0,05

4. Conclusion

L'étude de l'influence de la température d'une étape MCE sur différents types de pâtes et pour deux concentrations de soude nous a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes : tout d'abord, nous avons montré que l'utilisation d'une pâte écrue produirait un effluent trop chargé en β -cellulose, ce qui ne faciliterait pas le recyclage des effluents. Nous avons donc décidé par la suite de ne plus travailler sur ce type de pâte. Ensuite, nous avons constaté que la hausse de la température produisait un effet négatif sur la purification de la pâte : de 0,2 à 0,5 point de R18 en moins pour une élévation de la température de 30 à 40°C sur les pâtes blanchies et semi-blanchies. D'un point de vue expérimental, cet effet décrit dans la littérature¹⁴ s'explique par un gonflement de la cellulose moins prononcé à 40°C qu'à 30°C, et donc une moindre efficacité de purification. D'un point de vue industriel, et en l'absence d'un système de contrôle poussé de la température, l'étape de purification MCE pourra supporter des variations de température de 10°C sans que les caractéristiques de la pâte en soient fondamentalement modifiées : une tolérance de 0,5 point de R18 est par exemple admise pour la production de pâte pour nitrocellulose à l'usine de Tartas.

Pour les essais suivants, nous avons choisi de maintenir la température de réaction à une valeur moyenne, soit 35°C. Les résultats obtenus lors de cette première étude ont montré que l'étape MCE permettait d'atteindre les mêmes niveaux de R10 et de R18 pour les options 2 et 3 (pâte blanchie et semi-blanchie). Nous avons alors choisi de nous concentrer par la suite sur l'option 2 qui semble la plus économiquement viable.

B. *Influence de la concentration en pâte*

Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration en pâte seulement pour l'option 2 (pâte semi-blanchie). Pour cela, nous avons choisi de faire varier la concentration en pâte de 2,5 à 5%, pour des temps de réaction de 15 minutes. L'avantage d'une concentration en pâte plus importante est que les volumes à pomper sont moins importants, et donc réclameraient au final moins d'énergie.

Afin de respecter les conditions dans lesquelles une étape MCE pourrait être mise en place à l'usine, nous avons simulé une étape de déplacement, qui consiste à remplacer progressivement l'eau par une solution de soude, puis à introduire la pâte dans le réacteur MCE (Figure 67).

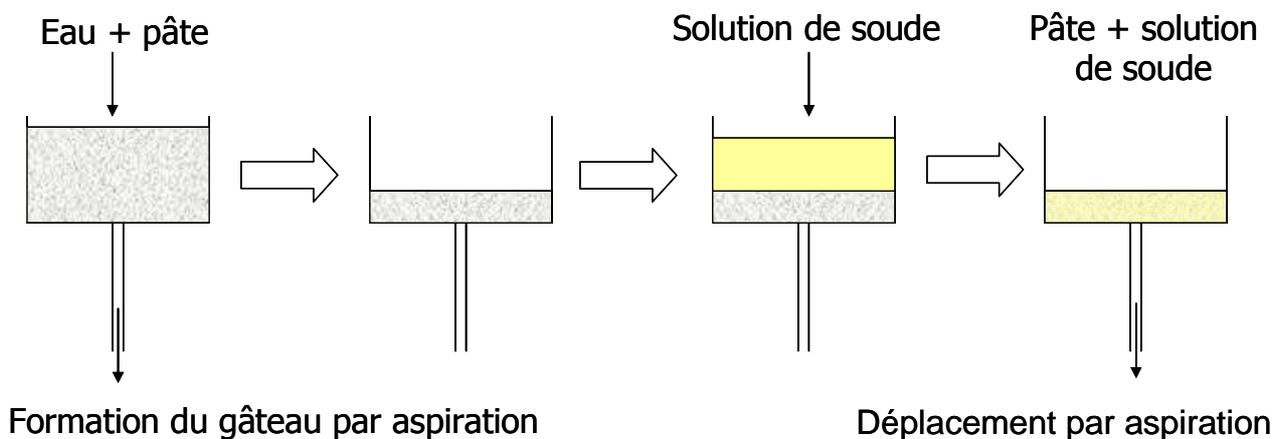


Figure 67 : Simulation d'une étape de déplacement avant une étape MCE

De plus, afin de maintenir une concentration en soude de 6 ou 8% pour l'étape MCE, nous avons dû adapter les concentrations des solutions de soude en fonction de l'augmentation de la consistance en pâte (Tableau 25 et Tableau 26). La température de réaction est fixée à 35°C.

Tableau 25 : Conditions expérimentales utilisées pour une MCE avec une concentration en pâte de 2,5 à 5% et une concentration en soude de 6%

Masse de pâte sèche (g)	75	75	75
Masse de pâte humide (g)	750	750	750
Concentration en soude pour le déplacement (%massique)	5,77	5,77	5,77
Masse de solution de soude pour le déplacement (g)	580	580	580
Masse de soude pour le déplacement (g)	33,5	33,5	33,5
Concentration en soude pour la réaction (%massique)	6,42	6,8	7,14
Masse de solution de soude pour la réaction (g)	2250	1125	750
Masse de soude pure (réaction) (g)	144,5	76,5	53,6
Masse totale de soude (déplacement + réaction) (g)	177,9	110,0	87,0
Concentration en pâte (% massique)	2,5	4,0	5,0
Masse totale (pâte sèche + eau + déplacement + réaction) (g)	3000	1875	1500
Concentration finale en soude (% massique)	5,9	5,9	5,8

Tableau 26 : Conditions expérimentales utilisées pour une MCE avec une concentration en pâte de 2,5 à 5% et une concentration en soude de 8%

Masse de pâte sèche (g)	75	75	75
Masse de pâte humide (g)	750	750	750
Concentration en soude pour le déplacement (%massique)	7,7	7,7	7,7
Masse de solution de soude pour le déplacement (g)	594	594	593
Masse de soude pour le déplacement (g)	45,7	45,7	45,6
Concentration en soude pour la réaction (%massique)	8,54	9,03	9,48
Masse de solution de soude pour la réaction (g)	2250	1125	750
Masse de soude pure (réaction) (g)	192,2	101,6	71,1
Masse totale de soude (déplacement + réaction) (g)	237,9	147,3	116,7
Concentration en pâte (% massique)	2,5	4,0	5,0
Masse totale (pâte sèche + eau + déplacement + réaction) (g)	3000	1875	1500
Concentration finale en soude (% massique)	7,9	7,9	7,8

La concentration en pâte de départ, 10%, correspond à la concentration en pâte lors des étapes de lavage qui suivent le stade D0.

Avec une concentration en soude de 6%, les résultats montrent que la concentration en pâte a peu d'influence sur les propriétés de la pâte (Tableau 27).

Tableau 27 : Influence de la concentration en pâte pour une MCE avec une solution de soude à 6% sur une pâte semi-blanchie

	Pâte II	2,5%	4,0%	5,0%
R18, %	96,4	97,80	97,40	97,60
R10, %	94,4	95,80	95,60	95,70
ΔR , %	2	2	1,8	1,9
IVL, mL/g	990	960	960	960
Blancheur, %	74,4	77,9	77,5	77,9

La mesure du taux de cellulose dissoute dans les filtrats (Tableau 28) montre que les taux de β -cellulose détectés sont très faibles, voir nuls. Les valeurs sont du même ordre que celles mesurées lors de l'étude de l'influence de la température (II.A.2).

Tableau 28 : Influence de la concentration en pâte sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte semi-blanchie, soude 6%)

	2,5%	4,0%	5,0%
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,03	0,05	0,06
β -cellulose (% massique)	0,00	0,01	0,00
γ -cellulose (% massique)	0,03	0,04	0,06

La concentration de la solution de soude est identique dans les trois cas, mais le volume global est plus faible : au final, les effluents sont plus concentrés, et il semble donc logique que lorsque la concentration en pâte double, la teneur en cellulose totale dissoute double aussi.

Pour une étape MCE avec une solution de soude à 8%, l'utilisation de solutions de soude plus concentrées augmente sensiblement l'efficacité de la purification, sans pour autant causer de mercerisation excessive (Tableau 29).

Tableau 29 : Influence de la concentration en pâte pour une MCE avec une solution de soude à 8% sur une pâte semi-blanchie

	Pâte II	2,5%	4,0%	5,0%
R18, %	96,4	97,70	98,40	98,50
R10, %	94,4	96,30	96,60	96,50
ΔR , %	2	1,40	1,80	2,00
IVL, mL/g	990	940	960	960
Blancheur, %	74,4	78	78	78
BAN	100	110	110	130

On note une différence plus marquée entre une concentration en pâte de 2,5% et de 5%. Dans la partie bibliographique, nous avons vu que lors d'une étape de purification HCE, l'utilisation d'une concentration en pâte plus élevée induisait mathématiquement une augmentation de la concentration en soude²⁰ (voir III.B.1.a). Ici, la différence de concentration de solutions de soude

est de 1 point, ce qui représente environ 10 g/L (Tableau 26). Ceci suffit à expliquer pourquoi la différence entre des concentrations en pâte de 2,5% et de 5% est visible. Par contre, ce phénomène n'est pas visible pour les expériences effectuées avec des solutions de soude à 6%. L'augmentation de la concentration en soude due à l'augmentation de la concentration en pâte n'est que de 0,7%, soit environ 7 g/L, ce qui n'est peut-être pas suffisant pour être visible (Tableau 25). De plus, le gonflement de la cellulose responsable de la purification est grandement dépendant de la température, mais aussi de la concentration des solutions de soude¹², et la relation concentration en soude/gonflement de la cellulose n'est pas linéaire, comme l'illustre la Figure 13. La différence de purification entre des solutions de soude à 8% et des solutions à 6% est donc plus marquée.

La concentration des filtrats due à l'utilisation de solutions de soude plus concentrées provoque une augmentation notable de la cellulose dissoute (Tableau 30).

Tableau 30 : Influence de la concentration en pâte sur les taux de cellulose dissoute dans les filtrats (MCE pâte semi-blanchie, soude 8%)

	2,5%	4,0%	5,0%
Cellulose totale dissoute (% massique)	0,06	0,09	0,12
β -cellulose (% massique)	0,01	0,03	0,04
γ -cellulose (% massique)	0,05	0,06	0,08

Comme dans le cas précédent, cette hausse du taux de cellulose dissoute en fonction de la concentration en pâte n'est due qu'à la baisse de volume global des effluents. Mais la concentration en β -cellulose des filtrats pourrait finalement provoquer une redéposition trop importante.

Du point de vue industriel, la principale difficulté vient de la configuration actuelle de l'usine, dans laquelle le système de lavage de la pâte avant le stade D1 ne peut fonctionner qu'avec une concentration en pâte de 3%. Une concentration trop élevée limiterait son efficacité. Dans l'étude de l'influence du temps de réaction ci-dessous (II.D), nous incluons pour une concentration en pâte de 5% une étape supplémentaire de dilution à 3%, afin de vérifier si la dilution avec des filtrats issus du recyclage peut modifier les propriétés de la pâte.

C. *Influence du recyclage des filtrats (1^{ère} étude)*

Parallèlement au travail accompli aux laboratoires de Gradignan et de l'Université, des études ont été menées à Témiscaming afin de déterminer l'influence du recyclage des effluents issus d'une étape MCE. Des simulations informatiques (bilan massique sur le logiciel WinGEMS) ont

permis de montrer que le taux de cellulose dissoute dans les filtrats atteindrait une valeur d'équilibre autour de 0,37% en cas de recyclage total des effluents. Les matières dissoutes dans les solutions de soude ne s'accumulent pas de façon ininterrompue, dans le sens où ce système n'est pas totalement fermé : une partie de la solution de soude est de toute façon entraînée avec la pâte vers la sortie. Une entrée de soude fraîche est donc nécessaire pour compenser les pertes. Les essais menés à Témiscaming ont été effectués avec des solutions de soude à 6, 7 et 8% en recyclant à chaque fois les jus de l'étape précédente et en ajustant au besoin la concentration en soude (la procédure de préparation des solutions de soude recyclée est décrite dans la partie Matériels et Méthodes, II.B.3.a). La teneur en cellulose dissoute augmente donc à chaque essai et nous avons alors mesuré le R18 de la pâte lorsque nous avons atteint la valeur d'équilibre de 0,37% de cellulose dissoute (Figure 68).

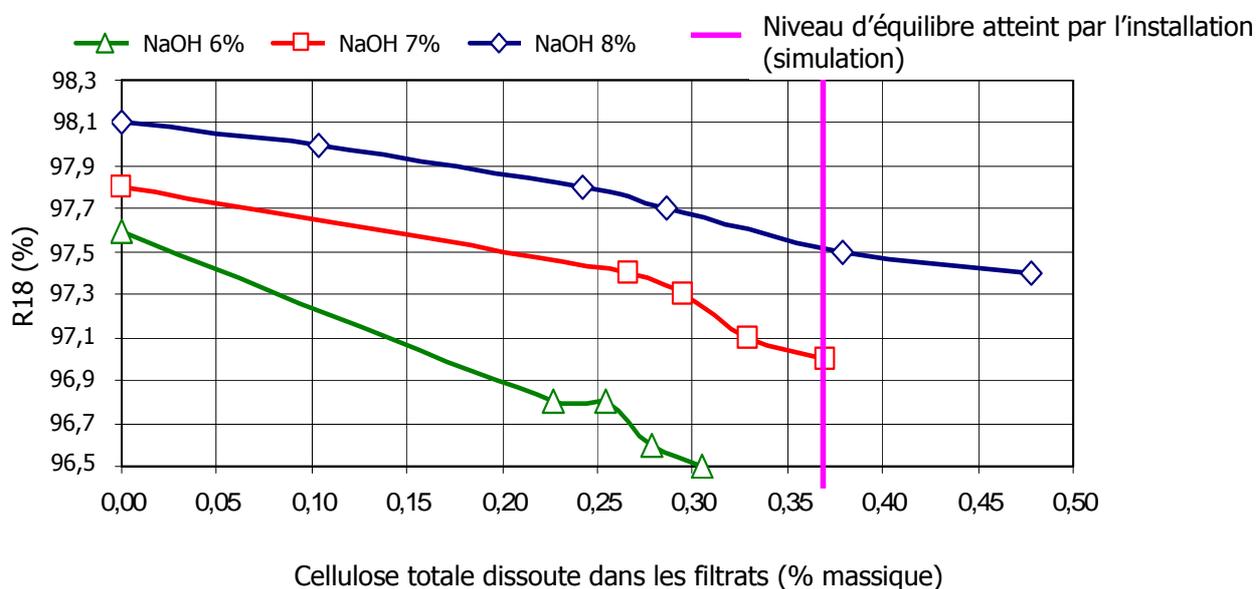


Figure 68 : Influence du recyclage des effluents sur l'efficacité de l'étape MCE avec 6, 7 et 8% de soude

Dans ces conditions, seule l'utilisation d'une solution de soude à 8% (en bleu) a permis d'atteindre l'objectif fixé d'un R18 de 97,5%. Pour les études suivantes, nous avons donc utilisé des solutions de soude présentant un taux de cellulose dissoute autour de 0,37% mais sans β -cellulose dissoute pour ne pas provoquer de redéposition (il est en effet difficile de tomber sur une teneur en cellulose dissoute à 0,01% près) et une concentration en soude 8%. D'après les résultats énoncés dans la littérature, une telle concentration en cellulose dissoute ne devrait pas avoir d'influence sur le R18 de la pâte ainsi traitée : en l'absence de β -cellulose, l'utilisation de solution de soude contenant jusqu'à 1,8% de γ -cellulose dissoute ne provoque pas une augmentation significative du taux d'hémicelluloses par rapport à une pâte traitée avec de la soude pure²⁰.

D. *Influence du temps de réaction*

Les objectifs de cette étude sont tout d'abord de déterminer un temps idéal de réaction, afin de faciliter le dimensionnement de l'étape MCE dans le cas de la mise en place d'un nouveau réacteur, ou bien de vérifier que l'utilisation d'une tour existante n'en limiterait pas l'efficacité. De plus, cette étude nous a permis de vérifier l'effet de l'utilisation de filtrats recyclés contenant des hémicellulose dissoutes, ainsi que l'effet d'une étape de dilution dans le cas de l'utilisation d'une concentration en pâte de 5%.

La **pâte II** (option 2) a donc tout d'abord été soumise à une étape MCE à la température de 35°C, avec une concentration en pâte de 3%, une concentration en soude de 8% et une concentration en cellulose dissoute de 0,37% environ (Tableau 31).

Tableau 31 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 3%, soude 8%, 0,37% de cellulose dissoute, pâte semi-blanchie

	Pâte II	1min	5min	15min	30min	60min	180min
R18, %	96,4	97,80	98,50	98,50	98,60	98,70	98,70
R10, %	94,4	96,00	96,00	95,90	96,20	96,20	96,40
ΔR , %	2	1,80	2,50	2,60	2,40	2,50	2,30
Blancheur, %	74,4	76,9	76,6	77,7	78	78,8	79

Les résultats obtenus confirment tout d'abord ceux indiqués dans la littérature^{4,20}, l'action d'une solution de soude concentrée sur une pâte de cellulose est rapide : en une minute à peine, le R18 atteint déjà une valeur conforme aux objectifs. En considérant le R18 atteint de 98,7% au bout de 180 minutes, 61% de cette valeur sont atteints en une minute, 91,3% en 5 minutes et 96% en 15 minutes. Le gain en R18 pour des temps de réaction plus longs est significatif, mais de faible importance. Ces résultats sont plus visibles sur un graphique (Figure 69).

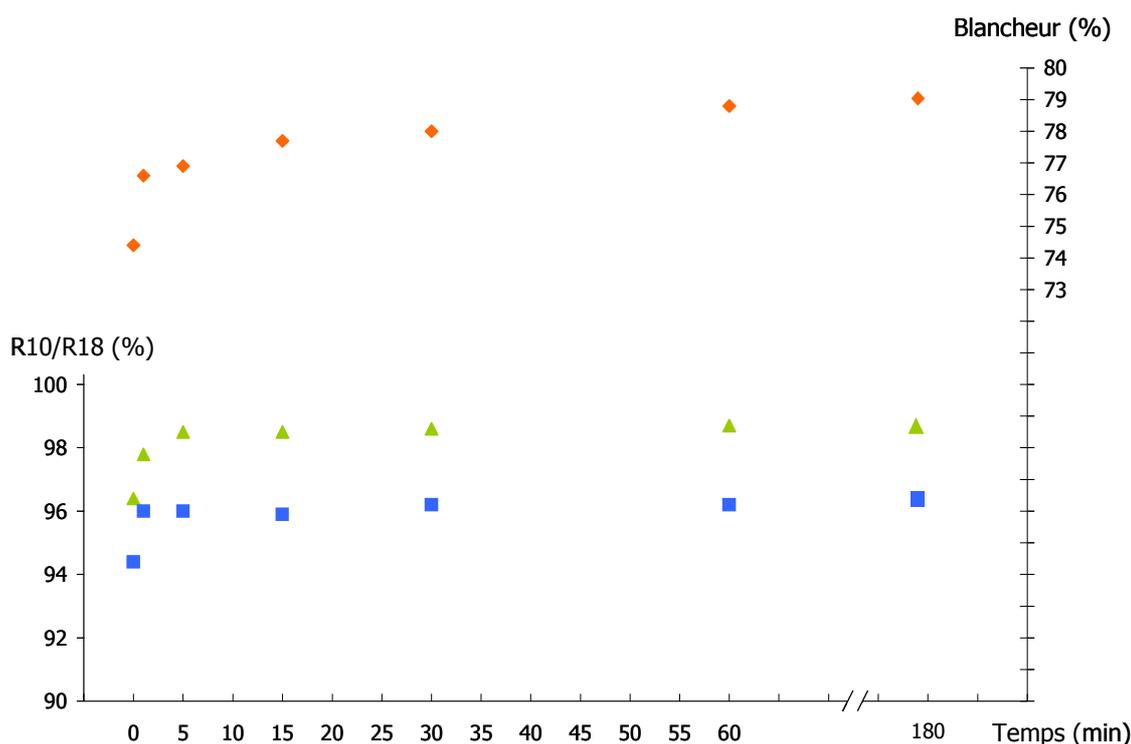


Figure 69 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 3%, soude 8%, 0,37% de cellulose dissoute, pâte semi-blanchie

La blancheur suit la même évolution, mais l'influence du temps de réaction est plus marquée : 48% de la blancheur maximale sont atteints en 5 minutes, et 72% en 15 minutes. Selon la littérature, cette augmentation de la blancheur est due à l'élimination progressive de fragments de lignine résiduelle liée de façon covalente à des hémicelluloses, ainsi que probablement à l'élimination d'acides hexenuroniques produits lors du blanchiment²⁰. La cinétique plus lente de l'élimination de ces impuretés serait alors liée à la diffusion progressive de la soude dans les fibres de cellulose.

La présence de 0,37% de cellulose dissoute dans la solution de soude n'influence pas l'efficacité de la purification : le R18 atteint au bout de 15 minutes est le même que celui atteint dans les mêmes conditions mais sans cellulose dissoute (Influence de la température de réaction, pâte semi-blanchie, Tableau 23).

Nous avons ensuite soumis cette pâte semi-blanchie à une étape MCE à 35°C, avec une solution de soude à 8% contenant 0,35% de cellulose dissoute, avec une concentration en pâte de 5% pendant 1 à 240 minutes. Après la réaction, nous avons effectué une étape de dilution avec une

solution de soude à 7% contenant 0,33% de cellulose dissoute afin de ramener la concentration en pâte à 3% (Tableau 32).

Tableau 32 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 5%, soude 8%, 0,37% de cellulose dissoute suivie d'une étape de dilution à 3%, pâte semi-blanchie

	Pâte II	1min	5min	15min	30min	60min	240min
R18, %	96,4	97,50	97,70	97,60	97,60	97,50	97,70
R10, %	94,4	95,60	95,50	95,30	95,50	95,60	95,50
ΔR , %	2	1,90	2,20	2,30	2,10	1,90	2,20
IK	0,58	0,42	0,42	0,38	0,37	0,37	0,32
Blancheur, %	74,4	75,8	76,7	77,5	77,8	77,8	78,2

Comme précédemment, on peut constater que la réaction est rapide : le R18 maximum est atteint en 5 minutes. La purification est plus rapide avec une solution de soude plus concentrée. En effet, le gonflement de la cellulose est plus important, pour une température donnée, avec des solutions de soude plus concentrées¹². La présence de cellulose dissoute lors de la réaction associée à une concentration en pâte plus élevée provoque une redéposition des hémicelluloses : malgré l'utilisation d'une solution de soude à 8%, le R18 obtenu est inférieur de 1 point à ceux obtenus précédemment avec une concentration en pâte de 5% (sans dilution à 3%, NaOH non recyclée 8%, Tableau 29). Dans ces conditions, nous avons vu que les jus provenant de l'étape MCE à 5% de concentration en pâte contenaient une proportion non négligeable de β -cellulose (Tableau 30). Lors de cette expérience, après dilution à 3%, nous n'avons pas détecté de β -cellulose dans les filtrats. Nous pouvons donc en conclure que l'étape de dilution associée à une MCE avec une concentration en pâte de 5% provoque une redéposition des chaînes courtes qui limite le gain en R18. Le R18 atteint reste cependant dans les objectifs que nous nous sommes fixés. Dans l'hypothèse de la mise en place d'un tel système de purification à l'usine de Témiscaming, un recyclage des effluents contenant 0,37% de cellulose dissoute nous permettrait quand même d'obtenir le R18 que nous nous étions fixé comme objectif.

L'influence du temps de réaction est plus clairement visible sur une figure (Figure 70).

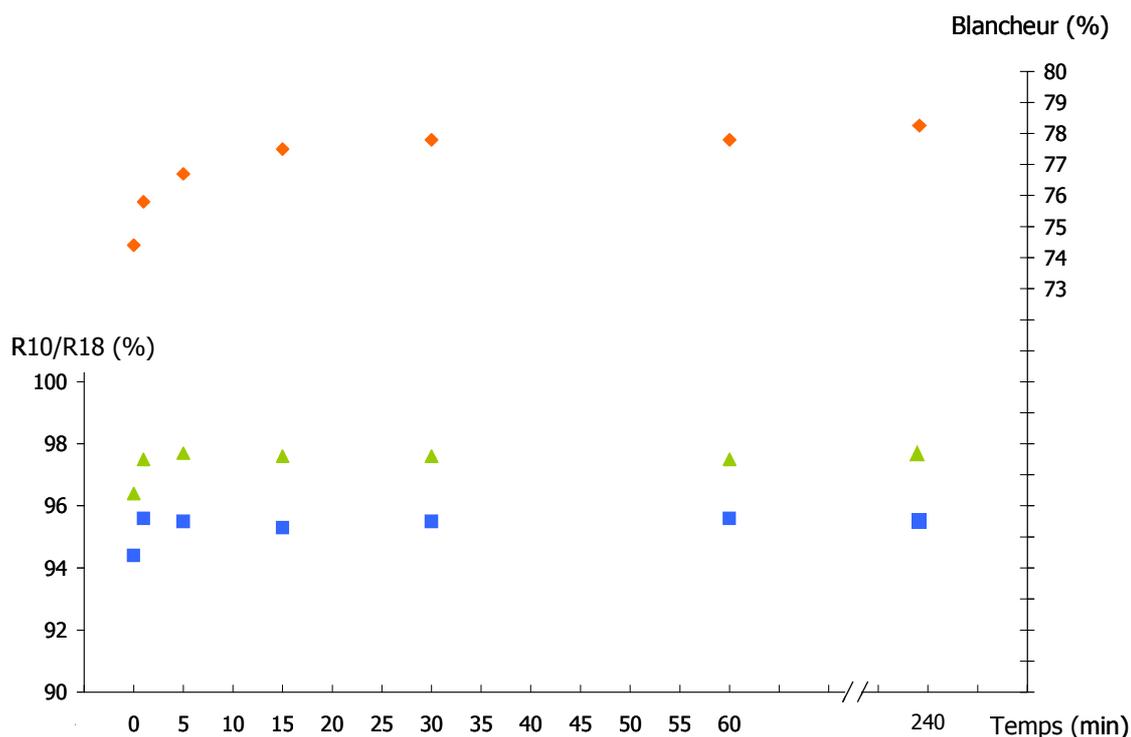


Figure 70 : Influence du temps de réaction lors d'une étape MCE, concentration en pâte 5%, 8% de soude, 0,37% de cellulose dissoute suivie d'une étape de dilution à 3%, pâte semi-blanchie

Le gain en blancheur est plus rapide avec une solution de soude à 8% qu'avec une solution de soude à 6% : au bout de 5 min, la blancheur atteint 60% de la valeur maximale, et 82% au bout de 15 minutes. Un gonflement de la cellulose plus important avec une concentration de soude plus élevée est aussi à l'origine de cette hausse de blancheur plus rapide. La blancheur maximale est toutefois légèrement plus faible que lors de l'essai précédent réalisé à une concentration en pâte de 3%. De plus, au bout de 15 minutes de réaction, la blancheur est inférieure de 0,5 point par rapport à l'essai réalisé sur la même pâte, avec la même concentration en pâte mais sans dilution et sans recyclage des effluents (Influence de la concentration en pâte, Tableau 29). La présence de β -cellulose dans les filtrats avec une concentration en pâte de 5% qui limite le gain en R18 permettrait d'expliquer ce phénomène : Les hémicelluloses, parfois liées de façon covalente à des fragments de lignine résiduelle²⁰, se redéposent sur la surface des fibres de cellulose ce qui provoque, au final, une moindre hausse de la blancheur.

La mesure de l'indice Kappa au cours de cet essai montre que la hausse progressive de la blancheur au cours du temps est associée à une baisse progressive de l'indice micro-Kappa. Néanmoins, ces faibles indices Kappa mesurés ne nous permettent pas de déterminer de façon

précise la nature des impuretés éliminées : lignine résiduelle ou autres matières oxydables (comme les acides hexenuroniques).

Au niveau industriel, une durée de réaction de 180 ou de 240 minutes n'est pas envisageable à l'heure actuelle, car cela nécessiterait un investissement beaucoup trop important pour un gain en R18 et en blancheur relativement peu important après 15 minutes de réaction. Le réacteur susceptible d'accueillir la réaction MCE en remplacement de l'étape E2 (option 2 bis) permettrait un temps de séjour d'environ 20 min pour une concentration en pâte de 5%. Les caractéristiques de la pâte après 15 minutes de réaction sont toutefois conformes aux objectifs. L'influence du remplacement de l'étape E2 par une étape MCE doit toutefois être étudié avec attention, car cette étape E2 permet d'éliminer les chlorolignines produites lors du stade D0, et éventuellement de corriger la blancheur et l'TVL de la pâte par ajout de peroxyde d'hydrogène.

E. *Influence du recyclage des filtrats (2^{ème} étude) et influence de la concentration en soude sur la mercerisation*

1. Recyclage des filtrats

Parallèlement aux essais effectués au laboratoire sur l'influence des conditions de réaction sur les propriétés de la pâte, de nouveaux essais de recyclage des effluents de l'étape MCE (option 3, MCE en fin de séquence) ont été réalisés, dans le but de recycler une partie de ces effluents vers les différentes étapes de purification et de blanchiment de l'usine utilisant un pH alcalin :

L'étape de purification HCE, à raison de 9% de soude par rapport à la pâte sèche

L'étape E1, 1,5% de soude par rapport à la pâte sèche

L'étape E2, 0,8% de soude par rapport à la pâte sèche

Des simulations (bilan de masse sur logiciel WinGEMS) ont été effectuées en prenant pour hypothèse des taux de redéposition des hémicelluloses de 0%, 50% et 100% dans les trois différentes étapes de purification et de blanchiment citées ci-dessus, et en gardant comme objectif un R18 final de 97,5% (Tableau 33).

Tableau 33 : Influence du taux de redéposition des hémicelluloses sur la teneur en cellulose dissoute des filtrats

Pourcentage de redéposition	R18 avant MCE (%)	R18 cible après MCE (%)	Teneur en cellulose dissoute des filtrats (%massique)
0%	96	97,5	0,7
50%	95,3	97,5	0,9
100%	93,8	97,5	1,5

Afin de confirmer cette simulation, les essais au laboratoire de Témiscaming ont montré que lors de l'étape HCE, la quasi-totalité des hémicelluloses dissoutes avait tendance à se redéposer (pourcentage de redéposition 100%). L'efficacité de l'étape HCE pour éliminer les hémicelluloses en est d'autant limitée. La pâte est présentée à l'entrée de l'étape MCE avec un R18 plus faible, et pour maintenir le R18 cible de 97,5%, l'effluent est alors logiquement plus chargé en hémicelluloses.

Nous avons alors effectué une étape MCE avec une concentration en soude plus élevée (9%) et augmentant progressivement le taux de cellulose dissoute dans les filtrats recyclés (Figure 71).

