



HAL
open science

Contribution à l'étude des complexes lignine-hydrates de carbone (LCC) dans le bois : étude de l'impact des différentes étapes d'un procédé de bioraffinerie sans soufre sur les LCC

Claire Monot

► To cite this version:

Claire Monot. Contribution à l'étude des complexes lignine-hydrates de carbone (LCC) dans le bois : étude de l'impact des différentes étapes d'un procédé de bioraffinerie sans soufre sur les LCC. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI116 . tel-01293498

HAL Id: tel-01293498

<https://theses.hal.science/tel-01293498>

Submitted on 24 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Énergétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Claire MONOT

Thèse dirigée par **Christine CHIRAT**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés
Papetiers UMR CNRS 5518**

dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique,
Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Contribution à l'étude des complexes lignine-hydrates de carbone (LCC) dans le bois. Etude de l'impact des différentes étapes d'un procédé de bioraffinerie sans soufre sur les LCC.

Thèse soutenue publiquement le **18 décembre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Nicolas BROSSE

Professeur à l'Université de Lorraine, Président, Examineur

Mme Ana Paula DUARTE

Professeur à l'University of Beira Interior, Portugal, Rapporteur

M. José Carlos DEL RIO

Professeur à l'Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla,
Espagne, Rapporteur

M. Dominique LACHENAL

Professeur à Grenoble INP, Examineur

Mme Christine CHIRAT

Maître de Conférences à Grenoble INP, Directrice de thèse



A mes parents,
A mes grands-parents.

« Le travail est toujours personnel et on ne le fait bien qu'à condition de savoir à quoi il sert et d'en voir les résultats. Et ce n'est qu'à cette condition qu'on peut arriver à l'aimer. »

Vaclav Havel

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Christine Chirat, pour la confiance qu'elle a eue en moi et pour l'opportunité qu'elle m'a offerte d'effectuer cette thèse. J'espère avoir répondu à vos attentes. Et je vous remercie pour toutes les connaissances que vous m'avez apportées dans le domaine des bioraffineries papetières et toute l'expérience dont vous m'avez fait bénéficier.

J'aimerais ensuite remercier les différents membres du jury, M. Nicolas Brosse, Mme. Ana Paula Duarte, M. José Carlos del Rio, et M. Dominique Lachenal. Je vous remercie pour le temps que vous avez consacré à la lecture de mon manuscrit et aux conseils et remarques avisés que vous m'avez donnés lors de ma soutenance. Et merci également à Dominique Lachenal qui a apporté ses connaissances et son expérience lors des réunions de projet Enerlig.

Je voudrais par la suite, remercier les différentes personnes qui ont participé au projet Enerlig, et tout d'abord l'Institut Carnot – Energie du Futur qui a financé ce projet et sans qui celui-ci n'aurait pu être mené. Je tiens également à adresser mes remerciements aux différents membres du CEA-Liten de Grenoble qui ont participé de plus ou moins loin à ce projet, principalement à Mme. Anne Roubaud qui, durant ces trois ans, a partagé ses connaissances en valorisation énergétique de la biomasse. Et enfin merci à Marion Huet, qui fut une co-thésarde avec qui j'ai passé de bons moments que ce soit lors des réunions de projet ou bien en dehors du contexte professionnel.

I would like to thank the “wood chemistry and pulp technology” division of KTH for welcoming me during two weeks. Thanks to Jiebing Li for accepting to share their method of LCCs isolation and warm thanks to Xueyu Du who taught me this method during those two weeks.

De nombreuses personnes au laboratoire m'auront aidée dans mes expérimentations et analyses. Je tiens en particulier à remercier Marie-Christine Brochier Salon qui m'a permis d'approfondir mes connaissances en RMN grâce à sa formation. Je la remercie également pour le temps pris pour l'aide lors de l'analyse de RMN 2D. Je voudrais également remercier Gérard Mortha pour les réponses qu'il a pu m'apporter concernant la chromatographie. Merci à Mikaël Party pour les analyses de granulométrie. Ensuite, je voudrais remercier Karine Janel, patronne du B13, qui m'a enseignée la grande majorité de toutes les manipulations que j'ai pu effectuer lors de ma thèse et ce depuis que je suis arrivée en stage au LGP2, ce qui représente quasiment quatre années à travailler à ses côtés. Merci également à David Dallérac, alias Davidou, pour son aide lors des analyses chromatographiques et son petit côté maniaque au laboratoire qui me convenait parfaitement, mais aussi pour son petit flamenco à Séville qui a fait frémir Speedy Gonzales.

Merci à Marie-France Marais Métral du CERMAV pour son aide lors des lyophilisations de mes échantillons.

Merci également aux deux stagiaires qui m'ont aidée lors de ma thèse, Briec Evangelista et Lison Arroyo. Vous m'avez permis d'effectuer de plus amples analyses sur les LCC et d'approfondir mes recherches dans ce domaine.

Enfin, j'aimerais remercier les différentes personnes qui ont fait de mon séjour au laboratoire un moment que je n'oublierai jamais. Merci aux différentes personnes du personnel administratif, du personnel technique et du personnel informatique mais également au personnel enseignant, en particulier ceux que j'ai pu croiser à la cafet du laboratoire le midi ou dans les couloirs. Et la vie au laboratoire ne serait pas ce qu'elle est sans tous les doctorants et post-doctorants.

Je remercie tous ceux que j'ai pu côtoyer durant ces trois années : les anciens : Oussama, KENZA, Elsa (Corroyer), Nicolas (Fufu), Karim, Karima, Ning, Nathalie, Raphaël, Virginie, Maëlle, Etzael, Alexandre, Besma ; les plus jeunes : Flavien, Hippolyte, Charlène, Marie-Alix, Fleur, Erwan, Vincent, Louis ; ceux qui ont été là en même temps que moi : Seema, Sasha ; la secte de la physique du papier : Maxime (Teil), Arnaud, Ying, Victoria, Bobby. Enfin merci à ceux que j'ai côtoyé un peu plus durant ces trois années : Awatef et Megan avec qui j'aurais fait mon sport hebdomadaire ; Ahlem et ses petites douceurs tunisiennes ; Lorenzo, toujours prêt pour aller manger ; Thibaut, mon cher voisin avec qui j'aurais pris de nombreux brunchs ; Fanny (Tricot), avec qui j'ai même pu faire mon stage de fin d'études, et oui quatre ans maintenant qu'on se connaît.

Un grand merci aux membres de mon bureau : Fanny (Hoeng), Jordan, Marcos, Johanna, et plus anciennement Marion. Nous en aurons mangé des tablettes de chocolat, des gâteaux et des saucissons. Merci pour la bonne ambiance au bureau ! Je suis persuadée que le poisson vous manquera. Nos discussions me manqueront pour ma part en tout cas.

Et un grand merci à tous les doctorants de l'équipe Biochip. Merci à Marion et Lucie, qui auront surtout été là pendant mon stage mais qui auront su me mettre dans le bain dès mon arrivée. Merci aux petits nouveaux, Hélène, Sudha, Lucas (et ses multiples questions) et Valentin. Thanks to Karthik. Merci à Vivien qui a au final passé assez peu de temps au laboratoire, mais dont sa présence aura été fort sympathique, et dont je garderai le souvenir d'une via ferrata en pleine canicule. Merci à Satyajit, qui aura su nous créer une nouvelle langue, le franglais. Merci à Thomas, le pharmacien, qui aura réussi à faire une publicité inégalée pour Bourgoin-Jallieu, l'office du tourisme pourrait t'embaucher. Merci à Fred, dont les chants au labo auront manqué sur la fin de la thèse et qui avec qui j'aurais bien rigolé, TMTc. Merci à Jérémy (ou monsieur brouillard), qui m'aura fait découvrir les alentours de Grenoble, ou plutôt les différentes conditions climatiques extrêmes de la région. J'attends toujours de pouvoir voir la magnifique vue sur Grenoble que tu m'avais promise. Merci à Jordan qui m'aura nourrie pendant une grande partie de la thèse et avec qui on aura pu discuter de parapente (et de licornes) dans le bureau. Merci à Benoît et Fanny (Bardot), plus communément appelés B&F, avec qui on aura passé de bons moments en Andalousie, et où on aura appris que les oranges que l'on trouve en ville ne sont pas comestibles. Après, j'aimerais dire un grand merci à Jennifer, avec qui on aura passé beaucoup de temps au laboratoire mais également à l'extérieur, des balades en montagne, aux sorties en ville. Merci

pour tous ces bons moments passés ensemble. Enfin, j'aurais un merci tout particulier pour Elsa (Elsou) sans qui ma thèse aurait été différente. Merci de m'avoir soutenue dans tous les moments, qu'ils aient été bons ou mauvais, tu m'auras aidée à tenir bon. Nous en aurons fait des choses pendant ces trois ans et demi. Merci de m'avoir fait découvrir le parapente, la via ferrata, Marseille et pour tous ces bons moments dans et en dehors du labo.

Pour finir, j'aimerais remercier ma famille et en particulier mes grands-parents, mes sœurs et mes parents. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir soutenue pendant toutes ces années d'études. Je vous aime tous très fort.

Table des matières

Introduction.....	19
Chapitre 1. Revue bibliographique.....	23
1. Bioraffineries lignocellulosiques	23
1.1. Composition du bois	23
1.1.a. Cellulose.....	24
1.1.b. Hémicelluloses.....	24
1.1.c. Lignine.....	27
1.1.d. Autres composants du bois.....	30
1.1.e. Structure macroscopique du bois	31
1.2. Les bioraffineries lignocellulosiques	32
1.2.a. Plateforme sucres.....	33
1.2.b. Bioraffineries intégrées à des usines de production de cellulose.....	34
1.2.c. Amélioration des bioraffineries adossées au procédé kraft.....	41
1.3. Bilan sur les bioraffineries lignocellulosiques	46
2. Les Complexes Lignine-Hydrates de carbone (LCC).....	47
2.1. Historique.....	47
2.2. Types de liaisons	48
2.2.a. Les liaisons ester et éther	50
2.2.b. Les liaisons phényle glycosidiques.....	50
2.2.c. Les liaisons acétals.....	50
2.3. Méthodes d'isolation des LCC.....	51
2.4. LCC dans les pâtes	55
2.5. Bilan sur les LCC.....	57
3. L'effet des différentes étapes du fractionnement du bois dans une bioraffinerie lignocellulosique sur les composants du bois et sur les LCC	58
3.1. Effet de la préhydrolyse sur les composants du bois et les LCC	58
3.1.a. Effet sur les saccharides.....	58
3.1.b. Effet sur la lignine et sur les LCC	60
3.1.c. Composition des préhydrolysats.....	61

3.2. Effet de la cuisson kraft sur les composants du bois.....	64
3.2.a. Les réactions sur les saccharides	64
3.2.b. Les réactions sur la lignine	67
3.2.c. Effet de la PH sur la cuisson kraft.....	71
3.3. Effet de la cuisson soude/AQ sur les composants du bois.....	72
3.3.a. Influence de l'AQ.....	72
3.3.b. Effet de la préhydrolyse sur les cuissons soude/AQ et soude.....	75
3.4. Effet du blanchiment sur les composants du bois et les LCC.....	76
3.4.a. Effet du stade O.....	76
3.4.b. Effet des séquences de blanchiment	78
3.4.c. Impact de la cuisson soude/AQ sur le blanchiment.....	79
3.4.d. Impact de la préhydrolyse sur le blanchiment.....	80
3.4.e. Effet du blanchiment sur les LCC.....	80
3.5. Bilan sur l'influence des différents procédés sur les constituants du bois.....	81
4. Conclusion.....	81

Chapitre 2. Influence de la préhydrolyse sur le bois de résineux et de feuillus85

1. Application d'une autohydrolyse	85
1.1. Rendements de préhydrolyse	85
1.2. Analyse de la composition du préhydrolysate	86
2. Composition du bois	88
2.1. Extraction à l'acétone.....	88
2.2. Hydrolyses des sucres	88
2.3. Lignine Klason.....	91
2.4. Analyse élémentaire de résineux.....	93
2.5. Taux de cendres	94
2.6. Conclusion	94
3. Analyse de la lignine des bois intact et préhydrolysé de résineux	95
3.1. Rendements d'isolation.....	95
3.2. Chromatographie par exclusion stérique.....	95
3.3. RMN ¹³ C	97
3.4. FTIR.....	102

4. Conclusions	104
----------------------	-----

Chapitre 3. Analyse des complexes lignine-hydrates de carbone du bois.....107

1. Isolation des complexes lignine-hydrates de carbone du bois.....	107
1.1. Choix de la méthode d'isolation	107
1.2. Rendements d'isolation.....	108
1.2.a. Comparaison bois intact-bois préhydrolysé.....	111
1.2.b. Comparaison bois résineux-bois feuillus	112
2. Analyse des complexes lignine-hydrates de carbone du bois.....	112
2.1. RMN 2D des LCC de résineux	113
2.2. Composition des LCC des bois de résineux et de feuillus.....	121
2.2.a. Analyse des saccharides des LCC.....	121
2.2.b. Compositions globales des LCC.....	122
2.3. Chromatographie par exclusion stérique.....	130
2.3.a. Comparaison des distributions de masses des échantillons de LCC2 et LCC3 des différents types de bois	131
2.3.b. Comparaison des distributions de masses au sein d'un même type de bois.....	134
3. Conclusion.....	136

Chapitre 4. Aptitude du bois préhydrolysé de résineux à la cuisson sans soufre139

1. Cuissons de résineux	139
1.1. Choix des conditions de cuissons	139
1.2. Rendements de cuisson	141
1.3. Influence de l'alcali effectif appliqué	142
1.4. Effet de la préhydrolyse et des conditions de cuisson sur les quantités d'acides hexenuroniques présentes dans les pâtes	146
1.5. Influence sur la qualité de la pâte.....	150
1.6. Conclusion	155
2. Blanchiment des pâtes.....	156
2.1. Délignifications à l'oxygène	156
2.2. Séquences de blanchiment	161

3. Isolation des complexes lignine-hydrates de carbone des pâtes de résineux	162
3.1. Rendements des LCC des pâtes	163
3.2. Composition des LCC des pâtes	166
3.2.a. Composition en lignine des LCC de pâtes.....	167
3.2.b. Composition globale des LCC des pâtes.....	167
3.3. Chromatographie par exclusion stérique.....	171
3.3.a. Comparaison des LCC au sein d'une même pâte.....	173
3.3.b. Comparaison de LCC entre différentes pâtes.....	175
3.4. Conclusion : comparaison entre pâtes préhydrolysées ou non préhydrolysées et entre types de cuisson	177

Conclusion générale.....181

Chapitre 5. Matériels et Méthodes.....185

1. Les matières premières.....	185
1.1. Le bois.....	185
1.2. Les réactifs chimiques.....	185
2. Les procédés.....	186
2.1. Définitions.....	186
2.1.a. La siccité.....	186
2.1.b. Le ratio liqueur sur bois.....	186
2.1.c. Alkali actif, alcali effectif et sulfidité.....	187
2.1.d. Le rendement	187
2.2. Préhydrolyse	187
2.2.a. Réacteur utilisé.....	187
2.2.b. Conditions de préhydrolyse.....	188
2.3. Cuissons	188
2.3.a. Dosage des solutions d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium.....	188
2.3.b. Conditions de cuisson.....	189
2.3.c. Les incuits.....	190
2.3.d. Mesure de l'alcali effectif résiduel.....	191
2.3.e. Indice Kappa.....	192

2.3.f. Traitement d'holocellulose des pâtes	192
2.3.g. Degré de polymérisation des pâtes.....	193
2.3.h. Blancheurs.....	194
2.4. Blanchiment	194
2.4.a. Stade O	194
2.4.b. Stade A (mesure des HexA)	195
2.4.c. Les séquences de blanchiment	195
2.5. Préparation des échantillons pour les isolations et analyses	197
2.5.a. Broyage et tamisage	197
2.5.b. Extraction à l'acétone	197
3. Isolation des constituants	198
3.1. Isolation de la lignine du bois	198
3.2. Isolation des complexes lignine-hydrate de carbone du bois et des pâtes	198
4. Méthodes analytiques	200
4.1. Analyse élémentaire	200
4.2. Caractérisation du bois, des pâtes et des LCC	200
4.2.a. Quantification des saccharides	200
4.2.b. Lignine Klason	201
4.2.c. Mesure de groupements acétyles	202
4.2.d. Mesure du taux de cendres	203
4.2.e. Granulométrie laser.....	203
4.3. Analyses de spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	203
4.3.a. Principe	203
4.3.b. Choix du solvant.....	205
4.3.c. RMN ¹³ C de la lignine.....	206
4.3.d. RMN 2D.....	208
4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	209
4.5. Chromatographie à Exclusion Stérique ou à Perméation de Gel (SEC ou GPC)	209

Références bibliographiques.....213

Annexe I : Comparatif des deux broyages à billes effectués au LGP2 et à KTH227

Annexe II : Résultats d'analyse des LCC par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	229
Annexe III : Composition en saccharides des LCC des pâtes.....	231

Introduction

Les bioraffineries lignocellulosiques ont pour objectif de valoriser chaque constituant de la biomasse. Cela permet de concurrencer les industries pétrochimiques qui utilisent des ressources d'origine fossile comme matière première. L'amenuisement de ces matières premières incite donc au développement de ce type d'usines. La biomasse est en effet la matière la plus présente naturellement, et celle-ci est renouvelable à court terme. Elle présente également d'autres avantages : elle est bon marché et présente une variété très importante.

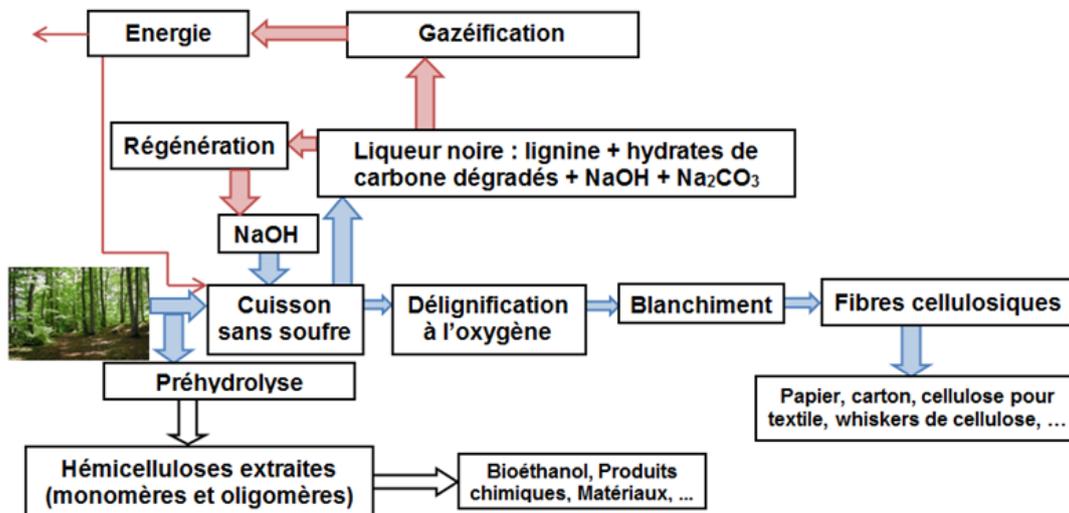
La valorisation de la biomasse se fait après fractionnement de celle-ci. En effet, chaque composant peut être utilisé de manière différente pour être valorisé au mieux. De nombreux projets sont aujourd'hui en cours pour essayer de développer de nouvelles méthodes de fractionnement, ou pour trouver de nouvelles utilisations aux différents composants de la biomasse.

Le projet Enerlig, financé par l'Institut Carnot – Energie du Futur et mené en partenariat entre le LGP2 / Grenoble INP-Pagora et le CEA LITEN de Grenoble, a pour but de développer une cuisson sans soufre du bois dans le but de valoriser la liqueur noire, l'effluent de la cuisson, par gazéification. La cuisson est un procédé de fractionnement chimique du bois permettant la production de pâte cellulosique servant à la fabrication de papier ou de cellulose à usage textile ou chimique (par exemple viscose, acétate de cellulose). Actuellement, la liqueur noire est brûlée pour permettre la production d'énergie pour l'usine. L'objectif du projet est de pouvoir produire une quantité d'énergie plus importante à l'aide de la gazéification tout en produisant de la cellulose valorisable. Les cuissons typiques actuelles, les cuissons kraft, utilisent du soufre qui est corrosif pour le gazéifieur et qui est un inhibiteur de la gazéification. L'objectif de la partie de l'étude effectuée au LGP2 est d'étudier la possibilité d'appliquer des cuissons sans soufre pour l'obtention de cellulose à usage textile ou chimique. La cuisson sans soufre sera appliquée après une première étape de préhydrolyse qui vise à extraire une partie des hémicelluloses du bois pour les valoriser par ailleurs. Il a en effet été montré qu'une préhydrolyse du bois permet de faciliter sa délignification. La partie sur la gazéification de la liqueur noire concerne une autre thèse qui a été menée dans les laboratoires du CEA LITEN.

L'étude a été principalement effectuée sur du bois résineux, sa délignification étant plus difficile que celle des feuillus. Ce cas, plus difficile, a volontairement été choisi. Le projet global permettrait de créer une bioraffinerie papetière où chaque composant du bois serait valorisé tout en améliorant les capacités de production d'énergie de l'usine.

Les procédés d'extraction des hémicelluloses sont de nos jours très étudiés, que ce soit pour la valorisation en termes de matériaux, de produits chimiques ou même d'énergie. En effet, les hémicelluloses présentent beaucoup d'avantage, du fait entre autre qu'elles sont composées de plusieurs sucres d'intérêt (mannose, xylose, galactose, arabinose, glucose). Les différents

sucres extraits peuvent permettre la fabrication de produits concurrentiels à ceux issus de l'industrie pétrolière. De plus, avec le procédé actuel de combustion de la liqueur noire, les hémicelluloses sont brûlées en même temps que la lignine, puisque ces deux composants se retrouvent dans la liqueur noire. Or, le pouvoir calorifique des hémicelluloses est plus faible que celui de la lignine. Les usines modernes de fabrication de cellulose étant excédentaire en énergie, l'extraction d'une partie des hémicelluloses en amont du procédé est donc possible. Cela permettrait la valorisation des trois composants principaux du bois : la cellulose, comme c'est le cas aujourd'hui, la lignine, dans la liqueur, qui serait soumise à la gazéification dans l'espoir de produire plus d'énergie que par combustion, et les hémicelluloses. La figure ci-dessous permet de résumer la bioraffinerie lignocellulosique étudiée dans le cadre du projet Enerlig.



Bioraffinerie papetière vue selon le projet Enerlig (en bleu, la partie étudiée dans cette thèse, en rouge la partie de l'étude menée au CEA-LITEN)

Les différents composants de la biomasse sont liés entre eux, par différents types de liaisons, pour former des complexes lignine-hydrates de carbone. Les étapes de fractionnement réalisées dans une bioraffinerie lignocellulosique peuvent donc engendrer des modifications de la structure de ces complexes. Inversement, ces complexes peuvent jouer un rôle sur les performances des différentes étapes du procédé de fractionnement. Il est démontré par exemple que l'étape de préhydrolyse favorise par la suite les étapes de délignification du bois et de la pâte. Il se pourrait que cela soit dû à des modifications au niveau de ces complexes.

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier l'évolution des complexes entre lignine et hydrates de carbone (LCC) tout au long des différents procédés développés dans une bioraffinerie papetière. Le second objectif est de mettre au point un procédé de cuisson sans soufre de copeaux de bois préhydrolysé.