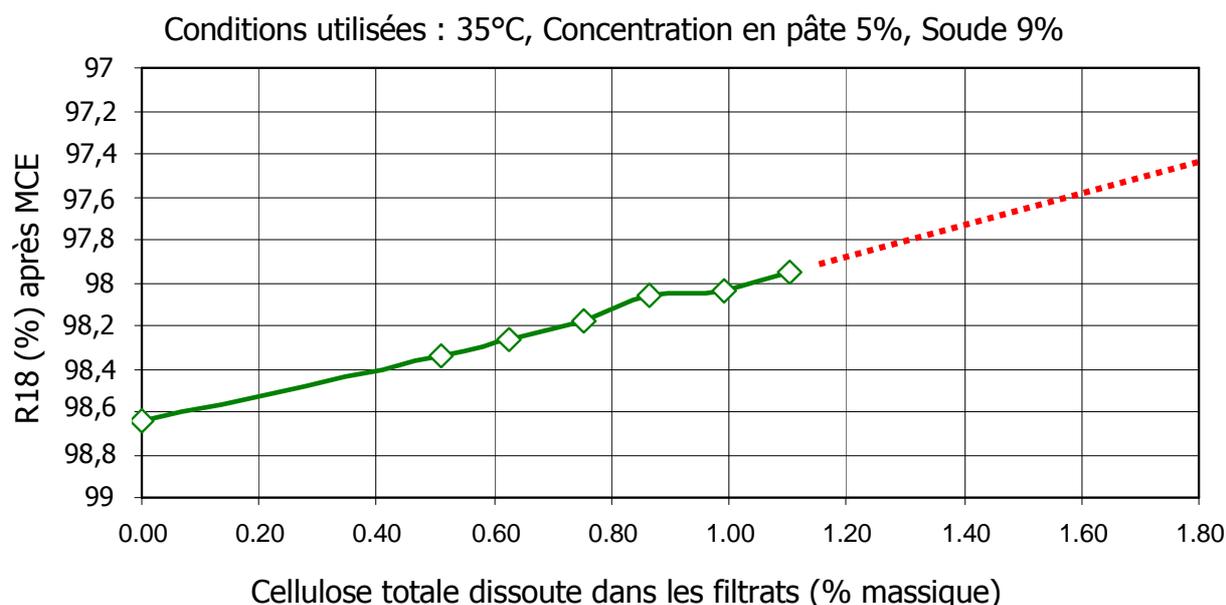


Figure 71 : Influence de la teneur en cellulose dissoute sur le R18 d'une pâte après MCE à 9% de soude (en vert : essais réalisés et en rouge : extrapolation)

Par extrapolation (en pointillé rouge), nous avons conclu que pour maintenir le R18 à la valeur cible, une étape MCE avec une solution de soude à 9% de soude nous permettrait d'atteindre le R18 ciblé (97,5%) tout en utilisant des filtrats recyclés présentant un taux de cellulose dissoute de 1,5%. Dans les études suivantes, principalement sur les séquences complètes de blanchiment incluant une étape MCE, nous utiliserons des solutions de soude comprenant un taux maximum de cellulose dissoute de 1,5% et une concentration en soude de 9%.

2. Influence de la concentration en soude sur la mercerisation

a) Etude par RMN ^{13}C

Nous avons souhaité vérifier si le traitement MCE appliqué sur nos pâtes de cellulose aurait une influence visible en RMN ^{13}C . La faible abondance naturelle de cet isotope (environ 1,1%) nécessite d'utiliser des techniques d'excitation adaptées. L'utilisation de la RMN ^{13}C en polarisation croisée permet de transférer la polarisation importante du proton ^1H vers un noyau faiblement polarisé comme le ^{13}C . Un transfert parfait peut améliorer les signaux du ^{13}C par un facteur 4. Il s'agit d'exciter le noyau abondant et de faire un transfert de polarisation, via le couplage dipolaire, vers le noyau rare que l'on veut observer. Ce transfert de polarisation est d'autant plus efficace que les distances sont courtes et que la liaison est rigide entre les deux noyaux. Cette technique n'est donc pas quantitative. Elle permet non seulement un gain en sensibilité important, mais aussi de voir si des interactions existent entre ces types de noyaux.

De plus, en milieu solide, pour chaque orientation du cristallite par rapport au champ magnétique, le déplacement chimique d'un atome donné prendra une valeur différente : ce phénomène est appelé anisotropie du déplacement chimique, et conduit à un élargissement des raies du spectre obtenu. La rotation à l'angle magique permet de moyenniser les interactions de l'anisotropie du déplacement chimique et donc d'obtenir des informations sur la géométrie de la molécule étudiée.

Nous avons traité deux échantillons de la **pâte II** avec des solutions de soude à 6 et 8%, à 30°C pendant 15 minutes, puis nous avons comparé les spectres obtenus avec celui de la pâte de départ (Figure 72).

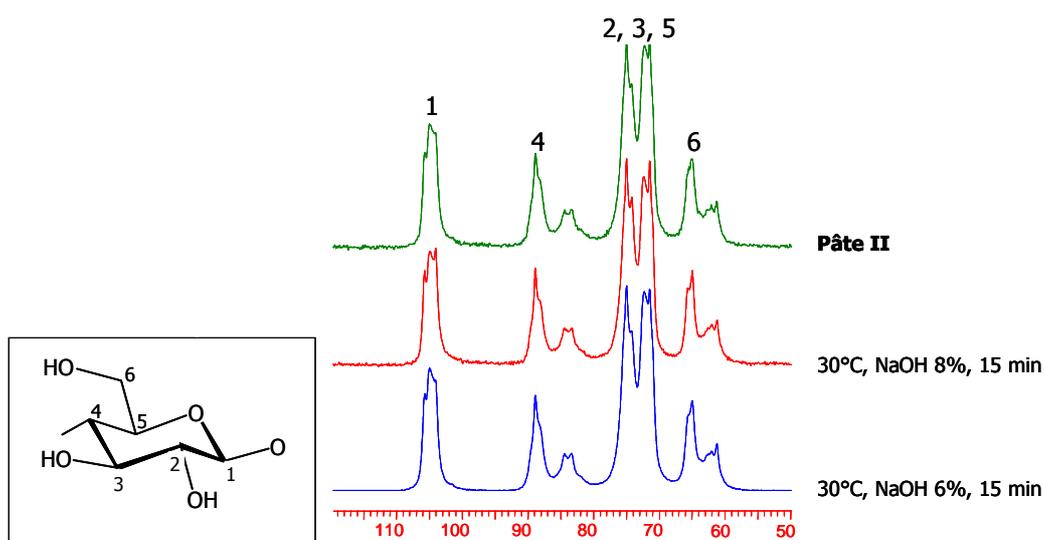


Figure 72 : Analyse en RMN ^{13}C d'échantillons de la pâte II traités avec des solutions de soude à 6 et 8%

La comparaison de ces spectres montre qu'aucune information concernant le taux d'hémicelluloses ou l'indice de cristallinité ne peut être exploitée : l'indice de cristallinité est calculé comme le rapport des intégrales des contributions cristallines (91.4-86.2 ppm pour la cellulose I, 91.0-86.8 pour la cellulose II) sur la somme des contributions amorphes et cristallines. Le taux de cellulose II est évalué à partir de la contribution des C6 de la cellulose native entre 66.5 et 65.0 ppm (Tableau 34)^{24,25}.

Tableau 34 : Indice de cristallinité et taux de Cellulose II déterminés par RMN ¹³C

	Indice de cristallinité
Pâte II	0,58
NaOH 8%, 30°C	0,58
NaOH 6%, 30°C	0,59

Aucune trace de cellulose II n'est détectable de cette manière, et l'indice de cristallinité mesuré par RMN n'est pas influencé par le traitement MCE. Plusieurs explications peuvent nous aider à comprendre ces résultats :

L'indice de cristallinité est calculé en tenant compte des contributions des zones amorphes et cristallines. Or les hémicelluloses, du fait de leurs ramifications, sont généralement amorphes. La cellulose II est typiquement moins cristalline que la cellulose native¹². Lors d'un traitement à la soude, l'élimination des hémicelluloses va avoir tendance à faire augmenter l'indice de cristallinité, mais le phénomène de gonflement de la cellulose, sans forcément aller jusqu'à la mercerisation, va provoquer une baisse de la quantité de zones cristallines. Les deux effets auront tendance à s'annuler, et il n'est pas possible de différencier les deux contributions. Les taux de cristallinité mesurés correspondent à ceux d'une cellulose native du bois, comme l'échantillon étudié dans la Figure 29, Partie Bibliographique)

Dans les conditions décrites ci-dessus, la RMN ne peut détecter des variations du taux d'hémicellulose inférieur à 1%. Or la différence de R18 entre les deux échantillons (97,6% et 98,6% pour 6% et 8% respectivement) n'est pas assez élevée pour que cela soit détectable. La RMN ¹³C ne nous a pas paru être la méthode d'analyse spectroscopique la plus pertinente dans le cas de cette étude. Nous avons alors choisi d'étudier l'influence de la concentration en soude et de la température par diffraction des RX.

b) Etude par analyse cristallographique aux rayons X

Parallèlement à cette 2^{ème} étude concernant le recyclage des effluents, et au vu des concentrations en soude importantes que nous avons à utiliser, nous nous sommes intéressé à la

concentration maximale en soude qui pouvait être employée sans pour autant causer une mercerisation excessive de la cellulose.

Pour cela nous avons soumis la **pâte V** (pâte totalement blanchie) à différents traitements MCE en faisant varier la concentration en soude de 8,9% à 10,9%. La température de réaction a été fixée à 30°C pour la première série et à 38°C pour la deuxième. Ces échantillons de pâte ont ensuite été analysés aux rayons X afin de déterminer l'indice de cristallinité, en utilisant la pâte de départ comme référence « non-mercerisée » et une pâte commerciale mercerisée PHK de résineux comme référence « mercerisée ». Les spectres RX sont présentés dans la figure suivante (Figure 73).

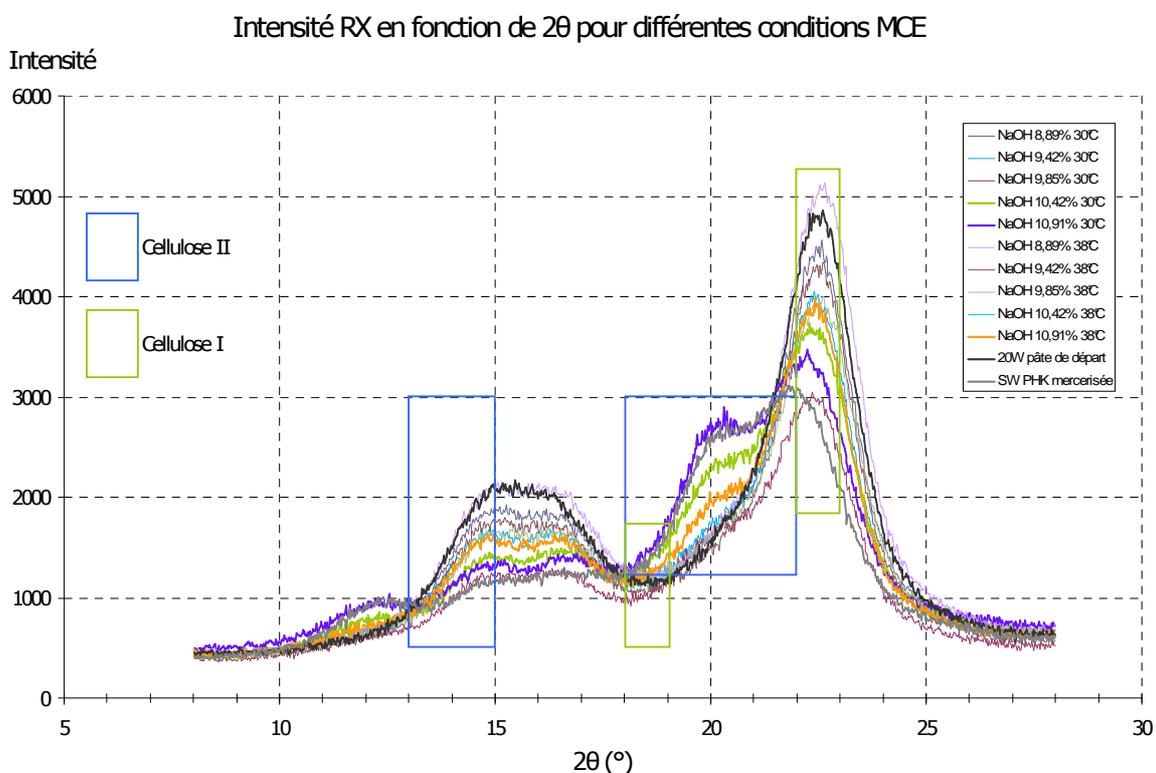


Figure 73 : Intensité RX en fonction de 2θ pour différentes conditions MCE

(Une version agrandie est disponible en annexe)

On distingue sur cette figure en bleu les zones correspondant à la cellulose II et en vert les zones correspondant à la cellulose I. Le calcul de l'indice de cristallinité se fait suivant la formule suivante²³ :

$$\text{InC} = 100 \times \left[1 - \frac{I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} \right]$$

Avec I_{\min} = intensité minimale dans la zone $18^\circ < 2\theta < 19^\circ$

et I_{\max} = intensité maximale dans la zone $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$

La première constatation faite sur cette figure est la présence de cellulose II pour 4 échantillons seulement : la pâte commerciale, les échantillons [10,9% ; 38°C], [10,4% ; 30°C] et [10,9% ; 30°C]. On peut noter ici que la température influe sur la mercerisation : à des taux de soude égaux, les échantillons traités à plus basse température ont des intensités correspondant à la cellulose II plus importantes, ce qui est conforme aux résultats cités dans la bibliographie¹².

Le calcul de l'indice de cristallinité a été associé à une mesure du BAN (Tableau 35).

Tableau 35 : Indice de cristallinité et BAN en fonction de la concentration en soude et de la température de réaction

	Pâte V	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Pâte commerciale mercerisée
Concentration NaOH , %	-	8,9	9,4	9,9	10,4	10,9	8,9	9,4	9,9	10,4	10,9	
Température de réaction, °C	-	30	30	30	30	30	38	38	38	38	38	
R18 %	96,7	97,4	97,6	98,2	98,2	98,4	97,9	98,0	97,6	98,0	98,3	
BAN	105	125	125	155	160	135	110	140	140	140	150	160
InC	70	68,1	64,6	56,7	55,4	42,9	71,2	69,1	63,3	60,4	60,4	40,8

■ Mercerisation partielle (RX)

Nous pouvons constater que :

La relation BAN mesurée en fonction de l'indice de cristallinité déterminé par RX (Figure 74) montre que les mesures effectuées pour les échantillons à 30°C et à 38°C sont assez cohérentes, dans le sens où elles suivent une progression semblable : plus le BAN est élevé, plus l'indice de cristallinité mesuré est faible. Autrement dit, le traitement par des solutions de soude provoque la destruction d'une partie de la structure cristalline par gonflement de la cellulose (baisse de l'InC). La recristallisation partielle de ces zones vers la forme cellulose II se traduit par une augmentation du BAN. Ces résultats, bien que d'apparence contradictoire, sont conformes à ceux énoncés dans la littérature^{6,12,20}.

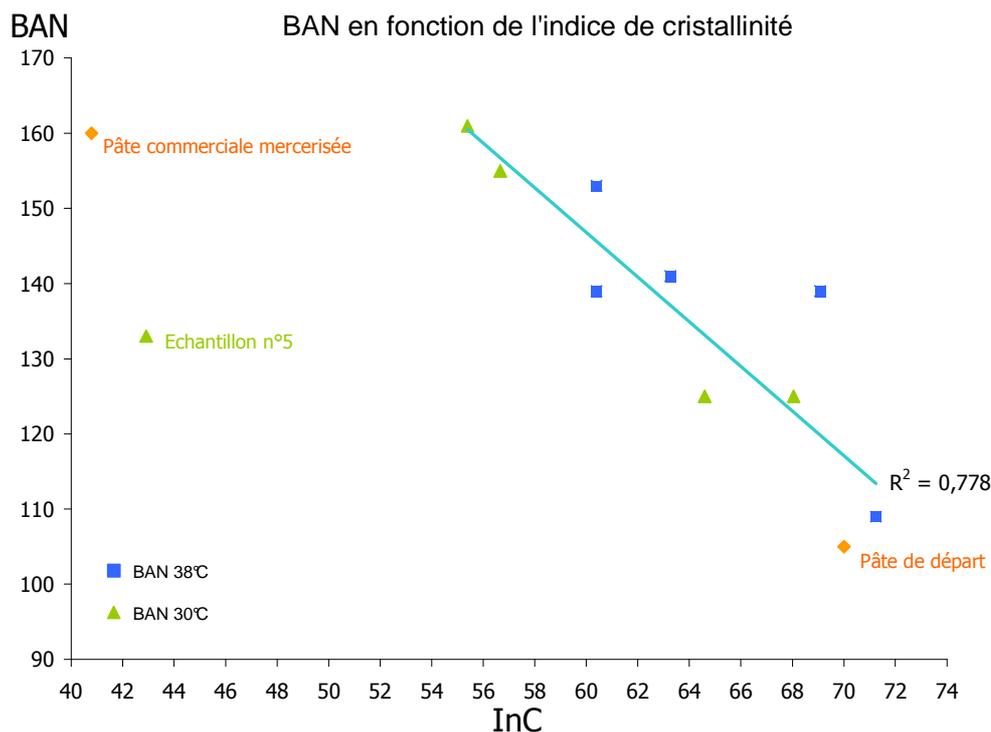


Figure 74 : BAN des échantillons en fonction de l'indice de cristallinité mesuré aux RX

La mesure du BAN fait tout de même apparaître des variations importantes, comparées à celle de l'indice de cristallinité, qui suit une progression continue. Tout d'abord, les échantillons les plus extrêmes, comme la pâte commerciale totalement mercerisée, ou l'échantillon n°5, qui présente le taux de cristallinité le plus bas, ne suivent pas la même progression. Pour l'échantillon commercial, la différence peut venir du fait qu'il s'agit d'une pâte issue d'une cuisson Kraft préhydrolysée de résineux du Sud, qui ne présentent pas tout à fait les mêmes caractéristiques que notre pâte (résineux du Nord). Pour l'échantillon n°5, la valeur du BAN mesurée ne correspond pas à l'évolution observée par rapport à la mesure de l'InC. Il existe peu de littérature sur la corrélation entre le BAN et l'indice de cristallinité. La mesure du BAN peut être imprécise, et la norme utilisée mentionne clairement que l'erreur systématique sur cette mesure ne peut être déterminée car la mesure elle-même dépend de la pâte de départ et d'une référence choisie arbitrairement, dans notre cas une pâte de cellulose issue du coton. Mais les autres mesures de BAN étant assez cohérentes, une erreur de mesure est a priori exclue.

Une raison des variations observées sur la mesure du BAN pourrait être une mercerisation partielle causée par un mélange peu efficace lors de l'étape MCE. En effet lors du mélange de la pâte avec la solution de soude, il pourrait se produire localement des réactions de mercerisation, très rapides, ce qui provoquerait l'apparition de zones mercerisées. La prise d'échantillons sera alors à

mettre en cause, mais nous n'avons pas mené de recherches dans ce sens, principalement par manque de temps.

D'un point de vue industriel, le traitement par des solutions de soude concentrées, à des températures modérées permettrait d'améliorer la réactivité des pâtes puisque nous assistons à une baisse globale du taux de cristallinité en fonction de la concentration en soude. Mais dans le cadre de cette étude, les conditions utilisées lors de la mise au point de l'étape MCE (9% de soude entre 30 et 40°C) ne permettent pas d'observer une baisse sensible de l'indice de cristallinité par rapport à celui de la pâte de départ.

Le phénomène de mercerisation, qui provoque le passage de la structure de la cellulose I vers la cellulose II, qui est plus compacte, semble être évité, puisque la présence de cellulose II est indétectable dans les conditions utilisées.

Il semble donc difficile de combiner ces deux effets, puisqu'ils sont liés à la réactivité de la cellulose dans les solutions alcalines. La limite acceptable qui apparaît dans ces résultats serait l'utilisation d'une solution de soude à 9,9%, à 30°C, qui provoque une baisse notable de l'indice de cristallinité (de 70 pour la pâte de départ à 56,7) sans que la présence de cellulose II ne soit détectée. Mais une telle concentration en soude est trop importante pour être intégrée dans le système de recyclage des effluents de l'usine de Témiscaming.

F. Ajout d'une étape MCE dans une séquence complète de blanchiment

Grâce aux études précédentes, nous connaissons les paramètres clés d'une étape MCE nécessaires pour son intégration dans la séquence de blanchiment de l'usine : la température sera comprise entre 30 et 40°C sans beaucoup d'influence, la concentration en pâte peut être amenée à 5% et le temps de réaction à 20 minutes tout en maintenant l'objectif d'un R18 à 97,5%. De plus, une concentration en soude de 9% permet de maintenir le R18 à 97,5% malgré une concentration en cellulose dissoute supérieure à 1,5%. Enfin, la mercerisation est indétectable aux rayons X avec cette même concentration. L'option 1 (pâte écrue) ayant été éliminée, il nous reste à déterminer l'influence de l'étape MCE sur la blancheur et la viscosité des pâtes finales avec les options 2 et 3 :

Option 2 : une pâte semi-blanchie, ayant subi une séquence de blanchiment E1-HCE-D0

Option 3 : une pâte prélevée après le dernier stade au dioxyde de chlore

Pour l'option 2, nous avons étudié deux cas : soit l'insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment, avec une séquence du type [E1-HCE-D0-**MCE**-E2-D1-H], ou bien le remplacement de

l'étape E2 par une MCE renforcée par du peroxyde d'hydrogène ou de l'hypochlorite de sodium, pour une séquence du type [E1-HCE-D0-MCE_{h/p}-D1-H] (option 2bis).

Pour l'option 3, nous avons également étudié deux possibilités : l'insertion de l'étape MCE avant le dernier stade à l'hypochlorite de sodium, avec une séquence du type [E1-HCE-D0-E2-D1-MCE-H], ou bien le remplacement de la dernière étape H par une MCE renforcée à l'hypochlorite de sodium, pour séquence du type [E1-HCE-D0-E2-D1-MCE_h] (option 3bis)

Une fois ces expériences réalisées, nous serons en mesure de déterminer quelle option est la plus efficace en terme de caractéristique des pâtes. Par contre, cette option ne sera pas forcément la plus économique en terme d'investissement.

1. Option 2 : insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment

La pâte de départ (**pâte VI**) a été prélevée avant le stade D0. Nous avons procédé de la façon suivante : cette pâte a été blanchie au laboratoire, puis divisée en quatre échantillons. Le premier échantillon a subi une séquence témoin du type [D0-E2-D1]. Les trois autres ont été blanchis et purifiés avec la séquence suivante [D0-MCE-E2-D1]. Les conditions opératoires des différents stades sont indiquées dans le tableau ci-dessous (Tableau 36).

Tableau 36 : Conditions utilisées pour l'étude de l'insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment (option 2)

	% ClO ₂	Concentration en pâte, %	T°C	Soude Ep (%/pâte)	Soude MCE, %	% H ₂ O ₂	Durée, min
D0	0,9	3,5	55		-	-	50
MCE	-	5	35		8,7	-	20
Ep	-	10	82	0,5 à 0,7	-	0,3 à 0,5	50
D1	0,2	10	70		-	-	120

Nous avons ensuite comparé les caractéristiques des différentes pâtes obtenues (Tableau 37).

Tableau 37 : Caractéristiques des pâtes obtenues par l'insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment (option 2)

	Témoin	MCE-Ep (H ₂ O ₂ 0,3%)	MCE-Ep (H ₂ O ₂ 0,4%)	MCE-Ep (H ₂ O ₂ 0,5%)
R18, %	96,7	98,0	97,7	97,8
R10, %	-	95,5	95,2	94,9
ΔR, %	-	2,50	2,50	2,90
IVL, mL/g	945	710	610	575
Blancheur, %	88,5	90,3	90,7	91,2

Il apparaît ici que l'utilisation d'une MCE avant l'étape E2 permet d'obtenir des R18 conformes à l'objectif. De plus, les blancheurs des pâtes traitées par MCE sont largement supérieures à celle de la pâte témoin. L'IVL est toutefois fortement dégradé par des taux de peroxyde d'hydrogène élevés (>0,3%). De plus, l'utilisation de ces taux de peroxyde entraîne aussi une augmentation du ΔR , ce qui confirme une dégradation importante de la cellulose. Nous n'avons pas optimisé finement le taux de peroxyde d'hydrogène, le but de cette étude étant surtout de vérifier l'efficacité de la combinaison d'une étape MCE et d'une étape Ep.

2. Option 2 bis: remplacement de l'étape E2 par une étape MCE_{h/p}

Nous avons ensuite étudié le remplacement de l'étape E2 par une MCE renforcée avec du peroxyde d'hydrogène ou de l'hypochlorite de sodium. L'avantage d'un essai avec du peroxyde d'hydrogène est avant tout économique : l'installation actuelle de la séquence de blanchiment est déjà équipée pour injecter du peroxyde d'hydrogène à cet endroit.

Nous avons procédé de la façon suivante : la **pâte VI** a été blanchie, puis divisée en sept échantillons. Le premier échantillon a subi une séquence témoin du type [D0-E2-D1]. Trois échantillons ont été blanchis et purifiés avec la séquence [D0-MCE_p-D1], avec les conditions suivantes pour l'étape MCE_p : 20 minutes, 35°C, 1% d'hémicelluloses dissoutes, NaOH 8,7% et des taux de peroxyde d'hydrogène de 0, 0,25 et 0,5%.

Les trois derniers échantillons ont été blanchis et purifiés avec la séquence [D0-MCE_h-D1], avec des taux d'hypochlorite de sodium de 0, 0,25 et 0,5%.

Les résultats du remplacement de l'étape E2 par une MCE_p sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 38).

Tableau 38 : Caractéristiques des pâtes obtenues par le remplacement de l'étape E2 par une MCE_p (option 2bis)

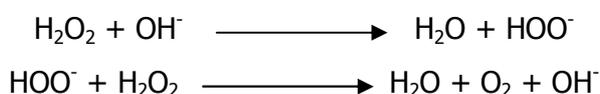
	Témoin D0-E _p -D1	D0-MCE-D1	D0-MCE _p -D1	D0-MCE _p -D1
H ₂ O ₂ , %	0,3	0	0,25	0,5
R18, %	96,7	97,8	97,9	97,8
R10, %	-	95,8	95,7	95,7
ΔR , %	-	2,00	2,20	2,10
IVL, mL/g	945	1090	1040	1025
IK	0,17	0,22	0,14	0,18
Blancheur, %	88,5	85,3	87	87,1

Le remplacement de l'étape E2 par une MCE renforcée avec du peroxyde d'hydrogène apporte des résultats assez contrastés : le R18 est conforme à l'objectif mais la viscosité reste élevée. L'élimination des chaînes courtes de cellulose par l'étape MCE provoque une augmentation de l'IVL

et la blancheur obtenue après MCE_p est largement inférieure à celle de la pâte témoin. Les conditions employées ici sont différentes des conditions normalement utilisées dans les stades de blanchiment au peroxyde d'hydrogène :

- un temps de rétention plus long (généralement 90 minutes)
- des pH initiaux autour de 10 et des pH finaux autour de 8,5⁴⁷
- des températures plus élevées (supérieures à 70°C).

Des blanchiments au peroxyde d'hydrogène sont parfois effectués à température ambiante, mais les temps de rétention sont alors plus longs (plusieurs heures). Dans les conditions que nous avons employées, le peu d'efficacité du peroxyde d'hydrogène pourrait être dû aux conditions fortement alcalines, qui catalysent sa décomposition selon les réactions suivantes⁴⁷ :



Le temps de rétention utilisé de 20 minutes est assez court comparé aux conditions normalement utilisées pour le blanchiment au peroxyde d'hydrogène. La combinaison d'un temps de réaction court, d'une faible température de réaction et d'un milieu fortement alcalin limite clairement l'efficacité du peroxyde d'hydrogène sur la blancheur et l'IVL.

Les résultats obtenus par l'ajout d'hypochlorite de sodium sont plus encourageants (Tableau 39).

Tableau 39 : Caractéristiques des pâtes obtenues par le remplacement de l'étape E2 par une MCE_h (option 2bis)

	Témoin D0-E _h -D1	D0-MCE-D1	D0-MCE _h -D1	D0-MCE _h -D1
H ₂ O ₂ , %	0,3	-	-	-
Hypo, %	-	0	0,25	0,5
R18, %	96,7	97,8	97,9	97,8
R10, %	-	95,8	95,8	95,7
ΔR, %	-	2,00	2,10	2,10
IV, mL/g	945	1090	1125	1040
IK	0,17	0,22	0,15	0,15
Blancheur, %	88,5	85,3	88,7	88,8

L'utilisation d'hypochlorite de sodium à pH élevé et avec un fort excès de soude est décrite comme permettant de limiter la dégradation des polysaccharides⁴. Les conditions fortement alcalines d'une étape MCE permettent de maintenir l'hypochlorite de sodium sous cette forme, alors que des conditions plus acides entraînent la formation d'acide hypochloreux, qui possède une action dégradante et oxydante sur les polysaccharides⁴. Dans les conditions utilisées ici, l'hypochlorite de

sodium possède bien une action délignifiante, et la dégradation des polysaccharides est limitée. La hausse de l'IVL constatée ici correspondrait alors à l'élimination d'éléments fins.

Comme dans le cas de l'ajout de peroxyde d'hydrogène, le R10 et le R18 ne sont pas affectés par l'ajout d'hypochlorite de sodium.

La blancheur de la pâte traitée par une MCE_h avec 0,25% d'hypochlorite de sodium atteint la blancheur de la pâte témoin. Doubler la quantité d'hypochlorite n'a quasiment aucune influence sur la blancheur.

Dans les conditions décrites ici, il apparaît qu'une étape MCE_h avec 0,25% d'hypochlorite peut remplacer l'étape classique E2 en terme de blancheur et atteindre le R18 fixé en objectif. L'IVL reste élevé mais nous n'avons pas optimisé la séquence complète de blanchiment (qui contient normalement une étape H à la fin, permettant d'accroître la blancheur et de corriger l'IVL).

3. Option 3 : insertion de l'étape MCE dans la séquence de blanchiment

Pour étudier l'insertion de l'étape MCE en fin de blanchiment selon la séquence [E1-HCE-D0-E2-D1-MCE-H], nous avons prélevé de la pâte à la sortie du stade D1 (**pâte VII**). Cette pâte a ensuite été soumise à une MCE suivie du stade H dans des conditions classiques :

Pour l'étape MCE : 35°C, NaOH 8,8%, hémicelluloses dissoutes 1,6%, concentration en pâte 5%, 20 minutes.

Pour l'étape H : 40 ou 50°C, hypochlorite de sodium de 0,25 à 0,45%, concentration en pâte 10%, 150 minutes, en ajustant la quantité de soude pour que le pH final soit compris entre 10,5 et 11.

La pâte témoin n'a subi qu'un stade H avec 0,45% d'hypochlorite de sodium.

Avec une température de 50°C dans le stade H (température standard dans l'usine), la pâte montre une très bonne blancheur mais l'IVL est fortement dégradé (Tableau 40) malgré un pH final optimal situé entre 10,5 et 11.