Le premier chapitre décrira l'état de l'art des bioraffineries papetières, contexte d'application de l'étude, avec une description des différents procédés pouvant être appliqués. Cela permettra de comparer les procédés de fractionnement de la biomasse et de choisir en conséquence celui qui serait le plus approprié à l'étude menée ici. Plusieurs améliorations

possibles des bioraffineries intégrées aux usines kraft sont également listées. Les bioraffineries fractionnant la biomasse et l'analyse de la composition du bois et de ses constituants sont également abordées. Une partie sera dédiée aux complexes lignine-hydrates de carbone dans le bois. Enfin, les effets des différentes étapes du procédé de fractionnement du bois sur les modifications apportées aux composants du bois seront décrits.

Le deuxième chapitre traitera de l'application d'une étape de préhydrolyse sur du bois de feuillus et de résineux. La composition des bois, et en particulier les caractéristiques de la lignine résiduelle, sera comparée pour voir l'impact de cette étape.

Le troisième chapitre portera sur l'étude des complexes lignine-hydrates de carbone du bois intact et du bois préhydrolysé, dans l'objectif d'apporter une explication aux résultats obtenus avec du bois préhydrolysé. Pour aboutir à cela, une étude de la composition, ainsi que de la constitution des LCC, grâce à leur étude par résonance magnétique nucléaire à deux dimensions et par chromatographie par exclusion stérique, a été effectuée.

Dans le quatrième chapitre, la faisabilité d'application d'une cuisson sans soufre sur du bois de résineux sera étudiée. Pour cela, plusieurs types de délignification ont été effectués pour permettre une comparaison. Une rapide étude de la capacité de ce type de pâte à être blanchie a ensuite été menée. Enfin, les LCC de certaines pâtes ont été analysés pour comprendre la meilleure capacité des pâtes issues de bois préhydrolysé à être blanchies à l'oxygène.

Enfin, toutes les techniques et méthodes utilisées dans chacun de ces chapitres sont explicitées dans le cinquième et dernier chapitre.

Chapitre 1. Revue bibliographique

1. Bioraffineries lignocellulosiques

Une bioraffinerie est, par analogie avec l'industrie pétrochimique, l'ensemble des processus permettant de transformer la biomasse en bioproduits, en biomatériaux et en énergie. Le but d'une bioraffinerie est de valoriser chaque composant de la biomasse. Dans le cadre d'une bioraffinerie papetière, cela s'applique au bois.

1.1. Composition du bois

Les constituants principaux sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et d'autres composés tels que les extractibles, les pectines, etc. Ces composés entrent dans la structure des parois des cellules végétales. Bien que toujours présents au sein du bois, ces composés peuvent présenter des structures et des taux très variables suivant les espèces. Il existe également d'autres constituants qui ne se retrouvent pas toujours au sein de toutes les espèces de bois. Il s'agit par exemple, des tanins, des cires, des alcaloïdes, des oléorésines, etc [1]. Les principales différences de composition se retrouvent entre les résineux et les feuillus, ainsi qu'entre les espèces tropicales et les bois de zones tempérées. Un même type de bois est également relativement hétérogène en termes de composition [2]. Des différences plus ou moins importantes peuvent être observées à différents niveaux : les principales se trouvent entre le bois de cœur et l'aubier, entre le bois d'été et le bois de printemps mais également entre le tronc, les racines et les branches. Enfin, des différences peuvent être remarquées au niveau de singularités du bois comme le bois de réaction (bois de tension ou bois de compression). Par exemple, le bois de compression du pin sylvestre contient une plus forte proportion de lignine que le bois normal. Sa teneur en glucomannanes et surtout en cellulose s'en trouve diminuée. L'inverse est observé sur le bois de tension : chez le bouleau verruqueux, le taux de lignine et de xylanes du bois est bien inférieur au bois normal, alors que le taux de cellulose augmente quant à lui.

Les différences entre feuillus et résineux sont celles qui seront les plus intéressantes par la suite [3]. Les compositions moyennes des trois constituants principaux du bois de feuillus et de résineux sont données dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Gammes de composition du bois de résineux et du bois de feuillus en pourcentage de bois sec

	Bois résineux [4]–[6]	Bois feuillus [6]
Cellulose	35-45%	40-50%
Hémicelluloses	20-35%	25-40%
Lignine	25-35%	20-25%
Autres (principalement les extractibles) [2]	< 5%	< 5%

1.1.a. Cellulose

En moyenne, la cellulose représente 40 à 50% du bois [5]. Il s'agit du principal constituant du bois. Elle est de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. La cellulose est formée de chaînes constituées de monomères de β -D-glucose. En 1928, Haworth détermina la structure exacte d'une chaîne de cellulose. Les monomères de β -glucopyranose sont reliés entre eux par des liaisons β -1,4-glucosidiques ce qui donne aux chaînes de cellulose leur linéarité (Figure 1.1).

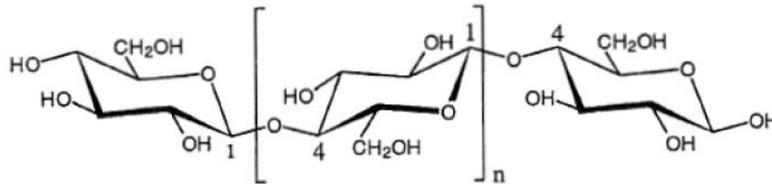


Figure 1.1 : Structure de la cellulose [2]

Chaque monomère est alors inversé par rapport au monomère voisin. La cellulose peut aussi être définie comme étant un polymère constitué de plusieurs unités de cellobiose, un diholoside constitué de deux molécules de β -D-glucose reliées par une liaison β -1,4 (Figure 1.2).

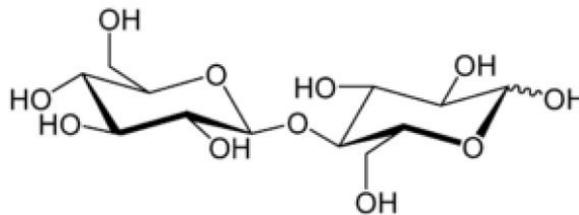


Figure 1.2 : Structure du cellobiose [7]

Un des deux groupes terminaux de la chaîne est un groupe réducteur (groupe hémiacétal) [1], [3]. Le degré de polymérisation moyen des chaînes de cellulose dans le bois est le plus souvent compris entre 5000 et 10000 [8]. Les chaînes de cellulose sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, ce qui forme des microfibrilles de cellulose. Ces microfibrilles s'assemblent ensuite entre elles pour former des fibres. Au sein, d'une microfibrille, il y a alternance entre zones amorphes et zones cristallines. Ces dernières, un peu plus présentes que les zones amorphes, permettent à la cellulose d'être protégée lors de traitements chimiques [5].

En moyenne, le taux de cellulose au sein des feuillus est légèrement supérieur à celui des résineux (35 à 45% pour le bois résineux contre 40 à 50% pour le bois feuillu) [5], [6].

1.1.b. Hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent généralement entre 20 et 35% des constituants du bois [5]. Ce sont des polysaccharides dont la composition varie souvent en fonction des espèces. Elles peuvent être linéaires ou ramifiées avec un degré de polymérisation moyen de 150 environ [3]. Les principaux composants des hémicelluloses sont les xylanes, les galactoglucomannanes et les arabinogalactanes. Ces derniers sont solubles dans l'eau ; ils sont donc souvent considérés comme des extractibles du bois [3]. La structure ramifiée des

hémicelluloses leur confère une structure amorphe, ce qui les rend plus sensibles aux dégradations chimiques que la cellulose.

Les feuillus possèdent majoritairement des xylanes alors que les résineux possèdent majoritairement des glucomannanes.

Les xylanes

Chez le bois de feuillus, les xylanes sont des polymères des 4-O-méthylglucuronoxylanes ou bien des 4-O-méthylglucuronarabinoxylanes. Ils représentent 15 à 30% de la composition totale du bois. La chaîne principale est constituée de monomères de xylose reliés entre eux par des liaisons β -1,4, similaires aux liaisons entre monomères de glucose présentes au sein des chaînes de cellulose. Néanmoins, à la différence de ces dernières, certains groupements hydroxyyles sont substitués par des groupements acétyles (3,5 à 7 groupements pour 10 unités xylose environ) ou acides 4-O-méthylglucuroniques (toutes les 10 unités xylose environ), ce qui empêche la cristallisation des chaînes d'hémicelluloses (Figure 1.3).

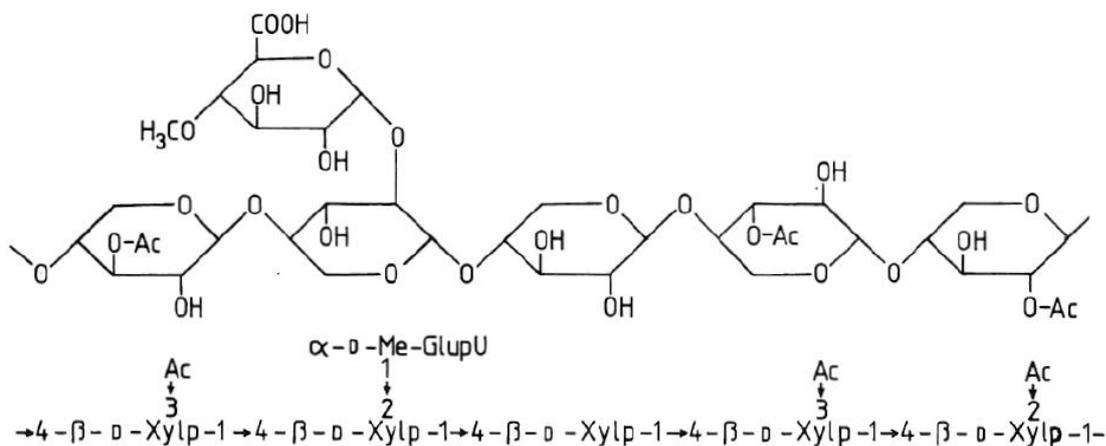


Figure 1.3 : Structure chimique d'un xylane de feuillus [5], [9]

Les xylanes de résineux sont des arabino-4-O-méthylglucuronoxylanes. Ils sont moins nombreux que les xylanes de feuillus et ne représentent donc que de 5 à 15% de la composition totale du bois de résineux [4]. Les groupes acétyles sont cette fois, très peu présents chez les xylanes de résineux. Les acides 4-O-méthylglucuroniques sont également présents en moindre proportion que chez les feuillus. En revanche, chez ce type de xylanes, se retrouvent des unités arabinose. Elles sont liées par des liaisons α -1,2 et α -1,3. Il y a en moyenne une unité arabinose pour 6 à 10 unités xyloses (Figure 1.4) [5].

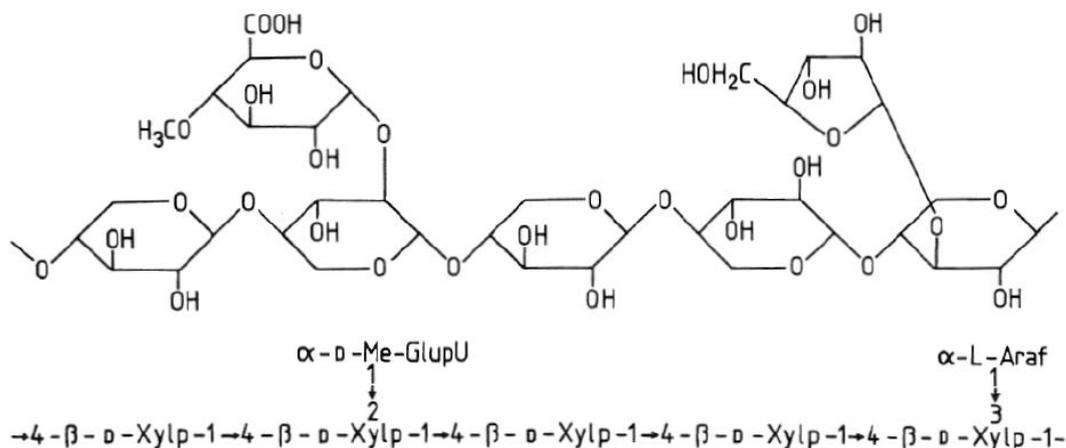


Figure 1.4 : Structure chimique d'un xylane de résineux [5], [9]

L'élimination de certains constituants lors d'hydrolyses permet d'augmenter la tendance qu'ont les chaînes de xylanes à cristalliser. Les chaînes de xylanes des feuillus présentent des degrés de polymérisation allant de 80 à 270, avec une moyenne aux alentours de 190. Le degré de polymérisation moyen des xylanes de résineux est quant à lui aux alentours de 100 [5].

Les galactoglucomannanes

Les glucomannanes ou galactoglucomannanes contiennent des monomères de glucose ou de mannose liés par des liaisons β -1,4 pyranosidiques. Des monomères de galactose viennent parfois ramifier la chaîne par des liaisons α -1,6. Des groupes acétyles peuvent être fixés en position 2 et 3 des monomères de la chaîne principale chez le bois de résineux. Ces deux types de ramification sont absents chez le bois de feuillus [4], [5] (Figure 1.5).

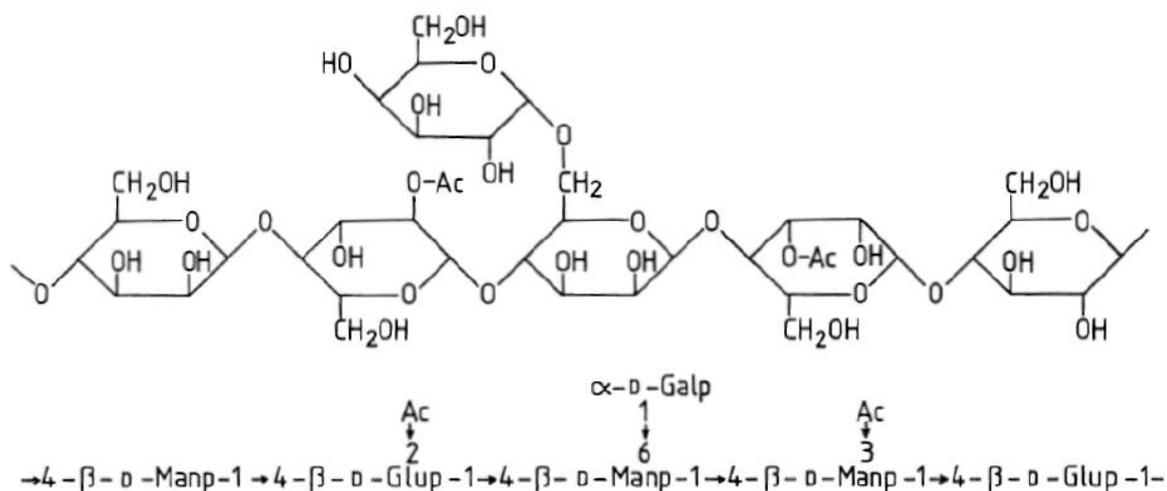


Figure 1.5 : Structure chimique d'un galactoglucomannane de bois de résineux [5], [9]

Ils représentent la majorité des hémicelluloses du bois de résineux (entre 15 à 25% de la composition totale du bois) mais sont très peu présents chez le bois de feuillus (3 à 5% de la

composition totale du bois). Chez le bois de feuillus, il y a environ 1,5 à 2 unités mannose pour une unité glucose. Ce ratio est compris entre 3 et 4 environ chez le bois de résineux [5]. La molécule de galactoglucomannane est relativement linéaire. Les ramifications observées chez le bois de résineux se trouvent majoritairement sur les monomères de glucose. Le degré de polymérisation de ces chaînes est d'environ 70 chez les feuillus, alors qu'il est compris entre 70 et 140 chez les résineux [5].

Les arabinogalactanes

Les arabinogalactanes possèdent une structure très complexe qui peut être de deux types différents. Ils sont présents en très grand nombre chez le mélèze mais beaucoup moins chez les autres résineux. Chez le mélèze, le degré de polymérisation varie entre 100 et 600, alors qu'il est compris entre 50 et 100 pour les autres résineux [10]. Ce type d'hémicelluloses ne se retrouve pas chez le bois de feuillus.

Les hémicelluloses peuvent être liées de manière covalente à la lignine, pour former ce qui est appelé des complexes lignine-hydrates de carbone. Ceci sera vu en détails dans la partie 2 de ce chapitre.

1.1.c. Lignine

Le taux de lignine varie selon les espèces entre 15 et 35%. Son rôle est de renforcer la paroi végétale. Il n'existe pas une structure unique de la lignine. Même au sein d'une espèce, la lignine peut présenter des différences. Cependant, une unité de base se retrouve au sein de toutes les lignines : le phénylpropane. Les carbones du noyau aromatique sont numérotés de 1 à 6, et ceux de la chaîne propane sont appelés C α , C β et C γ comme représenté sur l'unité I de la Figure 1.6. Il existe trois motifs différents de phénylpropane : le motif guaïacyle (G), le motif syringyle (S) et le motif p-hydroxyphényle (H) (Figure 1.6).

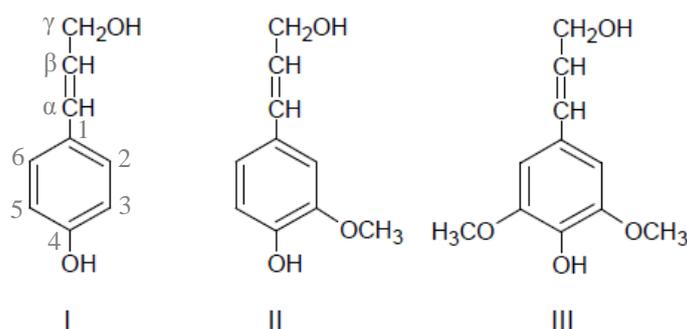


Figure 1.6 : Composés phénylpropanes, principaux constituants de la lignine (I : motif H, II : motif G, III : motif S) [5]

Les molécules de lignine sont formées par l'association de plusieurs de ces motifs [5]. Elles sont souvent très ramifiées et donc très complexes. Les liaisons formées entre ces motifs sont principalement des liaisons éthers qui représentent 60 à 70% des liaisons entre les unités phénylpropanes, la plus fréquente étant la liaison β -O-4 (Figure 1.7).

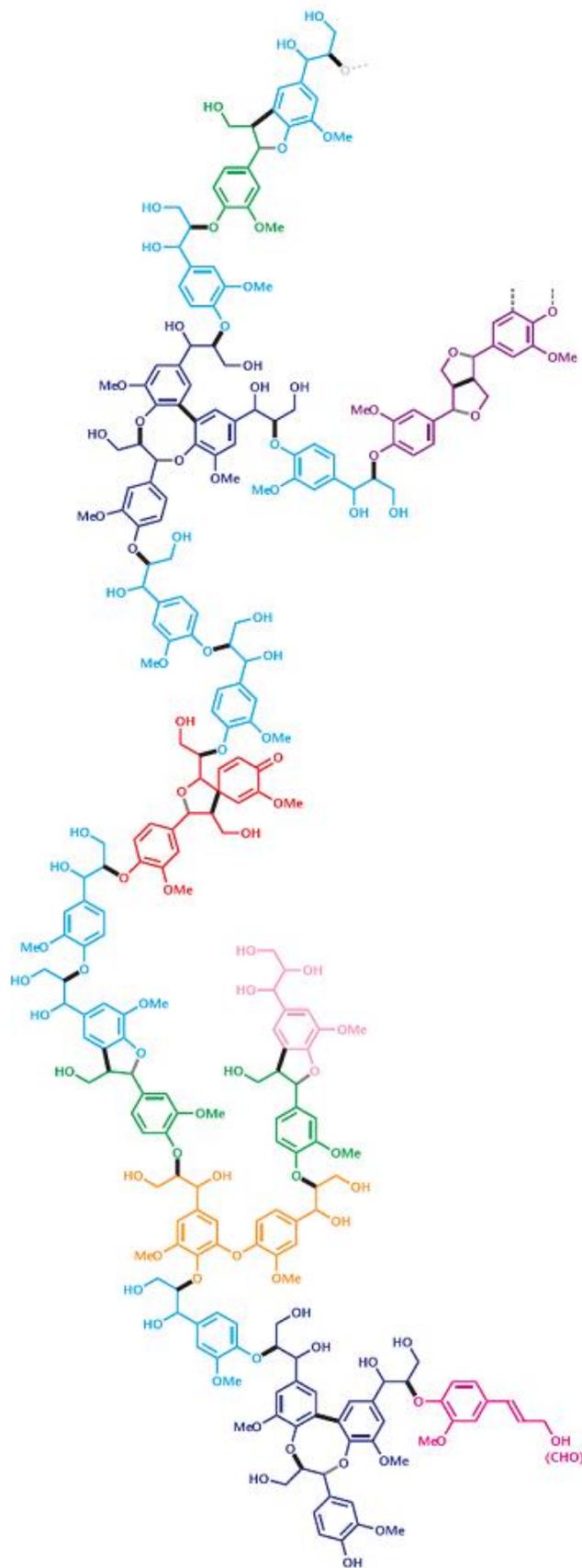


Figure 1.7 : Exemple de structure de lignine [11]

Mais d'autres types de liaisons existent, comme les liaisons α -O-4 ou les liaisons C-C. Concernant ces dernières, il s'agit principalement de liaisons 5-5, β -5 ou β - β' [8] (Figure 1.8).

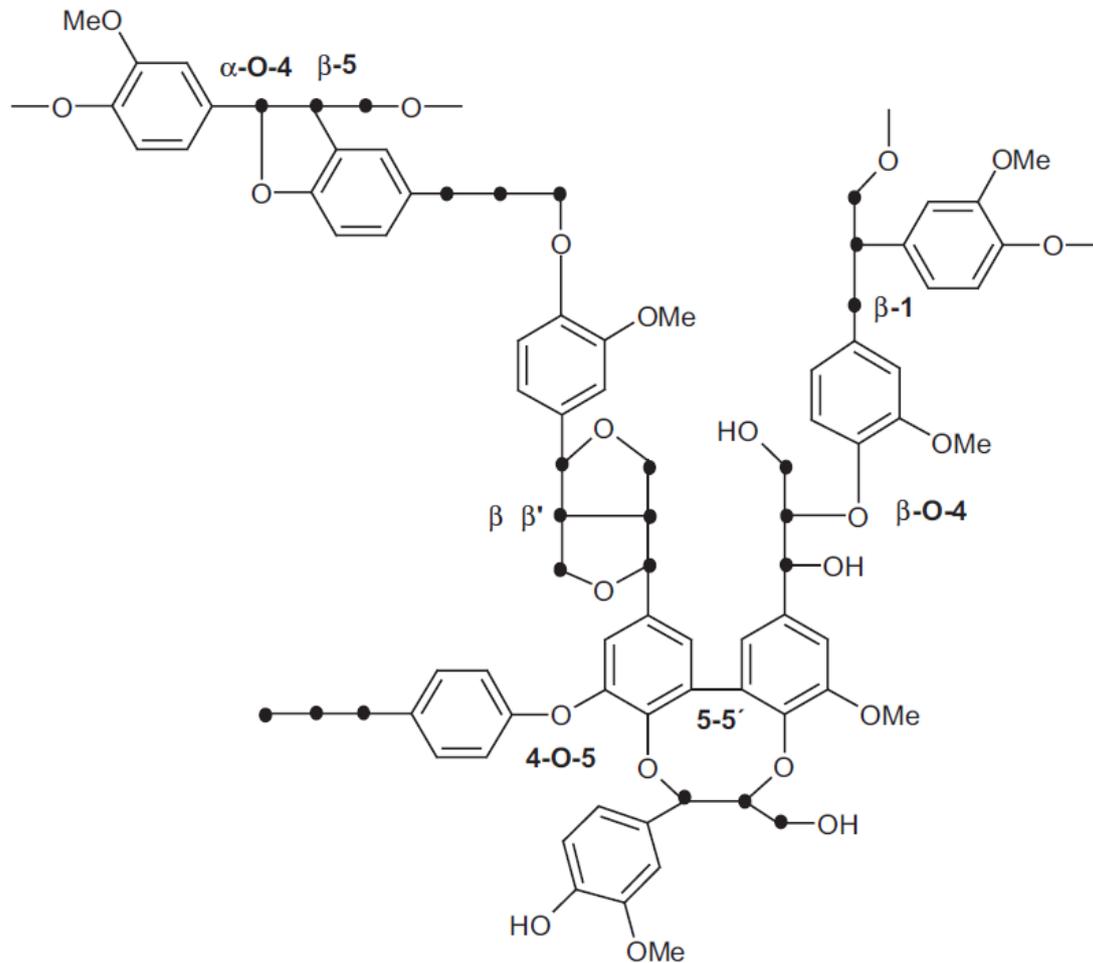


Figure 1.8 : Différents types de liaisons se retrouvant dans la lignine [4]

Parmi les nombreuses fonctions chimiques contenues dans la lignine, des phénols, des alcools, des carbonyles et des éthers sont retrouvés. Plusieurs de ces fonctions présentent des systèmes conjugués. Ce sont ces systèmes conjugués qui entraînent l'absorption des rayons UV de la lumière et qui provoquent la coloration du bois et donc de la pâte.