Tableau 40 : Caractéristiques des pâtes obtenues par l'insertion de l'étape MCE avant le dernier stade H à 50°C (option 3)

	Témoin	MCE-H 0,25%	MCE-H 0,35%	MCE-H 0,45%
IVL, mL/g	760,0	720,0	690,0	645,0
Blancheur, %	93,0	93,5	93,6	93,5

Ceci nous permet de vérifier que l'hypochlorite de sodium, utilisé dans des conditions adaptées (contrairement au fort excès de soude présent dans une étape MCE) possède une forte action dépolymérisante sur les polysaccharides.

Pour ramener l'IVL vers une valeur plus conforme aux standards (environ 900 mL/g), nous avons baissé la température du stade H à 40°C (Tableau 41) en conservant un pH final compris entre 10,5 et 11.

Tableau 41 : Caractéristiques des pâtes obtenues par l'insertion de l'étape MCE avant le dernier stade H à 40°C (option 3)

	Témoin	MCE-H 0,25%	MCE-H 0,35%	MCE-H 0,45%
IVL, mL/g	800,0	800,0	760,0	720,0
Blancheur, %	93,7	93,2	93,7	93,9

Sans toutefois remonter à 900 mL/g, l'IVL obtenu avec 0,25% d'hypochlorite de sodium est quand même plus proche de celui d'une pâte standard. Ces deux dernières expériences (à 40 et 50°C) n'ont pas été optimisées au laboratoire, l'objectif étant surtout de vérifier la blancheur obtenue. Au cours de ces deux expériences, nous avons pu observer que le taux d'hypochlorite résiduel était assez élevé : 0,16 à 0,31% à 40°C et 0,11 à 0,22% à 50°C, ce qui correspond à une consommation d'environ de 30 à 45% à 40°C et de 45 à 50% à 50°C. La consommation de l'hypochlorite de sodium est améliorée par une hausse de la température, mais le taux de résiduel reste élevé : une majorité de l'hypochlorite de sodium introduit n'est donc pas consommée. De plus, les taux sont aussi élevés pour la pâte témoin (0,3% à 40°C et 0,28% à 50°C) ce qui montre que l'étape MCE n'est pas en cause dans cette faible consommation d'hypochlorite. Dans le doute, des mesures ont été effectuées lors d'une campagne de production de pâtes à haut degré de pureté à l'usine de Témiscaming : nous nous sommes alors aperçu que globalement, les taux d'hypochlorite résiduel était plus élevés lors des campagnes de production des pâtes pour dérivés cellulosiques.

Une essai pour optimiser le taux d'hypochlorite de sodium a donc été lancé directement sur la ligne de blanchiment, mais la baisse du taux d'hypochlorite en fin de blanchiment n'a pas permis de maintenir la blancheur finale de la pâte à un niveau correct, malgré une baisse du taux de résiduel. Les causes de cette faible consommation d'hypochlorite n'ont pour l'instant pas été élucidées.

4. Option 3 bis: remplacement de l'étape H par une étape MCE_n

Enfin, nous avons étudié le remplacement de l'étape final H par une MCE_n renforcée à l'hypochlorite de sodium.

La **pâte VII** a été soumise à une MCE avec dans les conditions suivantes : 35°C, NaOH 8,8%, hémicelluloses dissoutes 1,6%, concentration en pâte 5%, 20 minutes et de 0 à 0,65% d'hypochlorite de sodium.

La pâte témoin n'a subi qu'un stade H avec 0,45% d'hypochlorite de sodium (Tableau 42)

Tableau 42 : Caractéristiques des pâtes obtenues par le remplacement de l'étape H par une MCE_n renforcée (option 3bis)

	Témoin	MCEh 0%	MCEh 0,25%	MCEh 0,45%	MCEh 0,65%
IVL, mL/g	800,0	960,0	931,0	910,0	890,0
Blancheur, %	93,7	88,8	89,0	89,4	89,6

L'ajout d'hypochlorite de sodium, même à des taux importants, ne permet pas d'atteindre une blancheur finale correcte. De plus, dans les conditions très alcalines d'une étape MCE, la dégradation de l'IVL n'est pas efficace, mais l'IVL du témoin est presque atteint.

Le peu d'efficacité de l'hypochlorite de sodium dans ces conditions très alcalines ne permet pas de compenser la baisse de blancheur de la pâte. En effet la pâte de départ a une blancheur de 92,4%. Comme nous l'avons déjà décrit plus haut (II.A.3) une étape MCE appliquée sur pâte déjà blanchie provoque un jaunissement de celle-ci. Ici et contrairement aux résultats évoqués, la solution de soude est une solution recyclée qui contient, en plus des hémicelluloses et chaînes courtes dissoutes, des impuretés qui colorent la solution. La pâte blanchie a pu fixer une partie de ces impuretés. Le phénomène de jaunissement des pâtes de cellulose a pu aussi participer à la baisse de la blancheur.

Le remplacement de la dernière étape H par une étape MCE ne permet pas d'obtenir une pâte ayant les qualités requises en terme de blancheur.

5. Conclusion

Les quatre séries d'expériences présentées ci-dessus nous permettent de faire une sélection parmi les options possibles en vue d'une application industrielle. Deux paramètres sont à prendre en compte : les résultats expérimentaux, et la réalité économique. En effet, l'investissement complet pour cette nouvelle étape de purification peut facilement atteindre plusieurs dizaines de millions d'euros, et les économies réalisables par l'utilisation d'une tour déjà existante ne sont pas à négliger.

Parmi les quatre séquences présentées ci-dessus, la séquence [E1-HCE-D0-E2-D1-**MCE_n**] (option 3bis) est écartée car les niveaux de blancheur atteints sont insuffisants.

La séquence [E1-HCE-D0-E2-D1-**MCE-H**] (option 3) est celle qui représente l'investissement le plus important : une nouvelle tour et un nouveau système de lavage. L'avantage est que les effluents produits à cet endroit sont les plus « propres », puisque la pâte qui rentrerait dans l'étape MCE est déjà blanchie et purifiée, et présente donc de faibles taux d'extraits et de lignine.

La séquence [E1-HCE-D0-**MCE**-E2-D1-H], (option 2) nécessiterait un investissement important : une nouvelle tour. Bien que les taux de peroxyde d'hydrogène n'aient pas été optimisés (dégradation de l'IVL et du ΔR), cette option a donné les meilleurs résultats en terme de

blancheur. De plus, une telle séquence permettrait quelques économies car les queues de lavage de l'étape MCE fourniraient une partie de la soude pour l'étape E2.

Il apparaît donc que c'est la séquence [E1-HCE-D0-**MCE_{h/p}**-D1-H] (option 2bis) et plus particulièrement l'utilisation d'une MCE_h renforcée à l'hypochlorite de sodium, qui offre à la fois les avantages d'une étape MCE (R18 conforme à l'objectif, blancheur conforme au témoin) et un investissement plus faible par l'utilisation de la tour existante. L'apport supplémentaire d'effluents contenant des résidus chlorés sera un paramètre clé pour la validation de cette option, car la réglementation environnementale impose des limites strictes en terme de rejets.

De plus, la localisation de l'étape MCE à cet endroit fait courir le risque de queues de lavage très alcalines à l'entrée du stade D1, qui est un stade acide. Le lavage des pâtes traitées avec des solutions de soude concentrées est plus difficile que pour des pâtes simplement traitées par une étape E2, à cause du phénomène de gonflement des fibres.

Pour cela, nous avons brièvement étudié la neutralisation du carryover avant le stade D1 par de l'acide acétique, l'utilisation d'acide sulfurique n'étant pas possible à cette endroit de l'usine pour des raisons de corrosion possible. Si la neutralisation du carryover permet de conserver l'efficacité du stade D1, l'utilisation d'acide acétique génère une quantité de pollution organique très importante (7,5 tonnes de DBO par jour de production. Par comparaison, la limite fixée par arrêté préfectoral à l'usine de Tartas est de 3,05 t/j). Quoiqu'il en soit, les études au laboratoire ont montré l'efficacité et la faisabilité de l'étape MCE, et donc sa possible intégration dans la séquence de blanchiment de l'usine de Témiscaming. A l'heure actuelle, la décision concernant un éventuel investissement n'a pas été prise.

G. Evaluation des pâtes traitées MCE pour la production d'acétates de cellulose

Dans cette partie, nous avons étudié la faisabilité et l'intégration d'une étape de purification MCE pour la production de pâte à haut degré de pureté. Il restait néanmoins à vérifier que les caractéristiques de ces pâtes permettaient réellement d'améliorer les qualités des acétates de cellulose.

Les pâtes de cellulose issues de bois résineux du sud n'ont pas une « bonne réputation » pour la fabrication des dérivés cellulosiques : les fibres, plus épaisses que celles des feuillus, ralentissent la diffusion des réactifs, ce qui augmente le temps de réaction. Néanmoins, les pâtes de résineux du sud Kraft et bisulfites traités par une étape d'extraction alcaline à froid (CCE) sont les pâtes les plus utilisées pour la production d'acétates de cellulose destinés aux plastiques.

Les fibres de feuillus ont une paroi plus fine, ce qui favorise la diffusion des réactifs et améliore la réactivité. Les pâtes de feuillus qui sont le plus utilisées pour la production d'acétates de cellulose sont des pâtes Kraft préhydrolysé, traitées ici aussi par une étape CCE. Ces pâtes sont en position majoritaire sur le domaine des acétates de cellulose destinés aux fibres pour filtres à cigarette.

L'objectif du groupe TEMBEC est clair : il s'agit de prendre position sur le marché des acétates de cellulose.

Nous avons donc d'abord envoyé à un laboratoire indépendant six échantillons de pâte de cellulose :

Les deux premiers échantillons de pâtes sont issues de groupes concurrents, l'une étant une pâte bisulfite de résineux, l'autre une pâte Kraft préhydrolysé, de résineux également. Ces deux pâtes ont été purifiées par une étape CCE.

La troisième pâte est une pâte de feuillus de l'usine de Témiscaming.

La quatrième pâte est une pâte de résineux de l'usine de Témiscaming nous ayant servie de référence pour la mise au point de l'étape MCE.

Les deux derniers échantillons sont des échantillons obtenus par un traitement MCE en position finale avec des solutions de soude recyclée à 8 et 8,75%, avec un taux de cellulose dissoute de 1,5%.

Ces pâtes ont ensuite été soumises à une procédure de « bench acetylation » à savoir une procédure de laboratoire qui permet de déterminer le potentiel d'une pâte de cellulose vis-à-vis de l'acétylation (Tableau 43).

Tableau 43 : Résultats du test de "bench acetylation" sur différentes pâtes de cellulose

Type de pâte	Pâtes concurrentes		Pâtes TEMBEC			
	Sulfite+CCE (résineux)	PHK+CCE (résineux)	Sulfite (feuillus)	Sulfite (Résineux), pâte départ MCE	MCE NaOH 8%	MCE NaOH 8,75%
R18, %	96,3	98,1	95,9	96,5	97,6	98,2
R10, %	95,7	97,2	93,2	94,6	95,9	97,2
ΔR , %	0,6	0,9	2,7	1,9	1,7	1
IVL, mL/g	950	660	810	870	870	910
Triacétate						
Durée de réaction, min	75	54	49	76	79	63
Turbidité	23	23	34	35	26	18
Couleur	0,31	0,31	0,46	0,31	0,26	0,23
Diacétate (flocons)						
Turbidité	51	36	37	45	30	19
Couleur	0,4	0,31	0,43	0,41	0,3	0,19
Filtrabilité*, g/cm ²	36	11	13	28	26	27
Pâtes usine					Pâtes traitées au laboratoire	

*La mesure de filtrabilité permet de mesurer la capacité d'une solution de diacétate de cellulose de cellulose (6% dans de l'acétone) à boucher les filtres d'une unité de production. Elle est exprimée en g de diacétate de cellulose sec par cm² qui peut être filtré avant que le filtre ne soit bouché. Une valeur la plus élevée possible est recherchée.

Ces résultats nous montrent que :

La seule pâte de feuillus testée présente la durée de réaction la plus courte, ce qui confirme que les fibres de feuillus auront tendance à réagir plus vite.

Parmi les quatre pâtes « usine » testées, nous pouvons constater que ce sont les pâtes présentant le R18 le plus élevé et le ΔR le plus faible qui obtiennent globalement les meilleurs résultats (couleur, turbidité, filtrabilité). La pâte Kraft possède les meilleures caractéristiques optiques (couleur et turbidité) mais une mauvaise filtrabilité. Ces résultats confirment l'intérêt pour des installations de purification poussée (CCE ou MCE) pour la production de pâtes destinées à la production d'acétates de cellulose.

Enfin, la comparaison entre la pâte témoin et les deux pâtes traitées par MCE confirme cette hypothèse : la hausse du R18 et la réduction du ΔR améliore nettement les propriétés des acétates de cellulose obtenus. La comparaison entre des pâtes usines et des pâtes traitées au laboratoire n'est pas forcément pertinente, car comme nous le verrons lors de la mise au point de notre propre test d'acétylation (IV), les pâtes mises en feuilles au laboratoire peuvent avoir, lors du défilage, un comportement très différent de celles mises en feuilles à l'usine.

Pour le groupe TEMBEC, ces résultats confirment l'intérêt d'un investissement dans un système de purification MCE afin de s'implanter durablement sur le marché des pâtes pour acétates de cellulose.

Dans le cas d'un investissement, les expériences menées lors de cette étude permettront de faciliter la mise au point industrielle de cette nouvelle étape.

III. Amélioration des pâtes de bois destinées à la production de nitrocelluloses (Projet NITROCELL)

Le projet NITROCELL a nécessité la mise en place d'un plan d'expérience afin de valider certaines hypothèses sur les modifications à apporter pour l'amélioration de la qualité des nitrocelluloses. En tant que matière première, la cellulose a, comme nous avons pu le voir, une influence considérable sur la qualité finale des dérivés cellulosiques. Les objectifs concernant la partie « matière première » de ce plan d'expérience sont d'étudier l'influence de l'augmentation du R18 des pâtes de bois et des particules fines sur la qualité des nitrocelluloses.

Nous nous sommes donc attaché à la production de pâtes de bois à haut niveau de pureté : le niveau bas ayant été fixé à la pâte standard (B94, R18=94%), le niveau haut étant les linters de coton (R18>99%).

Pour cela nous avons été amené à modifier les conditions d'extraction ou de purification de la cellulose. Nous avons choisi d'étudier les pistes suivantes :

La préhydrolyse des copeaux avant la cuisson. Les résultats énoncés dans la littérature pour des cuissons bisulfite ne sont pas forcément encourageants : dans des conditions douces (100°C à 150°C, 120 à 360 minutes, en présence d'acide minéraux)⁴³ ou dans des conditions plus dures (190°C, 15 minutes)⁴⁴, la préhydrolyse des copeaux provoque une désactivation de la lignine par des réactions de condensation. Mais dans des conditions éventuellement applicables à l'usine de Tartas (préhydrolyse à l'eau, 165°C), la préhydrolyse des copeaux n'avait jamais été testée.

L'ajout d'additifs lors de l'étape de purification HCE. La littérature a montré que l'utilisation de sels de bore pouvait faciliter l'élimination des hémicelluloses^{37,38}.

La modification des paramètres de cuissons, qui permet, comme nous l'avons vu précédemment, d'obtenir des pâtes avec un niveau de pureté très élevé.

Enfin, les particules fines étant source de pertes de rendement, de pollution et de mauvaise qualité dans la production de nitrocellulose, nous avons été amené à étudier la séparation des particules fines d'une pâte de cellulose afin de vérifier leur influence.

A. *Préhydrolyse des copeaux*

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de traiter des copeaux de pin maritime dans des conditions de préhydrolyse qui pourraient éventuellement être applicables à l'usine de Tartas. Des copeaux ont donc été soumis à une préhydrolyse à l'eau seule, avec un rapport eau/bois de 4/1. La montée en température s'est effectuée à la vitesse de 1,5°C par minute

jusqu'à 165°C, puis cette température a été maintenue pendant 45 minutes. Les copeaux ont ensuite été soumis à une cuisson standard (ratio 0,1, 149°C).

Le premier constat a été simplement visuel : après la cuisson, la pâte écrue a une couleur inhabituelle comparée à une pâte témoin (Figure 75).



Figure 75 : Photographies de pâtes issues d'une cuisson après préhydrolyse (à gauche) et d'une pâte témoin (à droite)

Comparée à la cuisson témoin (Tableau 44), la cuisson de bois préhydrolysé présente un Kappa élevé, ce qui montre que la délignification n'a pas été efficace.

Tableau 44 : caractéristiques comparées de pâtes de bois issues d'une cuisson après préhydrolyse, d'une cuisson témoin et d'une cuisson pour pâte à haute viscosité

	Kappa pâte écrue	IVL pâte écrue (mL/g)	R10/R18 pâte écrue (%)
Cuisson bois préhydrolysé	54	1000	90.6/92.9
Cuisson témoin	10	1000	89.7/92.5
Cuisson pour pâte haute viscosité	35	1650	89.5/91.6

La mesure du R10/R18 montre un accroissement significatif mais assez faible dû à la préhydrolyse. Le pH des jus récupérés est légèrement acide, mais les conditions employées n'ont pas permis de déclencher un clivage important des groupements acétyles et de libérer de l'acide acétique (le pH se situe alors vers 3-4) qui provoque l'hydrolyse des hémicelluloses. La littérature décrit que les bois résineux nécessitent des conditions plus dures de préhydrolyse (170 à 180°C) ou l'emploi d'acide minéraux²⁸ afin d'obtenir des résultats plus significatifs.

De plus, après une étape de purification poussée (130°C, 9% de soude et 0,1% d'antraquinone pour améliorer la délignification), le Kappa de la pâte de bois préhydrolysé était toujours de 26 alors que le Kappa attendu pour une cuisson standard après HCE se situe généralement entre 10

et 15. Les résultats les plus récents cités dans la bibliographie⁴⁴ ont montré que cette hausse de l'indice Kappa était un des signes de la désactivation de la lignine par des réactions de condensation. Les conditions choisies pour la préhydrolyse ont donc vraisemblablement provoqué des réactions importantes de condensation de la lignine, ce qui provoque sa résistance vis-à-vis des réactions classiques de délignification.

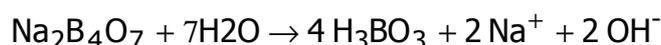
Dans le cadre d'autres projets (Projet TERPEX, extraction et récupération des terpènes du bois avant la cuisson) encore en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit, des essais ont été réalisés avec un prétraitement des copeaux par des solutions d'ammoniaque, afin de limiter ces réactions de condensation de la lignine. Ces autres essais n'ayant pas été concluants, et au vu du faible gain apporté au niveau du R10/R18, la préhydrolyse des copeaux n'a pas été retenue comme piste pour la production de pâtes de bois à haut niveau de pureté dans le cadre du projet NITROCELL.

B. *Ajouts d'additifs lors de la purification*

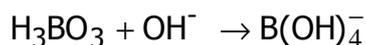
La séparation des hémicelluloses et de la cellulose est difficile car leur nature et leur réactivité sont semblables. Pourtant les hémicelluloses sont les impuretés les plus gênantes dans la production de dérivés cellulosiques, à cause justement de leur réactivité semblable à celle de la cellulose. Au début du 20^{ème} siècle, l'isolation des hémicelluloses avait pour objectif la détermination de leur structure et de leur réactivité, d'où l'importance de mettre au point des méthodes de séparation efficaces.

Nous avons vu dans la partie bibliographique qu'il existe une différence de solubilité entre la cellulose et les hémicelluloses dans les solutions alcalines, plus particulièrement à température ambiante ou plus basse²⁰. Différents sels métalliques, ajoutés aux solutions alcalines, peuvent augmenter cette différence. Le bore, métalloïde trivalent, est utilisé sous forme de sels (borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) car il forme des complexes préférentiellement avec les hémicelluloses et plus particulièrement avec le mannose qui possède une configuration cis-diol au contraire, par exemple, du glucose, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique^{37,38}. Nous avons essayé de purifier nos pâtes en présence de borax comme additif.

En solution aqueuse, le borax se décompose en acide borique :



En présence d'un excès de soude, l'acide borique est alors neutralisé pour former l'ion tetrahydroxyborate qui va complexer les hémicelluloses possédant une structure cis-diol :



La formation de l'ion tétrahydroxyborate va donc consommer une partie de la soude. A partir d'un certain pourcentage de borax introduit, l'efficacité de l'extraction alcaline pourra être perturbée :

D'après les équations précédentes, 1g de borax ($M=381,37$ g/mol) apporte :

$$\frac{4}{381,37} = 0,01 \text{ moles d'acide borique}$$

Comme 1 g de soude apporte 0,025 moles d'ions hydroxyles, il faudra au minimum 4 fois plus de soude que de borax pour que l'acide borique ne neutralise pas toute la soude. Si on ramène ces valeurs en pourcentage par rapport à la masse de pâte sèche, il faudra au minimum 4% de soude pour 1% de borax afin de former un maximum d'ion tétrahydroxyborate qui pourront alors faciliter la mise en solution des hémicelluloses.

Afin de déterminer le taux optimal de borax à introduire, nous avons effectué une série de purification HCE sur une pâte écrue (**pâte VIII**) provenant de l'usine de Tartas.

Cette pâte a été traitée dans des conditions douces (120°C, 5% de soude) avec de taux de borax de 0% à 4%. Les calculs ci-dessus montrent que 5% de soude pourront neutraliser au maximum 1,25% de borax. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous (Figure 76).

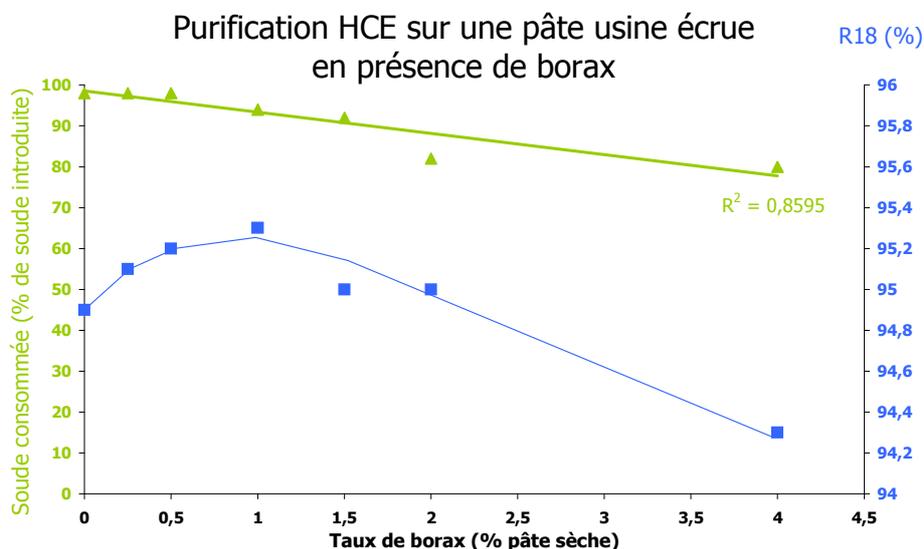


Figure 76 : Influence du taux de borax sur la consommation de soude et le R18 d'une pâte traitée par une purification HCE

Le borax a une influence nette sur le R18 mais aussi sur la consommation de soude lors de l'étape de purification. Comme prévu par le calcul, le maximum en terme d'élimination des hémicelluloses est situé à environ 1% de borax introduit.

Avec 1% de borax, le gain en R18 est de 0,4% et la consommation en soude diminue légèrement (94%). Au-delà, l'ajout de borax a une influence négative sur le R18 : l'acide borique consomme trop de soude, ce qui limite l'efficacité de l'étape de purification. Nous avons donc choisi de travailler avec 1% de borax.

Nous avons ensuite étudié la purification de pâtes issues de cuissons modifiées. Le ratio de la cuisson permet de définir l'acidité d'une cuisson. Il est défini par le rapport **[SO₂ combiné]/[SO₂ total]**. Une pâte témoin (CBR1320, ratio 0,01), une pâte cuisson acide à 149°C (CBR1322, ratio 0,06) et une pâte cuisson acide à 140°C (CBR1323, ratio 0,06) (Tableau 45) ont été soumises à une étape de purification HCE en présence ou non de borax.

Tableau 45 : Pâtes utilisées pour une étape de purification en présence de borax

Cuisson	Ratio	T°C de cuisson	R10 pâte écrue (%)	R18 pâte écrue (%)	ΔR(%)
CBR 1320	0,1	149	90,6	92,3	1,7
CBR 1322	0,06	149	88,7	92,6	3,9
CBR 1323	0,06	140	88,9	91,6	2,7

Les résultats de l'étape de purification HCE dans des conditions douces sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 46).

Tableau 46 : Variation du R10/R18 pour une étape de purification HCE à 120°C en présence ou non de borax

Cuisson	NaOH 5%, 120°C			NaOH 5%, 120°C, borax 1%			NaOH 6%, 120°C		
	R10(%)	R18(%)	ΔR(%)	R10(%)	R18(%)	ΔR(%)	R10(%)	R18(%)	ΔR(%)
CBR 1320	94,2	95,7	1,5	94,2	95,6	1,4	94.9	96.1	1.2
CBR 1322	94	96,3	2,3	94,5	96,5	2	94.5	96.5	2
CBR 1323	94,4	96,2	1,8	94,2	95,8	1,6	94.1	95.9	1.8

L'ajout de borax lors de la purification a une influence significative sur le R18 et le ΔR des pâtes traitées. Par contre, l'utilisation de 6% de soude sans borax, dans les mêmes conditions, permet d'obtenir des résultats identiques. Dans ces conditions, l'usage du borax pour favoriser l'élimination des hémicelluloses ne semble pas adapté.

Dans des conditions plus dures (125°C, 9% de soude) (Tableau 47), l'utilisation de borax n'apporte aucune amélioration au niveau de l'élimination des hémicelluloses.

Tableau 47 : Variation du R10/R18 pour une étape de purification HCE à 125°C en présence ou non de borax

Cuisson	NaOH 9%, 125°C			NaOH 9%, 125°C, borax 1%		
	R10 (%)	R18 (%)	ΔR (%)	R10 (%)	R18 (%)	ΔR (%)
CBR 1320	96	96,9	0,9	96,1	97	0,9
CBR 1322	95,7	97,5	1,8	95,9	97,6	1,7
CBR 1323	96,3	97,5	1,2	96,1	97,4	1,3

Dans les conditions utilisées lors de cette étude, l'utilisation de sels de bore donne des résultats significatifs mais l'intérêt de l'utilisation de borax par rapport à la soude semble réduit si l'on compare en plus le prix de la soude (environ 250 à 350 €/t) à celui du borax (600 €/t lors de la rédaction de ce manuscrit). Nous avons donc décidé de ne pas retenir l'utilisation de sels de bore pour améliorer la pureté des pâtes de cellulose destinées à la production de dérivés cellulosiques. Dans le cadre du projet NITROCELL, l'utilisation d'additifs comme le borax n'a pas donné de résultats significatifs pour l'amélioration des pâtes de bois.

C. *Production et test d'une pâte issue de cuisson modifiée*

Au vu des résultats apportés par la modification des paramètres de cuisson (amélioration significative du R18), nous avons décidé de produire au laboratoire une pâte de bois, de la blanchir entièrement puis de la nitrer sur le pilote. Les hémicelluloses sont en effet les impuretés qui, au vu des résultats énoncés dans la littérature, posent le plus de problèmes lors de la fabrication des dérivés cellulosiques. En effet, la plupart des esters d'hémicelluloses sont insolubles dans les solvants utilisés^{71,72}, ce qui provoque une augmentation de la turbidité des solutions d'acétate ou de nitrate de cellulose et une mauvaise filtrabilité.

Deux cuissons modifiées (ratio 0,06 ; 140°C) ont été nécessaires pour avoir la quantité de pâte nécessaire pour un test dans le pilote de nitration. Ces deux cuissons ont d'abord été soumises à une étape de purification HCE avant le blanchiment complet (Tableau 48). Au vu des résultats obtenus, nous avons décidé de rassembler ces deux pâtes afin de faciliter le blanchiment.

Tableau 48 : Purification HCE des deux cuissons modifiées pour le test sur le pilote de nitration

Cuisson	IK	IVL	R10/R18	Après HCE 125°C NaOH 9%	
				IVL	R10/R18
CBR1340	12,2	864	88,6/91,1	1018	95,6/97,3
CBR1341	12,1	891	88,5/91,3	1025	95,6/97,4

Après la purification, cette pâte a subi une séquence de blanchiment classique D1, Ep puis D2 dans des conditions classiques présentées dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Conditions utilisées pour le blanchiment complet des cuissons modifiées

	Concentration en pâte (%)	T°C	Durée (min)	Réactif
D1	4	75	30	ClO ₂ 2%
Ep	10	90	90	NaOH 0,7%, H ₂ O ₂ 0,3-0,6%
D2	6	90	90	ClO ₂ 2%

Nous avons fait varier les conditions de l'étape Ep afin d'optimiser les caractéristiques de la pâte. Le taux de peroxyde d'hydrogène utilisé était de 0,3% à 0,6%. Après le stade D2, les caractéristiques des pâtes obtenues étaient les suivantes :

Tableau 50 : Caractéristiques des pâtes obtenues par variation de taux de peroxyde d'hydrogène à l'étape Ep

Ep : Soude/Perox (% pâte)	Après D2	
	Blancheur (%)	IVL mL/g)
0.7/0.3	90,9	849
0.7/0.4	91,2	830
0.7/0.5	91,2	809
0.7/0.6	91,6	765

L'utilisation de 0,6% de peroxyde d'hydrogène permet d'obtenir un IVL qui correspond au standard de production de la pâte de bois habituellement utilisée à Bergerac. Cette pâte a donc été entièrement blanchie, mise en feuilles et défibrée au laboratoire afin d'obtenir un échantillon homogène.

Par rapport au blanchiment précédent réalisé en bouteilles plastiques, la seule différence a été le stade Ep réalisé en obus d'acier sur un lessiveur rotatif, qui permet de traiter des quantités de pâtes plus importantes. Les analyses sur la pâte finale donnent les caractéristiques suivantes :

Blancheur (%)	Extraits (%)	IVL (mL/g)	R18 (%)	R10 (%)
89,7	0,02	800	97,3	95,5

Le R10, R18 et taux d'extraits sont conformes aux résultats attendus. Le stade Ep en obus ne donne pas les mêmes résultats que les tests effectués plus haut : la blancheur est plus faible (89.7 au lieu de 91.6%) et l'IVL plus haut (800 au lieu de 765mL/g). Comme l'étude d'amélioration de pâtes pour nitrocellulose concernait plus particulièrement le R10/R18 des pâtes, nous avons décidé de continuer les tests sur cette pâte.

Cette pâte a donc été nitrée dans le pilote de Bergerac NC. Les résultats montrent que le R10/R18 élevé de la cuisson modifiée n'a aucun impact significatif sur les qualités de la nitrocellulose par

rapport à la pâte utilisée habituellement (Tableau 51). Les valeurs de la densité optique et de la turbidité sont en effet données avec une précision de ± 1 , et la couleur avec une précision de ± 2 .

Tableau 51 : Résultats de la nitruration de la pâte issue d'une cuisson modifiée

Matière première	DO	TU	Couleur	Insolubles (SUN)
Biofloc 94D (témoin)	20	7	13	18,3
Cuisson modifiée	21	7	14	18,6

Ces résultats montrent que l'augmentation du R10 et du R18 d'une pâte de bois ne suffit pas à améliorer significativement les qualités de la nitrocellulose.