Les résineux possèdent en moyenne un plus fort taux de lignine que les feuillus. La lignine des résineux présente une plus forte proportion de motifs guaiacyles alors que chez les feuillus il s'agit majoritairement de motifs syringyles. Cela a une influence sur les groupements chimiques qui se retrouvent dans la lignine. Ainsi, les résineux posséderont plus de groupements hydroxyles alors que les feuillus auront plus de groupements méthoxyles.

Le Tableau 1.2 récapitule les principaux groupes fonctionnels qui se retrouvent dans la lignine native, que ce soit pour le bois de feuillu ou le bois de résineux [2].

Tableau 1.2 : Groupes fonctionnels se retrouvant dans la lignine native de feuillus et de résineux (valeurs données pour 100 unités phénylpropane) [2]

Groupe fonctionnel	Lignine de feuillus	Lignine de résineux
Hydroxyle phénolique	10-20	20-30
Hydroxyle aliphatique	110-115	115-120
Groupe méthoxyle	140-160	90-95
Groupe carbonyle	15	20

1.1.d. Autres composants du bois

D'autres composés, en proportion minoritaire par rapport à la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, sont présents au sein du bois. Ils peuvent représenter de 1 à 5% du bois [5] : les extractibles et les composés inorganiques. Ceux-ci varient en termes de proportion et de composition en fonction de l'espèce, de la saison et de la position géographique [5], [12].

Les extractibles du bois peuvent être différents entre bois feuillus et résineux. Il s'agit de matière organique à faible poids moléculaire dont les grandes familles sont données ci-dessous :

- Il peut s'agir de composés aromatiques : majoritairement des tanins hydrolysables et des phlobaphènes, qui sont des pigments insolubles dans l'eau dérivés des tanins. Sont retrouvés assez régulièrement des stilbènes, des lignanes, des flavonoïdes ainsi que tous leurs dérivés. Tous les dérivés du métabolisme de la lignine se retrouvent également dans cette catégorie d'extractibles [3].
- Les terpènes et terpénoïdes sont dérivés de l'isoprène. L'association de plusieurs unités isoprènes permet la formation de polyterpènes [3].
- Les acides aliphatiques, qui sont des acides gras saturés et insaturés, sont le plus souvent trouvés sous forme esters (comme les graisses et les huiles ou les cires) [5].
- Enfin, il est également possible de trouver des alcools dans le bois, comme des alcools aliphatiques ou des stérols [5].

Les composés inorganiques du bois sont tous contenus dans la cendre, le résidu obtenu après la combustion de la matière organique. Bien que le pourcentage de cette matière organique soit faible dans le bois (souvent compris entre 0,1 et 1,0% pour les essences tempérées), ces composants sont néanmoins essentiels à la croissance de l'arbre [5]. Ils varient souvent en fonction de l'essence mais aussi en fonction des conditions dans lesquelles l'arbre a poussé et de la zone du tronc. Le principal composant minéral se retrouvant dans le bois est le calcium. Il représente environ la moitié des éléments inorganiques. Il est suivi par le potassium et le magnésium [5]. Ensuite arrivent le manganèse, le sodium, le phosphore et le chlore. D'autres éléments se retrouvent au niveau de traces, c'est à dire à des concentrations inférieures à 50 ppm, chez la plupart des espèces (aluminium, fer, zinc, cuivre, baryum, plomb, nickel, cobalt, argent, molybdène) [13]. Chez les espèces tropicales, la silice peut se retrouver en pourcentage très important, dépassant parfois la concentration en calcium [14].

Enfin, il y a présence de pectines et protéines en faible proportion (moins de 0,5% du bois sec). Celles-ci entrent principalement dans la composition des parois cellulaires des fibres du bois au début de leur croissance [2].

1.1.e. Structure macroscopique du bois

Le bois est donc composé de différents composants : les microfibrilles de cellulose, constituées des chaînes de cellulose, sont enchevêtrées dans une matrice qui est constituée de lignine et d'hémicelluloses. Le bois est donc une structure fibrillaire. Les microfibrilles sont agencées ensemble sous forme de fibrilles qui elles même forment les parois des fibres du bois. La paroi des fibres est constituée de trois zones communément appelées, S1 ou paroi externe, S2 ou paroi moyenne et S3 ou paroi interne. Ces trois zones constituent ce qui est appelé la membrane secondaire. Les trois zones de la paroi sont distinguées par l'angle différent pris par les fibrilles de cellulose les constituant. Un ciment cellulaire constitué de lignine et d'hémicelluloses permet le maintien de l'ensemble. A l'extérieur de cette membrane secondaire est située la membrane primaire, constituée à moitié de lignine. Les autres constituants de la membrane primaire sont, par ordre d'importance, les hémicelluloses, la cellulose, les pectines et les protéines. La lamelle mitoyenne, ou lamelle moyenne, est une couche périphérique extérieure à la paroi. Elle est commune à plusieurs fibres. Elle permet à la fois la tenue de la fibre en elle-même et la cohésion entre les fibres. Elle est constituée à 70% de lignine, le reste étant des hémicelluloses. Enfin, au centre de chaque fibre se trouve un espace creux, le lumen, par lequel est transportée la sève. La constitution des fibres est représentée dans son ensemble en Figure 1.9.

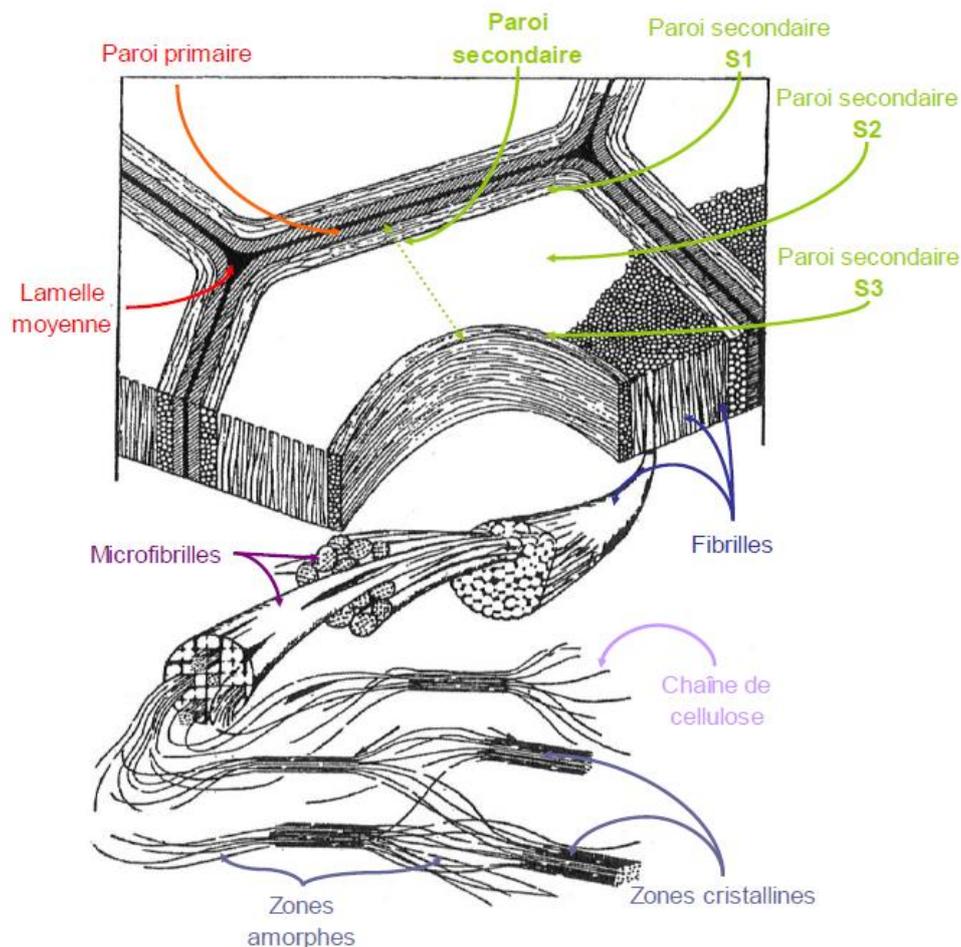


Figure 1.9 : Structure macroscopique du bois [15]

A l'échelle macroscopique, le bois de résineux et celui de feuillus se distinguent essentiellement par la présence d'aiguilles pour le premier et de feuilles, très souvent caduques, pour le second. La distinction peut également être effectuée grâce aux fruits de ceux-ci : ils sont en forme de cônes pour les résineux (d'où leur nom, également, de conifères) et non pour les feuillus. En plus de ces différences visibles au niveau de l'arbre, des différences de composition et de structure sont observables. Il peut s'agir de différence en teneur, en nature et en structure des composants. Cela peut induire des modifications dans les procédés de fractionnement du bois pour la production de cellulose.

1.2. Les bioraffineries lignocellulosiques

Il existe deux types de bioraffineries lignocellulosiques : celles qui traitent la biomasse par des procédés thermochimiques, en composés de base de type syngas ou huiles de pyrolyse et celles qui fractionnent les constituants du bois pour les valoriser.

Plateforme thermochimique

Ce type de bioraffinerie transforme toute la matière grâce à une déstructuration complète. Les procédés les plus communs sont la pyrolyse, la combustion, la torréfaction et la gazéification. La différence entre ces procédés vient principalement des conditions de pression et de

température appliquées. Ceux-ci peuvent être appliqués sur la biomasse brute ou sur des sous-produits, comme par exemple la liqueur noire des usines kraft. Des recherches sont actuellement menées pour tenter de gazéifier ce type d'effluent [16], [17].

Deux phases sont obtenues lors de la gazéification de la biomasse : la phase solide composée du « char », une sorte de charbon, et de goudrons et la phase gazeuse. La composition des gaz et leur teneur par rapport à la phase solide varie en fonction de la matière première mais aussi en fonction des conditions appliquées (température, pression, durée de gazéification). Les gaz produits (dihydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone) peuvent être brûlés pour produire de l'énergie. Le dihydrogène et le monoxyde de carbone peuvent servir de précurseurs à certains produits comme le diméthyl-éther, le méthane, le méthanol [18], l'éthanol [19] ou des hydrocarbures (procédé Fischer-Tropsch) [20]. Enfin le dihydrogène peut servir directement comme source d'énergie grâce aux piles à combustible.

La torréfaction et la pyrolyse sont très souvent utilisées en prétraitement de la gazéification. La pyrolyse amène à une huile qui peut donc soit être gazéifiée, soit valorisée sous d'autres formes, comme divers produits [21]. La torréfaction est un procédé permettant de mouler la biomasse plus facilement, ce qui est un point intéressant avant la gazéification [22].

La combustion est généralement utilisée pour la production d'énergie. C'est ce qui est actuellement effectué dans les usines kraft concernant la liqueur noire [23], [24].

Bioraffineries lignocellulosiques par fractionnement des constituants du bois

Les bioraffineries lignocellulosiques par fractionnement permettent de séparer puis valoriser les divers constituants de la biomasse, soit sous forme de matériaux, de produits chimiques, d'énergie ou de carburants [6]. Ce terme provient de l'analogie avec le terme de raffinerie pétrolière qui vise à fractionner le pétrole brut, puis à valoriser les différentes fractions obtenues en carburants, énergie, produits chimiques et polymères.

Un des enjeux actuels est justement de remplacer le pétrole par des ressources renouvelables, telles que la biomasse lignocellulosique.

Trois types de composés peuvent être obtenus à partir de la biomasse :

- Des matériaux : fibres cellulosiques, nanocristaux de cellulose [25], microfibrilles de cellulose ou polymères [26] ;
- Des carburants liquides et gazeux : bioéthanol, biodiesel, butanol, biogaz ou hydrocarbures similaires à ceux produits par la pétrochimie ;
- Des produits chimiques : de très nombreuses molécules pourraient être produites à partir d'hydrates de carbone, dont par exemple, l'acide succinique, l'éthanol en tant que précurseur à de nombreux produits, l'acide lévulinique, le glycérol, le xylitol, le sorbitol ou encore l'acide aspartique [27]–[29].

1.2.a. Plateforme sucres

Certaines bioraffineries visent principalement à hydrolyser les sucres issus des polysaccharides. C'est ce qui est appelé une plateforme sucre ou plateforme biochimique, puisque certains procédés utilisent parfois des microorganismes lors de fermentations ou d'hydrolyses enzymatiques. C'est le cas par exemple du projet Futurol [27], qui vise à produire de l'éthanol à partir des sucres issus de biomasse lignocellulosique. En 2012, plus de

104 MT d'éthanol ont été produites principalement à partir de glucose provenant de l'amidon ou de saccharose [30].

L'hydrolyse enzymatique qui est déjà utilisée pour la production d'éthanol à partir d'amidon n'est pas encore totalement au point pour la production d'éthanol de seconde génération. Que ce soit pour l'hydrolyse de la cellulose ou pour celle des hémicelluloses, l'utilisation d'importants cocktails enzymatiques est nécessaire [31]–[33].

Des améliorations doivent être effectuées sur les microorganismes pour que ceux-ci puissent rendre l'hydrolyse enzymatique efficace et rentable [34].

1.2.b. Bioraffineries intégrées à des usines de production de cellulose

Les usines de production de pâte à papier sont déjà en quelque sorte des bioraffineries étant donné qu'elles utilisent une matière première renouvelable, le bois, qu'elles le fractionnent pour obtenir un matériau, la cellulose, qu'elles produisent de l'énergie (chaleur et électricité) et pour certaines, fournissent des produits issus des extraits du bois à l'industrie chimique. La cellulose est le produit majoritaire de ces usines, et sert à la production de papier, cartons, ou pour des usages textile (la viscose par exemple) ou chimiques (esters et éthers de cellulose). Lors de ce traitement, les autres composants, la lignine et les hémicelluloses, sont dégradés et solubilisés dans l'effluent du procédé, la liqueur noire. Celui-ci est évaporé, concentré puis brûlé pour produire l'énergie nécessaire à l'usine toute entière. La partie excédentaire d'énergie est soit revendue au réseau, soit utilisée par une papeterie (usine produisant le papier ou le carton) si celle-ci est située à proximité de l'usine de production de pâte. Cette valorisation sous forme d'énergie de l'effluent est nécessaire à l'usine, mais d'autres valorisations complémentaires existent parfois, comme la production de tall-oil, d'essence de térébenthine, de vanilline ou encore de lignosulfonates.

Plusieurs procédés, existant au stade industriel ou seulement au stade pilote, peuvent mener à la séparation et à la valorisation des différents composants du bois dans le cadre d'une bioraffinerie lignocellulosique. Ceux-ci sont décrits dans les parties ci-dessous.

Procédés de fractionnement acide

Cuisson au bisulfite-acide

La cuisson bisulfite a été développée en 1857 par Benjamin Tighman et fut pendant longtemps le procédé majoritairement utilisé pour la production de papier blanc, avant le développement des procédés de blanchiment qui ont permis au procédé kraft de s'imposer comme procédé majeur. En 2012, seulement 3% de la production mondiale de pâte cellulosique chimique, soit 4200 kT, ont été produits selon ce procédé [35].

Comme son nom l'indique, ce procédé utilise l'ion bisulfite, HSO_3^- . Sa formation a lieu par réaction entre un alcali et le dioxyde de soufre (SO_2). Il s'agit donc d'une délignification en milieu acide. Le pH de la liqueur utilisée est compris entre 1,5 et 2,5. Les temps de réaction sont assez longs, entre 6 et 8 heures et à des températures comprises entre 120 et 170 °C.

Le principe consiste à solubiliser la lignine en la sulfonant, son hydrolyse directe étant assez limitée dans ces conditions. Si les conditions sont trop sévères, des réactions de condensation de la lignine peuvent apparaître. Les hémicelluloses subissent, quant à elles, une hydrolyse dans des conditions acides et sont donc extraites dans la liqueur, principalement sous forme de

monomères (jusqu'à 80%). Certaines usines valorisent ces monomères sous forme d'éthanol après fermentation [36] : l'usine Tembec de Témiscaming au Canada produit 12 millions de litres d'éthanol par an, l'usine de Dömsjö, en Suède, en produit 15 millions et l'usine de Borregaard, en Norvège, 20 millions. La cellulose est également hydrolysée mais en moindre proportion, puisque celle-ci est protégée grâce à sa structure cristalline. La rupture des fibres n'est pas homogène du fait de l'absence de gonflement, ce qui rend les fibres plus fragiles. Ceci explique pourquoi aujourd'hui la cellulose produite par les usines au bisulfite n'est pratiquement plus utilisée pour faire du papier, mais plutôt de la cellulose à usage textile ou chimique [37].

Les cuissons au bisulfite sont les seuls procédés de fractionnement acide du bois utilisés à l'échelle industrielle. Les deux procédés décrits ci-après n'ont pour le moment pas dépassé l'échelle pilote.

Les procédés OrganoSolv

Les procédés OrganoSolv utilisent des réactifs organiques pour fractionner la biomasse lignocellulosique. Il peut s'agir d'un acide (par exemple l'acide acétique, l'acide formique), d'un alcool (par exemple le méthanol ou l'éthanol), d'acétone, de DMSO (diméthylsulfoxyde) ou encore des mélanges éthanol/eau ou eau/glycérol, pendant un temps relativement long (2 à 5 heures) à température élevée (entre 170 et 190 °C). Parfois, l'ajout d'un acide ou d'une base est nécessaire à l'augmentation du rendement d'extraction [38]–[42]. Le recyclage des réactifs problématique est un frein au développement industriel de ce procédé.

Une partie de la lignine et des hémicelluloses est dissoute dans la liqueur. La lignine est récupérée par précipitation, après dilution de l'effluent du procédé par de l'eau [38]. Cet effluent contient une grande partie des hémicelluloses solubilisées. Les fibres qui sont insolubles en solution sont quasiment délignifiées et sont séparées de la liqueur par filtration. Ce procédé est majoritairement utilisé comme prétraitement de la biomasse pour la production de biocarburants : les hémicelluloses se retrouvent majoritairement sous forme de monomères fermentescibles, et la cellulose qui a été dégradée par le procédé est ensuite soumise à une hydrolyse enzymatique pour l'obtention de glucose, qui sera à son tour fermenté en éthanol. Il faut ensuite trouver un moyen de valoriser la lignine isolée, qui présente l'avantage d'être non soufrée. Il pourrait également être utilisé pour traiter les résidus forestiers [39].

L'explosion à la vapeur

L'explosion à la vapeur est un procédé qui permet de désintégrer la matière lignocellulosique lors d'une décompression brutale. Le bois est pour cela placé sous haute pression de vapeur (entre 10 et 50 bar) et à haute température (entre 170 et 220 °C) pendant 5 à 30 minutes. Le dioxyde de soufre peut être utilisé comme catalyseur de la réaction (entre 0,2 et 5%) [43]–[46]. Les fibres obtenues à la fin de l'explosion à la vapeur sont riches en cellulose et en lignine. En solution se trouvent les hémicelluloses qui ont été extraites et dégradées ainsi qu'une faible partie de la lignine. Enfin, des produits de dégradation des sucres comme le furfural, et des acides organiques créés lors du procédé se retrouvent dans la vapeur.

La dégradation des fibres qu'entraîne l'explosion à la vapeur ne permet pas sa mise en place dans une bioraffinerie papetière, les fibres cellulosiques étant inutilisables en tant que telles. Cependant, dans un secteur où seule la fermentation des saccharides est envisagée, cette

méthode est plus efficace que d'autres prétraitements du bois, tels que l'autohydrolyse par exemple, puisqu'elle permet une meilleure extraction des hémicelluloses [47]. L'explosion à la vapeur doit être suivie d'une hydrolyse enzymatique de la cellulose pour obtenir des monomères, qui subiront par la suite, l'étape de fermentation permettant l'obtention d'éthanol [42].

Cas des procédés de fractionnement alcalins

Le procédé kraft

Le procédé kraft est majoritairement utilisé par les papetiers pour produire des fibres cellulosiques qui servent principalement à la production du papier [48]. En 2012, environ 130 millions de tonnes de pâtes kraft ont été produites. Le procédé kraft permet de dégrader et de dissoudre la lignine à haute température (entre 150 et 170 °C). En effet, les fibres peuvent se dissocier après le départ de 90% de la lignine. Le rendement en fibres obtenu par ce type de méthode est de l'ordre de 45 à 55%. Tout comme le procédé au bisulfite, une partie importante d'hémicelluloses et une faible quantité de cellulose sont également solubilisées. Le détail des mécanismes ayant lieu lors des cuissons sera vu dans la Partie 3.2.

Les réactifs utilisés pour la cuisson kraft sont la soude (NaOH) et le sulfure de sodium (Na₂S). Cela permet d'obtenir en solution les ions HO⁻ et HS⁻. Le rôle d'HS⁻ est d'accélérer la délignification et de rendre la cuisson plus sélective.

Les propriétés de la liqueur blanche sont définies par plusieurs grandeurs qui sont l'alcali effectif (AE), l'alcali actif (AA) et la sulfidité (S). Ils sont définis par les équations suivantes (Equations 1.1, 1.2 et 1.3) :

$$\text{Alcali Actif} = AA = NaOH + Na_2S \quad \text{Equation 1.1}$$

$$\text{Alcali Effectif} = AE = NaOH + 0.5Na_2S \quad \text{Equation 1.2}$$

$$\text{Sulfidité (\%)} = \frac{Na_2S}{AA} = \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} \quad \text{Equation 1.3}$$

Les alcalis effectif et actif s'expriment en équivalent massique de NaOH (ou Na₂O) par rapport au bois sec.

Pour garder un bon rendement et une bonne qualité de pâte, la délignification doit être limitée à un certain degré : l'indice Kappa, proportionnel à la quantité résiduelle de lignine dans la pâte (sera vu plus en détails dans le Chapitre 4 Partie 1.4), ne doit en général pas être plus bas que 25 à 30 pour les résineux et 15 à 20 pour les feuillus.

Après la cuisson, la pâte obtenue contient des éléments n'ayant pas été suffisamment délignifiés (les incuits) qui doivent être retirés, par une opération de classage. Les fibres obtenues serviront en majorité à la production de cellulose à usage chimique ou bien de la pâte à papier.

L'effluent de la cuisson, la liqueur noire, est récupérée en fin de cuisson. Cette liqueur, composée d'eau, d'acides organiques provenant des saccharides, de composés phénoliques

provenant de la lignine, d'une faible quantité des réactifs de départ et de leurs produits de dégradation est ensuite concentrée puis brûlée dans une chaudière. Cette combustion permet de produire l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine ce qui la rend autonome. De nos jours, les usines de pâtes à papier sont même excédentaires en énergie. Ce surplus d'énergie créé est vendu à EDF (Electricité de France) pour être disponible sur le réseau [4], [49].

La liqueur noire est « régénérée » en liqueur blanche pour pouvoir être réutilisée comme réactif de cuisson. Cela se déroule en quatre phases (Figure 1.10) :

- Evaporation de la liqueur noire avec concentration jusqu'à 70 - 80% de matières sèches avec appoint en produits chimiques : ajout d'environ 10 kg de Na_2SO_4 par tonne de bois (ceci permet de compenser la perte en produits chimiques ayant lieu lors du lavage de la pâte après cuisson) ;
- Incinération de la liqueur épaisse : formation de carbonate de sodium et de sulfure de sodium à partir de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: la liqueur obtenue est appelée liqueur verte ;
- Caustification des cendres issues de la combustion (liqueur verte) : régénération de la soude par ajout de chaux (CaO) ;
- Calcification de la chaux à une température supérieure à $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

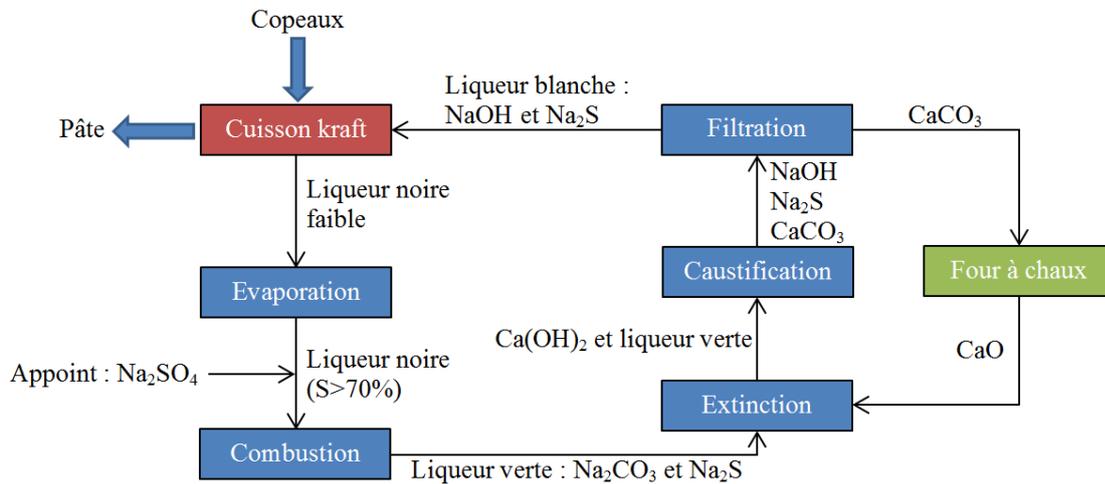


Figure 1.10 : Schéma simplifié du procédé de régénération de la liqueur noire après une cuisson kraft [7]

La Figure 1.11 présente le schéma d'une usine kraft actuelle.

Après la cuisson, les fibres contenant encore 3 à 5% de lignine, sont blanchies par une séquence de blanchiment dans le cas où l'objectif est de produire des fibres cellulósiques blanchies.

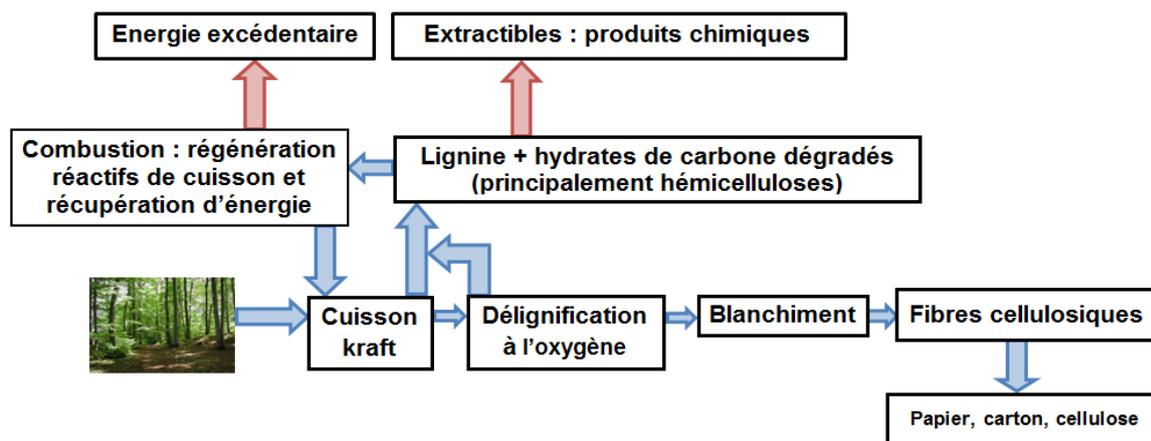


Figure 1.11 : Usine kraft moderne

En plus de la lignine, une grande partie des hémicelluloses sont solubilisées et dégradées dans la liqueur noire. Leur pouvoir calorifique étant environ deux fois plus faible que celui de la lignine, une autre valorisation des hémicelluloses sans perturber l'équilibre énergétique de l'usine pourrait être envisagée. Ceci fait l'objet de recherches en cours sur l'extraction des hémicelluloses du bois en amont de la cuisson kraft.

Une partie des extractibles du bois peut être récupérée au cours du procédé kraft : les produits volatils (les terpènes principalement) sont valorisés sous forme d'essence de térébenthine, et les acides gras et acides résiniques, non volatils, sont récupérés lors de la phase de concentration de la liqueur noire (ils précipitent en surface de la liqueur noire), et constituent le tall-oil. L'essence de térébenthine et le tall-oil sont vendus à des industriels de la chimie, qui les valorisent en une large gamme de produits.

Le fait que les usines soient excédentaires en énergie pourrait également inciter les industriels à extraire une partie de la lignine de la liqueur noire. Cependant, environ 35000 tonnes par an seulement, sur les 70 MT disponibles, sont valorisées d'une autre manière. La société Mead-Westvaco fait partie des rares industries à isoler et commercialiser la lignine kraft comme un produit industriel à part entière, et ce depuis plus de 40 ans.

Les procédés sans soufre

Cuisson soude

La cuisson à la soude a été utilisée à partir de 1854 de manière à produire industriellement de la pâte à partir de peuplier [50]. Ce procédé n'est actuellement que très peu utilisé, à l'exception des usines utilisant des plantes annuelles, du fait de la moins bonne délignification du bois comparativement à une cuisson kraft, et aux qualités moindres des fibres obtenues. Quelques usines pour lesquelles la cuisson kraft pose problème à cause des odeurs que peuvent dégager les composés soufrés peuvent parfois utiliser des cuissons soude, le plus souvent accompagnées d'antraquinone.

Cuisson Soude/AQ

La principale différence entre une cuisson soude-antraquinone et une cuisson kraft réside dans le remplacement du sulfure de sodium par de l'antraquinone. L'apport alcalin est donc seulement dû à l'ajout de soude, l'antraquinone fonctionnant uniquement comme catalyseur.

La suppression du soufre permet de faciliter la régénération des réactifs de départ. En effet, la combustion de la liqueur noire de cuisson kraft génère une zone de combustion réductrice et provoque également la corrosion de l'intérieur de la chaudière. Un autre avantage réside en l'élimination des mauvaises odeurs dues aux composés soufrés. Cependant, l'antraquinone ne peut être régénérée en fin de cuisson [8].

Les caractéristiques des pâtes obtenues après une cuisson soude/AQ possèdent des caractéristiques mécaniques plus faibles que celles obtenues suite à une cuisson kraft/AQ [51], mais néanmoins supérieures à celles obtenues pour une cuisson à la soude, ce qui explique que ce procédé soit peu répandu industriellement.

D'autres procédés alcalins, décrits ci-dessous, ont été testés par les papetiers mais n'ont pas dépassé le stade du pilote.

Procédé IDE

Le procédé IDE est en fait une amélioration du procédé soude-antraquinone, mais les pâtes obtenues sont plus difficiles à blanchir que des pâtes kraft [8].

Le procédé IDE est séparé en trois phases :

- L'étape d'imprégnation, « I », consiste à faire tremper les copeaux de bois dans une solution alcaline constituée de NaOH et de Na₂CO₃. Ainsi la solution peut pénétrer dans le bois et l'intégralité des copeaux est imprégnée. Le bois en solution est alors chauffé à une température choisie pendant une certaine durée. Puis la solution alcaline est retirée et est remplacée par une solution d'éthanol.
- L'étape de délignification, « D », consiste à chauffer le bois rempli de la solution d'éthanol. La température et la durée de chauffage peuvent varier en fonction du taux de lignine résiduelle voulue. Les températures sont cependant plus élevées pour les résineux que pour les feuillus (170 – 180 °C contre 135 – 175 °C). De la soude peut être ajoutée lors de cette étape pour permettre un meilleur départ de lignine.
- L'étape d'extraction, « E », de la lignine.

Fractionnements alcalins au sulfite

L'ajout d'antraquinone lors d'une cuisson sulfite peut permettre d'effectuer celle-ci dans des conditions alcalines (AS-AQ) [52].

Le rendement de ce type de pâte est meilleur que pour une cuisson kraft classique, mais pour les résineux, les indices kappa obtenus sont élevés (autour de 40 au lieu de 25-30 pour les cuissons kraft). Les avantages de ce type de cuissons sont que l'aptitude au blanchiment et les propriétés mécaniques de ces pâtes sont meilleures que celles des pâtes kraft, notamment pour la résistance à la déchirure. Les inconvénients concernent la régénération des réactifs ainsi que la délignification finale [52].

Un autre type de procédé a été étudié : le procédé ASAM (alkaline sulfite anthraquinone methanol), qui ajoute du méthanol au procédé décrit précédemment. Le procédé ASAM permet d'obtenir des rendements plus élevés que lors d'un procédé kraft [52], [53]. Il est également possible d'avoir des pâtes avec un indice kappa assez faible tout en ayant un fort DP et de bonnes propriétés mécaniques. Par exemple, sur des résineux, il est possible

d'obtenir une pâte ayant un indice kappa de 20, un DP de 1300 et un rendement de 50% [52]. Ce genre de procédé, très proche du procédé OrganoSolv, pose des problèmes de régénération des réactifs ainsi que de forts coûts de mise en œuvre. Ils ne peuvent donc pas encore être développés au niveau industriel même si les résultats obtenus sont encourageants.

Procédés de blanchiment des fibres cellulosiques

Le blanchiment à l'oxygène

Les pâtes à papier obtenues après la cuisson contiennent encore de la lignine (environ 3 à 6% pour les résineux et 1,5 à 4% pour les feuillus) [4]. Il est donc nécessaire après la cuisson d'appliquer une étape supplémentaire pour éliminer toute la lignine résiduelle pour l'obtention de fibres cellulosiques blanches : il s'agit du blanchiment, qui se fait en plusieurs stades.

Le stade de délignification à l'oxygène permet dans un premier temps d'éliminer une grosse partie de la lignine résiduelle. Des taux de délignification de 50% peuvent être atteints avec ce seul stade. La délignification permet alors d'oxyder la lignine et de permettre sa solubilisation. Un double stade à l'oxygène peut aussi être effectué, ce qui permet d'augmenter la délignification à 70%.

Une délignification à l'oxygène s'effectue dans des conditions alcalines, sous haute température et sous pression (100 °C, 5 bar) car l'oxygène est peu soluble. La charge en oxygène est alors de 1 à 3%. Au lieu d'utiliser de la soude, la liqueur blanche peut être utilisée comme source d'alcali.

L'avantage de cette technique est son coût peu onéreux. De plus, l'utilisation de l'oxygène est plutôt avantageuse pour l'environnement. Par contre, l'investissement est très important. Il y a nécessité d'investir dans un réacteur sous pression ainsi que dans un laveur (Figure 1.12) [54]. L'investissement est encore plus important pour un système de double stade à l'oxygène (Figure 1.13).

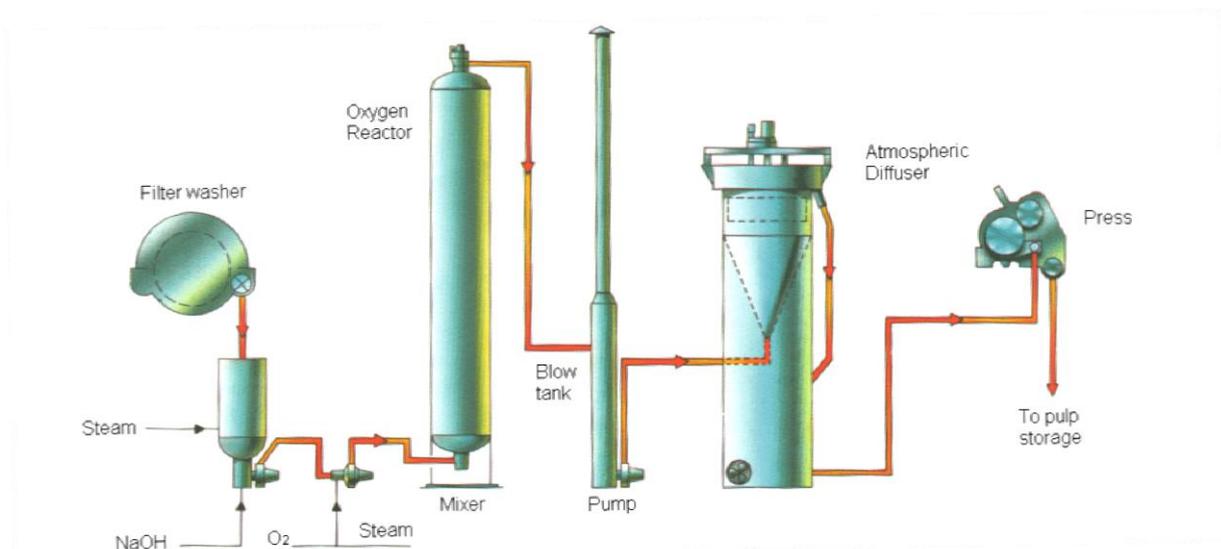


Figure 1.12 : Système de délignification à l'oxygène en une étape [54]

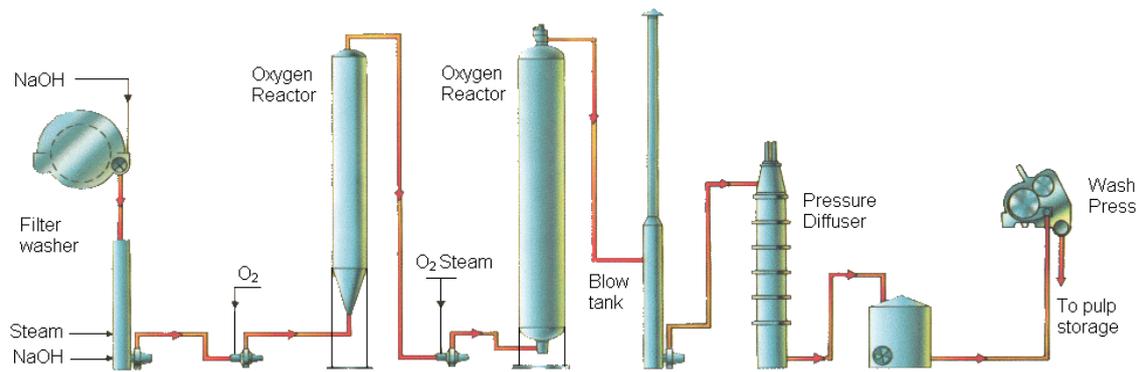


Figure 1.13 : Système de délignification à l'oxygène en deux étapes [54]

Les séquences de blanchiment

Il existe deux types de séquences de blanchiment : les séquences ECF (Elemental Chlorine Free) et les séquences TCF (Totally Chlorine Free). Comme leur nom l'indique, les séquences ECF utilisent des stades de blanchiment pouvant comporter des composés chlorés, comme le dioxyde de chlore, alors que les séquences TCF les excluent totalement.

Actuellement, la grande majorité des usines blanchissent encore la pâte avec des séquences ECF, les législations environnementales en vigueur, acceptant que les usines rejettent des petites quantités de composés organochlorés. En 2010, seuls 5 MT de la pâte produite ont été blanchies par une séquence TCF, ce qui représente 6% de la production mondiale de pâte blanchie [55].

La séquence ODED est une séquence typiquement utilisée (O représente le stade à l'oxygène, D les stades au dioxyde de chlore, et E un stade d'extraction alcaline utilisant de la soude). Elle permet en effet d'obtenir de bons rendements, tout en ayant des pâtes stables, peu dégradées et ayant un indice de blancheur élevé. Parfois dans ce type de séquence peut être rajouté un stade P, utilisant du peroxyde d'hydrogène.

Les séquences TCF utilisent pour la plupart, en plus du stade à l'oxygène et de stades au peroxyde d'hydrogène, un stade à l'ozone (Z). L'avantage de ce type de séquences est qu'il ne produit pas de composés organochlorés connus pour avoir un impact négatif sur l'environnement. L'ozone agit de plus à basse température et les temps de réaction sont très courts. Sa mise en œuvre a débuté au début des années 1990. L'ozone est généré sur site au moyen de décharges électriques dans un courant d'oxygène gazeux. L'ozone étant un agent de blanchiment particulièrement puissant, son utilisation entraîne une baisse de la consommation d'autres agents chimiques de blanchiment, mais la cellulose peut également être impactée par ce type de blanchiment : une baisse du DPv plus importante que pour les stades D est observée [56].

1.2.c. Amélioration des bioraffineries adossées au procédé kraft

Comme il vient d'être vu, le procédé kraft, qui est le procédé majeur industriel pour le fractionnement du bois, ne valorise que la cellulose et certains extraits du bois, les autres composés étant brûlés dans la chaudière de l'usine. Ces usines étant excédentaires en énergie, il pourrait être envisagé, sans perturber l'équilibre énergétique de l'usine, de valoriser les

hémicelluloses et une petite partie de la lignine en produits ou matériaux, ce qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches et qui est résumé ci-dessous.

Extraire et valoriser les hémicelluloses avant la cuisson avec la préhydrolyse

Afin d'améliorer la valorisation des hémicelluloses, un traitement en amont des procédés de fractionnement peut être appliqué pour extraire une partie de ces hémicelluloses. Plusieurs types de prétraitement peuvent être appliqués en fonction des caractéristiques et utilisations voulues des hémicelluloses mais également en fonction de la valorisation du reste de la biomasse. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est d'extraire une partie des hémicelluloses tout en appliquant les procédés de fractionnement alcalin décrits précédemment. Le prétraitement qui convient le mieux dans ce type de cas est la préhydrolyse : l'ajout d'eau ou d'acide dilué à haute température ou d'acide concentré à basse température permet ainsi d'extraire assez sélectivement les hémicelluloses [4]. La préhydrolyse est effectuée industriellement dans quelques usines qui produisent de la cellulose à usage textile ou chimique, et qui cherchent à éliminer pratiquement complètement les hémicelluloses pour l'obtention de cellulose la plus pure possible. Dans ces cas, les usines ne cherchent pas à valoriser les hémicelluloses extraites, celles-ci étant ensuite soumises aux conditions de la cuisson kraft avec les copeaux.

Dans le cas de bioraffineries papetières qui viseraient à obtenir à la fois de la pâte cellulosique et à valoriser une partie des hémicelluloses, une préhydrolyse trop sévère ne sera pas forcément appliquée, pour ne pas dégrader les hémicelluloses extraites, ce qui est le cas dans notre étude. En effet, lorsque les conditions de la préhydrolyse sont trop sévères, une partie des monomères peut subir des réactions de déshydratation conduisant à la formation de composés de dégradation des saccharides tels que le furfural (à partir des pentoses), le 5-HMF (5-hydroxyméthylfurfural) (à partir des hexoses), l'acide lévulinique et l'acide formique [57]. L'efficacité d'extraction des hémicelluloses par la préhydrolyse est plus importante pour les feuillus que pour les résineux. De plus, les résineux contiennent plus de lignine, qui a, qui plus est, une tendance plus importante à subir des réactions de condensation lors de la préhydrolyse [4].

Plusieurs types de préhydrolyse existent. L'autohydrolyse et l'hydrolyse acide sont des procédés acides d'extraction des hémicelluloses. Il existe également des procédés alcalins, mais aussi l'explosion à la vapeur ou l'hydrolyse enzymatique, cette dernière nécessitant encore des améliorations pour atteindre les objectifs attendus concernant l'extraction des hémicelluloses.

L'autohydrolyse, qui est appliquée dans cette étude, consiste en l'ajout d'eau au bois et au chauffage de l'ensemble pour permettre l'extraction des hémicelluloses. Elle repose sur le fait que les groupements acétyles des hémicelluloses du bois sont hydrolysés en présence d'eau à forte température. Ces acétyles forment donc de l'acide acétique qui fait baisser le pH de la solution. Une hydrolyse des hémicelluloses et d'une petite partie de la cellulose a alors lieu [34], [58]. Le principe est le même qu'une hydrolyse acide, à l'exception que l'acidité du milieu est obtenue grâce à la libération d'acide directement du bois et non pas grâce à l'ajout d'un acide minéral externe. Les hémicelluloses sous forme d'oligomères et de monomères sont donc libérés dans l'eau, qui sera appelée préhydrolysats à la fin de l'étape.

Actuellement, plusieurs projets travaillent sur la valorisation de ces hémicelluloses. Plusieurs types de prétraitements peuvent être appliqués pour extraire ces hémicelluloses (Chapitre 1 Partie 1.2.b).

Les hémicelluloses, comme sources de monomères ou d'oligomères, sont actuellement au cœur de recherches sur la production de bio-éthanol [59], [60], d'antioxydants [61], d'édulcorants [62], [63], de tensio-actifs [9], mais aussi dans le domaine de la santé (réduction du taux de sucres dans le sang [64], amélioration de l'absorption du calcium [65], amélioration des activités gastro-intestinales [66], [67]).

Récupération et valorisation de la lignine

Actuellement dans les usines kraft, la lignine est brûlée lors de la combustion de la liqueur noire, ce qui permet l'apport d'énergie pour le fonctionnement de l'usine. Ce procédé fonctionne très bien et permet l'approvisionnement en énergie de l'usine kraft dans son ensemble. Chaque année, environ 70 millions de tonnes de lignine sont produites par les usines kraft [68]. La production mondiale de lignines kraft non utilisée comme combustible est d'environ 0,1 million de tonnes, tandis que celle de lignines sans soufre est très limitée (<5000 tonnes) [68]. Le développement d'un nouveau procédé de précipitation de la lignine couplé à la production de cellulose par des procédés alcalins sans soufre (de nos jours, essentiellement développé pour les plantes annuelles), pourrait permettre la commercialisation de la lignine sans soufre obtenue par ce procédé [68].

Cependant, certains projets mettent l'accent sur d'autres voies de valorisation de la lignine à plus haute valeur ajoutée. Il s'agit de plus, d'une des molécules les plus présentes sur Terre, donc l'une des ressources renouvelables les plus importantes, et il s'agit de la seule source de composé aromatique dans la nature.

La lignine est un polymère thermoplastique qui peut être utilisé dans la fabrication de composites. De plus, sa température de transition vitreuse est augmentée lorsqu'il s'agit de lignine kraft extraite de la liqueur noire (124 à 174 °C pour la lignine kraft contre 65 à 105 °C pour la lignine non modifiée de bois) [69], [70]. Elle peut donc entrer dans la fabrication de plusieurs types de matériaux polymères [71], comme les films d'amidon, les polyuréthanes et les thermoplastiques.