Le choix de l'utilisation d'un plan d'expérience, rendu nécessaire pour limiter le nombre de manipulations sur le pilote de nitruration, a considérablement réduit le champ de l'étude : pour l'amélioration des qualités des nitrocelluloses, le seul paramètre pris en compte concernant les pâtes de bois (matière première) était le R10/R18 de ces pâtes. Il apparaît ici que la différence de R18 entre la pâte de bois standard (R18=94%) et les linters de coton (R18=99%) ne permet pas d'expliquer l'écart qu'il existe entre la qualité des nitrocelluloses produites à partir de coton ou de pâtes de bois. Les manipulations effectuées avec des linters de coton lors de la réalisation de ce plan d'expérience montrent des DO autour de 12 et une couleur autour de 5. Mais les fibres de coton et de bois ne diffèrent pas uniquement par le R10 et R18 de la cellulose. Les fibres de coton sont plus fines, et plus régulières que les fibres de bois (voir la Figure 19, photographie au microscope électronique de fibres de bois et de coton). L'aspect physique des pâtes de cellulose ainsi que la nature de la ressource fibreuse (plante annuelle, comme le coton, ou bois), qui conditionnent l'accessibilité et la réactivité de la cellulose, ont aussi une influence considérable. C'est pour cela que certains producteurs de dérivés cellulosiques, notamment pour les acétates de cellulose, préfèrent utiliser des pâtes de bois, qui ont un R10/R18 plus faible que des linters de coton, mais qui peuvent être plus réactives. Les pâtes de bois sont généralement moins chères que les linters de cotons.

En se focalisant uniquement sur la teneur en hémicelluloses de nos pâtes de bois lors du choix des paramètres à étudier dans le cadre du plan d'expérience, nous avons peut-être écarté d'autres paramètres qui auraient pu se révéler plus importants. De plus, lors du dépouillement des résultats de ce plan d'expérience du projet NITROCELL, il est apparu que seuls les paramètres concernant la production de nitrocellulose (température de nitruration, composition des bains d'acides, et surtout l'ajout d'acide nitrique lors de la dépolymérisation) avaient une influence significative sur la qualité finale du produit. Nous avons alors choisi de travailler sur l'influence des particules fines sur les qualités finales de la nitrocellulose.

D. *Influence des particules fines*

Au cours de la dépolymérisation de la cellulose dans les conditions très acides de la fabrication de nitrocellulose, le DP des éléments fins de la pâte de bois devient suffisamment petit pour que ces éléments fins soient rejetés dans les effluents, générant une pollution organique et une perte de rendement.

Les tests de nitration effectués sur les éléments fins provenant du défibrage à sec des pâtes de bois montrent que ceux-ci sont responsables d'un excès de coloration et de turbidité des solutions de nitrocelluloses (Tableau 52).

Tableau 52 : Résultats de la nitration d'éléments fins

Matière première	DO	TU	Couleur
Biofloc 94D (témoin)	20	7	13
Eléments fins	223	193	30

De plus, lors de la vidange des réacteurs de dépolymérisation, le tapis de nitrocellulose situé au fond du réacteur fait office de filtre et retient une partie de ces éléments fins, ce qui pourrait entraîner une hausse de la DO et de la turbidité du produit final.

En tant que fournisseur de cellulose lors du projet NITROCELL, nous avons choisi de travailler sur les éléments fins contenus dans la pâte de cellulose, qui sont issus des traitements d'extraction et de purification de la cellulose. Un échantillon de pâte de bois (**pâte IX**) a donc été prélevé à l'usine avant le séchage, puis envoyée au CTP (Centre Technique du Papier) à Grenoble pour un fractionnement sur CLASSIFLUX (Figure 77).

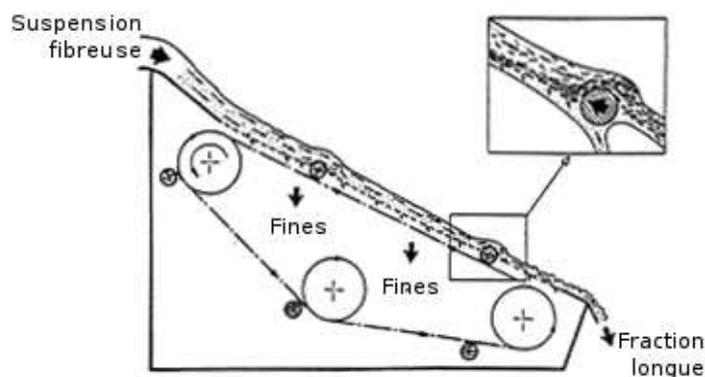


Figure 77 : Principe de fonctionnement du fractionnement sur CLASSIFLUX

La pâte est mise en suspension puis coule par gravité sur une toile dont les ouvertures ($0,16\text{mm}^2$) permettent l'écoulement des fibres courtes par le dessous. Les fibres longues sont évacuées par le

dessus de la toile. Le débit de suspension fibreuse est d'environ 5m³/h. Les deux fractions ont été récupérées pour analyses (Tableau 53). La fraction longue représente 95,3% de la masse de pâte initiale, la fraction fine 4,7%.

Tableau 53 : Analyses des fractions longues et fines issues du fractionnement

	R10 (%)	R18 (%)	ΔR (%)	IVL (mL/g)	QO	Blancheur (%)	IC	Extraits (%)	Cendres (ppm)
Pâte IX	91,5	94,3	2,8	780	0,156	90,7	1,08	0,03	625
Fines	89,1	94,4	5,3	470	0,261	58,4	1,64	0,17	4365
Longues	92,6	94,7	2,1	780	0,153	90,1	0,96	0,013	1666

Par rapport au témoin, le fractionnement de la pâte a permis d'améliorer le R10/R18, l'indice de cuivre et le taux d'extraits de la fraction longue. Les éléments fins semblent concentrer les impuretés de la pâte : ΔR élevé (chaînes courtes de cellulose), faible IVL, faible blancheur, indice de cuivre et taux d'extraits élevés. Ces résultats sont comparables à ceux présentés dans la littérature⁷⁸.

Par contre, le taux de cendres, normal pour la pâte de départ, est anormalement élevé pour la fraction longue. Le fort débit utilisé lors du fractionnement (5m³/h) pourrait être à l'origine de ce taux important, la cellulose pouvant avoir retenu les minéraux contenus dans l'eau.

L'analyse morphologique de la fraction longue et de la pâte de départ permet de visualiser l'impact du fractionnement : une partie (encadrée en bleu) des éléments les plus fins a effectivement été enlevée. L'impact aurait été plus marquant avec une proportion d'éléments enlevés supérieure à 4,7% (Figure 78).

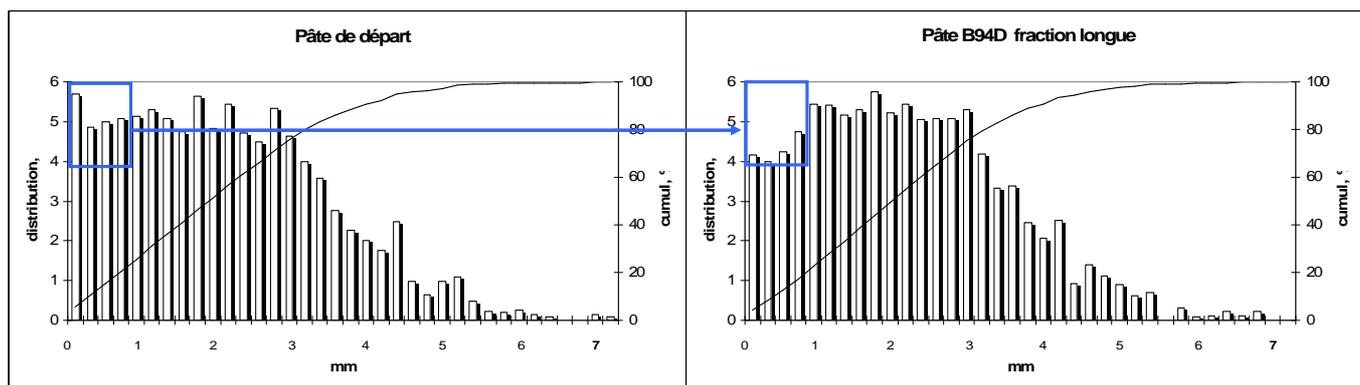


Figure 78 : Analyse morphologique de la pâte de départ (à gauche) et de la fraction longue (à droite)

La fraction longue et la pâte de départ ont ensuite été mises en feuilles et défibrées à sec au laboratoire sur KAMAS pour reproduire de façon standardisée les conditions de défibrage à sec de l'usine de Bergerac. Nous avons ainsi alimenté le pilote de nitrage de Bergerac NC.

La nitration de la fraction longue sur le pilote apporte des résultats intéressants par rapport à la pâte de départ (Tableau 54). L'amélioration observée de la densité optique est significative mais à peine supérieure à l'erreur de mesure.

Tableau 54 : Résultats de la nitration de la pâte fractionnée

Matière première	DO	TU	Couleur	Insolubles (SUN)
Biofloc 94D (témoin)	20	7	13	18,3
Fraction longue	18	7	11	10,2

Par contre, la différence des résultats du taux d'insolubles (quasiment du simple au double) nous montre que ces éléments fins sont principalement responsables de la formation de particules insolubles. Pourtant, ces éléments fins n'ont pas une teneur en hémicelluloses (S18) beaucoup plus élevée que la fraction longue. Ces résultats sont à mettre en relation avec ceux obtenus lors du test de la pâte issue d'une cuisson modifiée : nous attendions beaucoup de l'augmentation du R18 de la pâte de bois, car la littérature décrit que les hémicelluloses estérifiées sont généralement insolubles^{71,72}. Pourtant il apparaît ici que ce sont plus les propriétés physiques de la matière première qui vont directement influencer les propriétés des produits formés.

Au niveau industriel, le défibrage à sec de la cellulose engendre une quantité importante d'éléments fins (10 à 20% en masse), qui à l'heure actuelle sont re-mélangés avec le fluff avant la nitration, pour des raisons de coût et de rendement. Malheureusement, il est pour l'instant impossible de prélever de la pâte défibrée avant que les éléments fins y soient ajoutés. Un essai industriel serait de toute façon nécessaire afin de valider les résultats présentés ci-dessus. Lors de la rédaction de ce mémoire, un tel essai n'était pourtant pas envisagé. De plus, ainsi que souligné dans la littérature⁶, il faudrait idéalement étudier en parallèle un moyen de valoriser les grandes quantités de fines éliminées.

Une autre solution pourrait venir d'une technique concurrente à celle utilisée par Bergerac NC. La technique du *dicing*, qui consiste à découper les feuilles de pâte en petits cubes de 1 à 2 mm d'arête permet de s'affranchir de la formation des particules fines lors du défibrage. Les fibres courtes présentes dans la cellulose ne sont pas éliminées, mais cela pourrait améliorer le comportement de la nitrocellulose lors de la dépolymérisation. Le problème qui se pose alors est celui de l'accessibilité des fibres vis-à-vis des réactifs, ainsi que la modification de la ligne de production.

E. *Conclusion*

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que la modification des paramètres de cuisson ainsi que la suppression des éléments fins permet d'améliorer de façon significative les propriétés des pâtes de bois.

Si la nitration des pâtes de bois sans éléments fins sur le pilote de nitration mis en place dans le cadre du projet NITROCELL donne de bons résultats, l'augmentation du R10 et du R18 par la modification des paramètres de cuisson n'apporte aucune amélioration. C'est pourtant de ces paramètres en particulier que nous attendions les résultats les plus marquants. On pourrait en conclure que la qualité des nitrocelluloses ne dépend pas du R10 et du R18 de la cellulose. Ceci semble assez improbable car les linters de coton, dont le R10 et le R18 sont très élevés, produisent des nitrocelluloses de meilleure qualité. Il semblerait plutôt que le R10/R18 ne peut suffire seul pour quantifier le potentiel d'une pâte de bois. D'autres paramètres, comme l'accessibilité et la réactivité de la cellulose sont à prendre en compte : les fibres de coton, plus fines, garantissent une meilleure pénétration des réactifs et facilitent donc les réactions de nitration. Il en ressort que la caractérisation purement chimique des pâtes de bois, aussi précise soit-elle, ne permet pas de décrire de façon absolue le comportement de la cellulose dans un process industriel. Ces résultats montrent aussi la limite et la complémentarité des travaux de recherche purement « académiques » et ceux réalisés sur des pilotes semi-industriels, voire même directement lors d'essai sur les chaînes de production : dans notre cas, la réactivité de la cellulose et des hémicelluloses prévue par la littérature ne suffit à expliquer le comportement global d'un matériau complexe comme la cellulose.

IV. Mise au point d'un test rapide et universel d'acétylation des pâtes de cellulose (Projet ALPHAPULP)

A. *Objectif*

L'objectif de cette étude est la mise au point d'un test rapide d'acétylation nous permettant de discriminer les pâtes de bois par leur capacité vis-à-vis de l'acétylation. Ce test doit nous permettre de répondre aux attentes des clients qui cherchent à quantifier les capacités d'acétylation des pâtes de cellulose du groupe TEMBEC avant commande, mais aussi de donner une réponse à d'éventuels problèmes apparaissant sur la ligne de production. Enfin, la mise au point de ce test va nous permettre de répondre à certaines hypothèses formulées dans la partie bibliographique concernant l'accessibilité et la réactivité des pâtes de cellulose.

Pour la mise au point de ce test, nous nous sommes inspiré de tests déjà existants chez certains producteurs d'acétates de cellulose ou de pâtes de bois, puis nous avons adapté les conditions employées afin d'obtenir une réaction rapide et discriminante. De plus, nous avons étudié la modification de certaines caractéristiques des feuilles de pâtes de cellulose (grammage, épaisseur, densité, taux de mâtons et de fines) et leur impact sur la réaction d'acétylation.

B. *Mise au point du test*

1. Choix des conditions

Nous avons obtenu les modes opératoires de tests d'acétylation couramment utilisés par deux producteurs d'acétates de cellulose : le premier utilise un procédé « high catalyst » avec 14% d'acide sulfurique concentré, le deuxième utilise un procédé « low catalyst » avec 3,6% d'acide sulfurique concentré. Nous avons de plus pris en compte un mode opératoire « high catalyst » publié dans la littérature⁵⁸ par un producteur de pâte de cellulose, le groupe RAYONIER (USA).

Un descriptif des mode opératoires employés est repris dans le tableau suivant (Tableau 55). Tous les procédés décrits dans ce tableau utilisent de la pâte défibrée à sec.

Tableau 55 : Résumé des conditions employés pour un test d'acétylation des pâtes de cellulose.

	Producteur 1	RAYONIER	Producteur 2
Conditions	« High catalyst »	« High catalyst »	« Low catalyst »
Masse de pâte (g)	4	6	25
Conditionnement	Pâte défibrée à sec puis 8H à 23°C, 60% HR	Pâte défibrée à sec	Pâte défibrée à sec
Etape d'activation	-	-	Pâte + acide acétique glacial (230mL), 120min.
Prétraitement	Acide acétique glacial (1,7mL), 4g de pâte, agitation 60min. avec marteaux en téflon	Acide acétique glacial 2 mL pour 6g de pâte, agitation pendant 90min.	5 mL de solution catalyseur (H ₂ SO ₄ 9g dilués à 100mL avec de l'acide acétique glacial) 45min à température ambiante
Acétylation	Ajout de 11,3mL d'anhydride acétique, 100mL d'acide acétique glacial et 50mL d'une solution de 0,56g d'H ₂ SO ₄ dans l'acide acétique glacial. La température est maintenue à 50°C	Ajout de 23,4mL d'anhydride acétique, 292g d'acide acétique glacial et 0,84g d'H ₂ SO ₄ . La température est maintenue à 47°C. Agitation à 600tours/min (Agitateur mécanique + hélice)	Le mélange prétraité est refroidi à 15,6°C, puis ajout de 70mL d'anhydride acétique et 5 mL de solution catalyseur 30min à T°C ambiante puis on place le mélange dans un bain à 62,2°C. Agitation manuelle
Echantillonnage et analyse	Echantillons prélevés à 7, 11, 15, 25 et 35 min, la réaction est stoppée par ajout de 1,7mL d'eau, puis la turbidité est mesurée par transmittance à 670nm	La turbidité est mesurée par absorbance à 670nm durant la réaction	La réaction est contrôlée par le test de la chute d'une bille d'aluminium : temps de parcours de la bille de 10 secondes

Pour mettre au point notre test rapide d'acétylation, nous avons tout d'abord choisi un procédé « high catalyst », principalement pour se placer dans les conditions les plus couramment employées par les clients du groupe TEMBEC. Nous avons ensuite choisi d'utiliser le temps d'échantillonnage de la première procédure afin d'avoir un bon suivi de la réaction. Enfin, nous avons choisi de conserver les conditions utilisées dans la procédure RAYONIER, mais avec un temps de prétraitement réduit à 5 minutes. Un temps de prétraitement réduit devrait nous permettre de mettre en évidence l'accessibilité de la cellulose en favorisant la réaction d'acétylation de pâtes de cellulose facilement accessibles, au contraire de pâte moins accessibles. Nous avons choisi de suivre l'évolution de la réaction par mesure de la turbidité, qui donne une image de l'avancement de la réaction : comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, la réaction d'acétylation débute dans les zones amorphes, plus accessibles, puis au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les zones acétylées se dispersent puis se dissolvent dans l'acide acétique. Le milieu passe donc d'une dispersion de fibres de cellulose à une solution homogène qui s'éclaircit petit à petit⁵⁰.

Notre procédure, avec 6 g de pâte, comportera donc un prétraitement de 5 min dans 300 mL d'acide acétique glacial et 0,84g d'acide sulfurique concentré, à 50°C, avec un agitation à 200 tours/min.

Puis nous ajouterons 24 mL d'anhydride acétique. Un fort excès d'anhydride acétique (ici environ 40% par rapport à la masse de cellulose) nous permet de conserver un milieu anhydride par réaction de l'anhydride acétique avec l'eau, qui forme de l'acide acétique. Les échantillons (15 mL) seront prélevés à 7, 11, 15, 25 et 35 min, la réaction sera stoppée par 1,7mL d'eau osmosée. La turbidité sera mesurée par absorbance à 670 nm, la référence étant de l'acide acétique glacial.

Une température de réaction non régulée serait plus révélatrice de la réactivité et de l'accessibilité de la pâte utilisée. Les effets comparatifs effectués dans des conditions adiabatiques et à 50°C sur la temalfa HW montrent que d'une part, avec le volume d'acide acétique utilisé par rapport à la masse de pâte, il n'y a aucune élévation de la température du milieu réactionnel et que d'autre part la mesure de la turbidité à 670nm indique que la réaction à température ambiante est lente donc inadaptée à un test rapide (Figure 79).

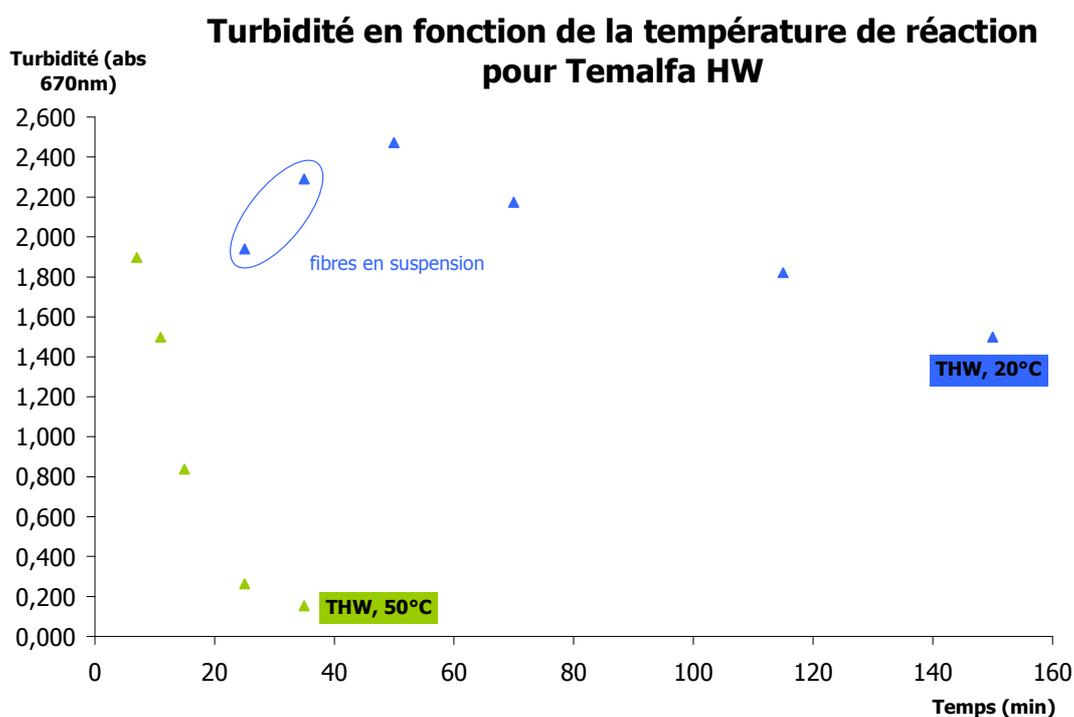


Figure 79 : Test d'acétylation à différentes températures sur temalfa HW

Nous avons aussi étudié la possibilité d'utiliser directement de la pâte découpée en petits carrés de 1cm², afin d'essayer de révéler l'accessibilité de la cellulose. Les résultats sont présentés dans la Figure 80 ci-dessous.

Turbidité en fonction de la durée de réaction

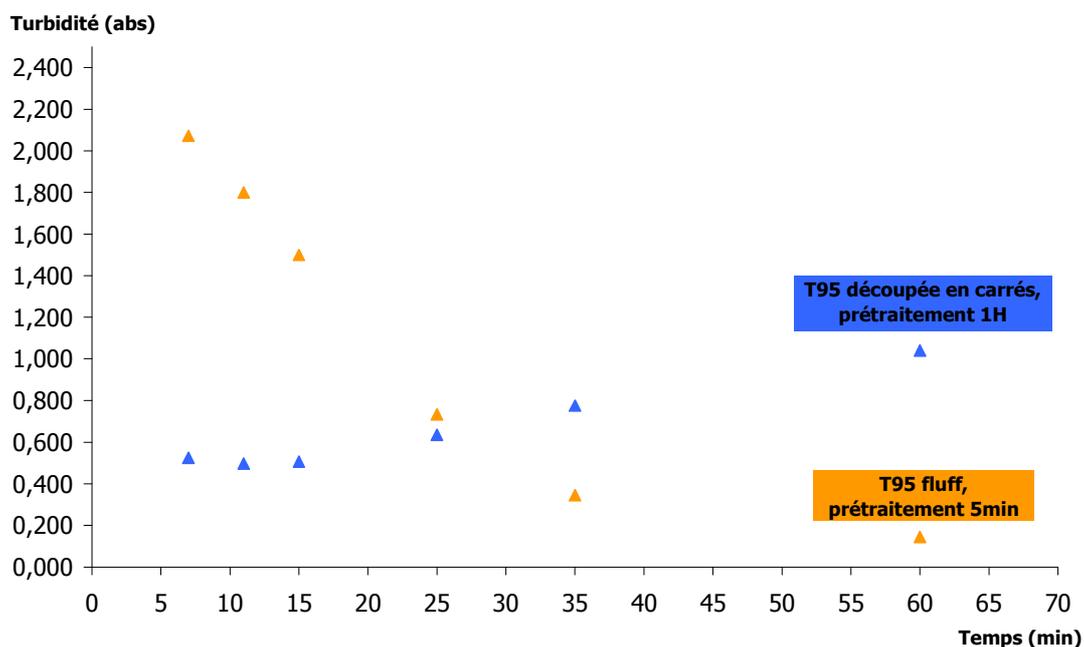


Figure 80 : Influence de l'état de la pâte (fluff ou petits carrés) sur la turbidité à 50°C

Ces résultats illustrent le problème de l'accessibilité de la cellulose : la cellulose découpée en petits carrés donne des résultats peu concluants, même avec une période de prétraitement de 60 minutes à 50°C. La réaction d'acétylation s'effectue moins rapidement, et la solution reste trouble même après une heure de réaction. Des morceaux de pâtes non acétylés étaient encore visibles à ce moment-là. L'allure de la courbe obtenue lors de l'acétylation de carrés de pâte s'explique par une désintégration progressive des morceaux de pâtes au fur et à mesure de l'avancement de la réaction : au bout de 5 minutes de réaction, il y a encore beaucoup de pâte en morceaux, et la solution est assez claire. La solution se trouble ensuite petit à petit.

L'utilisation de pâte défibrée à sec et d'une température de réaction de 50°C nous a semblé être les meilleures des solutions envisagées.

2. Pâtes utilisées et conditionnement

Les différentes pâtes utilisées lors de cette étude sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 56):

Tableau 56 : Pâtes utilisées pour la mise au point d'un test rapide d'acétylation

	Linters	Temalfa 96 Sulfite NSW	Temalfa 95 Sulfite NSW	Biofloc 96V Sulfite SSW	Temalfa HW Sulfite NHW	PHK HW + CCE	Sulfite SSW + CCE
R18 (%)	99,6	96,7 (25°C)	97 (25°C)	95,8	96,9 (25°C)	98,9	98,4
R10 (%)	98,4	94,8 (25°C)	94,6 (25°C)	93,6	94,1 (25°C)	98,7	97,1
ΔR (%)	1,2	1,9	2,4	2,2	2,8	0,2	1,3
IVL (mL/g)	1350	840	920	877	850	770	900
Blancheur (%)	90,8	94,7	95	93,1	94,7	92,5	93,8

Les abréviations NSW, SSW et NHW décrivent l'origine du bois utilisé pour la fabrication de la pâte : NSW (Northern Softwood) bois de résineux nordiques, utilisés à l'usine de Témiscaming, SSW (Southern Softwood) bois de résineux du Sud, comme le pin maritime, et NHW (Northern Hardwood) bois de feuillus nordiques, comme le peuplier tremble utilisé à Témiscaming.

Les linters de coton proviennent de Chine.

Les pâtes Temalfa 95 et 96 sont des pâtes bisulfites de résineux produites à l'usine de Témiscaming. La pâte Biofloc 96V est une pâte bisulfite de résineux produite à l'usine de Tartas. Cette pâte n'est pas utilisée par les producteurs d'acétate de cellulose car les fibres longues et épaisses du pin maritime ont une moins bonne accessibilité.

La pâte Temalfa HW est une pâte récemment mise au point à l'usine de Témiscaming : elle comporte 90% de feuillus et 10% de résineux. Cette pâte a été fabriquée spécialement pour la production d'acétates de cellulose, ses résultats du test d'acétylation sont donc très attendus. Les deux dernières pâtes sont des pâtes concurrentes qui sont régulièrement employées chez les producteurs d'acétates avec de très bons résultats. La première des deux pâtes est une pâte Kraft préhydrolysée de feuillus, purifiée par une étape CCE. La dernière est une pâte bisulfite de résineux, purifiée elle aussi par une étape CCE.

Les pâtes utilisées sont conservées en salle climatisée, à une température et une hygrométrie constantes, respectivement 23°C et 50% d'humidité relative. Les pâtes sont défibrées à sec dans un broyeur d'analyse muni d'un fléau en acier tournant à 28000 tours/min. Nous avons vérifié si les conditions d'utilisations lors du broyage ne généraient pas un assèchement important de la cellulose qui pourrait provoquer un racornissement : nous avons contrôlé la teneur d'une pâte Temalfa 95 conservée dans la salle climatisée, puis fraîchement défibrée. Nous avons aussi suivi la teneur en eau du fluff au cours de la durée de climatisation (Tableau 57).

Tableau 57 : Mesure de la teneur en eau d'une pâte défibrée suivant la durée de climatisation

Etat de la pâte (Temalfa 95)	Siccité (%)
Feuilles	93,1
Fraîchement défibrée	93,3
Fluff climatisé 1H	92,9
Fluff climatisé 2H	92,6
Fluff climatisé 4H	92,6
Fluff climatisé 12H	92,7

Le défibrage ne provoque pas un assèchement significatif et une climatisation d'une heure au minimum après le défibrage permet de ramener la pâte à une siccité inférieure à 93%.

3. Répétabilité

Nous avons commencé nos premières mesures d'acétylation de la cellulose par vérifier la bonne répétabilité de l'ensemble du test. Les essais ont été effectués sur la Temalfa 96 et la Temalfa HW. Les résultats sont présentés dans les deux tableaux ci-dessous. Pour chaque pâte (trois essais pour la Temalfa 96 et deux pour la Temalfa HW), nous avons déterminé la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation (RSD, *relative standard deviation*) afin de vérifier la répétabilité de nos mesures (Tableau 58 et Tableau 59).

Tableau 58 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation pour la mesure de la turbidité lors de l'acétylation de la Temalfa HW

Temps (min)	Turbidité THW 24/06/09	Turbidité THW 06/02/2009	Moyenne	Ecart-type	RSD
7	1,74	1,90	1,82	0,11	6%
11	1,54	1,50	1,52	0,03	2%
15	0,83	0,84	0,84	0,01	1%
25	0,26	0,26	0,26	0,00	0%
35	0,18	0,15	0,17	0,02	13%

Tableau 59 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation pour la mesure de la turbidité lors de l'acétylation de la Temalfa 96

Temps (min)	Turbidité T96 04/02	Turbidité T96 05/02	Turbidité T96 20/02	Moyenne	Ecart type	RSD
11	2,26	2,31	2,18	2,25	0,07	3%
15	2,12	1,94	2,14	2,07	0,11	5%
25	1,37	1,39	1,49	1,42	0,06	5%
35	0,95	0,91	0,97	0,94	0,03	3%

Dans l'ensemble, le coefficient de variation reste faible ce qui devrait garantir une bonne répétabilité de nos mesures.

Sur un graphique, ces deux pâtes montrent un profil d'acétylation différent (Figure 81).