Les valorisations à haute valeur ajoutée de la lignine sont multiples. Elle peut entre autres, servir à la fabrication de molécules : vanilline ; molécule plateforme pour la fabrication de fibres de carbone et de fertilisants azotés [69], [72] ; liant moléculaire permettant la substitution partielle des résines phénol-formaldéhydes (résines PF) dans la fabrication de panneaux contreplaqués et de fibres à moyenne densité (MDF) [73] et liant renouvelable sans émissions tel que les liants lignine-furane ; tensioactifs [68] ; stabilisateur UV et colorant [68] ; matière première pour la fabrication de synthons aromatiques [68] ; produits chimiques à base aromatique, comme les phénols, qui pourraient être obtenus par dépolymérisation de la lignine [74].

La société Lignol, qui applique le procédé Alcell au niveau pilote en Amérique du Nord, annonce produire de la lignine de haute pureté comme coproduit de l'éthanol pour diverses applications comme : résine d'encapsulation de cartes à circuit imprimé, résine PF, résine de fonderie, antioxydant dans les caoutchoucs, additifs pour les aliments pour animaux,

tensioactifs renouvelables, adjuvants pour le béton, fibres de carbone et fabrication de carbone activé [75].

Le procédé LignoBoost, développé par Innventia permet d'extraire de la lignine de haute pureté des liqueurs noires dans les usines kraft. Cette lignine pourrait être utilisée pour la production de produits à haute valeur ajoutée, comme ceux décrits ci-dessus ou bien comme apport d'énergie, en remplacement des carburants d'origine fossile par exemple [76].

En France, la société CIMV, a développé un concept de bioraffinerie basé sur un procédé de type Organosolv au niveau pilote, et a donc cherché, elle aussi à extraire la lignine des autres composés pour la valoriser. Elle isole de la lignine pure et à haute valeur ajoutée, nommée Biolignine[®]. Sa structure est composée d'oligomères linéaires à faible poids moléculaire et elle se comporte de la même manière que les oligomères et les polymères phénoliques homologues issus de la pétrochimie. La Biolignine[®] peut être utilisée dans des applications décrites précédemment, comme dans la fabrication de résines et de composites par exemple [77].

Gazéification de la liqueur noire

L'effluent des procédés de fractionnement, la liqueur noire, est actuellement brûlée dans des chaudières de récupération Tomlinson. Ces chaudières ont vu le jour dans les années 1930 et sont utilisées pour régénérer les réactifs de départ et produire l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine. Elles ont depuis subi de nombreuses améliorations mais le principe de départ est toujours le même [23].

De nouvelles méthodes pour permettre une amélioration de cette technologie sont actuellement sujettes aux recherches. Une des méthodes les plus prometteuses est de procéder à une gazéification de la liqueur noire.

Le BLGCC (Black liquor gasifier combined cycle) est un système permettant de produire plus d'énergie et ayant des aspects environnemental, sécuritaire et économique avantageux. Ces différents points rendent son développement intéressant au sein d'une usine de production de pâte dans le but d'améliorer le procédé kraft lui-même [78].

Les principaux gaz produits lors d'une gazéification sont : H₂O, CO, CO₂, CH₄, H₂. Ces gaz pourront être utilisés pour produire de l'énergie. Cet apport en énergie sera différent en fonction des PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) de chaque gaz. Le méthane est le gaz apportant le plus d'énergie puisqu'il a un fort pouvoir calorifique (PCI = 803,3 kJ/mol).

La durée de vie d'une chaudière de récupération est d'environ 30 à 40 ans. Beaucoup arrivent aujourd'hui en fin de vie. Certaines usines sont donc en train de remplacer actuellement leurs chaudières et certaines se demandent si le remplacement d'une chaudière Tomlinson par un BLGCC ne serait pas plus économique pour elles (Figure 1.14) [79].

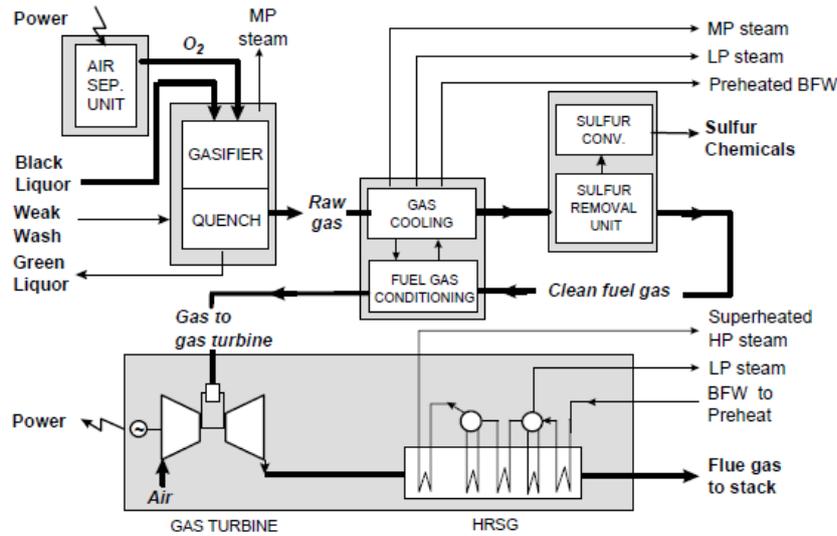


Figure 1.14 : Zone de régénération d'un BLGCC de chez Chemrec [80]

Les technologies de gazéification dépendent de la température à laquelle celle-ci est appliquée et donc de l'état dans lequel se trouve la matière inorganique de la liqueur noire. La gazéification à haute température a lieu à 950 °C et plus. La gazéification à basse température a lieu à 700 °C et moins. Des variations de pression peuvent aussi être effectuées (à 25 bar, 5 bar ou à pression atmosphérique) [79].

Une étude économique a été effectuée par l'université de Princeton en collaboration avec deux sociétés (Bechtel Corporation et Stone & Webster Engineering) [81]. Cette étude a pour but de comparer trois modèles de BLGCC et une chaudière Tomlinson. Les trois types de gazéification sont les suivantes : une gazéification haute température avec flux d'oxygène, une gazéification haute température avec flux d'air et une gazéification basse température avec chauffage indirect. L'hypothèse est faite que les systèmes BLGCC peuvent régénérer les réactifs de départ comme le fait la chaudière Tomlinson. Bien qu'il semble possible de développer de telles technologies, cela doit tout de même être encore démontré. Sans tenir compte de cela, les coûts d'installation et d'opération et de maintenance d'une unité BLGCC seront donc quasiment identiques à ceux engendrés par le remplacement d'une chaudière Tomlinson. Cependant, un système BLGCC va générer deux à trois fois plus d'électricité pour une même quantité de liqueur noire injectée qu'une chaudière Tomlinson. Ainsi, le coût total de génération de kWh d'électricité va être diminué par deux pour une unité BLGCC [81].

Les systèmes de gazéification produisent beaucoup plus d'énergie par tonne de bois séché à l'air qu'une chaudière Tomlinson classique. Cependant, plus de matière doit être consommée pour arriver à la même production en vapeur. Ce système de gazéification peut produire deux fois plus d'énergie pour une usine ayant une forte demande en vapeur et jusqu'à trois fois plus pour une usine ayant une faible demande en vapeur. Dans tous les cas, les systèmes produisent plus d'énergie que ce dont nécessite l'usine [82].

Une autre option est de développer une gazéification de la liqueur noire en eau supercritique ce qui permet d'améliorer l'efficacité du procédé. Il y a suppression de l'étape d'évaporation qui consomme beaucoup d'énergie dans un procédé de gazéification normal. De plus, le gaz

produit est sous haute pression. Il peut donc être utilisé directement sans avoir besoin de le compresser auparavant [83].

En effet, une gazéification en eau supercritique peut être effectuée sur de la biomasse contenant entre 70 et 95 % d'humidité, ce qui est le cas des liqueurs noires. Sur ce type de liqueurs, des procédés comme la combustion ou la pyrolyse ne sont pas intéressants puisqu'il faut alors apporter une quantité d'énergie très importante pour permettre l'évaporation de l'eau. Au-delà du point critique de l'eau ($T > 374,1$ °C et $P > 218,1$ atm), plus aucune distinction n'est possible entre la phase gazeuse et la phase liquide et ceci va fortement modifier les propriétés physiques de l'eau. Les composés organiques se retrouvant dans l'eau supercritique peuvent alors être décomposés en gaz. De plus, plus la teneur en eau dans le matériau de départ est élevée, plus la gazéification va être favorisée. Une gazéification de la liqueur noire nécessite tout de même une forte énergie d'évaporation ce qui n'est pas le cas lors d'une gazéification en eau supercritique.

C'est avec une température élevée, un fort taux de dilution et un temps de réaction long que les meilleurs résultats sont obtenus pour la production de gaz lors de gazéification en eau supercritique. Une étude des gaz produits est également effectuée en fonction de ces paramètres. La pression n'a que très peu d'influence sur le pourcentage des différents gaz obtenus [83].

Une augmentation de la température de gazéification est donc nécessaire à la production de gaz valorisables. A partir de 650 °C, et en fonction des autres paramètres appliqués, la gazéification de la liqueur noire en eau supercritique peut devenir énergétiquement intéressante [83].

1.3. Bilan sur les bioraffineries lignocellulosiques

Les bioraffineries sont actuellement en plein essor pour pallier l'amenuisement des ressources fossiles. Elles permettent en effet de séparer chaque constituant du bois pour les valoriser au mieux. Les projets de recherche sur l'extraction des hémicelluloses en amont du procédé de fractionnement de la biomasse sont nombreux. Ces hémicelluloses permettent entre autre la production de molécules, matériaux ou de carburants comme le bioéthanol. La cellulose, dans les usines kraft actuelles, est valorisée sous forme de pâte à papier principalement et de cellulose à usage chimique (acétate, viscosse). Enfin la lignine est actuellement brûlée avec l'effluent du procédé kraft pour permettre la production d'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine. D'autres voies de valorisation sont étudiées, comme la gazéification de cet effluent pour permettre une plus importante production d'énergie ou bien l'extraction de lignine pure pour la fabrication de divers matériaux. Les procédés de fractionnement de la biomasse sont eux aussi nombreux. Mais au niveau industriel, peu sont développables. En effet, les coûts à mettre en œuvre ou la régénération des réactifs de départ sont des freins importants au développement industriel de la majorité des procédés existants. Certains ne sont donc développés qu'à l'échelle laboratoire ou à l'échelle pilote. Les recherches ultérieures pourront probablement permettre un jour le développement de certains de ces procédés. Dans le cadre de cette étude, le travail se portera sur des procédés existants et qui pourraient se transposer dans une usine existante : le procédé kraft et les procédés alcalins sans soufre.

2. Les Complexes Lignine-Hydrates de carbone (LCC)

L'étroite association entre la lignine et les hydrates de carbone au sein du bois peut grandement laisser supposer qu'il existe un lien entre ces différents composants [2].

Il a été prouvé que les différents constituants du bois pouvaient être liés chimiquement. Les liaisons les plus communes sont celles entre oses et lignine, c'est à dire des liaisons entre la lignine et la cellulose ou entre la lignine et les hémicelluloses [8].

Cette association entre lignine et polysaccharides a été étudiée par Anders Björkman entre 1956 et 1957 [84], [85]. Il mit au point une méthode d'extraction sélective de la lignine et prouva que celle-ci était liée à des hydrates de carbone [86]. Ces fractions regroupant à la fois des saccharides et de la lignine ont été désignées par l'acronyme LCC, provenant de l'anglosaxon « lignin-carbohydrate complexes ».

Ces associations peuvent induire des conséquences non négligeables dans l'industrie papetière. En effet, les liaisons plus ou moins importantes entre les différents composants peuvent rendre plus difficile l'étape de délignification, voire celle du blanchiment, l'objectif de ces deux étapes étant justement d'éliminer la lignine.

2.1. Historique

Les premières controverses concernant les liaisons covalentes entre lignine et saccharides du bois remontent à longtemps. En 1838, Anselme Payen conçoit la cellulose comme étant mécaniquement incrustée dans la lignine [87]. Quelques années après, en 1866, Erdmann est le premier à proposer un modèle correspondant actuellement à ce qui est appelé LCC. Il pense que la cellulose est liée aux composés non saccharidiques du bois, à savoir la lignine, par des liaisons esters et éthers. C'est ce qu'il appelle la glycolignose [88]. Par la suite, les deux théories vont s'affronter pendant des décennies.

Björkman a donc été le premier, lors de l'isolation de lignine du bois, à avoir conclu que la lignine et les hémicelluloses sont liées de façon covalente, lors de l'isolation de lignine [84]. L'extraction du bois avec du diméthylformamide, du diméthylsulfoxyde et de l'eau, lui a donné des fractions contenant de la lignine mais également des hydrates de carbone. Ceux-ci peuvent être séparés par l'ajout d'acide [85]. La composition des hydrates de carbone obtenus correspond à la composition des hémicelluloses du bois (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Composition en hydrates de carbone (en % relatif) des hémicelluloses et des LCC extraits avec le diméthylformamide pour différentes espèces [85]

Hydrates de carbone	Sapin (<i>Picea abies</i>)		Pin (<i>Pinus sylvestris</i>)	Bouleau (<i>Betula verrucosa</i>)	
	LCC	Hémicelluloses	LCC	LCC	Hémicelluloses
Glucane	10	8	15	9	4
Galactane	17	18	25		7
Mannane	50	46	32	3	7
Xylane	4	4	13	2	7
Arabane	19	24	15	86	75

Lindgren a ensuite prouvé par électrophorèse que deux fractions étaient obtenues dans ce que Björkman avait désigné par LCC. Une des fractions ne contient que des saccharides alors que la deuxième contient de la lignine et des saccharides [89]. Pour Björkman, la difficulté à isoler la lignine du bois à l'aide de solvants neutres provient de l'étroite association entre la lignine et les hydrates de carbone, ou de la grande masse moléculaire de la lignine qui permet de former des réseaux tridimensionnels [84]. En 1956, Hayashi et Tachi ont également montré que l'isolation d'une fraction provenant de poudre de paille de blé était possible à l'aide d'une solution alcaline diluée. Cette fraction, qui correspond à un complexe lignine-xylose, appelée xylolignine, se clive après un séjour prolongé en milieu alcalin [90]. Par la suite, ils démontrèrent que des LCC peuvent être extraits du même substrat à l'aide de dioxane, d'acide acétique et de diméthylformamide. La composition en saccharides est alors différente de la xylolignine qu'ils avaient obtenue : il y a présence de xylose, de glucose, d'arabinose et de galactose [91], [92]. Il a donc été supposé que des LCC de différents types pouvaient se retrouver au sein de la paille de blé [92]. Lindberg montra que les liaisons hydrogène ont une influence non négligeable sur certaines propriétés de la lignine telles que leur solubilité et leur capacité à précipiter [93]. Pew a démontré que les liaisons hydrogène qui se forment entre la lignine et les hydrates de carbones sont responsables de la structure tridimensionnelle des LCC et que c'est cette structure qui rend la délignification du bois difficile [94], [95].

2.2. Types de liaisons

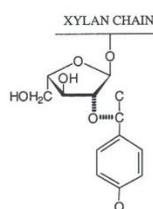
Il a longtemps été admis que des liaisons existaient entre la lignine et les hydrates de carbone (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals et liaisons covalentes). En revanche, il est difficile de connaître avec exactitude les différents types de liaisons qui existent et leur nombre [2].

Les différents types de liaisons entre lignine et hydrates de carbone sont difficiles à isoler et donc à étudier. Cependant, un certain nombre d'études permet de supposer l'existence de liaisons covalentes entre la lignine et les hydrates de carbone ou des composés pectiques [96], [97].

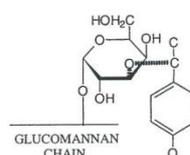
Les informations obtenues l'ont été à la suite de la dégradation des composants du bois. Les données connues sur ce type d'interactions peuvent permettre de rechercher de nouvelles méthodes de séparation plus sélectives entre lignine et hydrates de carbone. La nature des liaisons entre la lignine et les hydrates de carbone est très complexe et est loin d'être

totale acquise. Plusieurs termes sont utilisés pour décrire les liaisons entre la lignine et les hydrates de carbone. Le plus commun d'entre eux est donc l'acronyme anglophone LCC (Lignin-Carbohydrate Complex) mais il est également possible de parler de LPC (Lignin-Polysaccharide Complex) ou encore de LHC (Lignin-Hemicellulose Complex). La stabilité de ces liaisons aux traitements acides et alcalins n'est pas seulement due au type de liaisons mais aussi aux structures chimiques de la lignine et des hydrates de carbone associés. Les liaisons chimiques les plus fréquemment rencontrées au sein des liaisons lignine-hydrates de carbone sont les liaisons benzyle éthers, les liaisons benzyle esters et les liaisons de type phényle glycosides. Les groupements hémicellulosiques qui sont les plus susceptibles de former ces liaisons sont : L-arabinose, D-galactose, acide 4-O-méthyl-D-glucuronique et les chaînes D-xylose (dans le xylane) et D-mannose (dans le glucomannane) (Figure 1.15).

BENZYL ETHERS

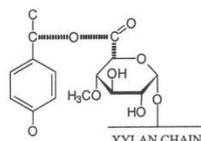


Softwoods



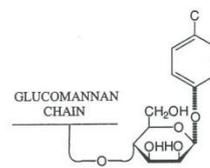
Softwoods

BENZYL ESTERS



Softwoods and hardwoods

PHENYL GLYCOSIDES



Softwoods and hardwoods

Figure 1.15 : Liaisons lignine-hydrates de carbone les plus communes (liaisons benzyle éther ; liaison benzyle ester ; liaison benzyle glycoside) [2]

Cela est dû à des positions stériques favorisées ainsi qu'au fait que les principaux groupements liés à la lignine sont les résidus des groupes des embranchements des hémicelluloses. Cela signifie que les complexes lignine-xylane et lignine-glucomannane sont abondants. Le carbone α (C_α) des unités phénylpropanes est le point de connexion le plus probable entre la lignine et les hydrates de carbone. Une liaison ester formée grâce à l'acide 4-O-méthyl-D-glucuronique en tant que groupe liant, est facilement clivable dans un milieu alcalin. Cependant, d'autres liaisons sont plus stables en milieux acide et alcalin et se retrouvent plus régulièrement. Il s'agit de liaisons éthers formées entre le C_α et le C_3 (ou le C_2) des unités L-arabinose ou entre le C_α et le C_3 des unités D-galactose. Il se peut aussi que la lignine de la lamelle moyenne et de la paroi primaire des cellules soit associée avec des polysaccharides pectiques à l'aide de liaisons éthers. Dans ce cas, le C_6 du D-galactose et le C_5 du L-arabinose semblent participer à la liaison. Les liaisons glycosidiques peuvent être formées par réaction entre le groupe terminal réduit des chaînes d'hémicelluloses et le groupe

phénolique hydroxyle ou le groupe alcool benzylique de la lignine. Ces liaisons sont facilement clivables en présence d'acide [2].

Les liaisons lignine-hydrates de carbone sont supposées être formées pendant la biosynthèse des lignines par l'addition de nucléophiles aux quinones méthides.

Il n'a pas été démontré qu'il existait des liaisons covalentes entre la lignine et la cellulose [96].

Des hypothèses ont également été émises quant à la présence de liaisons C-C entre la lignine et les hémicelluloses mais cela n'a jamais été clairement démontré [98].

2.2.a. Les liaisons ester et éther

Erdmann a donc été le premier à supposer l'existence de liaisons covalentes de type ester et éther entre la lignine et les hydrates de carbone [88]. Plusieurs années plus tard, Lange montra grâce à ses résultats obtenus sur la dégradation du bois en milieu alcalin, que des liaisons ester devaient exister entre ces deux types de composants [99]. Une étude infrarouge a été effectuée sur du sapin, sur de la lignine acétylée broyée mécaniquement, sur de la lignine non acétylée broyée mécaniquement, sur de l'holocellulose (ensemble de la cellulose et des hémicelluloses) et sur un mélange entre lignine et holocellulose. Les trois derniers échantillons ne présentent aucun signal entre 1735 et 1750 cm^{-1} . Le bois et la lignine acétylée montrent quant à eux, de très intenses bandes dans cette région. Cet intervalle du spectre infrarouge correspond aux groupes esters. Le taux de groupes acétyles du sapin étant trop faible pour apporter à eux seuls une bande de cette intensité, il a été déduit que des liaisons esters existaient entre la lignine et les autres composants du bois [100].

La possibilité d'existence de liaisons benzyle éthers entre la lignine et les hydrates de carbone a été faite grâce à l'étude de déshydrogénation d'alcool coniferylique [101]–[103].

2.2.b. Les liaisons phényle glycosidiques

L'hydrolyse alcaline des complexes isolés a permis d'augmenter la proportion de phénols libres alors que cela n'est pas observé lors du même traitement sur la lignine. La détermination se fait grâce au déplacement bathochrome du spectre ultra-violet [104]. De plus, le traitement des complexes avec une β -glucosidase augmente le taux de phénols de la lignine mais aussi le taux de groupes réducteurs des sucres.

2.2.c. Les liaisons acétals

Les liaisons acétals se forment entre les groupes carbonyles des chaînes phénylpropanes de la lignine et les groupes hydroxy des hydrates de carbone. La lignine isolée présente un pic d'absorption infrarouge à 1710 cm^{-1} ce qui correspond à un groupe β -cétone. Ce pic ne se retrouve pas dans le bois ou dans la cellulose. Il a donc été supposé que ces groupes sont présents dans le bois et dans la cellulose sous forme de dérivés qui n'absorbent pas dans la même région. Il est possible que ces liaisons acétals se retrouvent dans la lignine elle-même ou bien entre la lignine et les hydrates de carbone. Mais ce pic n'étant pas retrouvé lors de l'analyse du bois, il a été supposé que ces liaisons se formaient bien entre lignine et hydrates de carbone [105], [106].

Des mécanismes de décomposition des liaisons acétals et benzyle éthers ont été proposés, formant des groupes β -cétone (Figure 1.16) [107].

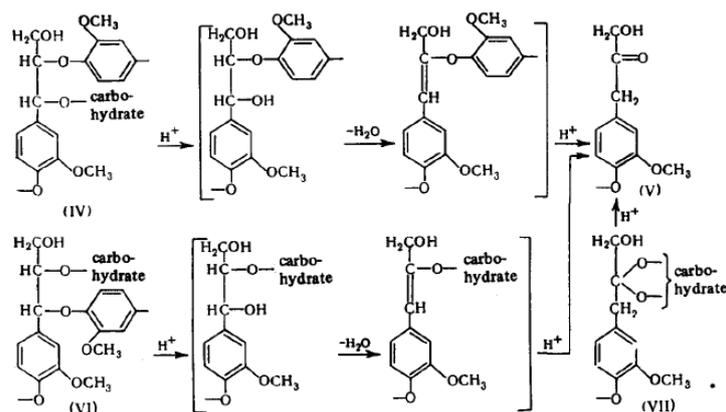


Figure 1.16 : Mécanismes de décomposition des liaisons acétals et benzyl éthers entre lignine et hydrate de carbone provoquant la formation de groupes β -cétone

La présence de liaisons acétals n'est néanmoins pas assurée : l'attribution du pic à 1710 cm^{-1} aux groupes β -cétone est controversée [108], [109]. De plus, les groupes β -cétone peuvent être formés par acidolyse des β -aryl éthers qui peut se produire lors de l'isolation de la lignine [110], [111].

2.3. Méthodes d'isolation des LCC

Différentes méthodes d'isolation existent. Tout d'abord, il faut distinguer les méthodes enzymatiques des méthodes chimiques. Chacune des méthodes possède des avantages et des inconvénients.

Pour comparer les différentes méthodes d'isolation des LCC, des recherches ont tout d'abord été menées sur l'isolation de la lignine pour étudier les avantages et inconvénients de chaque type de méthode, puisque la lignine fait part intégrante des fractions de LCC [112].

Les méthodes d'isolation chimique de la lignine ont pour avantage d'être très sélectives. La lignine obtenue est donc quasiment pure [113]. Mais le rendement d'isolation est assez faible. Il est souvent compris aux alentours de 60%. La lignine isolée n'est alors pas forcément représentative de celle contenue dans l'échantillon. Lors de l'hydrolyse acide utilisée ici pour isoler la lignine, les saccharides sont altérés. Cette méthode n'est donc pas intéressante pour isoler des fractions de LCC. Enfin un autre inconvénient des méthodes d'isolation chimique est que le substrat peut être modifié lors de réactions chimiques. En ce qui concerne les méthodes d'isolation enzymatique, la lignine obtenue est une lignine insoluble, avec un bon rendement d'isolation. Celle-ci est fréquemment contaminée par des saccharides voire des protéines, ce qui pourrait être intéressant pour l'isolation des LCC. Le problème est que les saccharides peuvent être en partie dégradés avec cette méthode. Certaines méthodes combinent à la fois des techniques enzymatiques et chimiques pour essayer de pallier les problèmes rencontrés [114].

A partir de ces recherches, de nombreuses méthodes d'isolation des complexes lignine-hydrates de carbone ont été mises au point. Toutes débutent par une extraction, à l'aide d'un solvant, de bois préalablement broyé avec un broyeur à billes dans le but d'augmenter la surface de contact de l'échantillon. La méthode d'extraction la plus préconisée consiste à

extraire le bois avec une solution de dioxane à 96% selon la méthode que Björkman a mise au point en 1956 [84]. La solution récupérée contient à la fois de la lignine, des hydrates de carbone ainsi que des complexes lignine-hydrates de carbone. D'autres extractions du bois broyé avec des solvants tels que le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde permettent d'obtenir un surplus de complexes lignine-hydrates de carbone [85], [96].

L'extraction avec la solution dioxane-eau induit une dégradation de la lignine du fait du clivage des liaisons β -aryl éther, résultant en une augmentation du nombre de groupements phénoliques libres et en une diminution de masse molaire de la lignine extraite appelée MWL (Milled Wood Lignin). Le résidu obtenu après l'isolation de MWL a été très largement étudié et il en est ressorti que la lignine résiduelle était liée à des hydrates de carbone [112].

Il est donc clair que lors de l'isolation de lignine, des fractions de LCC peuvent toujours être présentes. Cela permet de déterminer quelles méthodes peuvent être appliquées pour l'isolation des LCC, en premier lieu pour l'étude des liaisons entre lignine et saccharides. Une comparaison de toutes ces méthodes pour l'isolation de la lignine a été effectuée et il en est ressorti les meilleures méthodes pour pouvoir isoler les LCC [112] : le choix de la méthode d'isolation des LCC doit être fait en fonction des objectifs attendus et du type de méthode d'analyse appliqué. Chaque méthode a des avantages et des inconvénients.

Une autre méthode a été proposée, utilisant à la fois une méthode d'isolation chimique et enzymatique. La méthode d'hydrolyse enzymatique semble être la meilleure méthode pour évaluer les liaisons benzyl-éther des LCC. Cependant cette méthode n'est pas appropriée pour l'étude des liaisons esters et des liaisons phényle glycosides des LCC. Pour cela, il vaut mieux utiliser les LCC obtenus à partir d'une méthode d'isolation chimique [112]. Elle est explicitée sur la Figure 1.17 [115] :

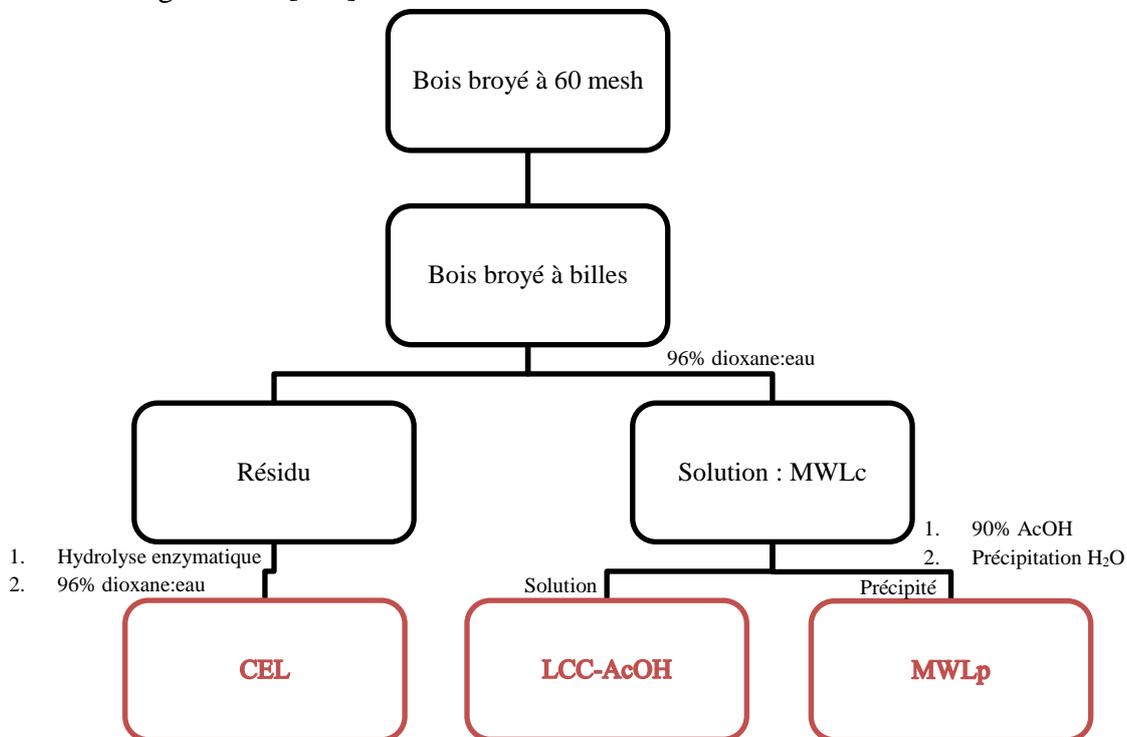


Figure 1.17 : Méthode d'isolation des LCC combinant méthodes chimique et enzymatique [115]

La fraction MWLc est extraite par la méthode décrite par Björkman lors de ses travaux sur l'isolation de la lignine [84]. La fraction obtenue est ensuite purifiée à l'aide d'acide acétique (AcOH) puis précipitée dans de l'eau. Le précipité obtenu correspond à la fraction purifiée de MWLc, notée MWLp. Le surnageant obtenu lors de la précipitation de MWLp est recueilli et évaporé pour obtenir la fraction notée LCC-AcOH. Enfin, lors de la première étape de séparation des composants, un résidu solide est obtenu. Celui-ci est traité par une cellulase. Le résidu solide obtenu après ce traitement subit ensuite le même traitement que le bois initial (extraction avec une solution de dioxane à 96%) : la fraction isolée est appelée CEL (Cellulolytic enzyme lignin).

L'utilisation de cette méthode a montré que selon le type d'essence de bois utilisé, les LCC ne se retrouvaient pas forcément dans les mêmes fractions isolées [115]. La plus grande proportion de LCC dans le cas du pin se retrouve dans la fraction LCC-AcOH. Pour le bouleau cependant, les LCC sont majoritairement présents dans la fraction MWLp, alors qu'ils y sont quasiment absents chez le pin. Comme aucune fraction de LCC n'a été repérée dans les fractions LCC-AcOH du bouleau, il convient d'utiliser la fraction MWLc pour l'analyse des LCC de ce type de bois. De plausibles dégradations des liaisons benzyl éthers des fractions MWLp du bouleau et LCC-AcOH du pin lors des étapes d'isolation sont à prendre en compte. Cependant, un fort pourcentage de LCC contenant des liaisons de type benzyl éthers sont observables dans la fraction CEL des deux types de bois. Mais, pour ces fractions, les liaisons phényle glycosidiques et esters sont rompues durant l'hydrolyse enzymatique. La conclusion de cette étude est donc qu'il n'y a aucune méthode préférentielle pour l'étude des liaisons lignine – hydrates de carbone. Il faut prendre en compte le type de bois, mais aussi le type de liaison à analyser [115].

L'utilisation de liquides ioniques pour dissoudre le bois a récemment attiré l'attention [116]. Cependant, la dissolution complète des composants du bois est, pour le moment, encore problématiques [117].

Une autre technique consiste à utiliser de l'urée pour augmenter le rendement d'obtention des lignines et hydrates de carbone dans le but de faire une étude quantitative. Le bois broyé à l'aide du broyeur à billes est alors mis dans une solution d'urée ce qui va faire gonfler les fibres. Une dissolution partielle du bois broyé va alors avoir lieu. Finalement, un fractionnement par pH est effectué, ce qui permet d'obtenir plusieurs fractions à analyser [118]. Cette technique a été utilisée dans un premier temps pour fractionner le bois dans son ensemble et le caractériser, sans isoler en particulier les LCC. Il est cependant ressorti de cette étude qu'une grande partie du bois est liée entre elle et que la majorité de la lignine est liée soit à la cellulose, soit aux hémicelluloses. Ce simple fractionnement a donc permis l'isolation de fractions de LCC.

Une autre méthode a été mise au point pour l'isolation de LCC sur différents types de bois et en particulier les résineux. En effet cette méthode permet d'isoler à la fois les liaisons xylane-lignine, glucane-lignine mais également les liaisons glucomannane-lignine. Les auteurs de cette méthode la qualifient « d'universelle », car pouvant s'appliquer sur toute espèce de bois ou de plantes annuelles. Le principe de cette méthode est montré sur la Figure 1.18.

Le matériau lignocellulosique à analyser est tout d'abord soumis à un broyage à billes pendant 12 heures pour ouvrir la matière sans provoquer de réactions chimiques qui pourraient modifier la structure des LCC [119]. Cependant la cellulose peut être altérée par ce broyage et donc avoir un degré de polymérisation plus faible [119]. Mais le fait de ne pas utiliser d'enzymes permet d'éviter l'apport de contaminants.

La poudre obtenue est dissoute dans un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) et d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAH) ce qui permet de dissoudre la cellulose et les autres composants du bois [120].

Puis les complexes lignine-glucane sont précipités par ajout d'eau, la cellulose étant insoluble dans l'eau. Solide et liquide sont séparés par centrifugation ce qui nous permet d'obtenir ces complexes entre lignine et glucane, nommés ici, LCC1. La solution restante, qui contient les autres composés du bois, est ajoutée à une solution d'hydroxyde de baryum saturée. Les ions baryum forment en effet un complexe insoluble avec les mannanes grâce à une interaction entre ces ions et les groupes vicinaux cis-hydroxyl des carbones 2 et 3 des mannanes. Les autres saccharides, comme les xylanes par exemple ne possèdent pas de tels groupements [121]. La formation de complexe n'est donc pas possible. Les LCC2, complexes formés de lignine et de galactoglucomannanes, vont donc précipiter et être séparés eux aussi par centrifugation. Les fractions restantes, formées par la lignine et les xylanes et nommées LCC3, restent en solution.

Après dialyse et lyophilisation, la pesée des résidus permet de connaître la proportion de chacun de ces complexes au sein du bois. Le gradient de concentration créé lors de la dialyse permet de faire migrer les petites molécules et les ions et d'ainsi purifier les fractions de LCC obtenues.

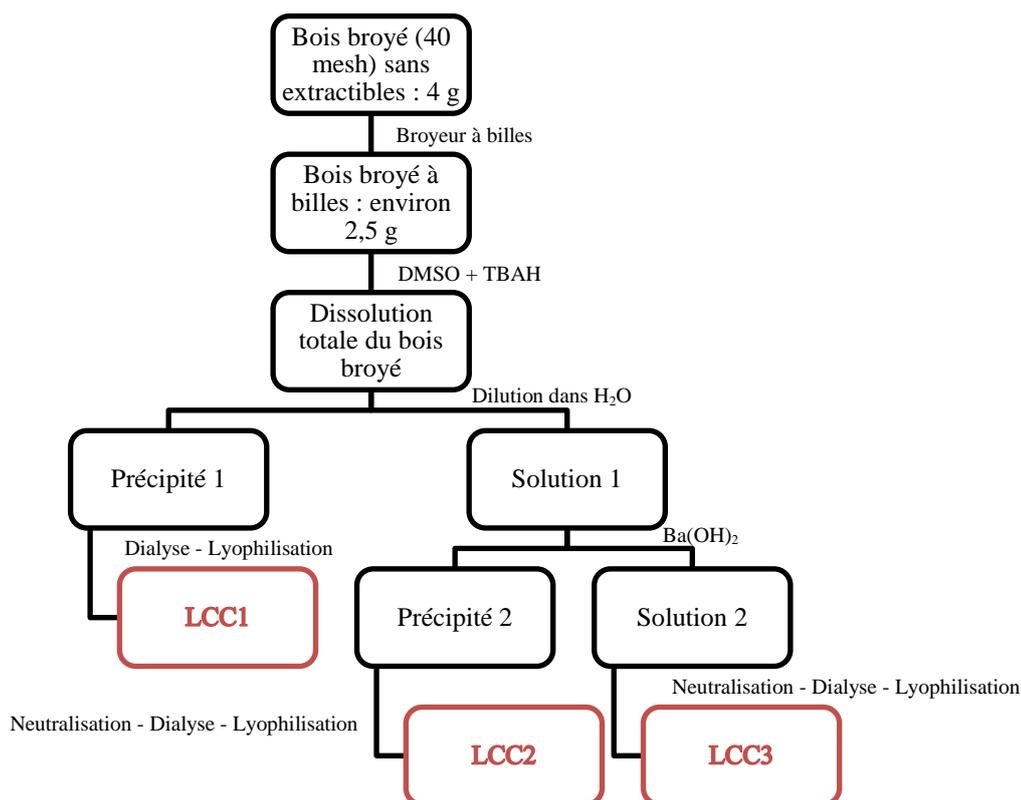


Figure 1.18 : Organigramme d'une technique d'isolation « universelle » des LCC [122]

Les valeurs de rendement d'isolation trouvées par Du et al. pour des copeaux d'épicéa sont reportées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Rendements d'isolation des fractions de LCC d'épicéa obtenus par Du et al. [122]

	LCC1	LCC2	LCC3	Total LCC
Rendement d'isolation	49,5%	30,9%	12,8%	93,2%

Les valeurs vont dans le sens de la proportion de saccharides présents dans le bois de résineux. Il est démontré avec cette méthode que la majorité des constituants du bois sont liés entre eux.

La méthode qui vient d'être décrite est la seule trouvée dans la littérature permettant d'isoler trois fractions différentes : les complexes glucanes-lignine, glucomannanes-lignine et xylanes-lignine, permettant ainsi de distinguer les deux fractions hémicellulosiques. Cette méthode sera celle appliquée pour l'isolation des LCC dans notre étude puisqu'elle convient mieux aux bois de résineux, bois sur lequel l'étude sera effectuée principalement.

2.4. LCC dans les pâtes

Il est fait part dans de nombreuses publications de la difficulté de délignifier convenablement, pendant une fin de cuisson ou lors d'une séquence de blanchiment, une pâte du fait de la présence de LCC [123]–[126].

Les liaisons benzyle esters sont labiles en milieu alcalin et sont donc rompues lors de la cuisson du bois, que ce soit lors de la cuisson kraft ou de la délignification à l'oxygène qui suit la cuisson (Figure 1.19). Les liaisons benzyle éthers et phényle glycosidiques sont, quant à elles, stables dans ces conditions [125]. Des expériences ont montré que la formation de LCC durant les phases de délignification était également probable [124].

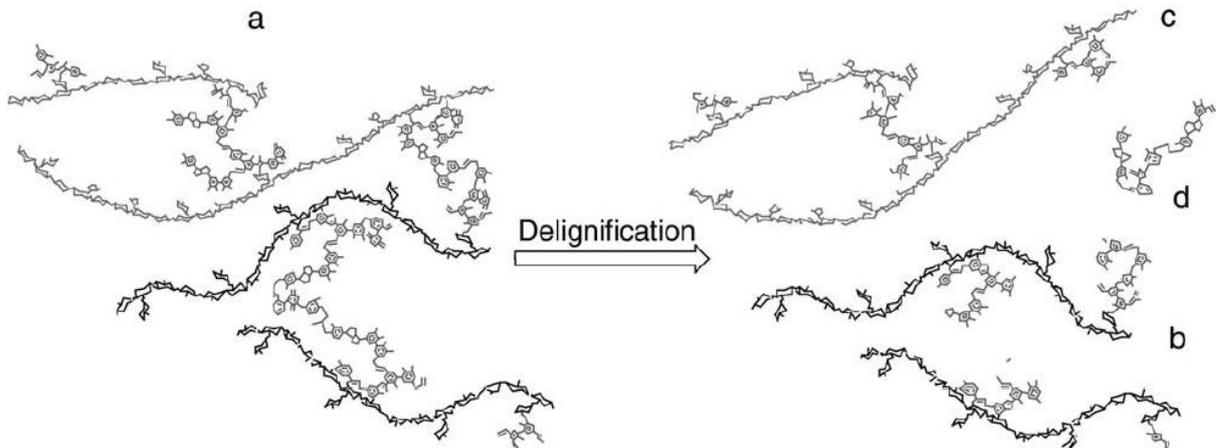


Figure 1.19 : Hypothèse de dégradation des LCC lors de la cuisson du bois ou de la délignification à l'oxygène (le LCC a est dégradé en trois fractions b, c et d ; a : glucomannane-xylane-lignine, b : glucomannane-lignine, c : xylane-lignine, d : fragments de lignine libres) [127]

L'existence de LCC au sein des pâtes a été démontrée : Karlsson et Westermarck ont révélé l'association entre lignine et cellulose dans la pâte kraft de pin [128] et entre lignine et hémicelluloses dans la pâte kraft de bouleau [129]. Des hypothèses sur d'autres types de complexes, comme des associations entre xylanes et lignine dans la pâte kraft de bouleau ou encore entre la cellulose, les mannanes et les xylanes dans la pâte kraft de pin, ont été émises [130]. Ces liaisons peuvent être soit initialement présentes dans le bois, soit formées lors de la cuisson. Il existe également des liaisons entre les hydrates de carbone, mais il se pourrait qu'une partie de ces liaisons ne soient pas covalentes, principalement entre la cellulose et les glucomannanes [130]. Les liaisons les plus probables entre la cellulose et les hémicelluloses, mais aussi la lignine, sont les liaisons hydrogènes [131].

Une hypothèse concernant la structure tridimensionnelle des LCC a été émise : les LCC composés de xylanes sont plus accessibles aux réactifs de cuisson et de blanchiment que ceux composés de glucomannanes. Les hémicelluloses sont donc plus ou moins bien dissoutes en fonction de leur accessibilité. La lignine restante est également plus accessible, permettant une meilleure délignification (Figure 1.20). Ceci pourrait expliquer la meilleure élimination des xylanes lors de la délignification à l'oxygène. La différence de délignification entre différents types de LCC pourrait également être due à la nature des liaisons entre composants (ester, éther, benzyle glycosidique).

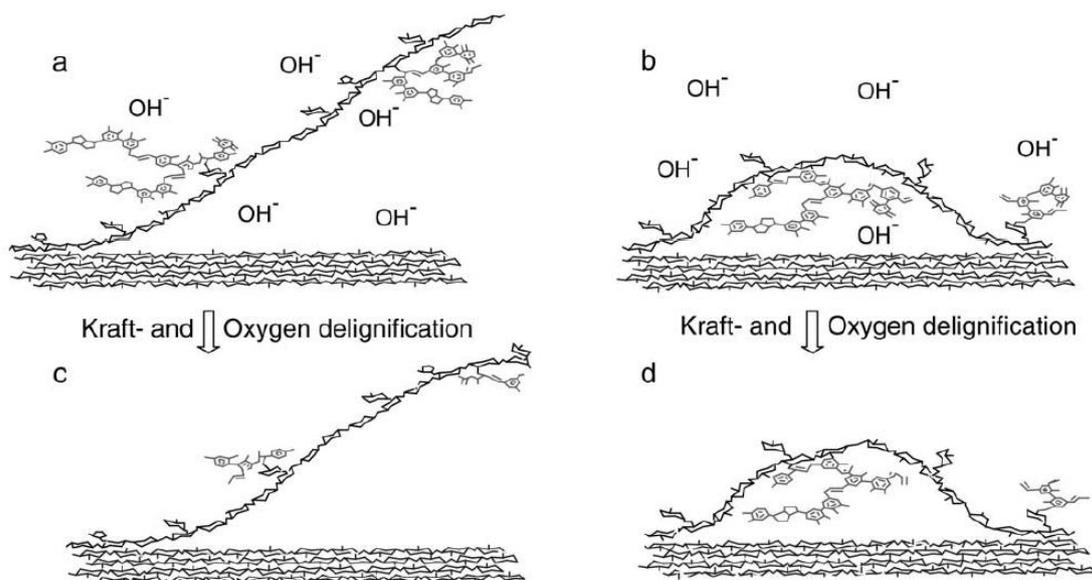


Figure 1.20 : Hypothèse concernant la différence d'accessibilité entre xyloannes (a et c) et glucomannanes (b et d) des LCC et l'influence sur la délignification [127]

Cela pourrait expliquer les résultats obtenus par Lawoko et al. concernant la composition des LCC des pâtes. Plus de 90% de la lignine des pâtes kraft écruées de résineux est impliquée dans les LCC alors que cela représente 100% de la lignine restante lorsque ces pâtes sont blanchies à l'oxygène [114], [127]. Ces pourcentages sont moins élevés lors de l'isolation de LCC sur pâte de feuillus à l'aide d'enzymes (environ 65% de la lignine totale impliquée) [132] ou d'épicéa (environ 80% de la lignine totale impliquée sur une pâte sulfite) [133]. A un indice kappa de 49, xyloannes, glucanes et glucomannanes sont liés à la lignine en forte proportion. Mais lors d'une plus forte délignification, les liaisons lignine-xyloannes semblent plus labiles que les deux autres, probablement dû à la structure plus accessible de ce genre de LCC et aux liaisons plus faciles à cliver entre lignine et xyloannes : lorsque l'indice kappa après cuisson est de 23, la lignine est majoritairement liée aux glucomannanes [127]. Après délignification à l'oxygène, le résultat est similaire : la lignine résiduelle est très majoritairement liée aux glucomannanes [134].

Les liaisons entre les saccharides et la lignine des pâtes de feuillus semblent se faire grâce à des liaisons benzyle éthers avec les OH primaires des sucres [132], [135]. Lors d'utilisations seules ou combinées d'enzymes spécifiques aux différents types de saccharides, il a été montré que la dégradation des xyloannes augmentait la capacité des enzymes à dégrader la cellulose. Ce résultat ne se retrouve pas avec les glucomannanes. Les xyloannes pourraient donc partiellement recouvrir la cellulose et la protéger des attaques enzymatiques [130].

Cependant, aucune étude n'a encore réussi à prouver le lien entre le taux de LCC d'une pâte et le rendement d'une cuisson kraft [135].

2.5. Bilan sur les LCC

L'existence de liaisons covalentes entre lignine et hydrates de carbone a longtemps été contestée. Les recherches montrent actuellement que leur existence est plus que probable. Divers types de liaisons existent : des liaisons benzyle esters, benzyle éthers, benzyle

glycosidiques et acétals. Les méthodes d'isolation existantes ne sont pas satisfaisantes pour pouvoir isoler au mieux les LCC. En effet, plusieurs méthodes ont été développées mais aucune ne permet l'analyse complète des LCC. Il faut donc choisir sa méthode d'isolation en fonction de l'analyse voulue : analyse des constituants, analyse du taux de LCC, analyse des liaisons, et si oui, de quel type de liaison, etc. Enfin, l'existence des LCC pourrait expliquer les divers résultats obtenus lors des fractionnements du bois en fonction des méthodes et techniques appliquées. La partie suivante présentera l'état des connaissances sur l'effet des différentes étapes de fractionnement appliquées au bois sur ces complexes lignine-hydrates de carbone.