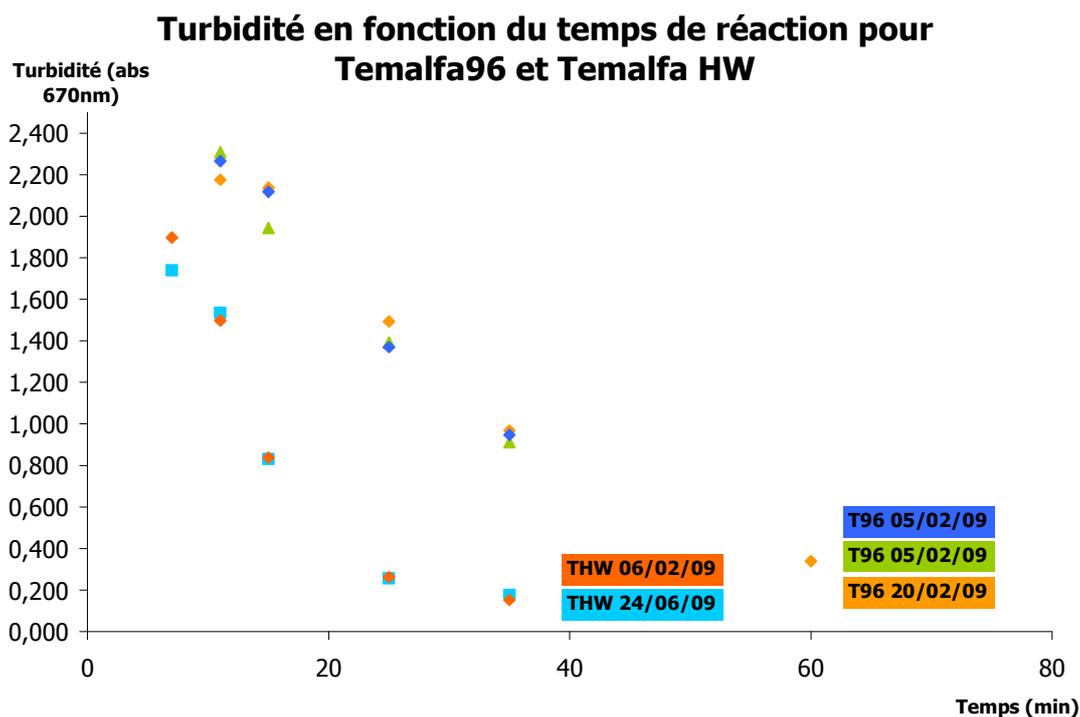


Figure 81 : Turbidité en fonction du temps de réaction pour Temalfa96 et Temalfa HW

Ces deux pâtes proviennent de la même usine (Témiscaming) et ont subi la même séquence de blanchiment (E1-HCE-D0-E2-D1-H) et ont des caractéristiques assez semblables (Tableau 56). La pâte issue de feuillus donne rapidement une solution de turbidité plus faible que la pâte de résineux. Les fibres de feuillus, plus fines, réagissent plus rapidement que les fibres de résineux. De plus, ces résultats montrent que ce test semble donner de bons résultats dans la différenciation d'une pâte de feuillus et de résineux. Nous avons continué les essais afin de valider ces résultats et pour étudier les effets des modifications des paramètres choisis sur les résultats de l'acétylation.

C. Résultats du test d'acétylation

1. Comparaison entre la pâte Biofloc 96V et les pâtes concurrentes

Afin de vérifier la capacité de notre test à discriminer les pâtes susceptibles de donner de bons résultats en acétylation industrielle, nous avons soumis un échantillon de Biofloc 96V à ce test, en comparant les résultats avec ceux des deux pâtes concurrentes (Figure 82).

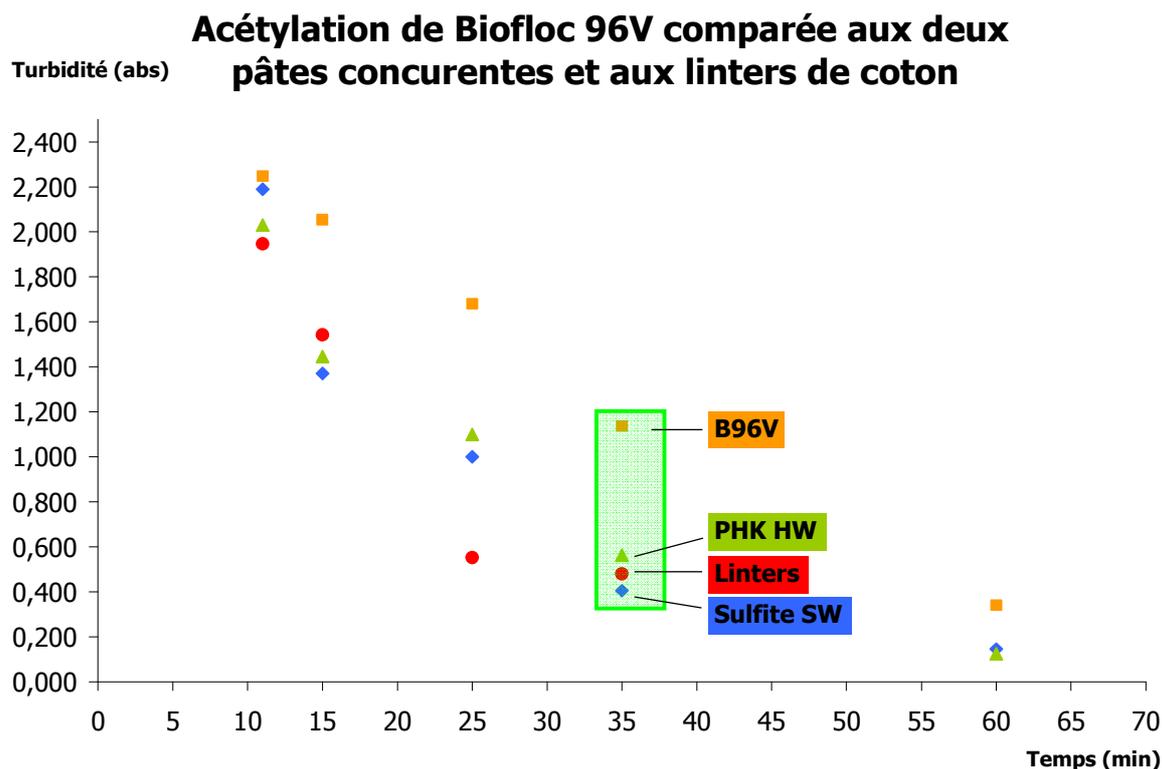


Figure 82 : Test d'acétylation sur Biofloc 96V comparée à deux pâtes concurrentes et aux linters de coton

Au bout de 35 minutes de réaction, la solution obtenue par acétylation de la pâte Biofloc 96V présente une turbidité plus élevée que celle obtenue avec les trois pâtes concurrentes. Le R10/R18 plus élevé de cette pâte, donc un taux d'hémicelluloses plus important est responsable de cette turbidité plus élevée : nous avons vu en effet dans la partie bibliographique que les hémicelluloses en général, et les glucomannanes issus de cuissons bisulfite ont tendance à former des particules insolubles lors d'une estérification^{71,72,74}. La comparaison avec la pâte Sulfite SW, qui est produite comme la Biofloc 96V avec du bois résineux du Sud montre que la pureté chimique de la cellulose joue un rôle primordial pour la production d'acétate de cellulose : ces deux pâtes de cellulose, qui ont une morphologie de fibres semblable, ont un comportement différent vis-à-vis de l'acétylation. La purification de la pâte Sulfite SW par CCE permet non seulement d'améliorer les qualités de la solution d'acétate de cellulose (moins d'hémicelluloses donc moins de particules insolubles) mais améliore aussi la réactivité de cette pâte. Un traitement par des solutions de soude à basse température permet, si les conditions sont soigneusement contrôlées afin d'éviter une mercerisation excessive, d'améliorer la réactivité de la cellulose par une baisse globale de son indice de cristallinité¹².

Les linters de coton donnent rapidement une solution claire, mais au bout de 35 minutes, la différence avec les deux autres pâtes concurrentes s'estompe : malgré un R18 plus élevé d'un

point, la réactivité des linters de cotons reste comparable à celle des deux meilleures pâtes de bois. Comme dans le cas de la nitration des pâtes de cellulose issues de cuissons modifiées (III.C), on s'aperçoit que la pureté de la cellulose, qui peut se traduire par un très faible taux d'hémicelluloses, ne suffit pas à prévoir complètement le comportement d'une pâte vis-à-vis d'une réaction d'acétylation ou de nitration.

Au bout de 60 minutes de réaction, les différences sont moins importantes : la différence de réactivité et de pureté entre ces pâtes s'estompe petit à petit mais reste détectable.

2. Comparaison entre les pâtes de Témiscaming (Temalfa HW et Temalfa 95) et les pâtes concurrentes

Nous avons ensuite étudié l'acétylation de deux pâtes issues de l'usine de Témiscaming comparées aux deux pâtes concurrentes (Figure 83). Ces deux pâtes de Témiscaming (Temalfa 95 et Temalfa HW) sont des pâtes destinées à la production d'acétates.

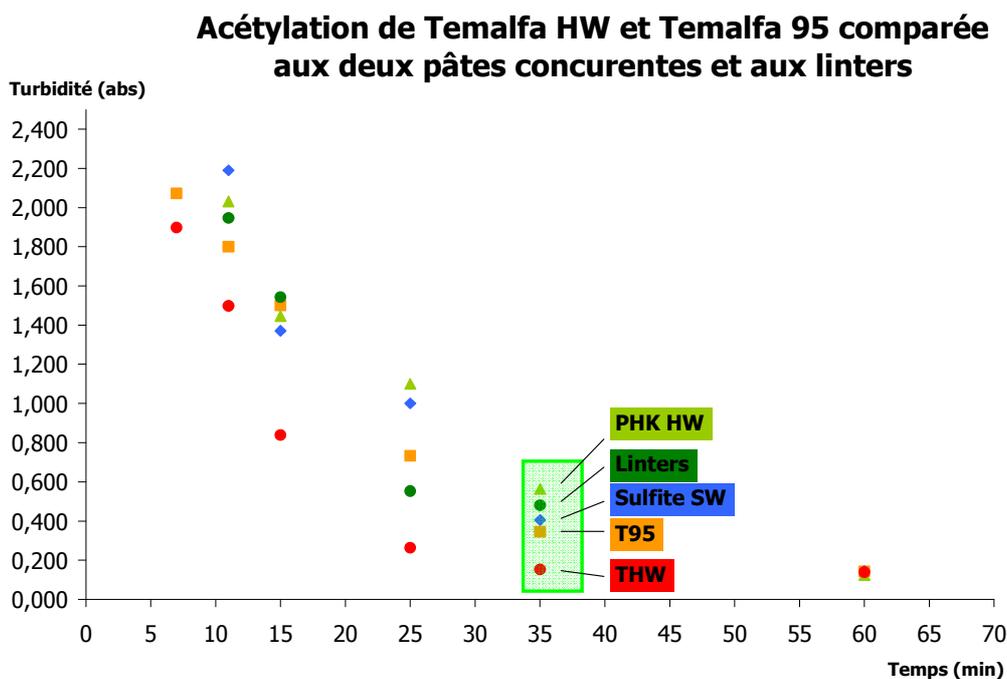


Figure 83 : Test d'acétylation sur pâtes issues de l'usine de Témiscaming comparées à deux pâtes concurrentes et aux linters de coton

La réactivité des pâtes produites à Témiscaming est différente. La pâte T95 (sulfite, résineux du Nord) réagit de façon similaire à la pâte sulfite de résineux du sud : bien que de pureté moindre, la pâte de résineux du Nord, avec ses fibres plus fines (Figure 84), possède une réactivité semblable.

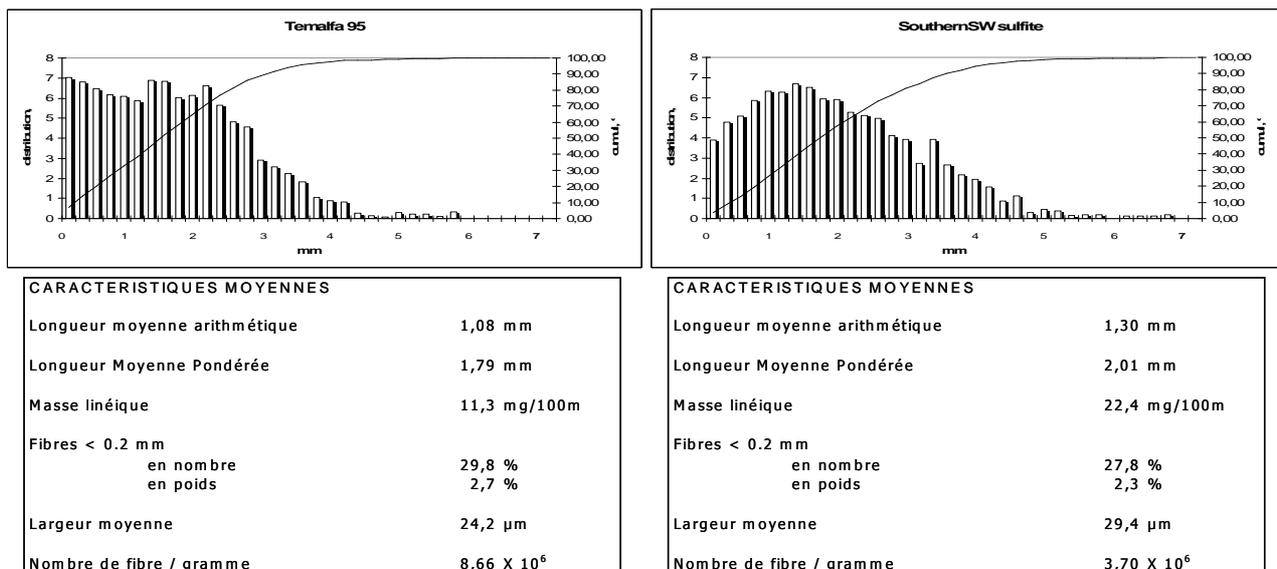


Figure 84 : Analyses morphologiques de la Temalfa 95 (à gauche) comparée à une pâte sulfite de résineux purifiée par CCE (à droite)

On retrouve ici encore le phénomène que décrit précédemment : la pureté chimique de la cellulose n'est pas un critère suffisant pour prévoir le comportement de cette pâte lors des réactions de dérivatisation.

La pâte Temalfa HW donne de très bons résultats : elle réagit plus rapidement que les autres pâtes et au bout de 35 minutes de réaction, la turbidité de la solution d'acétate est largement meilleure que celles des pâtes concurrentes. Au bout de 60 minutes de réaction, toutes les pâtes présentent une turbidité équivalente.

Pourtant cette pâte, soumise au test d'acétylation d'un producteur d'acétate de cellulose, ne donne pas du tout des résultats équivalents (Tableau 60).

Tableau 60 : Test d'acétylation sur Temalfa 95 et Temalfa HW comparées à une pâte de feuillus PHK purifiée par CCE

Type de pâte	Temalfa HW	Temalfa 95	PHK+CCE (Feuillus)
R18, %	96,9	96,8	98,9
R10, %	94,1	94,5	98
ΔR, %	2,8	2,3	0,9
IVL, mL/g	850	900	700
% Résineux	10	100	0
Triacétate			
Durée de réaction, min	47	22	15,2
Diacétate (flocons)			
Filtrabilité, g/cm ²	33	55	50

Le temps de réaction est très long, et la filtrabilité est mauvaise. Selon ce producteur d'acétate, ces résultats sont principalement dus à la présence de résineux dans la pâte Temalfa HW, mais surtout à la densité de la feuille de pâte et à la teneur en mâtons de la pâte défibrée (Tableau 61).

Tableau 61 : Comparaisons des caractéristiques physiques de la pâte Temalfa HW et d'une pâte de feuillus PHK

	TEMALFA HW	PHK HW
Grammage (g/m ²)	710	810
Epaisseur (mm)	1,29	1,8
Densité (g /cm ³)	0,550	0,45
Energie défibrage (KJ/Kg) 3500rpm	34	37
Taux de Matons (%)	16,5	0
Taux de Fines (%)	18	ND

Nous avons alors décidé de modifier les caractéristiques de cette pâte afin de réduire le taux de mâtons. Le taux de résineux contenu dans cette pâte n'a quant à lui pas pu être modifié, cette pâte provenant directement d'un essai de fabrication à l'usine.

Nous avons donc cherché à diminuer la densité de la feuille de Temalfa HW afin de faciliter le défibrage et de réduire le taux de mâtons.

Des échantillons de pâte ont donc été prélevés sur les bobines provenant de l'usine, puis repulpés et remis en feuilles en faisant varier le grammage et l'épaisseur de la feuille. Nous avons ensuite défibré ces pâtes sur le KAMAS afin de déterminer le taux de fines et de mâtons. Les résultats montrent des taux de mâtons nuls et des taux de fines très importants (Tableau 62).

Tableau 62 : Etude de l'impact de la variation des caractéristiques de la feuille de pâte Temalfa HW sur le taux de fines et de mâtons

	TEMALFA HW	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Grammage (g/m ²)	708,2	639,8	633,4	624,7	797,7	761,7	753	762,3	946,4	921,4	932,5
Epaisseur (mm)	1,289	1,611	1,328	1,17	2,591	1,726	1,498	1,373	2,452	1,963	1,755
Densité (g/cm ³)	0,549	0,397	0,477	0,534	0,308	0,441	0,503	0,555	0,386	0,469	0,531
Energie de défibrage 10kg/h (KJ/Kg)	34	19	24	25	21	24	22	28	23	28	32
Mâtons (%)	16,5	0	0	0	0	0,3	0,3	0	0	1	3,1
Fines (%)	18	44	42	40,1	39,3	47,5	43	40,5	36	46	32

Ces résultats sont assez surprenants. Nous nous attendions en effet à une baisse du taux de mâtons en corrélation avec la baisse de densité de la feuille, mais ces taux de mâtons nuls, associés à la production d'une grande quantité de fines lors du défibrage, semblent plutôt indiquer que ces résultats ont été influencés par le repulpage de la pâte : le processus continu de mise en

feuille à l'usine provoque en effet une certaine homogénéité dans l'orientation des fibres de cellulose : les fibres s'orientent parallèlement dans le sens « marche ». Lors du repulpage de la pâte, cette homogénéité est détruite : la pâte offre alors moins de résistance lors du défibrage, ce qui se traduit par une baisse de l'énergie de défibrage, une hausse du taux de fines et une baisse du taux de mâtons. Comme il ne nous était pas possible d'une part de reproduire ce processus de mise en feuille au laboratoire, et d'autre part de prélever de la Temalfa HW lors d'un autre essai de production, nous avons choisi de travailler sur un échantillon de pâte Temalfa 95 (100% résineux) prélevé à l'usine avant mise en feuilles et séchage.

Ces échantillons ont été mis en feuilles et séchés au laboratoire en faisant varier l'épaisseur et le grammage, et donc la densité de la feuille de pâte. Nous avons ensuite défibré au KAMAS ces différents échantillons (Tableau 63).

Tableau 63 : Etude de l'impact de la variation des caractéristiques de la feuille de pâte Temalfa 95 sur le taux de mâtons

Temalfa 95	11	12	13
Grammage (g/m ²)	945,3	869,7	747
Epaisseur (mm)	1,825	1,678	1,47
Densité (g/cm ³)	0,518	0,518	0,508
Energie de défibrage 3500rpm, 13kg/h (KJ/Kg)	77,0	77,0	77,0
Mâtons (%)	8,9	6,0	4,8

Il apparaît ainsi que la diminution de la densité de la feuille de pâte permet de baisser significativement le taux de mâtons. Parallèlement à ces résultats, un essai a été conduit directement sur la ligne de production à l'usine de Témiscaming : cet essai avait pour objectif de vérifier l'impact de la variation de la dépression appliquée lors de la mise en feuilles de la pâte sur les caractéristiques physiques de la feuille. En effet, lors de la formation de la feuille, une suspension de pâte dans de l'eau (à environ 1% de concentration en pâte) est projetée sur une toile de feutre. Une dépression est appliquée afin de d'éliminer l'eau et de former la feuille.

Cet essai nous a permis de montrer que la réduction de la dépression appliquée lors de la formation de la pâte permet une réduction de 50% du taux de mâtons, tout en conservant les propriétés physiques de la pâte (grammage et densité). Ces paramètres devraient être appliqués lors des prochaines productions de la pâte Temalfa HW afin de vérifier si les mêmes résultats peuvent être obtenus.

3. Influence du défibrage sur les résultats du test d'acétylation

Nous avons ensuite cherché à étudier l'influence du défibrage sur les résultats du test d'acétylation. En effet, le broyeur à fléau utilisé pour la mise au point de ce test produit un

défilage « parfait », dans le sens où le fluff ainsi produit ne possède aucun mâton, ce qui n'est pas forcément révélateur du processus de défilage industriel. Nous avons choisi de travailler avec ce défibreur car sa mise en œuvre est plus rapide et demande moins de pâte que l'utilisation du KAMAS.

Nous avons donc choisi quatre échantillons de Temalfa HW (Tableau 64).

Tableau 64 : Influence du défilage sur le taux de mâtons et de fines pour la Temalfa HW

	TEMALFA HW (Kamas)	THW (Broyeur fléau)	THW Kamas sans mâtons	Temalfa HW faible densité N°3 (Kamas)
Grammage (g/m ²)	708,2	708,2	708,2	624,7
Epaisseur (mm)	1,289	1,289	1,289	1,17
Densité (g/cm ³)	0,549	0,549	0,549	0,534
Energie de défilage 10kg/h (KJ/Kg)	34	-	34	25
Mâtons (%)	16,5	0	0	0
Fines (%)	18	64	39	40,1

Le premier échantillon est une pâte défilée sur le KAMAS, dans des conditions semblables à celles pratiquées en milieu industriel. Le deuxième échantillon a été défilé par le broyeur à analyses utilisé pour la mise au point de ce test d'acétylation. La différence entre le défilage sur KAMAS et le défilage sur le broyeur d'analyses est flagrante : il n'y a aucun mâton et le taux de fines est important. Nous avons soupçonné cette différence d'être en partie à l'origine de l'écart de résultat obtenu entre notre test et celui réalisé par le producteur d'acétate.

Le troisième échantillon a été défilé sur le KAMAS, puis « dématonné » en récupérant le fluff après son passage dans le classeur à mâtons (voir Matériels et méthodes, III.L). Enfin, le quatrième échantillon provient de l'essai réalisé au laboratoire pour baisser la densité de la feuille de pâte.

Nous avons tout d'abord soumis ces échantillons à une analyse morphologique (Figure 85).

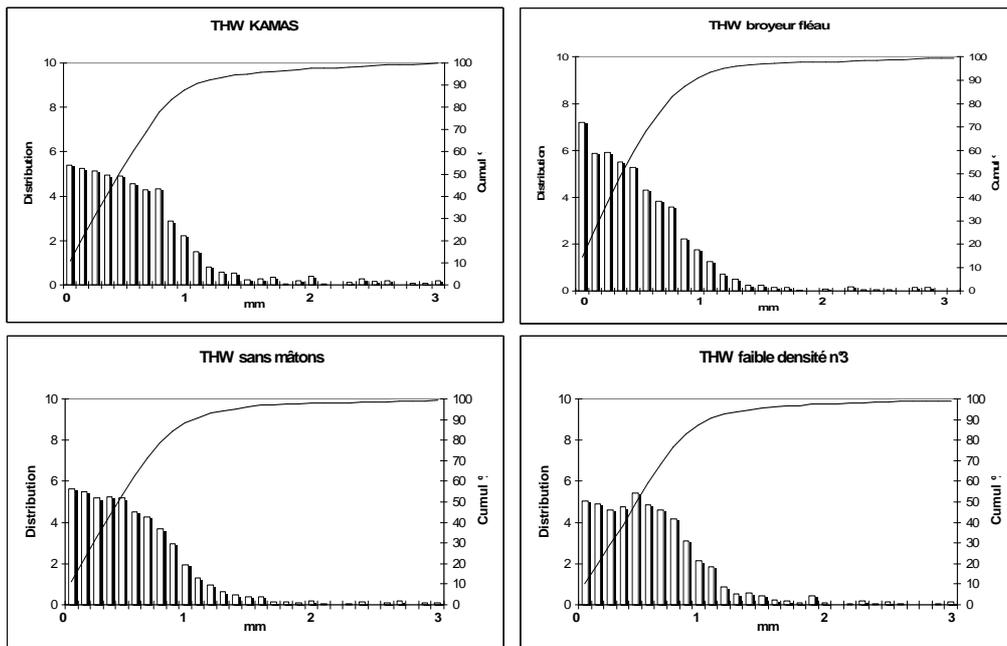


Figure 85 : Influence du défibrage sur la morphologie des fibres de Temalfa HW

Le défibrage par le broyeur à fléau produit nettement plus de fines que le défibrage au KAMAS. L'échantillon repulpé (THW faible densité n°3) est celui qui possède le moins de fines. Au contraire, le repulpage de la pâte (THW faible densité n°3) a permis d'éliminer une partie des fines.

Ces quatre échantillons ont ensuite été soumis au test d'acétylation afin de vérifier la sensibilité de ce test aux taux de mâtons et de fines pour une même pâte (Figure 86).

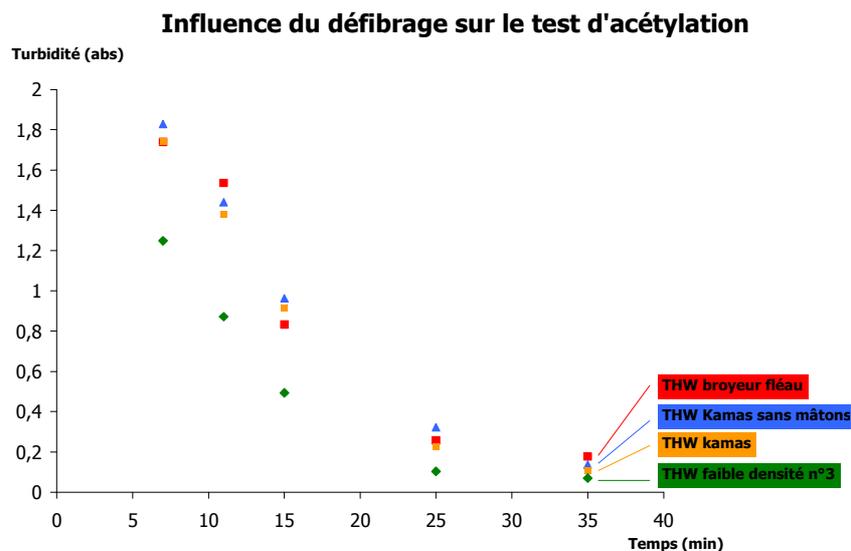


Figure 86 : Influence du taux de mâtons et de fines sur les résultats du test d'acétylation sur Temalfa HW

Les résultats montrent que le test d'acétylation n'est pas assez sensible vis-à-vis du taux de mâtons. Les pâtes défibrées au KAMAS, au broyeur à fléau et la pâte démâtonée donnent globalement le même profil d'acétylation. Seule la pâte repulpée possède une vitesse d'acétylation plus élevée, mais comme évoqué plus haut, cette pâte ne possède pas les mêmes caractéristiques que les pâtes produites à l'usine.

Au bout de 35 minutes, toutes ces pâtes ont une turbidité équivalente. Le taux de fines ne semble pas avoir une influence notable sur la turbidité.

4. Conclusion

Ce test d'acétylation mis en place au laboratoire montre une bonne répétabilité, et permet de différencier des pâtes selon l'origine de la ressource fibreuse : résineux ou feuillus. Par contre, les conditions utilisées ne nous ont pas permis de différencier des échantillons issus de la même pâte (Temalfa HW) mais possédant des taux de mâtons différents. L'influence du taux de mâtons, évoqué dans la partie bibliographique^{70,72} comme étant un facteur important pour la qualité des dérivés cellulosiques, n'a donc pas pu être évaluée. C'est au final, un des paramètres les plus importants : au cours de ce travail de thèse, lors de la nitration ou de l'acétylation de pâtes de cellulose, il est en effet apparu que l'aspect physique des pâtes de cellulose, qui va influencer directement sur le taux de fines ou de mâtons, avait une influence au moins aussi importante que la pureté chimique de la cellulose.

De plus, les résultats obtenus par ce test rapide ne sont pas en accord avec celui couramment pratiqué par un producteur d'acétate de cellulose. Le défibrage des pâtes, réalisé avec un broyeur à fléau, qui avait été mis en cause, n'apparaît pas comme étant un facteur influençant fortement le résultat du test. La mesure de la turbidité par absorbance pourrait être un paramètre important qui n'a pour l'instant pas encore été étudié. Nous avons en effet choisi de mesurer la turbidité selon une méthode publiée par un producteur de pâte⁵⁹, et qui est semblable à celle utilisée par Bergerac NC, producteur de nitrocellulose. Or le test utilisé par le producteur d'acétate utilise une mesure de la turbidité par diffusion d'un faisceau lumineux à 670 nm. Les prochains essais de mise en place d'un test d'acétylation devront prendre en compte ce paramètre.

Une autre voie pourrait être la mise en place d'un test plus discriminant en utilisant par exemple une température de réaction inférieure à 50°C, ce qui permettrait de mettre en évidence la réactivité des pâtes.

Conclusion Générale

A travers cette étude, nous avons pour objectif d'améliorer les caractéristiques des pâtes de cellulose destinées à la production de dérivés cellulosiques. Les différentes expériences menées au cours des trois années de ce travail nous ont permis de mettre au point plusieurs procédés d'extraction et de purification de la cellulose qui améliorent de façon significative les qualités des pâtes de cellulose produites dans les usines du groupe TEMBEC.

Plus particulièrement, la modification des paramètres de cuisson, pour aller vers des cuissons plus acides, nous a permis d'éliminer plus d'hémicelluloses par rapport à une cuisson à l'acidité normale. Dans le cas de la modification des paramètres de cuisson de l'usine de Tartas nous avons produit une pâte de cellulose à haut degré de pureté tout en conservant une bonne maîtrise de la viscosité en solution et une faible quantité de cellulose dégradée grâce à la baisse de la température de cuisson. Dans le cas de la modification des paramètres de l'usine de Témiscaming, où l'objectif était principalement de réduire le taux d'extractibles et de pentosanes, les résultats sont plus mitigés : si le taux de pentosanes est effectivement affecté par une acidité accrue de la lessive de cuisson ainsi que par des températures de cuisson élevées, le taux d'extractibles est resté bien au-delà des objectifs fixés.

La mise au point d'un stade d'extraction alcaline à température modérée (MCE) nous a permis d'atteindre au laboratoire des taux de pureté de la cellulose supérieurs à 97,5%, soit au dessus de l'objectif que nous nous étions fixé. Cette étude a été particulièrement axée vers un objectif industriel : nous avons ainsi étudié les différents paramètres (température, concentration en pâte, concentration en soude...) afin de pouvoir adapter au mieux cette nouvelle étape dans une séquence de blanchiment déjà existante. Au cours de cette étude nous avons pu ainsi montrer que cette nouvelle étape MCE pouvait être intégrée dans la séquence de blanchiment de l'usine de Témiscaming sans que la blancheur et la viscosité en solution de la pâte en soient fondamentalement affectées. De plus, une étude par diffraction des RX de ces pâtes traitées dans différentes conditions nous a montré que dans les conditions envisagées pour l'étape MCE, le phénomène de mercerisation de la cellulose, néfaste pour la réactivité des pâtes de cellulose lors de la synthèse des dérivés cellulosiques, est évité. Enfin, nous avons confirmé l'intérêt de cette nouvelle étape de purification par un test d'acétylation en laboratoire, qui a montré que les pâtes traitées par une étape MCE réagissaient plus rapidement et de façon plus homogène que la pâte de référence.

Dans le cadre du projet ALPHAPULP visant à la mise au point et au développement des pâtes de cellulose de haute pureté, nous avons donc pu effectivement constater une amélioration de la qualité des acétates de cellulose par l'utilisation de pâtes de cellulose de pureté plus élevée.

Le projet NITROCELL avait lui comme objectif la mise au point de pâtes de bois destinées à remplacer les linters de coton utilisés actuellement pour la production de certains types de nitrocelluloses. D'un point de vue strictement « cellulosique », la modification des paramètres de cuisson ainsi que l'élimination sélective des éléments fins contenus dans les pâtes de cellulose nous ont effectivement permis d'améliorer de façon significative les caractéristiques de nos pâtes. Toutefois, seule l'élimination sélective des éléments fins a donné des résultats positifs en ce qui concerne la qualité des nitrocelluloses produites. Outre les aspects purement expérimentaux qui sont peut-être à mettre en cause dans ces résultats, comme le manque de sensibilité des procédés utilisés ou un choix peut être trop restrictif des limites fixées dans le cadre de l'étude, il semblerait que la seule pureté chimique de la cellulose ne suffit pas à prévoir son comportement dans les réactions de synthèse des dérivés cellulosiques.

Ces résultats ont été confirmés lors de la mise au point d'un test rapide d'acétylation. En effet, lors de la mise au point de ce test, nous avons mis en évidence l'importance de l'aspect physique des pâtes de cellulose : épaisseur, densité, taux de mâtons et taux de fines. Les résultats de notre test sur plusieurs échantillons de pâtes de provenances variées ont montré que la pâte la plus pure chimiquement n'est pas forcément celle qui donnera les meilleurs résultats. Ce test a à priori confirmé la bonne réactivité de la nouvelle pâte de feuillus de l'usine de Témiscaming. Ces résultats n'étaient pas forcément en accord avec ceux d'un producteur d'acétate de cellulose, ce qui montre que les choix des conditions expérimentales sont aussi discutables. Néanmoins, certains paramètres aujourd'hui difficilement adaptables au laboratoire, comme la mise en feuilles de façon continue, sont apparus comme ayant une importance primordiale dans la réactivité d'une pâte de cellulose lors de l'acétylation.

La cellulose, en tant que matière première, ne peut alors être réduite au simple enchaînement de motifs cellobioses évoqué au tout début de ce manuscrit. Si les impuretés chimiques, principalement les hémicelluloses, ont effectivement une influence capitale dans la synthèse des dérivés cellulosiques, les aspects purement physiques de la feuille de pâte qui sort de l'usine auront un rôle au moins aussi grand à jouer. Cet aspect a déjà été mis en valeur au cours de cette étude : les pâtes mercerisées, qui sont chimiquement très pures grâce à un passage dans des

solutions de soude concentrées, ont une piètre réactivité due à une structure cristalline plus compacte, donc moins accessible aux réactifs.

Certaines questions concernant la réactivité et l'accessibilité des pâtes de cellulose restent donc en suspend, peut-être à cause de l'aspect industriel de cette étude : certaines interrogations concernant par exemple la réactivité des hémicelluloses lors des réactions d'acétylation auraient pu être éclaircies par un travail sur des composés modèles au comportement plus simple. De même, l'étude de celluloses traitées de façon à avoir des proportions de zones cristallines et amorphes parfaitement définies nous aurait permis de répondre plus facilement à la question de l'influence de ces zones cristallines sur la réactivité de la cellulose, en essayant aussi de s'affranchir des autres paramètres comme la présence d'hémicelluloses.

Certaines conditions expérimentales utilisées lors de cette étude, comme la modification des paramètres de cuisson, nécessiteraient des essais en usine enfin de confirmer ou d'infirmer leur potentiel.

Il ressort donc de cette étude des résultats globalement positifs : la modification des paramètres de cuisson ainsi que la nouvelle étape de purification MCE nécessiteraient néanmoins des études d'ingénieries plus poussées pour être installées dans les usines concernées. Les aspects financiers de rentabilité, hausse du prix de revient de la pâte produite et retour sur investissement, dont l'étude est nécessaire pour ce genre d'investissement, sortent malheureusement du cadre de ce projet.

Matériels et méthodes

I. Matières premières

A. Bois

Le bois utilisé lors de cette étude provient des deux usines du groupe TEMBEC.

Le bois utilisé pour l'étude de la modification des paramètres de cuisson est du pin maritime pour l'usine de Tartas, et du peuplier tremble pour l'usine de Témiscaming. Le bois est directement prélevé sur les tas, puis passé à travers un classeur pour éliminer les morceaux dont la taille est inférieure à 8 mm et supérieure à 40 mm. Au laboratoire, nous avons ensuite éliminé les morceaux d'écorces et les nœuds restants, puis le bois est mis en sacs et conservé au congélateur.

B. Pâtes de cellulose

Les pâtes de cellulose utilisées dans le chapitre *Mise au point d'un stade d'extraction alcaline à température modérée* ont été prélevées à l'usine de Témiscaming. Les points de prélèvement sont indiqués sur le schéma général de l'usine indiqué en annexe.

La **pâte I** est une pâte écrue qui n'a subi que la première extraction alcaline E1. Le point de prélèvement est la presse essoreuse « thune press ».

Ses caractéristiques sont les suivantes :

R18, %	89,3
R10, %	86,6
ΔR , %	2,7
IVL, mL/g	950
Blancheur, %	46

La **pâte II** est une pâte semi blanchie qui a été prélevée après le premier stade au dioxyde de chlore D0. Le point de prélèvement est le « flex S1 washer ». Ses caractéristiques sont les suivantes :

R18, %	96,3
R10, %	93,9
ΔR , %	2,4
IVL, mL/g	910
Blancheur, %	92
Extraits Acétone, %	<0,05

La **pâte III** et la **pâte VII** sont des pâtes qui ont subi toutes les étapes de blanchiment, sauf le dernier stade à l'hypochlorite de sodium. Leur point de prélèvement est indiqué en annexe.

	Pâte III	Pâte VII
R18, %	96,6	96,6
R10, %	94,3	
ΔR , %	2,3	
IVL, mL/g	1010	990
Blancheur, %	91,6	92,4

La **pâte IV** et la **pâte V** sont des pâtes qui ont subi toute la séquence de blanchiment de l'usine, mais pas la mise en feuilles et le séchage. Leur point de prélèvement est la dernière étape de lavage de la pâte : « 20W Washer ».

Leurs caractéristiques sont les suivantes :

	Pâte IV	Pâte V
R18, %	96,3	96,7
R10, %	93,9	
ΔR , %	2,4	
IVL, mL/g	910	
Blancheur, %	92	

La **pâte VI** est une pâte non blanchie prélevée avant le stade D0. Son point de prélèvement est l'étape de lavage « Post Extraction Washer (PEW) » indiqué en annexe. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Blancheur, %	70,7
--------------	------

Les pâtes de cellulose utilisées dans le chapitre *Amélioration des pâtes de bois destinées à la production de nitrocelluloses* ont été prélevées à l'usine de Tartas.

La **pâte VIII** est une pâte écrue qui a été prélevée avant l'étape HCE. Le point de prélèvement est la « presse laveuse P1 ». Ses caractéristiques sont les suivantes :

R18, %	90,9
R10, %	88,3
ΔR , %	2,6

La **pâte IX** est une pâte blanchie qui provient des rognures du presse-pâte, c'est-à-dire une pâte totalement blanchie mais non séchée. Ses caractéristiques sont les suivantes :

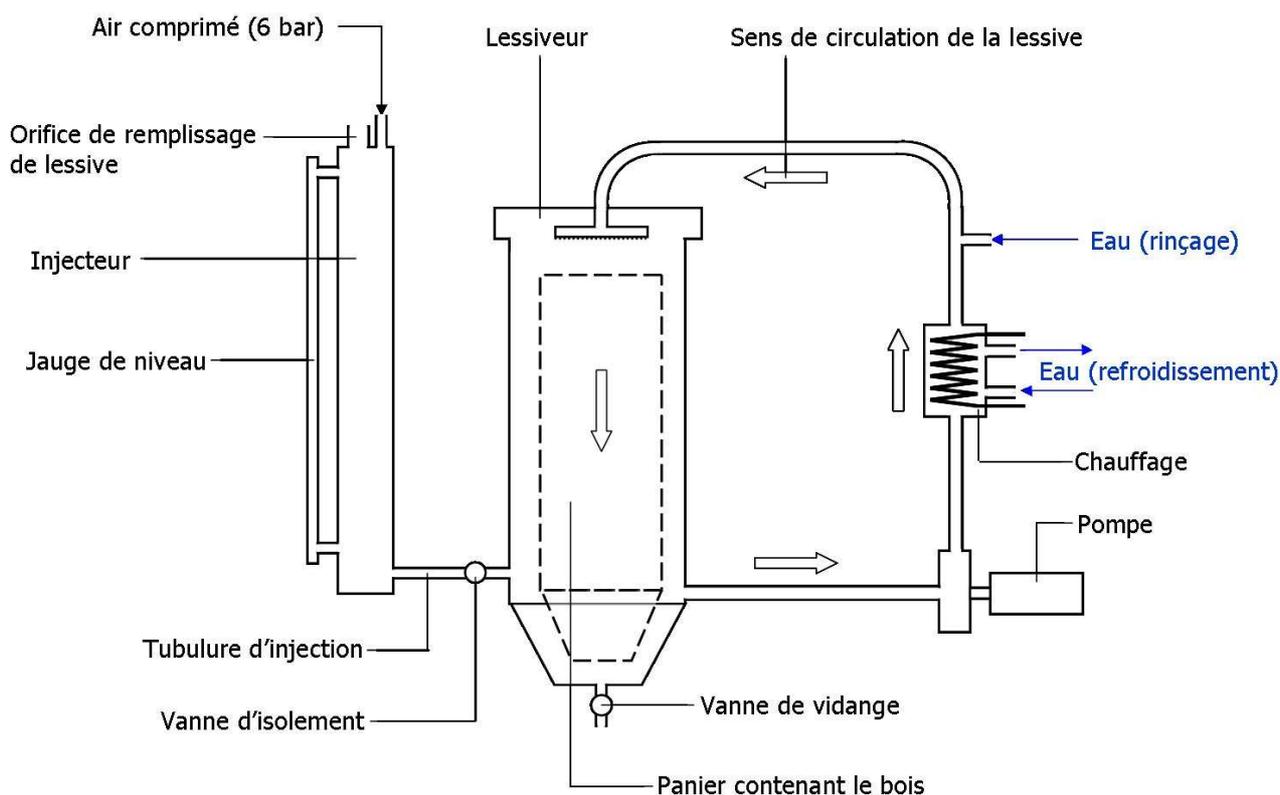
R18, %	94,3
R10, %	91,5
ΔR , %	2,8
IVL, mL/g	780
Blancheur, %	90,7

II. Cuisson, purification et blanchiment

A. Cuisson bisulfite de copeaux

1. Schéma du lessiveur

Schéma simplifié du lessiveur à circulation



2. Préparation de la lessive de cuisson

Dans un bidon en polyéthylène contenant au minimum 16L d'eau déminéralisée, on commence par faire buller de l'ammoniac pour atteindre une concentration d'environ 8g/L pour une cuisson standard et environ 5g/L pour une cuisson acide. On fait ensuite buller du SO₂ jusqu'à atteindre une concentration d'environ 80g/L.

Dosage de la lessive ammoniacale : Pipeter 5mL de solution dans un erlenmeyer contenant environ 50mL d'eau déminéralisée. Ajouter quelques gouttes de rouge de méthyle. Titrer par HCl 1N jusqu'au virage rouge, soit **V** mL.

$$[\text{NH}_3] = 3,4\mathbf{V} \text{ en g/L}$$

Dosage de la lessive finale : Pipeter 1mL de lessive dans un erlenmeyer contenant environ 100mL d'eau déminéralisée. Ajouter 10mL d'une solution de KI 1M. Titrer avec une solution de KIO₃ à 0,1N jusqu'à coloration jaune clair persistante, soit **A** mL de KIO₃ :

$$[\text{SO}_2]=3,2\mathbf{A} \text{ en g/L}$$

Sur la même prise on ajoute **A** + 2 ou 3 mL de KIO₃ 0,1N, puis quelques gouttes de thiodène. Doser alors l'iode dégagé par une solution de thiosulfate de sodium 0,1M jusqu'à décoloration persistante, soit **B** mL de thiosulfate de sodium :

$$[\text{NH}_3]=1,7(\mathbf{A}-\mathbf{B}) \text{ en g/L}$$

Le ratio de la lessive, qui mesure l'acidité de cette lessive, est calculé par le rapport $[\text{NH}_3]/[\text{SO}_2]$.

3. Cuisson selon les paramètres de l'usine de Tartas

Le bois est décongelé à température ambiante, puis la siccité est mesurée sur deux échantillons. Pour cela, une quantité m_h de bois humide est prélevée sur l'échantillon (environ 100g), que l'on place ensuite dans un panier en acier puis dans une étuve à 105°C pendant au moins huit heures. On pèse ensuite le bois sec : m_s

La siccité du bois est alors calculée en % par le rapport :

$$\text{siccité} = \frac{m_h - m_s}{m_h}$$

Le bois (2300g sec) est placé dans le panier, le lessiveur est fermé puis on remplit l'injecteur avec la lessive. Le volume de lessive contenue dans l'injecteur est mesuré grâce à la jauge.

La lessive est ensuite injectée dans le lessiveur via la tubulure d'injection par de l'air comprimé à une pression de 6 bar, puis le lessiveur est isolé par la fermeture de la vanne d'isolement. La pompe est mise sous tension, puis réglée à une vitesse de 1200 tour/min. Le programme de cuisson est alors lancé, c'est lui qui va gérer la montée en température et les différents paliers :

La première montée en température jusqu'à 105°C ainsi que le premier palier à 105°C sont de durée fixe de 80 min. C'est la phase d'imprégnation des copeaux.

La durée de la montée de 105°C à la température maximale de cuisson est de 120 min.

La durée du palier final est variable, elle est ajustée afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées de la pâte. A titre indicatif, cette durée varie de 75 à 135 minutes en fonction de la température maximale et de l'acidité de la cuisson.

Le volume de lessive restant dans l'injecteur est mesuré afin de connaître le volume de lessive injectée. Connaissant la siccité du bois, ce volume de lessive injectée nous permet alors de calculer le ratio liqueur/bois, en considérant la densité de la lessive égale à 1.

Masse d'eau apportée par le bois :

$$m_{\text{eau}} = m_{\text{bois}} - (m_{\text{bois sec}} \times \text{siccité}) \text{ avec } m_x \text{ en gramme}$$

Ratio liqueur/bois en %:

$$\text{dilution} = \left(\frac{m_{\text{lessive}} + m_{\text{eau}}}{m_{\text{bois sec}}} \right) \times 100 \text{ avec } m_x \text{ en gramme}$$

Par exemple, pour 4762g de bois humide à une siccité de 48,3% et 13500g de lessive injectée. La masse de bois sec est de 2300g.

$$m_{\text{eau}} = 4762 - (4762 \times 48,3\%) = 2462\text{g}$$

$$\text{dilution} = \left(\frac{13500 + 2462}{2300} \right) \times 100 = 694\%$$

Au début du premier palier, la dilution est ramenée à 400%, soit 9200g de lessive au total en comptant l'eau amenée par le bois. Le volume de lessive à soutirer est calculé en fonction du volume de lessive injectée, de l'eau amenée par le bois et du volume de la tubulure d'injection (350 mL) en considérant que la densité de la lessive est égale à 1 :

$$V_{\text{soutirage}} = V_{\text{eau}} + V_{\text{lessive}} - 9200 - 350 \text{ en mL}$$

En continuant avec l'exemple précédent, on obtient :

$$V_{\text{soutirage}} = 2462 + 13500 - 9200 - 350 = 6412 \text{ mL}$$

Après le soutirage, la pression dans le lessiveur retombe à environ 3,5 bar, puis remontera graduellement lors de la deuxième montée en température. La pression maximale lors de la cuisson sera de toute façon limitée à 6 bar par une vanne de régulation.

Une fois le temps de cuisson écoulé, le programmeur coupe le chauffage, mais comme la baisse de température est lente il faut forcer le refroidissement du système par un échangeur branché sur l'eau du réseau.

Une fois la température redescendue à environ 60°C, la lessive de cuisson est vidangée, puis on procède au lavage des copeaux à l'eau pendant 30 min. Les copeaux cuits sont ensuite réduits en pâte dans un défibreux, puis la pâte est essorée par centrifugation et pesée. La teneur en eau mesurée à la balance dessicatrice permet de calculer la masse sèche de pâte obtenue $m_{\text{pâte}}$. Cette

pâte est ensuite remise en suspension aqueuse pour être épurée afin de retirer les incuits, qui sont récupérés puis séchés et pesés (m_{incuits}). La pâte épurée est ensuite essorée par centrifugation puis mise en sacs et conservée en chambre froide. On peut alors calculer le rendement de cuisson, connaissant la masse de bois sec introduite, 2300g :

$$\text{Rendement brut} = \frac{m_{\text{pâte}}}{2300}$$

$$\text{Rendement pâte épurée} = \frac{m_{\text{pâte}} - m_{\text{incuits}}}{2300}$$

Le rendement d'une cuisson bisulfite pour la production de pâte à haut degré de pureté est généralement situé autour de 45%.

4. Cuisson selon les paramètres de l'usine de Témiscaming

Les cuissons pour l'étude de la modification des paramètres de cuisson de l'usine de Témiscaming sont réalisées selon la même procédure que celle décrite ci-dessus.

Les seules différences sont :

La masse de bois sec introduite est de 2050g, les copeaux de peuplier tremble utilisés étant moins denses que les copeaux de pin maritime.

La quantité de lessive introduite est fixée par un facteur de dilution de 390%, ce qui nous donne un volume de lessive à injecter de 7995mL.

Le volume de lessive à soutirer est lui fixé à 10% du volume de lessive injecté soit 450mL en tenant du volume contenu dans la tubulure d'injection (350mL).

Si la température du premier palier et la durée de montée en température sont les mêmes que celles décrites ci-dessus (respectivement 105°C et 80 minutes), le soutirage est réalisé à la fin du palier à 105°C. La durée de ce palier est de 90 minutes.

La durée de la deuxième montée en température et celle du deuxième palier sont fixées à 150 et 120 minutes.

Le reste de la procédure (arrêt de la cuisson, refroidissement, récupération de la pâte, épuration et calcul du rendement) est identique.

B. *Purification et blanchiment*

1. Extraction alcaline à chaud, blanchiments au dioxyde de chlore et à l'hypochlorite de sodium.

a) Préparation de la pâte et des réactifs

A des températures inférieures à 100°C, ces étapes sont réalisées dans des récipients en polyéthylène placés dans des bains thermostatés.

La mesure de la teneur en eau de la pâte permet de calculer la quantité de liquide à apporter afin d'atteindre la concentration en pâte souhaitée :

Pour les stades D0, D1, D2, la concentration en pâte est comprise entre 3,5 et 10% massique.

Pour les stades E1, E2 et H, la concentration en pâte est de 10% en masse.

La quantité de réactifs à ajouter est ensuite calculée en fonction des conditions utilisées :

Les stades au dioxyde de chlore sont effectués avec 0,2 à 2% en masse de dioxyde de chlore. Pour les premiers stades au dioxyde de chlore, la quantité de dioxyde de chlore à apportée est calculée suivant :

$$\%ClO_2 = \frac{\text{Kappa} \times \text{facteur chlore}}{2,63} \text{ le facteur étant de } 0,25 \text{ à } 0,26$$

Les solutions de dioxyde de chlore sont soit préparées directement au laboratoire, soit prélevées à l'usine de Tartas. Au laboratoire, le dioxyde de chlore est préparé par réaction de l'acide sulfurique sur le sulfite de sodium. Le dioxyde de chlore ainsi générée est recueilli par bullage dans de l'eau osmosée froide. Le titre de cette solution est mesuré par iodométrie.

Les extractions alcalines sont effectuées avec 0,3 à 0,7% de soude et de 0,3 à 0,7% de peroxyde d'hydrogène.

Les stades à l'hypochlorite de sodium sont effectués avec 0,25% à 0,45% d'hypochlorite de sodium et 1 à 1,8% de soude. La soude introduite sert à ajuster le pH de départ à 11,6. La quantité de soude contenue dans les solutions d'hypochlorite de sodium n'est pas prise en compte directement mais participe à l'ajustement du pH de départ.

Les réactifs étant tous utilisés en solutions aqueuses, nous avons considéré que la densité de ces solutions était égale à 1 afin de simplifier les calculs. On soustrait ensuite le volume de ces réactifs au volume total de liquide à amener, ce qui nous donne la quantité d'eau osmosée nécessaire pour compléter le volume.

La pâte et l'eau sont alors soigneusement mélangées dans les récipients, puis amenées à température dans le bain thermostaté. Pour les stades au dioxyde de chlore, une faible quantité d'acide sulfurique 1N (quelques mL, non pris en compte dans les calculs de volume et de concentration) est ajoutée afin d'atteindre le pH optimal pour ces réactions, généralement compris entre 3 et 3,5. Lorsque la température de réaction est atteinte, les réactifs sont ajoutés. Le mélange est alors réalisé soit en agitant vigoureusement le récipient si la concentration en pâte est faible, soit en mélangeant directement à la main.

A la fin du temps de réaction, la pâte est versée sur un diffuseur afin de récupérer les jus pour le dosage des réactifs consommés (voir ci-dessous). La pâte est ensuite rincée à l'eau osmosée puis essorée à une siccité d'environ 30% et conservée en chambre froide, ou directement mise en feuilles pour analyses (voir paragraphe suivant, caractérisation des pâtes de bois).

Lors de séquences de blanchiment complètes réalisées étapes par étapes, la pâte n'est pas essorée mais simplement pressée puis conservée telle quelle. En considérant le rendement de chaque étape égal à 1, ceci nous permet de limiter les manipulations superflues.

b) Dosage du chlore résiduel dans les stades de blanchiment

Le chlore résiduel dans les jus de blanchiment des stades D et H est dosé par iodométrie en prélevant 50 mL de jus, puis en ajoutant immédiatement 20 mL d'acide sulfurique 4N et 10 mL d'une solution de iodure de potassium à 166 g/L. Le diiode ainsi formé est dosé par n mL d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N en présence de thiodène comme indicateur coloré.

La quantité de chlore restant en % massique est calculée suivant :

$$\text{Chlore restant (\%)} = \frac{0,071n \times (100 - C)}{10C} \text{ avec } C \text{ la concentration en pâte en \%}$$

La quantité de chlore consommé est calculée suivant :

$$\text{Chlore consommé (\%)} = \text{chlore introduit (\%)} - \text{chlore restant (\%)}$$

c) Dosage de la soude restante dans les stades alcalins de blanchiment E

La soude résiduelle des stades alcalins est déterminée en titrant 50 mL de jus par n mL d'une solution d'acide sulfurique 1N en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré.

La quantité de soude restante en % massique restant est calculée suivant :

$$\text{Soude restante (\%)} = \frac{0,8n \times (100 - C)}{10C} \text{ avec } C \text{ la concentration en pâte en \%}$$

La quantité de soude consommée est calculée suivant :

$$\text{Soude consommée (\%)} = \text{soude introduite (\%)} - \text{soude restante (\%)}$$

d) Dosage du peroxyde d'hydrogène restant dans les stades de blanchiment

Le peroxyde d'hydrogène restant dans les jus de blanchiment des stades E est dosé par iodométrie en prélevant 50 mL de jus, puis en ajoutant immédiatement 20 mL d'acide sulfurique 4N, 10 mL d'une solution de iodure de potassium à 166 g/L et quelques mg de molybdate d'ammonium. Le diiode ainsi formé est dosé par n mL d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N en présence de thiodène comme indicateur coloré.

La quantité de peroxyde d'hydrogène restant en % massique est calculée suivant :

$$\text{Peroxyde d'hydrogène restant (\%)} = \frac{0,034n \times (100 - C)}{10C} \text{ avec } C \text{ la concentration en pâte en \%}$$

La quantité de peroxyde d'hydrogène consommé est calculée suivant :

$$\text{Peroxyde d'hydrogène consommé (\%)} = \text{peroxyde d'hydrogène introduit (\%)} - \text{peroxyde d'hydrogène restant (\%)}$$

2. Extraction alcaline à haute température (HCE)

Les extractions alcalines à hautes températures (120 à 135°C) sont réalisées dans des obus en acier maintenus à température par du glycol et agités dans un lessiveur rotatif. Les quantités d'eau et de réactifs par rapport à la pâte sont calculées de la même façon que décrit précédemment.

Les réactifs, la pâte et l'eau sont mélangés à température ambiante, les obus sont hermétiquement fermés puis le vide est réalisé dans les obus afin de retirer un maximum de dioxygène qui pourrait provoquer des réactions de dépolymérisation incontrôlée de la cellulose. On ajoutera 15 minutes au temps de réaction afin de tenir compte de la mise en température des réactifs et de la pâte.

A la fin du temps de réaction, la pâte et les jus sont séparés dans un diffuseur, un échantillon des jus est collecté pour les dosages des réactifs non consommés et la pâte est rincée à l'eau du robinet.

La soude résiduelle est dosée selon la même procédure que décrit ci-dessus, sauf que le point d'équivalence est déterminée par pH-métrie, les jus étant trop foncés pour une détermination visuelle. Le point d'équivalence est pris à pH=8,6. De même, lors de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène pour une étape HCE, la couleur des jus rend impossible le dosage du résiduel.

3. Extraction alcaline à température ambiante

a) Préparation des solutions de soude

Les solutions de soude pour les étapes MCE sont préparées par dissolution de soude solide dans de l'eau osmosée refroidie préalablement à la chambre froide. Pour déterminer la concentration de ces solutions, nous procédons en pesant l'échantillon prélevé, afin de s'affranchir de la différence de densité due à la forte concentration en soude. L'échantillon est ensuite dilué dans environ 50 mL d'eau osmosée, puis dosé avec une solution d'acide sulfurique 1N en présence de phénolphthaléine comme indicateur coloré.

La concentration de la solution est alors calculée en considérant que la densité de la solution d'acide sulfurique est égale à 1 :

$$\text{Concentration (\% massique)} = \frac{4m_a}{m_e}$$

avec m_a : masse de solution d'acide sulfurique 1N introduite à l'équivalence

m_e : masse de l'échantillon

Selon les cas, on rajoute des cristaux de soude ou on dilue la solution afin d'ajuster sa concentration. La solution est dosée à la même température que l'étape MCE préparée.

Pour les étapes MCE en présence de soude recyclée contenant des hémicelluloses dissoutes, la méthode la plus simple consiste d'abord à recycler les jus des étapes MCE réalisées précédemment. On mesure alors le taux de cellulose dissoute (voir ci-dessous), et on ajuste éventuellement la concentration en soude.

Lorsque le volume nécessaire de solution recyclée est trop important, il faut préparer de la soude recyclée artificiellement.

Dans un bidon en polyéthylène, une solution de soude à environ 15% est préparée par dissolution de cristaux de soude dans 10 à 15L d'eau osmosée. Pour plus d'efficacité dans les étapes suivantes, cette solution est mise à refroidir en chambre froide. Cette solution est alors utilisée pour imprégner des feuilles de pâtes (provenant de l'usine) ou bien de la pâte en bourre et extraire les hémicelluloses présentes dans la pâte. Au bout d'environ 5 minutes, on verse le mélange pâte+solution de soude dans uneessoreuse afin de récupérer le maximum de solution. L'opération est renouvelée 3 ou 4 fois de suite, en utilisant de la pâte neuve à chaque essai.

Il est alors très important de finir ces étapes d'extraction par 2 ou 3 passages avec des feuilles de pâtes usine à haut R18 (typiquement, la pâte utilisée sera de la Temalfa 95 ou 96), et ce afin de fixer un maximum de β -cellulose.

On dose alors les hémicelluloses dissoutes (voir ci-dessous), puis on détermine la concentration en soude de la solution. On ajustera la concentration en hémicelluloses par dilution ou répétition des opérations décrites ci-dessus. La concentration est aussi ajustée par dilution ou par ajout de cristaux de soude.

b) Mode opératoire

La pâte est d'abord amenée à la siccité désirée par ajout d'eau. La solution de soude et la pâte sont mises à température dans des récipients séparés. La soude est ensuite versée sur la pâte, puis le mélange est homogénéisé en agitant fortement le récipient, qui est ensuite replacé dans le bain thermostaté.

A la fin de la réaction, la pâte et la soude sont séparées dans un diffuseur. La solution de soude est récupérée pour une utilisation ultérieure et dosée afin de déterminer la quantité de soude restante et les hémicelluloses dissoutes. La pâte est soigneusement rincée à l'eau osmosée puis essorée. On contrôle l'efficacité du rinçage par la mesure du pH de l'eau de rinçage à l'aide de papier pH. Le rinçage est effectué jusqu'à un pH proche de l'eau claire utilisée.

c) Dosage de la cellulose dissoute dans les filtrats

Détermination de la cellulose dissoute dans les filtrats : dans un erlenmeyer contenant 10mL d'une solution de dichromate de potassium 0,067M dans H₂SO₄ 2,7M, peser la quantité M g de filtrat

déterminée par le tableau ci-dessous. Ajouter la quantité correspondante d'acide sulfurique concentré et maintenir la température du mélange autour de 130°C pendant 10min.

Laisser refroidir pendant 30min, puis verser le contenu de l'erlenmeyer de 250mL dans un erlenmeyer de 1000mL. Rincer le petit erlenmeyer à l'eau déminéralisée, puis compléter le volume à 500mL avec de l'eau déminéralisée.

Ajouter 15mL d'une solution aqueuse de KI à 166g/L, puis doser l'iode dégagé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1N en utilisant du thiodène comme indicateur coloré. Soit V mL le volume de thiosulfate.

Si $V < 5\text{mL}$, répéter le test en prenant moins de filtrat et moins d'acide sulfurique concentré.

Si $V > 35\text{mL}$, répéter le test en prenant plus de filtrat et plus d'acide sulfurique concentré.

Pour le blanc, on procède de la même manière sans ajouter de filtrat. Soit B mL le volume de thiosulfate obtenu pour l'échantillon à blanc.

$$\text{Cellulose dissoute (\% massique)} = \frac{(B - V) \times 0,1 \times 6,85}{10 \times M}$$

Estimation % massique de cellulose dissoute	Filtrat (g)
<0,05	40
0,05 - 0,10	25
0,10 - 0,15	12,5
0,15 - 0,20	8
0,20 - 0,30	6
0,30 - 0,40	4
0,40 - 0,50	2,25
0,50 - 0,75	1,5
0,75 - 1,00	1,25
1,00 - 1,50	0,8
1,50 - 2,00	0,65
>2,00	0,5

Filtrat (g)	Acide sulfurique (mL)
0 - 5	25
5 - 10	30
10 - 15	35
15 - 20	40
20 - 30	60
30 - 40	75
40 - 50	90

Détermination de la γ -cellulose dissoute dans les filtrats : Dans un tube centrifugeable, peser 25g de filtrat et ajouter 25 g d'une solution aqueuse d' H_2SO_4 3N. Placer ensuite le tube dans un bain à 70°C pendant 30min pour achever la coagulation de la β -cellulose. Laisser ensuite la solution refroidir jusqu'au lendemain.

Centrifuger le tube à 5000 tr/min pendant environ 5 min pour bien séparer le filtrat de la β -cellulose précipitée.

On peut aussi laisser le tube à décanter pendant 5 à 7 jours à température ambiante.