3. L'effet des différentes étapes du fractionnement du bois dans une bioraffinerie lignocellulosique sur les composants du bois et sur les LCC

3.1. Effet de la préhydrolyse sur les composants du bois et les LCC

Pour définir la sévérité d'une préhydrolyse, un facteur a été défini : le facteur P. Il s'agit d'une analogie au facteur H, définissant quant à lui, la sévérité d'une cuisson. Les facteurs H et P sont définis ci-dessous (Equations 1.4 et 1.5) :

$$\text{Facteur } H = \int_0^t e^{43,181 - \frac{16113}{T(t)}} dt \quad \text{Equation 1.4}$$

$$\text{Facteur } P = \int_0^t e^{40,48 - \frac{15106}{T(t)}} dt \quad \text{Equation 1.5}$$

Où T représente la température en Kelvin et t le temps en heures.

Ils permettent respectivement de comparer des cuissons ou des préhydrolyses entre elles, en fonction de leur température et de leur durée. Ces facteurs prennent en compte l'énergie d'activation nécessaire à la délignification pour le facteur H et à l'hydrolyse des hémicelluloses pour le facteur P. Ce dernier prend en compte l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse des xylanes, qui est de 126,5 kJ/mol. Pour l'hydrolyse des galactoglucomannanes, l'énergie d'activation est plus proche de l'énergie d'activation de la réaction de délignification (134 kJ/mol). Pour l'hydrolyse de ce type d'hémicelluloses (et donc pour le bois de résineux), il vaut donc mieux prendre le facteur H en compte.

3.1.a. Effet sur les saccharides

Les saccharides sont des chaînes de monomères liés entre eux par des liaisons glycosidiques (cf Partie 1.1). En milieu acide, ces liaisons peuvent être hydrolysées selon le mécanisme présenté sur la Figure 1.21.

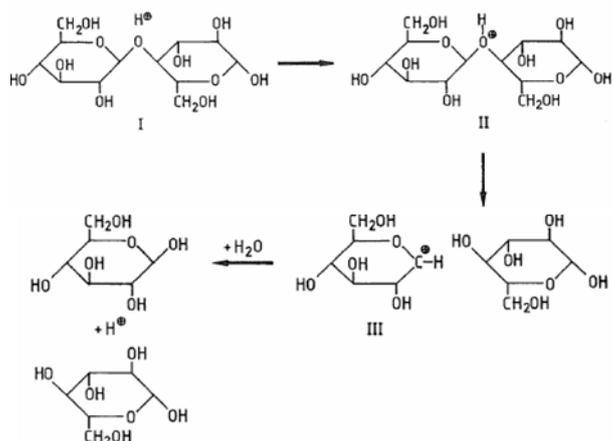


Figure 1.21 : Hydrolyse des polysaccharides du bois en milieu acide [5]

La cellulose, grâce à ses zones cristallines, n'est quasiment pas hydrolysée lors de cette étape [136], [137]. Les hémicelluloses, qui ne possèdent pas ce caractère cristallin, sont donc hydrolysées en premier lieu. La réaction se fait donc soit par l'ajout d'acide commercial, il s'agira alors d'une hydrolyse acide, soit sans ajout de réactif, il s'agit alors d'une autohydrolyse. En effet, les groupements acétyles portés par les hémicelluloses forment de l'acide acétique lorsque le bois est placé dans de l'eau à température élevée. Cela a pour effet de diminuer le pH : la réaction d'hydrolyse peut s'amorcer sans aucun ajout d'acide.

Les hémicelluloses deviennent solubles à partir d'un certain degré de polymérisation. Elles se retrouvent donc dans le préhydrolysate. La cellulose ne devient soluble qu'à partir d'un degré de polymérisation de 7 [4]. Certains facteurs de préhydrolyse comme la température, la durée du traitement et le ratio liqueur sur bois (L/B, qui correspond à la masse de liqueur sur la masse sèche de solide ajouté) influent sur l'hydrolyse des hémicelluloses.

Si les conditions de la préhydrolyse sont trop sévères, les polymères solubilisés donneront par la suite des monomères. Ces derniers peuvent à leur tour subir une dégradation par déshydratation pour donner du furfural pour les pentoses (xylose et arabinose) [138] et du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) pour les hexoses (glucose, mannose et galactose). A leur tour ces produits peuvent subir une dégradation et former de l'acide formique ou de l'acide lévulinique [4]. Les pentoses sont plus facilement affectés par cette dégradation que les hexoses [139]. Ces réactions de dégradation sont représentées en Figure 1.22.

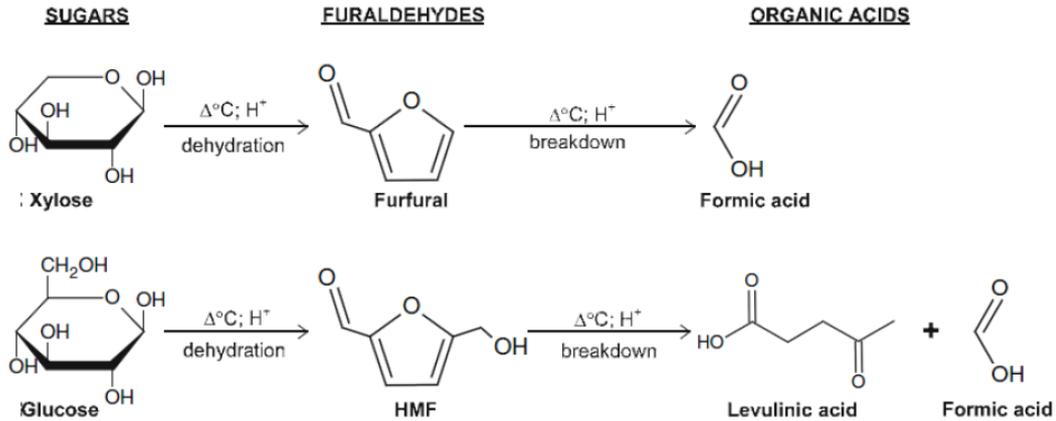


Figure 1.22 : Formation de furfural, 5-HMF, d'acide formique et d'acide lévulinique à partir de xylose et glucose [140]

3.1.b. Effet sur la lignine et sur les LCC

Une petite partie de la lignine est également dissoute, libérant de petits oligomères [5], ce qui induit la modification structurale d'une partie de la lignine ce qui peut être gênant pour l'utilisation ultérieure du préhydrolysats [141]. Pendant la préhydrolyse, deux réactions ont lieu : une première, rapide, qui dépolymérise la lignine et peut cliver les LCC (Figure 1.23) ou les liaisons α -O-R dans la lignine, et la seconde, lente, de condensation en présence de l'acide organique formé [141], [142]. Ces réactions de condensation ont principalement lieu lorsque les conditions de préhydrolyse sont trop sévères [4]. Si ces réactions ont lieu sur la lignine non dissoute, cela peut rendre la cuisson qui suit plus difficile.

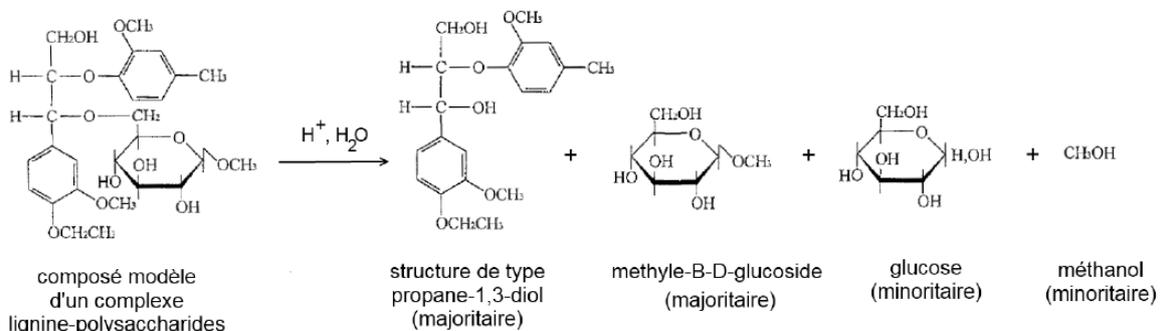


Figure 1.23 : Mécanisme de rupture des liaisons benzyle éthers entre lignine et hydrates de carbone en milieu acide [9], [143]

Les liaisons β -aryl-éther reliant un groupe hydroxyle phénolique sont particulièrement bien clivées sous les conditions acides qui ont lieu lors de l'autohydrolyse [144]. Ceci implique une augmentation des groupes phénoliques libres de la lignine. Les β -O-4 non phénoliques sont majoritairement stables lors de la préhydrolyse [145].

Cependant, ces conditions permettent aussi une homolyse ayant pour intermédiaire une méthide quinone ce qui provoque un échange de radicaux. Cela va induire la formation de nouvelles liaisons qui ne se clivent pas lors de la préhydrolyse : β - β , β -1 ou encore β -5 [146]. Mais parfois, il existe une isomérisation ou encore une élimination du C γ de la chaîne qui

produit du formaldéhyde. Ces réactions de condensation (Figure 1.24) augmentent la résistance de la lignine lors de la délignification pendant une cuisson Kraft [141].

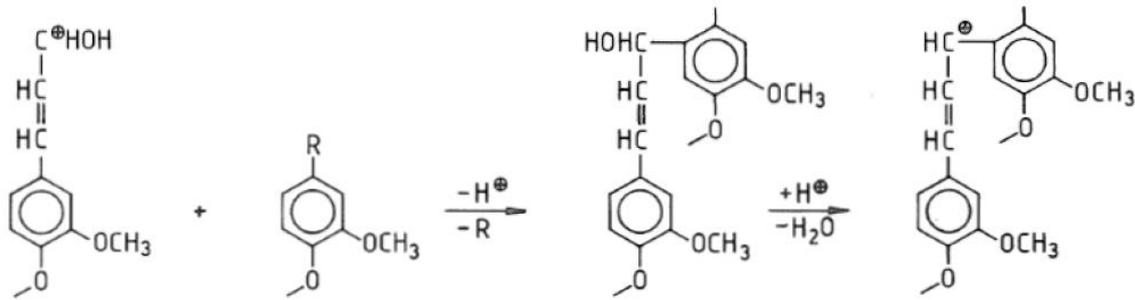


Figure 1.24 : Exemple de réaction de condensation de la lignine en milieu acide [5], [9]

Le pourcentage de lignine dissoute augmente avec la sévérité de la préhydrolyse [147]. Mais des conditions de préhydrolyse douces permettent d'éviter ces réactions de condensation de la lignine [148]. La préhydrolyse permet donc de dégrader la structure de la lignine, celle-ci se retrouve fractionnée au sein du bois [4], [149], [150].

3.1.c. Composition des préhydrolysats

Plusieurs paramètres semblent influencer sur la qualité d'extraction lors de l'hydrolyse. Des études ont été menées pour évaluer l'influence de la température, du type d'hydrolyse, du temps d'hydrolyse, de la taille des copeaux et du ratio L/B.

Dans le cas de l'épicéa, plus la température d'autohydrolyse est élevée, plus la quantité d'hydrates de carbone extraits est importante. Après 100 minutes, le rendement en hémicelluloses obtenu est de 3 mg.g^{-1} à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, de 29 mg.g^{-1} à $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et de 91 mg.g^{-1} à $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [151].

Les extractions d'hémicelluloses sont significatives lorsque la température dépasse $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Des analyses plus précises ont été menées à $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour arriver à un taux d'hémicelluloses extraites de 250 mg.g^{-1} , il faut laisser le bois 60 minutes à $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ alors qu'il ne faut le laisser que 20 minutes à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant si le bois est laissé trop longtemps à une forte température, une dégradation des hydrates de carbone est observée. Dès 100 minutes à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, une forte proportion des groupements d'hémicelluloses sont hydrolysés. Lors des analyses, le taux de monomères est alors plus élevé dans ce type d'hydrolysats alors qu'à des températures plus basses (ou pour des temps moins long pour la même température), le taux de polymères est plus important (Figure 1.25) [152].

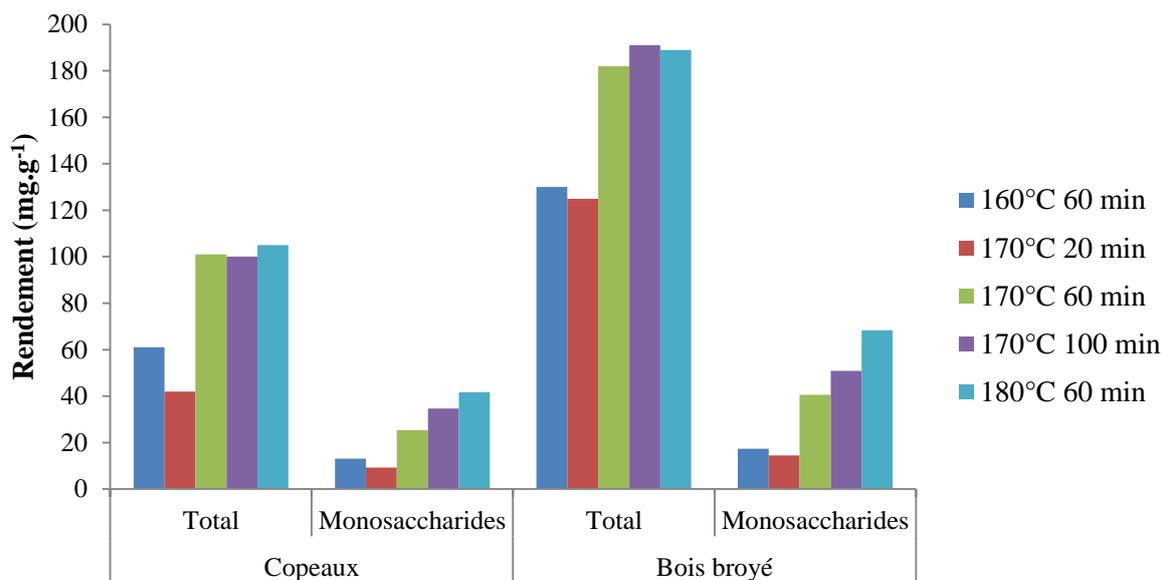


Figure 1.25 : Taux de saccharides extraits d'épicéa en fonction de la température, de la durée de l'autohydrolyse et du type de bois [151]

Le taux de saccharides extraits le plus important a été trouvé pour des autohydrolyses avec les conditions suivantes :

- 60 à 100 minutes à 170 °C ;
- 20 à 60 minutes à 180 °C.

La taille du bois subissant l'autohydrolyse a aussi un impact sur le taux d'extraits. Les copeaux présentent un rendement d'extraction des sucres de seulement 60% par rapport au bois préalablement broyé.

Les hémicelluloses du bois sont plus ou moins sensibles à l'autohydrolyse. A 170 °C ou 180 °C pendant 60 minutes, 80 à 90% des galactoglucomannanes (GGM) sont extraits et seulement 30% des xylanes à partir de bois broyé. Sur des copeaux, seulement 55% des GGM sont extraits du bois (Figure 1.26). Si la durée d'extraction ou la température sont augmentées, il y aura libération d'acide acétique due à la désacétylation des GGM. La solubilité de ces derniers va alors diminuer ce qui abaissera le rendement. La baisse du pH pourrait également être due à la libération d'acides uroniques provenant des pectines ou des xylanes [151].

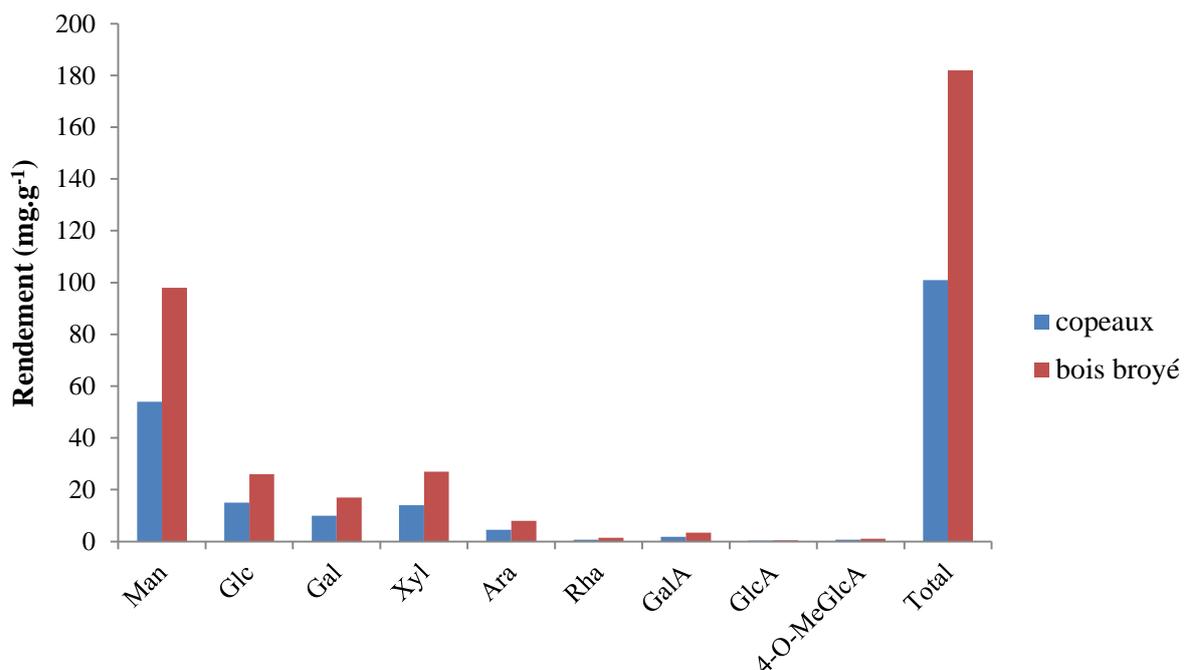


Figure 1.26 : Taux de saccharides extraits de copeaux et de bois broyé d'épicéa lors d'une autohydrolyse à 170 °C pendant 60 minutes [151]

Le glucose est quant à lui peu extrait lors des autohydrolyses, sa présence provient en général des glucomannanes, la structure cristalline de la cellulose lui apportant plus de stabilité lors des réactions qui peuvent avoir lieu lors de ces étapes.

De la lignine est également extraite lors de l'autohydrolyse mais en plus faible quantité. Elle représente environ 15% des extraits (soit 30% de la lignine du bois) lorsque les conditions optimales d'extraction des GGM sont appliquées (60 minutes à 170 °C). Cependant dans des conditions plus sévères, à 180 °C pendant 100 minutes, plus aucune extraction de lignine supplémentaire n'est alors observée [151].

Les xylanes, qui sont majoritaires chez les feuillus, sont parfois substitués par des acides 4-O-methyl-D-glucuroniques (Figure 1.27).

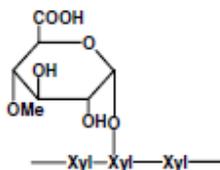


Figure 1.27 : Acide 4-O-methylglucuronique [153]

Il peut être important de déterminer leur proportion au sein du bois puisque ceux-ci peuvent subir des modifications chimiques lors des cuissons. D'autres saccharides peuvent porter d'autres groupes acides uroniques qu'il peut être également intéressant de quantifier.

Les acides 4-O-methylglucuroniques empêchent la dépolymérisation des chaînes de xylanes due à la réaction de peeling pendant la cuisson. Lors de l'autohydrolyse, une partie de ces acides est extraite.

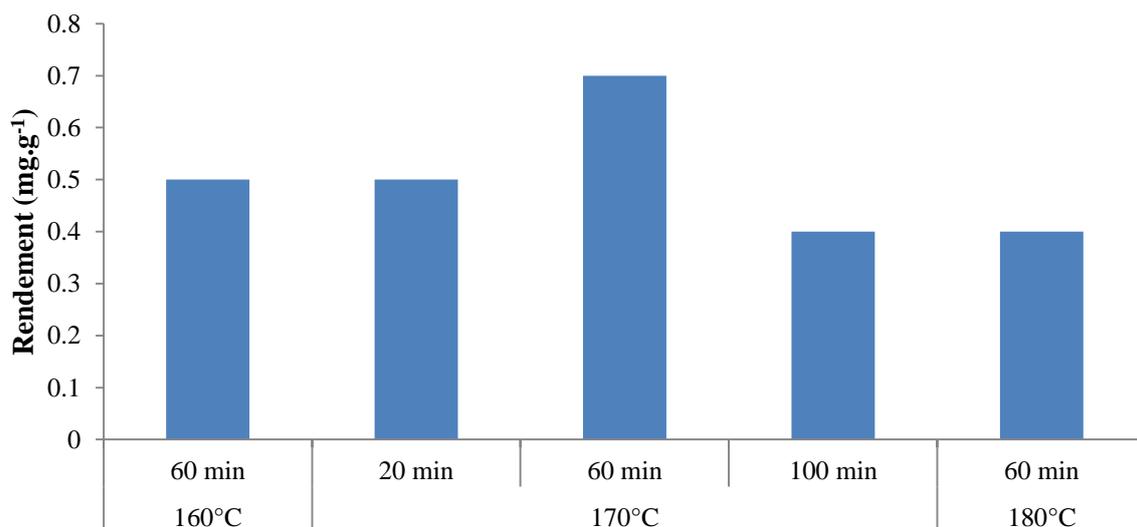


Figure 1.28 : Taux d'acides 4-O-méthylglucuroniques extraits de copeaux d'épicéa en fonction de la durée et de la température de l'autohydrolyse [151]

Une plus grande proportion d'acides 4-O-méthylglucuroniques est extraite lors d'une extraction à 170 °C pendant 60 minutes comparativement aux autres conditions de durée et de température (Figure 1.28). La réaction de peeling est donc susceptible d'être plus efficace sur ces chaînes de xylanes lors de la cuisson. Ceci est bénéfique pour l'obtention de cellulose à usage chimique, qui nécessite un degré de pureté très élevé.

3.2. Effet de la cuisson kraft sur les composants du bois

3.2.a. Les réactions sur les saccharides

La dépolymérisation et la solubilisation des hydrates de carbone est de loin un des plus gros problèmes du procédé Kraft. Elles limitent le rendement et diminuent les propriétés mécaniques des fibres.

En milieu alcalin, les hydrates de carbone sont dégradés par peeling dès 100 °C. Cependant, cette réaction est limitée et n'affecte que très peu les chaînes de cellulose [154]. En revanche, les hémicelluloses, de DP (degré de polymérisation) beaucoup plus faible, se solubilisent en grande partie.

Par contre, c'est l'alcalinité du milieu à haute température (>140 °C) qui est à l'origine de la dégradation de la cellulose par hydrolyse alcaline, affectant les propriétés mécaniques des fibres.

Au cours de la réaction d'hydrolyse alcaline, les coupures de chaînes se produisent au hasard et engendrent une diminution notable du degré de polymérisation de la cellulose [8] (Figure 1.29).