Doser la cellulose gamma dissoute dans le filtrat selon la procédure décrite ci-dessus en prenant environ une masse de filtrat deux fois supérieure à celle choisie pour le dosage de la cellulose dissoute totale.

$$\beta\text{-Cellulose (\%massique)} = \text{cellulose totale} - \gamma\text{-cellulose}$$

III. Caractérisation des pâtes de bois

A. *Mise en feuille des échantillons de pâtes*

Un échantillon de pâte est pesé selon la taille de la formette désirée. Pour les analyses courantes, un échantillon de 5 à 10g (masse de pâte sèche) est mis en suspension dans environ 300 mL d'eau osmosée à l'aide d'un petit défibreur. La suspension de pâte est alors versée sur un filtre en verre fritté, puis l'eau est aspirée par une trompe à vide. La formette est alors décollée du fritté, pressé dans une presse à rouleaux puis mise à sécher à l'air dans une salle à température et à hygrométrie contrôlées (23°C et 50% HR)

Dans les chapitres III.C et III.D, nous avons fabriqué des feuilles de pâtes calibrées afin de reproduire les caractéristiques des feuilles sorties de l'usine (épaisseur, grammage, densité) dans le but d'obtenir un défibrage au KAMAS constant et reproductible.

La masse de pâte humide à peser est alors déterminée par le grammage souhaité, la taille de la formette (carré de 20 cm de côté) étant fixée par l'appareillage utilisé. Par exemple, pour un grammage souhaité de 900g/m², on prendra 36 g sec.

La pâte est mise en suspension dans environ 2 L d'eau osmosée grâce à un bulleur à air comprimé. On dilue ensuite la suspension avec 2 L d'eau supplémentaire, puis l'eau est évacuée par gravité. La feuille est recueillie sur un grillage puis pressée dans une presse à rouleaux. La pression de la presse est réglée afin d'obtenir l'épaisseur et la densité souhaitées (voir ci-dessous : détermination de grammage, de l'épaisseur et de la densité d'une feuille de pâte). La feuille est enfin séchée au canon à air chaud à 140°C jusqu'à un siccité d'environ 93%.

B. *Indice Kappa*

Dosage du blanc : Dans un bécher de 1L, verser 800mL d'eau distillée, 100mL de solution de KMnO₄ 0.1N et 100mL de solution de H₂SO₄ 4N. Ajouter 10mL de solution de KI 1N, puis doser immédiatement avec une solution de thiosulfate Na₂S₂O₃ 0.2N et du thiodène. Noter le volume **a** de thiosulfate, situé idéalement autour de 50 mL.

Evaluer la quantité de pâte nécessaire en tenant compte de la siccité :

$$m_{\text{pâte}} = \frac{a}{\text{kappa}_{\text{estimé}}}$$

Mesurer à l'éprouvette 800mL d'eau, 100mL de KMNO₄ (à la pipette) dans un bécher de 250mL et 100mL d'H₂SO₄ (à l'éprouvette). Défibrer la pâte au bol défibreur WARING™ avec environ 300mL d'eau osmosée, puis verser la pâte dans le bécher de 1L. Rincer le bol défibreur en gardant

environ 200mL d'eau. Régler l'agitation pour éviter les bulles d'air. Verser l'acide dans la solution de permanganate, puis le mélange dans le bécher. Déclencher le chrono. Rincer le bécher contenant le permanganate avec l'eau restante.

Au bout de 5 min, prendre la température pour connaître le facteur de correction F_T . Au bout 10 min, ajouter 10 mL de solution de KI 1N, augmenter l'agitation et doser immédiatement avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2N en présence de thiodène. Soit **b** mL de thiosulfate 0.2N.

Le pourcentage de permanganate consommé $2(\mathbf{a}-\mathbf{b})$ doit être impérativement entre 30 et 70%. L'abaque donne le facteur de correction F_K .

Calcul de l'indice Kappa :

$$IK = \frac{2(\mathbf{a} - \mathbf{b}) \times F_T \times F_K}{m_{\text{p\^ate}}}$$

Pour la mesure de l'indice Kappa sur les pâtes blanchies, la procédure a été modifiée. En effet, dans le cas de Kappa proche ou inférieur à 1, la quantité de lignine est faible, et donc la masse de pâte nécessaire pour une consommation d'au moins 50% du permanganate de potassium devient trop importante pour l'utilisation de la procédure standard.

Le mode opératoire reste le même, mais les solutions utilisées sont de concentrations plus faibles :

La solution de permanganate est une solution à 0,05N, le volume utilisé est de 20 mL. La solution de thiosulfate de sodium est de concentration 0,05N. Le dosage du blanc est réalisé avec 20 mL de la solution de permanganate, et la quantité de solution de thiosulfate de sodium doit idéalement se situer autour de 20mL.

Le volume (100 mL) et la concentration (4N) de la solution d'acide sulfurique ne changent pas. La masse de pâte blanchie nécessaire est d'environ 10 g sec.

C. *Mesure du R10/R18*

On nomme R10 la fraction de cellulose résistante à une solution d'hydroxyde de sodium à 10% et R18 la fraction de cellulose résistante à une solution d'hydroxyde de sodium à 18%, selon les normes NF T 12 021 et ISO 692

Solutions nécessaires :

Solution aqueuse de dichromate de potassium : 0,067M dans H_2SO_4 2,7M

Solution aqueuse pour le titrage : Sel de Mohr $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ à 0,1M environ, soit 41g par litre et 10mL d' H_2SO_4 concentré par litre de solution.

Solution R10 : Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10%, soit $110,9 \pm 1\text{g/L}$

Solution R18 : Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 18%, soit $215,5 \pm 1\text{g/L}$

Les échantillons de pâtes de cellulose de masses connues sont mis en contact avec une solution de soude pendant 1H. On oxyde ensuite la cellulose dissoute dans le filtrat avec une quantité connue de dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique concentré (30mL), puis on dose le dichromate de potassium non consommé par la solution aqueuse de sel de Mohr.

Le dosage nous donne le pourcentage S_x de cellulose dissoute. On obtient par soustraction le pourcentage de cellulose résistante R_x

$$R_x = 100 - S_x$$

D. *Indice de viscosité limite*

Sur toute la gamme de viscosité utilisée dans ce manuscrit (400 à 2000 mL/g), la norme ISO 5351 : 2004 a été utilisée. Cette méthode a pour but la détermination de l'Indice de Viscosité Limite (Viscosité Intrinsèque) par mesure du temps d'écoulement d'une solution de cellulose dissoute dans de la Cupri Ethylène Diamine au travers de tubes viscosimétriques bien définis.

Pour les pâtes dont les valeurs d'IVL $[\eta]$ sont supérieures à 1100 ml/g ou inférieures à 400 ml/g, des limitations particulières doivent être appliquées :

Pour $[\eta] > 1100 \text{ ml/g}$, on doit avoir $[\eta].C = 3.0 \pm 0.1$.

Pour $[\eta] < 400 \text{ ml/g}$, des concentrations supérieures à 0.005 g/ml peuvent être autorisées même si $[\eta].C$ est inférieur à 2.6. (Des taux de cisaillement élevés ne provoquent pas de déviations significatives quand $[\eta] < 400 \text{ ml/g}$).

Pour de très faibles $[\eta]$, une concentration de 0.003 g/ml peut-être utilisée et la mesure peut être faite dans le viscosimètre de calibration.

Le tableau ci-dessous rassemble les gammes de masses d'échantillon à prélever en fonction de l'IVL supposé. Plusieurs mesures sont parfois nécessaires si l'IVL estimé est trop différent de l'IVL réel de la pâte.

[η], ml/g	Echantillon (mg)	Concentration C (g/ml)	[η].C
400-650	250	0.005	2.0-3.3
651-850	200	0.004	2.6-3.4
851-1100	150	0.003	2.6-3.3
1101-1200	130	0.0026	2.9-3.1
1201-1300	120	0.0024	2.9-3.1
1301-1400	110	0.0022	2.9-3.1
1401-1450	105	0.0021	2.9-3.1
1451-1550	100	0.0020	2.9-3.1
1551-1600	95	0.0019	2.9-3.1
1601-1700	90	0.0018	2.9-3.1
1701-1800	85	0.0017	2.9-3.1
1801-1950	80	0.0016	2.9-3.1
1951-2000	75	0.0015	2.9-3.1

La pâte est défibrée dans un petit moulin défibreur pendant quelques secondes. Il ne doit plus y avoir de mâtons. On ajoute 50 % du volume du tube en eau osmosée directement sur la pâte (25 ml pour les tubes en polyéthylène). On agite de façon à ce que le contact fibre-eau se fasse bien. On complète avec la liqueur de Cupriéthylène Diamine de façon à ce qu'il n'y ait pas d'air résiduel dans le tube susceptible d'oxyder la cellulose. On procède en pressant légèrement le flacon pour les tubes en polyéthylène flexible.

Des dispensettes préalablement réglées et régulièrement vérifiées (tous les 2 mois) sont utilisées pour la distribution de l'eau et de la cupriéthylène diamine.

On met quelques barreaux de cuivre (20) dans les tubes à dissolution en polyéthylène. L'agitation est réalisée à l'aide d'un turbula (agitation par rotation) pendant 30 minutes. Après agitation, les échantillons sont placés dans un bain à 25°C pendant 30 minutes.

Toutes les déterminations sont effectuées en écoulement libre. Le temps d'écoulement de la solution de cellulose est noté t.

Chaque tube viscosimétrique possède une constante f qui lui est propre. Cette constante est déterminée par le passage d'une solution étalon de glycérol de concentration parfaitement connue (65 % en masse)

On note **tc** le temps d'écoulement d'une solution de glycérol (65 % m/m) à l'intérieur du tube de diamètre interne 0.57 ± 0.02 mm et de volume de mesure de 2 ml. On note **tv** le temps d'écoulement d'une solution de glycérol (65 % m/m) à l'intérieur du tube de diamètre interne 0.80

± 0.05 mm et de volume de mesure de 1 ml. A partir de ces deux temps, on détermine le facteur f du viscosimètre selon :

$$f = t_c/t_v$$

Ce facteur nous permet de vérifier le bon état des deux tubes viscosimétriques utilisés, le facteur f sera vérifié tous les deux mois.

A partir de cette constante f et de la mesure du temps d'écoulement du solvant t_s (50 % CED, 50 % H_2O), on détermine un facteur h qui peut varier en fonction de la solution de Cupriéthylène Diamine utilisée :

$$h = f/t_s$$

Soit t le temps de passage en seconde de la solution de cellulose, le produit ht nous donne la valeur du rapport de viscosité η_{ratio} .

A partir de cette valeur, on relève sur les tables données en annexe dans la norme ISO 5351 : 2004 la valeur de $[\eta]C$.

On peut alors faire le calcul de l'Indice de Viscosité Limite (IVL).

$$IVL = \frac{[\eta]C}{C \times \text{Siccité}} \text{ en mL/g si C est en g/mL}$$

L'utilisation de l'appareil automatique VISCOMAT permet de s'affranchir de l'erreur de mesure sur les temps d'écoulement et nous donne directement la valeur de l'IVL, ainsi que la valeur du rapport ht qui permet de vérifier si nous avons choisi la bonne gamme de masse d'échantillon à prélever.

E. *Blancheur*

La blancheur des pâtes de cellulose est mesurée en réflexion par rapport à une référence sur des formettes réalisées au laboratoire et séchées en salle climatisée (23°C et 50% d'humidité relative) pendant au moins 12 heures. La valeur de la blancheur est donnée en % ISO.

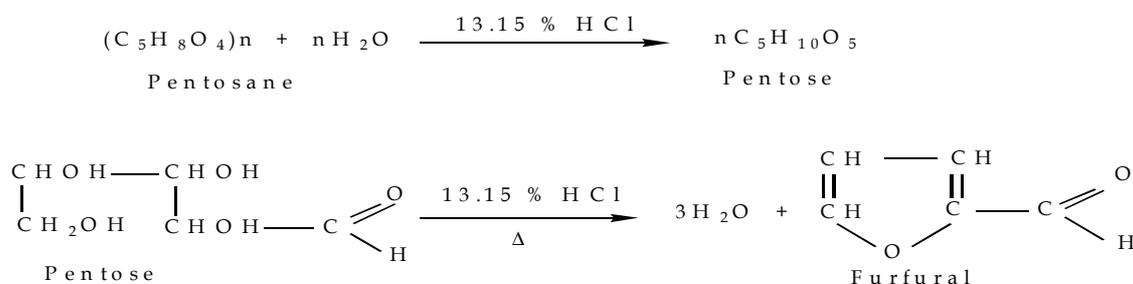
F. *Taux d'extraits*

Les taux d'extraits sont réalisés par extraction des extractibles de la cellulose avec de l'acétone ou du dichlorométhane à l'aide d'un appareil automatique ASE (Accelerated Solvent Extractor).

Les échantillons (10g sec pour de la pâte écrue et 20g sec pour de la pâte blanchie) sont placés dans des cellules en acier puis soumis à un cycle d'extraction de 42 minutes, à une température de 100°C, sous une pression de 110 bar et sous azote.. Le solvant est ensuite évaporé dans un ballon préalablement taré. Le taux d'extraits est exprimé en % par rapport à la masse sèche de cellulose.

G. Taux de pentosanes

La mesure du taux de pentosanes est réalisée en chauffant à reflux du bois ou de la pâte dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3,85N. L'action de l'acide chlorhydrique à chaud permet d'abord l'hydrolyse des polysaccharides puis l'oxydation du pentose en furfural (réaction de Bial). Le furfural est ensuite dosé par colorimétrie selon la norme TAPPI T223 cm-84.



La solution d'acide chlorhydrique à 3,85 N \pm 0,05 N (13,15 %) est préparée en prélevant 315 mL d'acide chlorhydrique concentré (densité 1,18 - 1,19), puis complétée à 1000 mL avec de l'eau osmosée.

La solution d'orcinol est préparée en dissolvant 0,400 g d'orcinol, CH₃C₆H₃(OH)₂ et 0,500 g de chlorure ferrique hexahydraté [FeCl₃, 6 H₂O] dans un litre d'acide chlorhydrique 11N (préparé en diluant avec de l'eau osmosée 915 mL d'acide chlorhydrique concentré dans une fiole jaugée de 1000 mL). La solution d'orcinol est conservée au réfrigérateur pendant une durée de 15 jours maximum.

L'échantillon de pâte (voir tableau) préalablement déchiré à la main est introduit dans un ballon de 250 ml avec quelques billes de verre, 20 g de chlorure de sodium et 100 ml d'acide chlorhydrique à 3,85 N. On ajoutera au total 200 ml d'HCl à 3,85 N.

	Feuillus	Résineux
Bois	0,2 - 0,3 g	0,5 - 0,7 g
Pâte écrue	0,5 - 1 g	1 - 2 g
Pâte blanchie	2 - 3 g	3 - 5 g

Le chauffe-ballon est mis en marche, puis le distillat est récupéré dans une éprouvette de 250 mL placée dans un bain glacé à une vitesse constante de 2,5 mL par min.

Pendant la distillation, le volume d'acide chlorhydrique à l'intérieur du ballon est maintenu à 100 mL en ajoutant l'acide chlorhydrique par incrément de 25 ml. La distillation est poursuivie afin de recueillir 225 ± 10 mL en 90 ± 5 min.

Le distillat est ensuite mis à climatiser à température ambiante, puis complété à 250 mL avec de l'acide chlorhydrique 3,85 N.

L'analyse et le développement de la couleur sont effectués en pipetant 5 mL de distillat dans une fiole jaugée de 50 mL. 25 mL de solution d'orcinol sont ensuite ajoutés, puis la fiole est placée dans un bain à 25 ± 1 °C pendant 60 ± 5 min.

Le volume est ensuite complété avec de l'éthanol à 95 % sans aldéhyde résiduel, puis la fiole est remise dans le bain à 25°C pendant 60 ± 5 min.

La quantité de xylanes en mg est déterminée grâce à une courbe de calibration.

La courbe de calibration est réalisée en distillant dans les mêmes conditions des quantités connues de xylose. Les échantillons de xylose (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg) sont d'abord séchés à l'étuve à environ 60°C pendant 2 à 4 heures.

Chaque échantillon est introduit dans le ballon de 250 mL avec quelques billes de verre, 100 mL d'acide chlorhydrique à 3,85 N puis distillé comme décrit précédemment. Le développement de la couleur est réalisé comme indiqué ci-dessous :

L'absorbance est mesurée à 630 nm. La référence (le 0 pour le blanc) est obtenue en remplaçant les 5 ml de distillat par 5 ml d'HCl à 3,85 N.

On construit alors la courbe de calibration de l'absorbance à 630 nm en fonction de la masse de xylane en mg sachant que :

$$\text{Xylane (mg)} = \text{Xylose (mg)} \times 0,88$$

Le taux de pentosanes est alors calculé selon la formule suivante :

$$\text{Taux de pentosanes} = \frac{A}{10m} \text{ exprimé en \% massique}$$

A étant la quantité de Xylane en mg contenu dans l'échantillon et m poids sec en g de l'échantillon de pâte de cellulose ou de bois

H. *Barium Activity Number*

Cette mesure est effectuée selon la méthode de référence *AATCC Test Method 89-1998* (American Association of Textile Chemists and Colorists)

2,00±0,01g de pâte sèche et déchetée sont placés dans un erlenmeyer en présence de 30mL d'une solution à 0,25N d'hydroxyde de baryum. Il faut s'assurer que la pâte est bien imprégnée de solution. L'erlenmeyer est immédiatement bouché puis placé dans un bain thermostaté à 25°C pendant 2H.

Au bout de deux heures, on prélève 10mL de solution, que l'on dose immédiatement avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1N en utilisant de la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Chaque série de mesures devra comporter un échantillon non mercerisé de référence, ainsi qu'un échantillon « blanc ».

Le rapport entre la consommation d'hydroxyde de baryum de l'échantillon à tester par rapport à la consommation de l'échantillon non mercerisé multiplié par 100 donne le BAN de l'échantillon à tester. Par exemple :

Dosage de l'échantillon blanc à 24,9mL d'HCl 0,1N

Dosage de l'échantillon non mercerisé à 21,1 mL d'HCl 0,1N

Dosage de l'échantillon 19,6 mL d'HCl 0,1N

$$\text{BAN} = \left(\frac{24,9 - 19,6}{24,9 - 21,1} \right) \times 100 = 140$$

Un BAN compris entre 100 et 105 indique l'absence de mercerisation. Un BAN supérieur à 200 indique une mercerisation totale. Une valeur intermédiaire indique une mercerisation partielle.

I. *Détermination de l'indice de cuivre*

Les échantillons de pâtes sont défibrés à sec en veillant à ce qu'il ne reste plus de mâtons dans la pâte défibrée. 2,5 g secs de l'échantillon sont introduits dans un erlenmeyer de 150 mL. Une siccité étuve à 105°C est réalisée en parallèle.

La solution A est préparée en dissolvant 100g de sulfate de cuivre pentahydraté [CuSO₄,5H₂O] dans de l'eau l'osmosée, puis en amenant le volume à 1L.

La solution B est obtenue en dissolvant dans de l'eau osmosée 350g de carbonate de sodium décahydraté [Na₂CO₃, 10H₂O] et 50g d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃ puis en amenant le volume à 1L.

La solution C est une solution de molybdate de sodium préparée par dissolution de 100g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 1750 mL d'eau osmosée, 275 mL d'acide sulfurique concentré (96%) et 75 mL d'acide phosphorique H_3PO_4 concentré (83%).

5 mL de solution A et 95 mL de solution B sont mélangés dans un bécher, portés à ébullition puis versé sur la prise d'essai. Au moyen d'une baguette en verre, les fibres sont dispersées dans le liquide.

L'erenmeyer est ensuite recouvert d'un verre de montre, lesté d'un poids puis placé dans un bain-marie à ébullition pendant 3 heures. L'erenmeyer doit plonger jusqu'au col dans le bain pour que la température de la solution soit aussi voisine que possible de 100°C.

Au bout de 3 heures, l'erenmeyer est retiré du bain, puis laissé à climatiser jusqu'à température ambiante. Le contenu de l'erenmeyer est alors filtré sur un Büchner muni d'un filtre en papier, placé sur une fiole à vide de 1L.. Le gâteau de fibres est rincé avec 400 ml d'eau osmosée bouillante, puis avec 100 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à environ 50g/L., et enfin avec à nouveau 400 mL d'eau osmosée bouillante. Entre chaque rinçage, le gâteau est essoré par aspiration à l'aide d'une trompe à vide. A la fin du rinçage, l'essorage est complété en pressant le gâteau avec un pilon.

Le gâteau de fibre et le filtre en papier sont alors placés dans un bécher de 50 mL. On verse dessus 25 mL de la solution C qui est laissée au contact pendant 15 minutes. L'ensemble est alors filtré sur fritté et lavé avec de l'eau osmosée bouillante jusqu'à disparition de la coloration bleue (environ 500 mL).

Le filtrat est alors dilué à environ 700 mL avec de l'eau osmosée. Le filtrat est alors titré avec n mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 0,05N jusqu'à une coloration rose persistante pendant au moins une minute.

L'indice de cuivre de l'échantillon est alors calculé grâce à la formule suivante :

$$\text{IC} = \frac{100 \times 0,0025n}{m}$$

m étant la masse d'échantillon sec (corrigée par la mesure de la siccité).

L'indice de cuivre est normalement exprimé en g de groupements carbonyles/100 g de pâte de cellulose. Dans la pratique, on note IC sans unité.

J. *Mesure de la qualité optique d'une pâte de cellulose*

La qualité optique d'un pâte de cellulose est déterminée par la mesure de la densité optique au spectrophotomètre à 435 nm et 630 nm d'une solution de cellulose dans de l'acide sulfurique à 72% en masse.

Cette solution d'acide sulfurique est préparée par dissolution de 1225,3 g d'acide sulfurique concentré (96 %) dans 408,5 g d'eau osmosée.

L'échantillon de pâte est défibré à sec. On pèse environ 4 g de pâte défibrée dans un erlenmeyer de 250 mL. Une mesure de siccité est effectuée en parallèle dans une étuve à 105°C pendant une heure au minimum.

135 mL de la solution d'acide sulfurique sont ensuite ajoutés sur la pâte. L'erlenmeyer est ensuite maintenu à 20°C pendant 3 heures dans un bain thermostaté.

On mesure ensuite l'absorbance de la solution à 435 nm et 630 nm, puis on calcule la différence Δ :

$$\Delta = \text{Abs}_{435} - \text{Abs}_{630}$$

On calcule alors la qualité optique QO pour 4 g de pâtes en corrigeant la valeur Δ par la masse de pâte sèche introduite m :

$$\text{QO} = \Delta \times \frac{4}{m}$$

QO est couramment exprimé sans unité.

K. *Détermination du grammage, de l'épaisseur et de la densité d'une feuille de pâte*

Les échantillons de pâtes doivent être climatisés au moins 4 heures à 23°C et 50% d'humidité relative.

Les échantillons de pâte provenant de l'usine sont découpés au format A4 (623,7 cm²). Les formettes de laboratoires sont découpées au format 18,5 cm x 18,5cm (342,25 cm²).

Le grammage en g/m² est alors calculé suivant :

$$\text{Grammage} = \frac{\text{masse de l'échantillon (g)}}{\text{surface (m}^2\text{)}}$$

L'épaisseur moyenne des feuilles de pâte est déterminée par la moyenne d'une série de 10 mesures réalisées à des endroits différents sur toute la surface de la feuille grâce à un micromètre

avec contrepoids équipé de deux touches de pression circulaire. La mesure de l'épaisseur ne doit pas se faire sur d'éventuelles pliures de la feuille, et à plus de 20mm du bord, la presse découpeuse provoquant un écrasement de la tranche qui pourrait fausser la mesure.

L'épaisseur de la feuille est généralement exprimée en millimètre.

La densité de la feuille est alors calculé suivant :

$$\text{Densité (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{grammage (g/m}^2\text{)}}{1000 \times \text{épaisseur (mm)}}$$

L. *Défibrage d'une feuille de pâte au KAMAS. Mesure du taux de mâtons et de fines*

Le défibrage à sec des feuilles de pâte sur le KAMAS permet d'obtenir une « standardisation » des qualités du fluff obtenu. Le KAMAS est un broyeur à marteaux dont la vitesse de rotation du rotor est fixée à 3500 tours/min. Le KAMAS dispose d'un système permettant de calculer l'énergie de défibrage en KJ/kg de pâte.

Les feuilles de pâte sont découpées dans le sens marche en bandelettes de 5 cm de largeur et au moins 20 cm de longueur.

La mesure de grammage de la feuille permet de calculer la vitesse d'alimentation. L'alimentation en pâte se fait à un débit constant de 13 kg de pâte par heure, ou 10 kg/h si le grammage est faible. La vitesse d'alimentation est exprimée en %, 100% correspondant à une vitesse d'alimentation de 10 cm de feuille par seconde.

Pour un débit de 13 kg/h, la vitesse d'introduction est calculée en cm/s suivant :

$$\text{Vitesse (13 kg/h)} = \frac{13 \times 10^4}{18 \times \text{grammage}}$$

Par exemple, pour une feuille de pâte possédant un grammage de 900g/m², la vitesse d'alimentation sera de :

$$\text{Vitesse (13 kg/h)} = \frac{13 \times 10^4}{18 \times 900} = 8,02 \text{ cm/s, soit } 80\% \text{ de la vitesse maximale.}$$

Le débit de 13 kg/h ne peut être assuré que pour des pâtes dont le grammage est supérieur à :

$$\text{Grammage minimum (13 kg/h)} > \frac{13 \times 10^4}{18 \times 10}, \text{ soit un grammage supérieur à } 722,2 \text{ g/m}^2.$$

Si le grammage est inférieur à cette valeur, on réglera le débit à 10 kg de pâte/h. Le calcul de la vitesse d'alimentation est alors :

$$\text{Vitesse (10 kg/h)} = \frac{10 \times 10^4}{18 \times \text{grammage}}$$

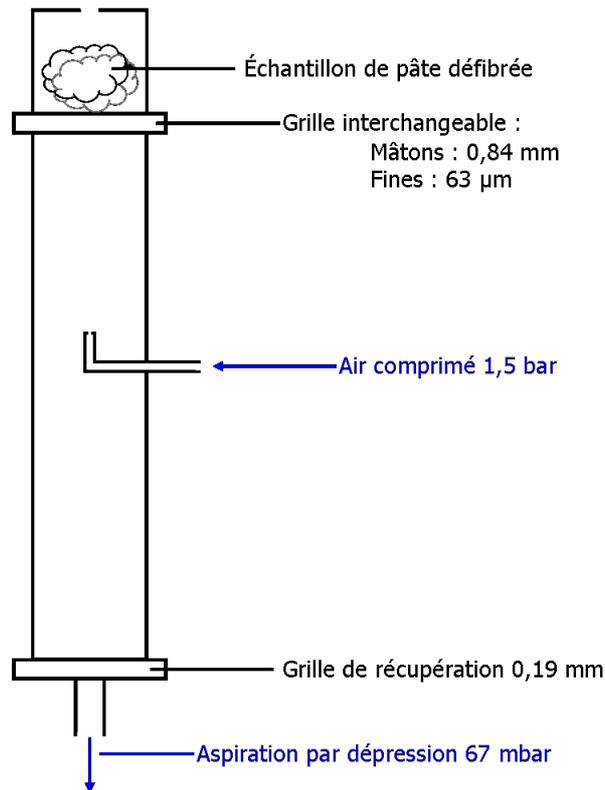
Soit par exemple, pour une feuille de pâte possédant un grammage de 700g/m², la vitesse d'alimentation sera de :

$$\text{Vitesse (10 kg/h)} = \frac{10 \times 10^4}{18 \times 700} = 7,94 \text{ cm/s, soit 79\% de la vitesse maximale}$$

Les bandelettes de pâtes sont pesées avant le défibrage. Le défibrage ne s'effectue pas sur la totalité de la bandelette, car la fin de la bandelette provoquera un défibrage incomplet. Il faut donc veiller à ne pas introduire la totalité de la bandelette, et le morceau restant sera lui aussi pesé. A chaque échantillon, le KAMAS affiche l'énergie E (en Wh) nécessaire au défibrage de la pâte introduite. Connaissant la masse m (en g) de l'échantillon effectivement défibré, on peut calculer l'énergie de défibrage suivant :

$$E_{\text{défibrage}} = \frac{E}{1000 \times m} \text{ en Wh/kg ou } E_{\text{défibrage}} = \frac{3,6 \times E}{1000 \times m} \text{ en KJ/Kg}$$

On détermine ensuite le taux de mâtons et de fines. Les mâtons sont les morceaux de pâte de taille supérieure à 0,84 mm, les fines sont des particules dont la taille est inférieure à 63 µm. Le classage des mâtons et des fines est effectué dans un appareil mis au point au laboratoire et représenté sur le schéma suivant.



Les mâtons sont retenus par la grille de 0,84 mm : on pèse donc l'échantillon de pâte avant le classage $m_e=10$ g puis les mâtons m_m restant au bout de 10 minutes. On obtient ainsi le taux de mâtons :

$$\text{Taux de mâtons (\%)} = \frac{100m_m}{m_e}$$

Les fines sont entraînées à travers la grille de 63 µm. On pèse l'échantillon avant le classage $m_e=1$ g, puis on pèse la pâte défilée restante m_p au bout d'une minute.

La quantité de fines m_f est donc :

$$m_f = m_e - m_p$$

Le taux de fines est alors :

$$\text{Taux de fines (\%)} = 100 \times m_f$$

M. *Analyse morphologique*

L'analyse morphologique est réalisée sur un appareil MORFI. Le MORFI est un analyseur de la morphologie des fibres basé sur le traitement d'images d'un écoulement de fibres en suspension. Le MORFI permet l'acquisition d'images d'une suspension fibreuse en écoulement par une caméra CCD et le traitement des images par un logiciel spécifique de détermination de la morphologie des objets :

Fibres : longueur, largeur, masse linéique, courbure, coudes, flexibilité, fibrillation

Fines : surface, proportion en nombre et en surface

Bûchettes : nombre, longueur, largeur, surface

Pour une analyse sur le MORFI, un échantillon de pâte (environ 0,5g sec) est mis en suspension dans 300 mL d'eau. Chaque échantillon est ensuite versé dans un bécher numéroté sur un carrousel. Une fois la séquence des échantillons enregistrée dans le programme, le MORFI gère ensuite l'analyse de façon automatique. Il convient de préciser la classe d'analyses (Résineux, feuillus, poudres...). Les résultats sont ensuite exploités sur un tableur.

N. *RMN du solide sur des échantillons de pâte de cellulose*

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre de type Avance Bruker dont la fréquence est de 400 MHz pour le proton. La technique utilisée est l'observation du carbone 13 par polarisation croisée en présence de rotation à l'angle magique (^{13}C CP-MAS). Les paramètres utilisés sont un temps de contact de 2 ms et une vitesse de rotation de 6000 Hz. Les échantillons, préalablement imprégnés d'eau distillée, ont été introduits dans un rotor de 7 mm puis analysés. Pour tester l'éventuelle distorsion pouvant provenir de la déshydratation des échantillons durant l'expérience, il a été vérifié que les spectres obtenus 14 h après la première analyse étaient identiques à celui des premières heures.

Le dépouillement quantitatif se fonde sur :

Pour le taux de cellulose II, sur l'apparition de pics caractéristiques de la cellulose II qui ne se recouvrent pas avec ceux de la cellulose native (de type I)²⁴.

Pour l'indice de cristallinité, sur la présence de deux massifs distincts pour les contributions cristallines et désordonnées (amorphe + hémicelluloses)²⁵.

Références bibliographiques

- ¹ G. Koch, Handbook of pulp, volume 1, chap. 2, 2006
- ² Temming Linters, H. Temming, H Grunert, 1973
- ³ Le bois, la pâte, le papier ; P. Vallette, C. de Choudens, 1989
- ⁴ Pulping Processes; S.V. Rydholm, 1985
- ⁵ P. Ahlgren, Nord. pulp pap. res. j., 10, 1, 12, 1995
- ⁶ H. Sixta, Handbook of pulp, volume 2, Part. 1, chap. 11, 2006
- ⁷ High purity pulps : testing, accessibility and reactivity, TAPPI press, 2003
- ⁸ E. Gruber, Handbook of pulp, Part. 4, volume 2, chap. 8, 2006
- ⁹ A. O'Sullivan, Cellulose, 4, 3, 173, 1997
- ¹⁰ P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, Biomacromolecules, 2, 410, 2001
- ¹¹ L. M. J. Kroon-Betenburg, B. Bouma, J. Kroon, Macromolecules, 29, 5695, 1996
- ¹² Comprehensive cellulose chemistry, vol. 1, D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, 1998
- ¹³ T. Röder, H. Sixta, Lenzinger Ber., 83, 79, 2004
- ¹⁴ Comprehensive cellulose chemistry, vol. 2, D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, 1998
- ¹⁵ C. Legrand, A. Grund, J. polym. sci., 9, 6, 527, 1952
- ¹⁶ Etude des mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose native, mémoire de thèse, C. Cuissinat, 2006
- ¹⁷ Chimie appliquée à l'analyse des matériaux et produits cellulose ; M. Chêne, 1962
- ¹⁸ Optimisation de la nitration et de la dépolymérisation de la cellulose, mémoire de thèse, F. Petit, 2008
- ¹⁹ Pulp and paper manufacture, vol 4, Sulfité science and technology ; J.F. Hinck, R.L. Casebier, J.K. Hamilton, 1985
- ²⁰ H. Sixta, Handbook of pulp, volume 2, Part. 1, chap. 8, 2006
- ²¹ C. F. Cross, E. J. Bevan, Researches on cellulose, 1901
- ²² D. Da Silva Perez, A. R. P. Heiningen, 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Turku, 393, 2002
- ²³ G. Buschle-Diller, S. H. Zeronian, J. Appl. Polym. Sci. 45, 967, 1992
- ²⁴ E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy, L. Heux, Cellulose, 9, 7, 2002
- ²⁵ L. Heux, E. Dinand, M. R. Vignon, Carbohydrate Polymer, 40, 115, 1999

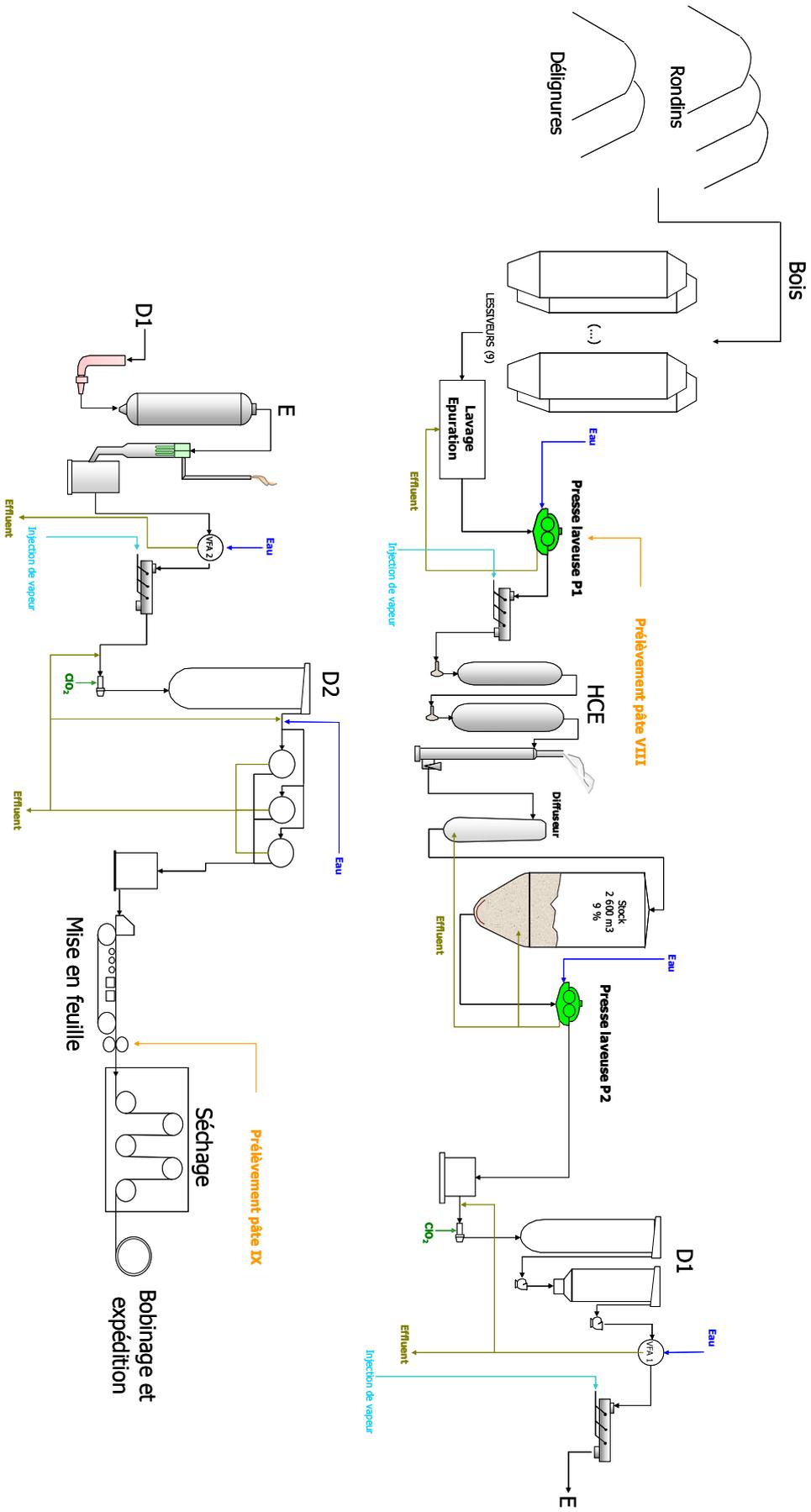
-
- ²⁶ US Patent N° 106143, 1870 et US Patent n°119224, 1871.
- ²⁷ Pulp and paper manufacture, vol 5, Alkaline Pulping ; D.W. Clayton, D.B. Easty, D.W. Einspahr, W. Lonsky, 1985
- ²⁸ H. Sixta, A. Potthast, A. W. Krottschek, Handbook of pulp, volume 1, Part. 1, chap. 4, 2006
- ²⁹ A. J. Ragauskas, Influence of Hexenuronic Acids on Kraft Bleaching, ([http://ipst.gatech.edu/faculty_new/faculty_bios/ragauskas/technical_reviews/Hexenuronic Acids In Kraft Pulps.pdf](http://ipst.gatech.edu/faculty_new/faculty_bios/ragauskas/technical_reviews/Hexenuronic%20Acids%20In%20Kraft%20Pulps.pdf))
- ³⁰ B. Bach, G. Fiehn, Zell. Pap., 21, 1, 1972
- ³¹ US Patent N°4012280, 1977
- ³² J. S. Gratzl, Proceedings of EUCEPA Symposium, Helsinki, Finland, 2, 1980
- ³³ US Patent N°70485, 1867
- ³⁴ Advanced inorganic chemistry, F. A. Cotton, G. Wilkinson, 5th edition, 1988
- ³⁵ G. A. Richter, Ind. eng. chem., 33, 4, 532, 1941
- ³⁶ DE Patent N°3518005A1, 1985
- ³⁷ J. K. N. Jones, L. E. Wise, J. P. Jappe, TAPPI, 39, 3, 1956
- ³⁸ F. L. Wells, W. C. Schattner, L. E. Ekwel, TAPPI, 54, 4, 1971
- ³⁹ C. W. Huck, C. G. Huber, G. K. Bonn, J. chromatogr. libr., 5, 66, 183, 2002
- ⁴⁰ US patent n°3988198, 1976
- ⁴¹ US patent n° 20080110586, 2008
- ⁴² J. Toland, Pulp pap. int., 5, 2002
- ⁴³ G.A. Richter, TAPPI, , 39, 4, 193, 1956
- ⁴⁴ H. Sixta, M. Fasching, A. Griehl, G. Kandioller, A. Zieher, H. Webber, Macromol Symp, 223, 225, 2005
- ⁴⁵ R. Janzon, J. Puls, B Saake, Holzforschung, 60, 347, 2006
- ⁴⁶ L.P. Christov¹, M. Akhtar, B.A. Prior, Proceedings of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 625, 1996
- ⁴⁷ H.Sixta, H.-U. Süß, A. Potthast, M. Schwanninger, A. W. Krottscheck, Handbook of pulp, volume 2, Part. 7, 2006
- ⁴⁸ P. Schützenberger, Compt. Rend. Acad. Sciences, 61, 484, 1865
- ⁴⁹ P. Rustenmeyer, Macromol. Symp., 208, 1, 2004
- ⁵⁰ H. Steinmeier, Macromol. Symp., 208, 49, 2004
- ⁵¹ L. C. Treece, G. I. Johnson, Acetic acid and its derivatives, 247, 1993
- ⁵² Y. Cao *et al.*, Carbohydr. Polym, 69, 665, 2007
- ⁵³ F.W. Herrick, International Dissolving and specialty pulps, TAPPI proceedings, 1983
- ⁵⁴ S. Saka, Macromol. Symp., 208, 29, 2004

-
- ⁵⁵ H. L. LaNieve, Handbook of fiber chemistry, Chap. 11, 2007
- ⁵⁶ A. Hummel, Macromol. Symp., 208, 61, 2004
- ⁵⁷ J. Tanghe, L.B. Genung, J.W. Mench, Methods in Carbohydrate Chemistry, 3, 193, 1963
- ⁵⁸ K.D. Sears, J.F. Hinck, C.G. Sewell, J. appl. polym. sci., 27, 12, 4599, 1982
- ⁵⁹ De la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau, Braconnot, H, Ann. Chimie Phys., 1833
- ⁶⁰ E. Knecht, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 37, 549, 1904
- ⁶¹ F. Schönbein, Pogg. Ann., 70, 220, 1846
- ⁶² Compendium of chemical terminology : IUPAC, A. D. McNaught, A. Wilkinson, 1997
- ⁶³ Les poudres, propergols et explosifs, Tome 2 : les nitrocelluloses, J. Quinchon, J. Tranchant, 1984
- ⁶⁴ A. Bouchonnet, F. Trombe, Bull. Soc. Chem ., 6, 715, 1938
- ⁶⁵ US Patent n°2678310, 1954
- ⁶⁶ US Patent N° 4365059, 1982
- ⁶⁷ US Patent N°2776965, 1957 et US Patent N°3063981, 1962
- ⁶⁸ E. E. Treiber, Cellulose Chemistry and its application, Chap. 18, 1983
- ⁶⁹ C. F. Cross, E. J. Bevan, C. Beadle, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 26, 1893
- ⁷⁰ M. D. Nicholson, F. M. Merritt, Cellulose Chemistry and its application, Chap. 15, 1983
- ⁷¹ L. H. Sperling, M. Easterwood, J. appl. polym. sci., 4, 10, 25, 1960
- ⁷² S. Saka, H. Matsumura, Macromol. Symp, 208, 37, 2004
- ⁷³ J. L. Neal, J. appl. polym. sci., 9, 947, 1965
- ⁷⁴ P. E. Gardner, M. Y. Chang, TAPPI, 57, 8, 1974
- ⁷⁵ H. W. Steinmann, B. B. White, TAPPI, 37,225, 1954
- ⁷⁶ K.N. Musaeu, G. M. Kozin, Y.M. Kamilov, K. Nigmatov, G. V. Nikonovich, V. N. Grigoryan, Fibre chem., 18, 2, 1986
- ⁷⁷ C. J. Malm, L. J. Tanghe, G. D. Smith, Ind. eng. chem., 42, 4, 730, 1950
- ⁷⁸ R. Yaldez, Lenziger. Ber., 79, 143, 2000
- ⁷⁹ G. A. Richter, TAPPI, 40, 6, 1957
- ⁸⁰ L.C. Wadsworth, D. Daponte, Cellulose Chemistry and its application, Chap. 14, 1985
- ⁸¹ C. J. Malm, Svensk papperstidning., 20, 740, 1961
- ⁸² A. F. A. Wallis, R. H. Wearne, TAPPI, 73,6 226, 1990

Annexes

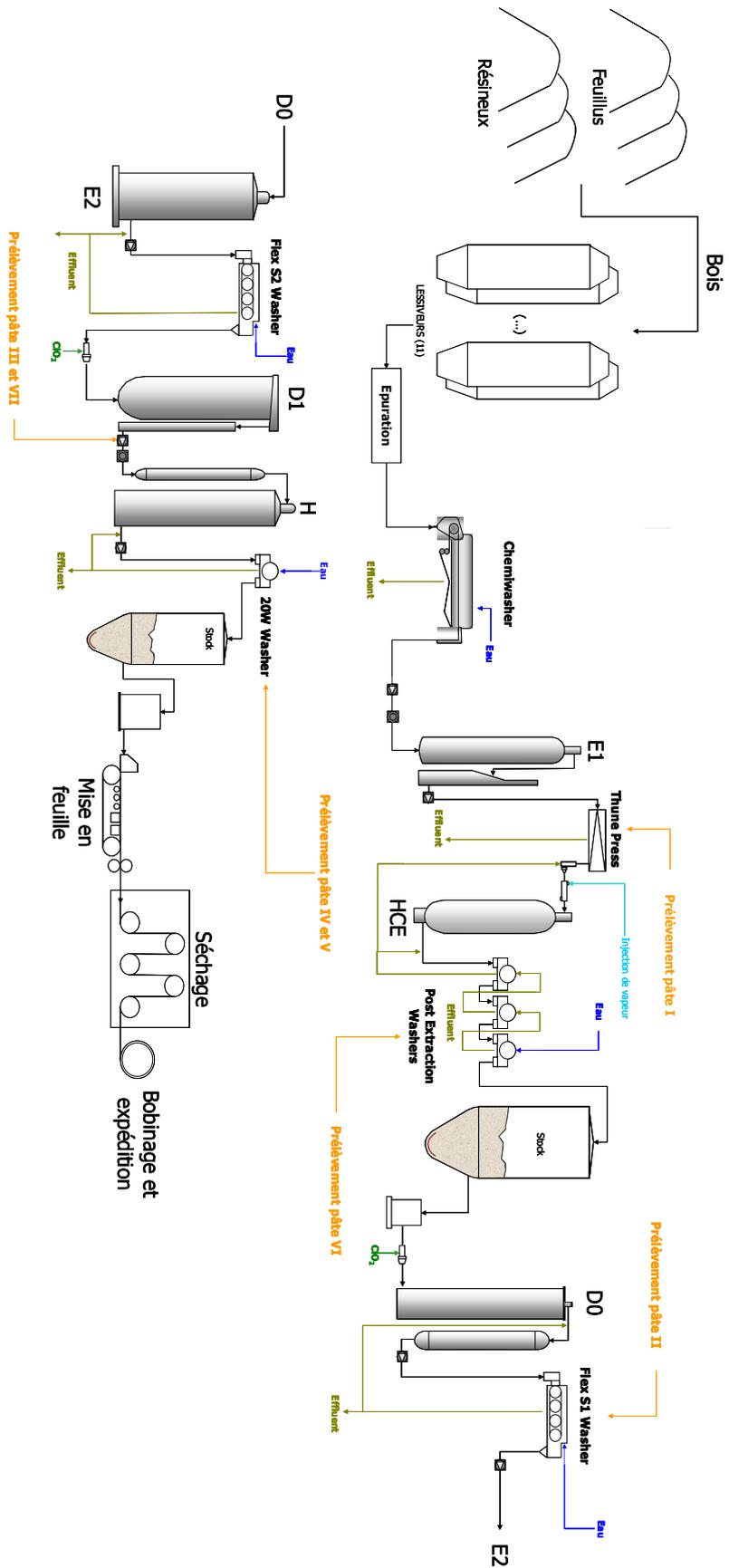
Annexe 1 : Schéma de fonctionnement de l'usine de Tartas

Schéma du process de l'usine de Tartas



Annexe 2 : Schéma de fonctionnement de l'usine de Témiscaming

Schéma du process de l'usine de Témiscaming

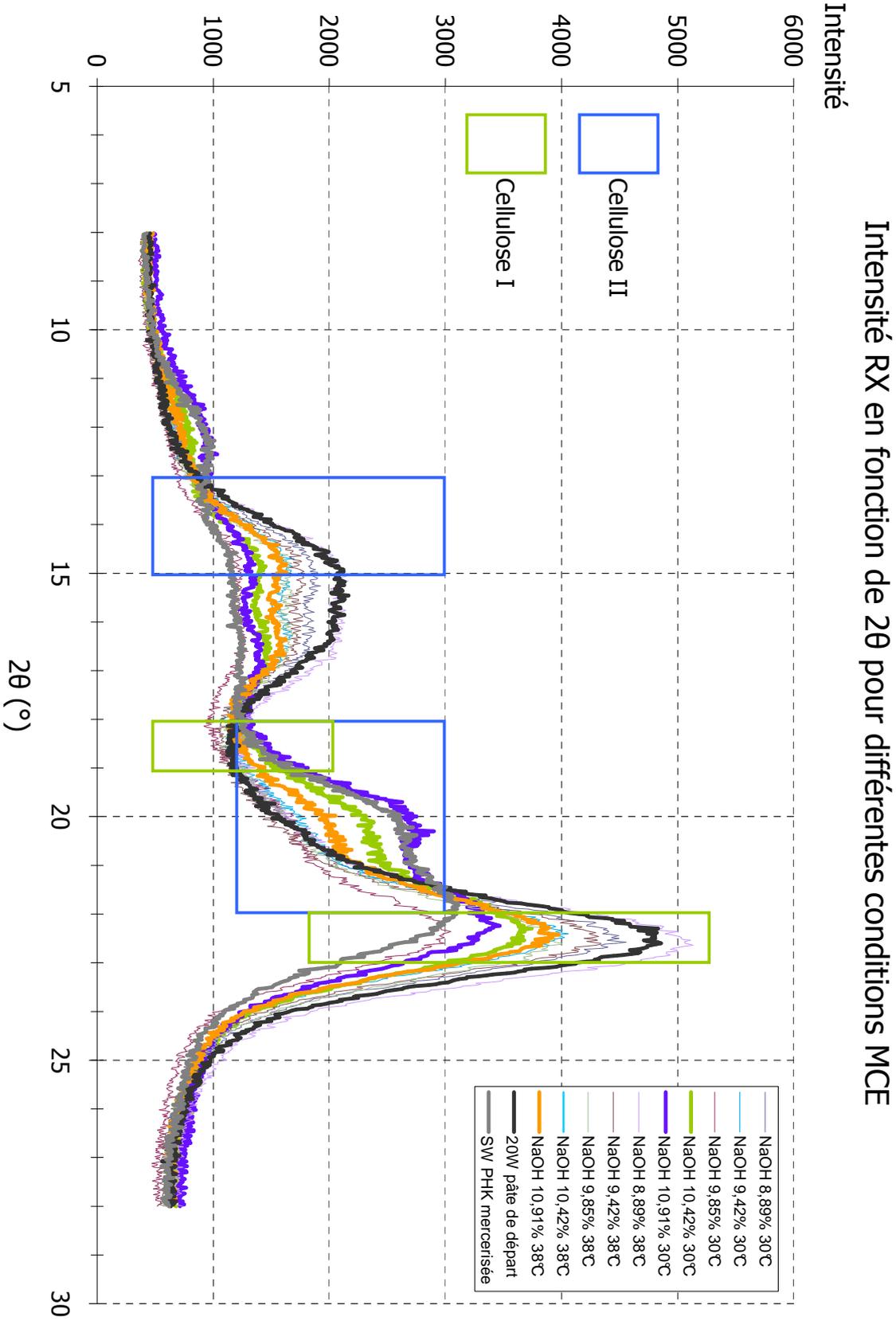


Annexe 3 : Densité des solutions de soude en fonction de la température

NaOH Conc. %w/w	68°F 20°C		77°F 25°C		86°F 30°C		95°F 35°C		104°F 40°C		113°F 45°C		122°F 50°C	
	g/cc	gpl	g/cc	gpl	g/cc	gpl	g/cc	gpl	g/cc	gpl	g/cc	gpl	g/cc	gpl
5.0	1,0530	52,7	1,0515	52,6	1,0500	52,5	1,0480	52,4	1,0460	52,3	1,0435	52,2	1,0410	52,1
6.1	1,0651	65,0	1,0635	64,9	1,0619	64,8	1,0599	64,7	1,0579	64,5	1,0553	64,4	1,0527	64,2
6.2	1,0662	66,1	1,0646	66,0	1,0630	65,9	1,0610	65,8	1,0590	65,7	1,0563	65,5	1,0537	65,3
6.3	1,0673	67,2	1,0657	67,1	1,0640	67,0	1,0620	66,9	1,0600	66,8	1,0574	66,6	1,0548	66,5
6.4	1,0684	68,4	1,0668	68,3	1,0651	68,2	1,0631	68,0	1,0611	67,9	1,0585	67,7	1,0558	67,6
6.5	1,0695	69,5	1,0679	69,4	1,0662	69,3	1,0642	69,2	1,0622	69,0	1,0596	68,9	1,0569	68,7
6.6	1,0706	70,7	1,0689	70,6	1,0673	70,4	1,0653	70,3	1,0633	70,2	1,0606	70,0	1,0580	69,8
6.7	1,0717	71,8	1,0700	71,7	1,0684	71,6	1,0664	71,4	1,0644	71,3	1,0617	71,1	1,0590	71,0
6.8	1,0728	73,0	1,0711	72,8	1,0694	72,7	1,0674	72,6	1,0654	72,4	1,0628	72,3	1,0601	72,1
6.9	1,0739	74,1	1,0722	74,0	1,0705	73,9	1,0685	73,7	1,0665	73,6	1,0638	73,4	1,0611	73,2
7.0	1,0750	75,3	1,0733	75,1	1,0716	75,0	1,0696	74,9	1,0676	74,7	1,0649	74,5	1,0622	74,4
7.1	1,0761	76,4	1,0744	76,3	1,0727	76,2	1,0707	76,0	1,0687	75,9	1,0660	75,7	1,0633	75,5
7.2	1,0772	77,6	1,0755	77,4	1,0738	77,3	1,0718	77,2	1,0698	77,0	1,0670	76,8	1,0643	76,6
7.3	1,0783	78,7	1,0766	78,6	1,0748	78,5	1,0728	78,3	1,0708	78,2	1,0681	78,0	1,0654	77,8
7.4	1,0794	79,9	1,0777	79,7	1,0759	79,6	1,0739	79,5	1,0719	79,3	1,0692	79,1	1,0664	78,9
7.5	1,0805	81,0	1,0788	80,9	1,0770	80,8	1,0750	80,6	1,0730	80,5	1,0703	80,3	1,0675	80,1
7.6	1,0816	82,2	1,0798	82,1	1,0781	81,9	1,0761	81,8	1,0741	81,6	1,0713	81,4	1,0686	81,2
7.7	1,0827	83,4	1,0809	83,2	1,0792	83,1	1,0772	82,9	1,0752	82,8	1,0724	82,6	1,0696	82,4
7.8	1,0838	84,5	1,0820	84,4	1,0802	84,3	1,0782	84,1	1,0762	83,9	1,0735	83,7	1,0707	83,5
7.9	1,0849	85,7	1,0831	85,6	1,0813	85,4	1,0793	85,3	1,0773	85,1	1,0745	84,9	1,0717	84,7
8.0	1,0860	86,9	1,0842	86,7	1,0824	86,6	1,0804	86,4	1,0784	86,3	1,0756	86,0	1,0728	85,8
8.1	1,0871	88,1	1,0853	87,9	1,0835	87,8	1,0815	87,6	1,0795	87,4	1,0767	87,2	1,0739	87,0
8.2	1,0882	89,2	1,0864	89,1	1,0846	88,9	1,0826	88,8	1,0806	88,6	1,0777	88,4	1,0749	88,1
8.3	1,0893	90,4	1,0875	90,3	1,0856	90,1	1,0836	89,9	1,0816	89,8	1,0788	89,5	1,0760	89,3
8.4	1,0904	91,6	1,0886	91,4	1,0867	91,3	1,0847	91,1	1,0827	90,9	1,0799	90,7	1,0770	90,5
8.5	1,0915	92,8	1,0897	92,6	1,0878	92,5	1,0858	92,3	1,0838	92,1	1,0810	91,9	1,0781	91,6
8.6	1,0926	94,0	1,0907	93,8	1,0889	93,6	1,0869	93,5	1,0849	93,3	1,0820	93,1	1,0792	92,8
8.7	1,0937	95,2	1,0918	95,0	1,0900	94,8	1,0880	94,7	1,0860	94,5	1,0831	94,2	1,0802	94,0
8.8	1,0948	96,3	1,0929	96,2	1,0910	96,0	1,0890	95,8	1,0870	95,7	1,0842	95,4	1,0813	95,2
8.9	1,0959	97,5	1,0940	97,4	1,0921	97,2	1,0901	97,0	1,0881	96,8	1,0852	96,6	1,0823	96,3
9.0	1,0970	98,7	1,0951	98,6	1,0932	98,4	1,0912	98,2	1,0892	98,0	1,0863	97,8	1,0834	97,5
9.1	1,0981	99,9	1,0962	99,8	1,0943	99,6	1,0923	99,4	1,0903	99,2	1,0874	99,0	1,0845	98,7
9.2	1,0992	101,1	1,0973	100,9	1,0954	100,8	1,0934	100,6	1,0914	100,4	1,0884	100,1	1,0855	99,9
9.3	1,1003	102,3	1,0984	102,1	1,0964	102,0	1,0944	101,8	1,0924	101,6	1,0895	101,3	1,0866	101,1
9.4	1,1014	103,5	1,0995	103,3	1,0975	103,2	1,0955	103,0	1,0935	102,8	1,0906	102,5	1,0876	102,2
9.5	1,1025	104,7	1,1006	104,6	1,0986	104,4	1,0966	104,2	1,0946	104,0	1,0917	103,7	1,0887	103,4
9.6	1,1036	105,9	1,1016	105,8	1,0997	105,6	1,0977	105,4	1,0957	105,2	1,0927	104,9	1,0898	104,6
9.7	1,1047	107,2	1,1027	107,0	1,1008	106,8	1,0988	106,6	1,0968	106,4	1,0938	106,1	1,0908	105,8
9.8	1,1058	108,4	1,1038	108,2	1,1018	108,0	1,0998	107,8	1,0978	107,6	1,0949	107,3	1,0919	107,0
9.9	1,1069	109,6	1,1049	109,4	1,1029	109,2	1,1009	109,0	1,0989	108,8	1,0959	108,5	1,0929	108,2
10.0	1,1080	110,8	1,1060	110,6	1,1040	110,4	1,1020	110,2	1,1000	110,0	1,0970	109,7	1,0940	109,4
10.1	1,1091	112,0	1,1071	111,8	1,1051	111,6	1,1031	111,4	1,1011	111,2	1,0981	110,9	1,0951	110,6
10.2	1,1102	113,2	1,1082	113,0	1,1062	112,8	1,1042	112,6	1,1022	112,4	1,0992	112,1	1,0962	111,8
10.3	1,1114	114,5	1,1093	114,3	1,1073	114,1	1,1053	113,8	1,1032	113,6	1,1002	113,3	1,0972	113,0
10.4	1,1125	115,7	1,1104	115,5	1,1084	115,3	1,1064	115,1	1,1043	114,8	1,1013	114,5	1,0983	114,2
10.5	1,1136	116,9	1,1116	116,7	1,1095	116,5	1,1075	116,3	1,1054	116,1	1,1024	115,8	1,0994	115,4
10.6	1,1147	118,2	1,1127	117,9	1,1106	117,7	1,1085	117,5	1,1065	117,3	1,1035	117,0	1,1005	116,7
10.7	1,1158	119,4	1,1138	119,2	1,1117	119,0	1,1096	118,7	1,1076	118,5	1,1046	118,2	1,1016	117,9
10.8	1,1170	120,6	1,1149	120,4	1,1128	120,2	1,1107	120,0	1,1086	119,7	1,1056	119,4	1,1026	119,1
10.9	1,1181	121,9	1,1160	121,6	1,1139	121,4	1,1118	121,2	1,1097	121,0	1,1067	120,6	1,1037	120,3
11.0	1,1192	123,1	1,1171	122,9	1,1150	122,7	1,1129	122,4	1,1108	122,2	1,1078	121,9	1,1048	121,5
11.1	1,1203	124,4	1,1182	124,1	1,1161	123,9	1,1140	123,7	1,1119	123,4	1,1089	123,1	1,1059	122,8
11.2	1,1214	125,6	1,1193	125,4	1,1172	125,1	1,1151	124,9	1,1130	124,7	1,1100	124,3	1,1070	124,0
11.3	1,1226	126,8	1,1204	126,6	1,1183	126,4	1,1162	126,1	1,1140	125,9	1,1110	125,5	1,1080	125,2
11.4	1,1237	128,1	1,1215	127,9	1,1194	127,6	1,1173	127,4	1,1151	127,1	1,1121	126,8	1,1091	126,4
11.5	1,1248	129,4	1,1227	129,1	1,1205	128,9	1,1184	128,6	1,1162	128,4	1,1132	128,0	1,1102	127,7
11.6	1,1259	130,6	1,1238	130,4	1,1216	130,1	1,1194	129,9	1,1173	129,6	1,1143	129,3	1,1113	128,9
11.7	1,1270	131,9	1,1249	131,6	1,1227	131,4	1,1205	131,1	1,1184	130,8	1,1154	130,5	1,1124	130,1
11.8	1,1282	133,1	1,1260	132,9	1,1238	132,6	1,1216	132,4	1,1194	132,1	1,1164	131,7	1,1134	131,4
11.9	1,1293	134,4	1,1271	134,1	1,1249	133,9	1,1227	133,6	1,1205	133,3	1,1175	133,0	1,1145	132,6
12.0	1,1304	135,6	1,1282	135,4	1,1260	135,1	1,1238	134,9	1,1216	134,6	1,1186	134,2	1,1156	133,9
15.0	1,1640	174,6	1,1615	174,2	1,1590	173,9	1,1565	173,5	1,1540	173,1	1,1510	172,7	1,1480	172,2

Ref. Oxychem Caustic Soda Handbook Graph. (bold values are actual, others are interpolated assuming linear relation)

Annexe 4 : Intensité RX en fonction de 2θ pour différentes conditions MCE



Résumé

Mise au point et développement de pâtes de cellulose à très haut niveau de pureté pour l'industrie chimique des dérivés cellulosiques.