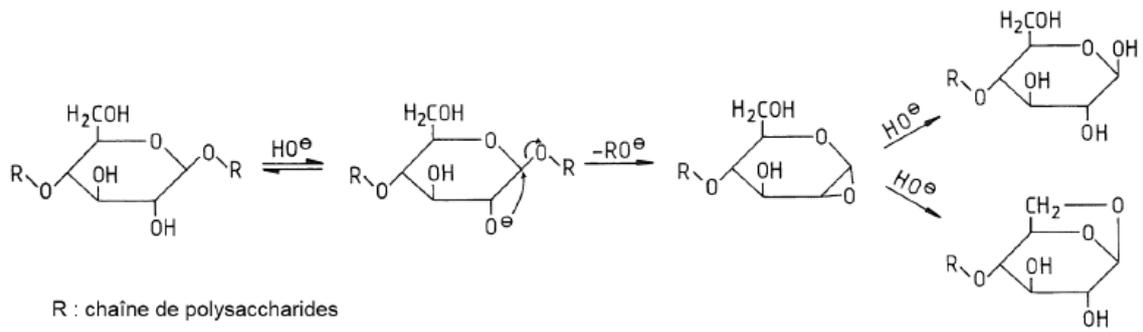
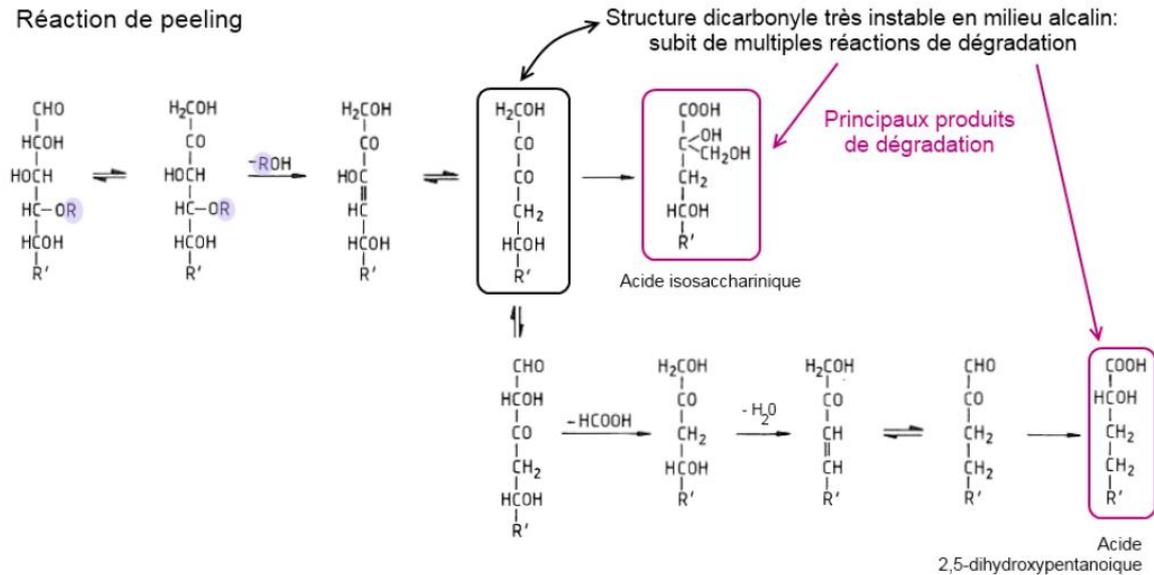


Figure 1.29 : Hydrolyse alcaline des chaînes de polysaccharides [8]

Ces hydrolyses vont former de nouvelles extrémités réductrices susceptibles de subir à nouveau la réaction de peeling.

Le peeling des chaînes d'hydrates de carbone est initié à partir des unités terminales réductrices héli-acétales. Après isomérisation du groupe terminal réducteur aldose en cétose, la base HO^- arrache le proton situé en α du groupe carbonyle. Une β -élimination fait décroître le DP moyen de la chaîne de cellulose ou d'hémicelluloses d'une unité : un nouveau groupe réducteur de DP moyen égal à $N-1$ est libéré ainsi qu'un monomère sous la forme d'un acide carboxylique. Le nouveau groupe terminal réducteur est soumis au même type de réaction. Le peeling peut donc théoriquement dépolymériser totalement la chaîne d'hydrate de carbone (Figure 1.30).

Réaction de peeling



Terminaison de peeling

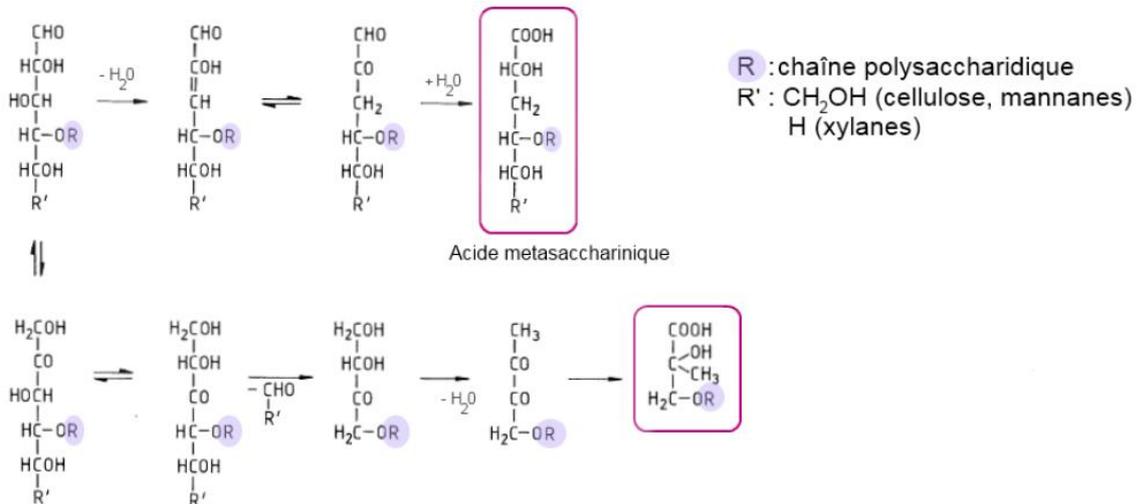


Figure 1.30 : Réaction de peeling en milieu alcalin des hydrates de carbone [5], [9]

Une réaction concurrente permet de limiter cette dégradation, en stabilisant les hydrates de carbone. Cette réaction débute par l'élimination du groupe hydroxyle en C3. Ce groupe est en β du groupe aldéhyde. L'unité terminale transformée ainsi en dicarbonyle est ensuite convertie en acide saccharinique. Le groupe réducteur n'existant plus, la réaction de peeling n'a plus lieu. En réalité, le peeling se répète en moyenne une cinquantaine de fois avant que la réaction concurrente ne stabilise les terminaisons. Cet écart d'occurrence s'explique par la différence entre les énergies d'activation : 103 kJ/mol sont nécessaires à la formation de CH=O susceptible de prolonger le processus contre 135 kJ/mol nécessaires pour stabiliser les terminaisons.

Les hémicelluloses sont très sensibles à la réaction de peeling. Leur faible degré de polymérisation accélère leur dissolution. Seulement 25% des hémicelluloses environ sont susceptibles de rester dans la pâte après cuisson. Celles qui restent, vraisemblablement liées à la lignine résiduelle, sont modifiées.

Les xylanes sont plus résistantes au peeling que les glucomannanes car elles possèdent des groupements 4-O-méthylglucuroniques en position latérale de la chaîne principale des xylanes qui empêchent la réaction de peeling.

Ces groupements méthylglucuroniques, portés par les chaînes de xylanes, sont susceptibles de gagner une double liaison en milieu alcalin pour donner des groupements hexenuroniques. Bien qu'incolores, ces groupements posent un problème car ils consomment une partie de la charge oxydante appliquée au cours du blanchiment [8], [154].

Le but étant de conserver au maximum les hémicelluloses et la cellulose du bois, il convient de les protéger durant la cuisson pour qu'elles ne soient pas dégradées. Pour cela, de l'anthraquinone ou des polysulfures peuvent être ajoutés en tant que catalyseur. Les groupements réduits des hydrates de carbone vont ainsi être oxydés ce qui stabilisera les hémicelluloses et empêchera leur dégradation [155].

3.2.b. Les réactions sur la lignine

La lignine peut être dégradée et solubilisée lors de la cuisson kraft. La dépolymérisation de la lignine libère les fibres qui étaient liées entre elles grâce à celle-ci. La lignine récupérée dans la liqueur noire est alors appelée lignine kraft.

La délignification pendant une cuisson kraft se fait en trois étapes : une délignification primaire qui a lieu jusqu'à une certaine température (140 °C) et conduit à la dissolution d'environ 10 à 20% de la lignine, la délignification principale qui a lieu au-delà de 140 °C et est responsable de 80% de l'élimination de la lignine, et la délignification finale pendant laquelle la délignification est très lente mais où les réactions de dégradation des hydrates de carbone prédominent. Nous ne nous intéresserons ici qu'à la phase de délignification principale.

Clivage des liaisons α et β aryl éther

Les liaisons éthers sont les plus facilement clivables lors de la cuisson kraft. Ces liaisons sont les plus abondantes au sein de la lignine. Les liaisons C-C sont beaucoup plus stables à la cuisson.

La liaison α -aryl éther est facilement clivée lorsqu'elle est située sur une unité phénylpropane contenant un groupement phénolique.

La délignification est alors due à la succession de trois étapes (Figure 1.31) :

- L'ionisation des groupes phénoliques
- La rupture des liaisons α -aryl éther et de la majorité des liaisons β -O-4 éther
- La libération des groupes phénoliques libres

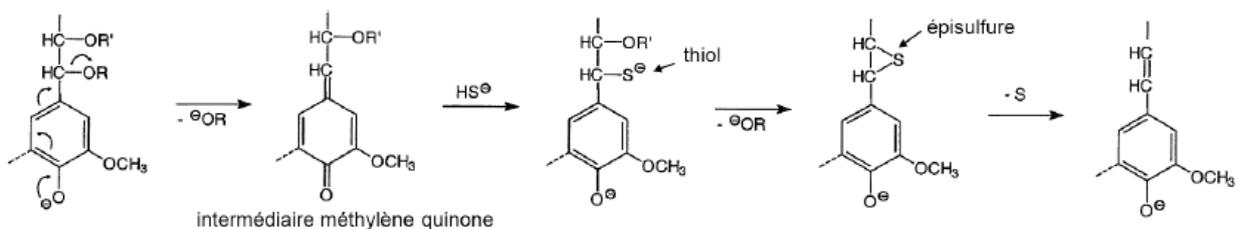


Figure 1.31 : Clivage des liaisons α et β aryl éther des structures phénoliques de la lignine [2], [9]

Le clivage de la liaison α -aryl est rapide et facile lorsqu'elle est située sur un groupement phénolique grâce à l'ionisation de l'OH phénolique.

Pour être rompue, la liaison β -aryl éther des groupements phénoliques nécessite l'attaque nucléophile des ions hydrosulfures HS^- . Le caractère nucléophile de l'ion hydrosulfure est supérieur à celui de l'ion hydroxyde : une cuisson kraft permet donc une meilleure délignification que la cuisson soude. Cette attaque permet la formation d'un thiol grâce à une attaque intermoléculaire sur le C β puis d'un épisulfure après la libération d'un groupement RO^- . Enfin l'épisulfure mène à la formation d'une double liaison puisque plus stable que ce premier et donc à la libération d'un atome de soufre.

Lorsque la liaison β -aryl éther n'est pas située sur un groupement phénolique, la réaction peut s'effectuer avec l'ion hydroxyde mais cette réaction est plus lente que la précédente (Figure 1.32). Il y a d'abord ionisation de l'oxygène lié au C α , puis libération d'un groupement RO^- et formation d'un époxyde. L'époxyde va ensuite s'ouvrir ce qui conduit à la formation d'une structure de type α,β glycol (Figure 1.32).

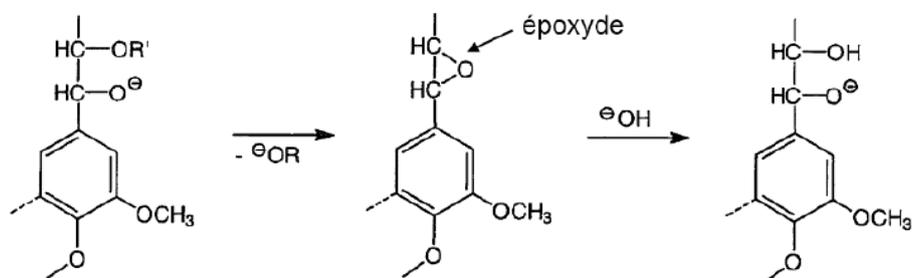


Figure 1.32 : Clivage des liaisons β aryl éther des structures non phénoliques de la lignine [2], [9]

Réaction de déméthylation de la lignine

L'action de HS^- cause une déméthylation partielle du groupe méthoxyle des lignines (Figure 1.33). La liaison éther est donc clivée par un mécanisme de substitution nucléophile. Cela augmente le caractère hydrophile de la lignine. Cette réaction dégage du méthyl mercaptan (CH_3SH). Celui-ci s'ionise pour former du CH_3S^- et réagit avec un autre groupement méthyle pour former du diméthylsulfure ($\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$). Ces deux composés sont malodorants et très volatils.

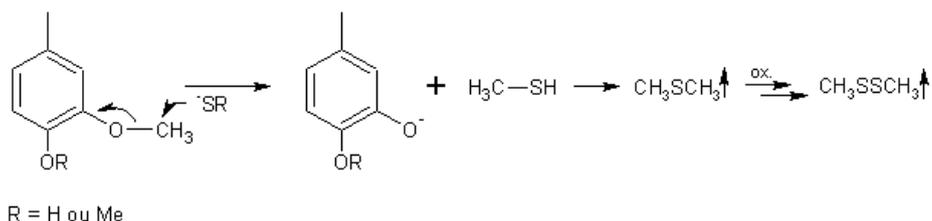


Figure 1.33 : Réaction de déméthylation des groupes méthoxyles des lignines et formation de mercaptans [4]

Un catéchol peut se former si l'élimination du groupe méthoxyle a lieu sur une unité avec deux groupes hydroxyles phénoliques libres. Ce catéchol s'oxyde très facilement pour former une quinone, composé colorant fortement la pâte. Ces réactions sont favorisées en présence d'air ou d'oxygène [154].

Cette réaction peut également s'effectuer avec l'ion HO^- , ce qui conduit à la formation de méthanol.

Clivage des liaisons C-C

Ce type de liaisons est très stable en milieu alcalin et donc plus difficile à cliver que les liaisons décrites ci-dessus. Le clivage des liaisons C-C peut cependant avoir lieu sur la chaîne phényle des unités phénylpropanes de la lignine (Figure 1.34).

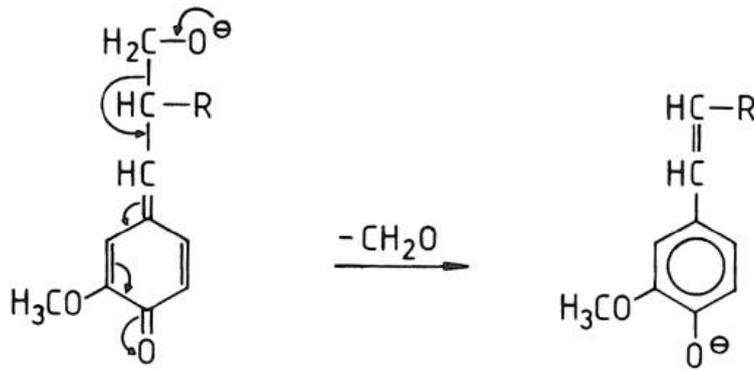


Figure 1.34 : Mécanisme de rupture d'une liaison C-C d'une unité phénylpropane [5]

Réactions de condensation de la lignine

Lors de la cuisson kraft, des réactions de condensation entre des fragments de lignine conduisent à la formation de liaisons stables (Figure 1.35). Ces réactions de condensation augmentent la masse moléculaire moyenne de la lignine et font diminuer, de ce fait, sa solubilité au cours de la cuisson. Il s'agit donc de réactions indésirables. Ces réactions peuvent également former des structures conjuguées stables qui entraînent la coloration de la lignine résiduelle.

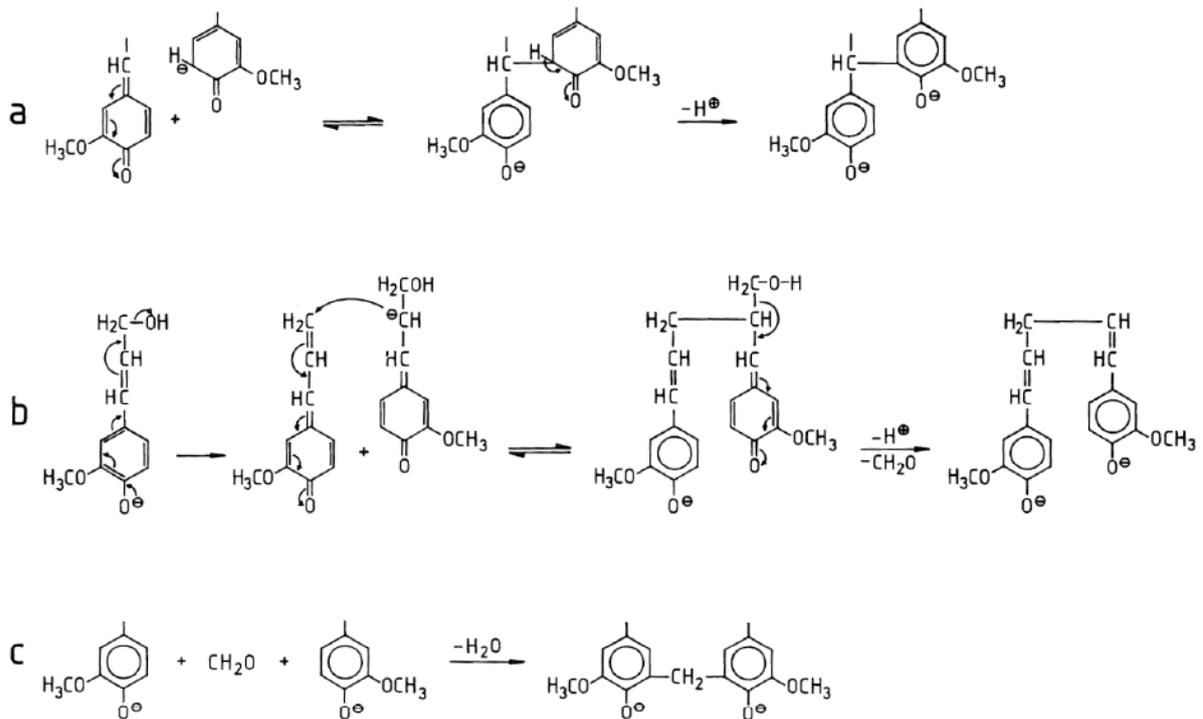


Figure 1.35 : Exemples de réactions de condensation de la lignine (a : formation de liaisons α -5 ; b : formation de liaison β - γ ; c : formation de structure diphenylméthane) [5]

Des réactions de condensation peuvent aussi survenir entre des produits de dégradation de la lignine. Les phénols libérés en solution sont ionisés en milieu alcalin en phénolates. La charge électronique se déplace alors vers C5 par mésomérie. Cette forme mésomère, très nucléophile à cause de sa charge électronique sur le carbone, va concurrencer HS^- pour attaquer les carbones α d'une unité méthylène quinone et donner une liaison C-C qui ne s'hydrolysera plus [154]. Ce mécanisme existe dans tous les procédés alcalins essentiellement en délignification principale lorsqu'il y a suffisamment d'unités phénoliques en solution et lorsque la concentration en méthylène quinone est supérieure à deux fois celle de HS^- . L'absence de HS^- favorise donc ce mécanisme de condensation. Toutefois ce type de réactions peut également survenir lorsque le taux de HS^- est important.

Formation de liaisons lignine-hydrates de carbone

S'il existe des liens entre la lignine et les hydrates de carbone dans le bois, la cuisson kraft semble également créer de nouvelles liaisons éthers entre la lignine et les hydrates de carbone (Figure 1.36). D'après Iversen, ces liaisons se formeraient entre les groupes hydroxyles des sucres et les oxiranes de la lignine [156]. Les mécanismes nucléophiles précédemment cités peuvent aussi survenir entre les structures méthylènes quinone et les groupements hydroxyles ionisés des hydrates de carbone. D'autres mécanismes de type radicalaires ont également été envisagés.

Ces liens covalents avec les sucres jouent un rôle important dans la délignification puisqu'ils peuvent retarder l'hydrolyse des liaisons β -éther adjacentes. Les sucres engagés dans ces liaisons seraient plutôt des hémicelluloses mais la présence de liaisons lignine-cellulose n'est pas à exclure. Il a été notamment montré que la teneur en glucose d'une lignine extraite de

pâte kraft est supérieure à celle de la lignine native correspondante extraite du bois, suggérant ainsi que des liaisons lignine-glucose stables sont formées pendant la cuisson Kraft. Ce type de liaison a également été observé sur des lignines issues d'autres procédés alcalins différents du procédé kraft [8].

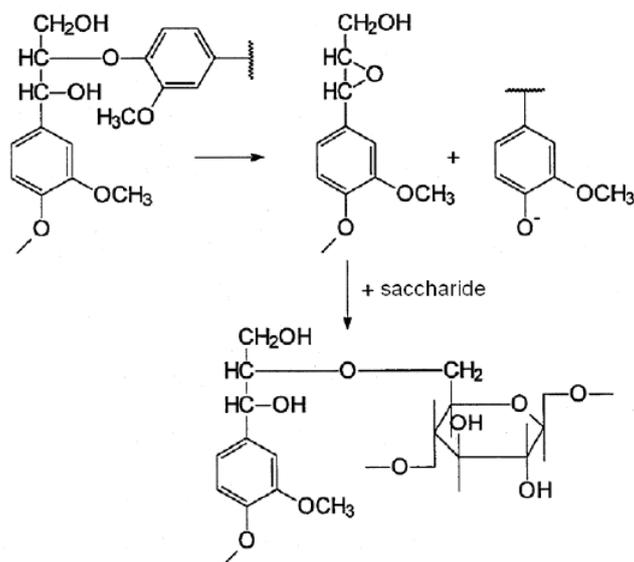


Figure 1.36 : Formation d'une liaison éther entre la lignine et un hydrate de carbone au cours de la cuisson [157]

Ces liaisons entre lignine et hydrates de carbone sont considérées comme l'une des raisons de la résistance au milieu alcalin et au départ incomplet des lignines. Mais la majorité de ces liaisons proviennent de LCC existants initialement dans le bois et dont les liaisons éthers ont résisté aux conditions de délignification.

Une forte alcalinité en fin de la cuisson kraft permet d'éviter la formation des complexes lignine-hydrate de carbone [4].

3.2.c. Effet de la PH sur la cuisson kraft

La teneur en hémicelluloses des copeaux ayant subi une préhydrolyse est plus faible que pour des copeaux n'ayant pas subi de préhydrolyse. Par conséquent, le pourcentage de lignine est proportionnellement plus élevé dans ceux-ci même si de la lignine peut avoir été dissoute lors de l'hydrolyse. De plus, la préhydrolyse rend les hémicelluloses restantes plus sensibles à la cuisson. Les hémicelluloses ayant été dépolymérisées pendant la préhydrolyse, leur nombre de groupements terminaux a été augmenté, et elles sont plus susceptibles de subir la réaction de peeling. L'ajout d'antraquinone permet de minimiser ces pertes [158].

Le degré de polymérisation de la pâte préhydrolysée peut-être plus faible que pour celle ayant juste subi une cuisson Kraft, notamment lorsque les conditions de la préhydrolyse sont sévères, très vraisemblablement parce que la cellulose a également subi une hydrolyse acide pendant la préhydrolyse.

La délignification est aussi plus facile lorsque les copeaux ont été préhydrolysés. Une comparaison entre cuisson kraft de bois préhydrolysé et de bois témoin a été effectuée sur de l'érable [159]. Après cuisson, l'indice kappa de la pâte non préhydrolysée est légèrement plus faible (17,4 contre 17,8) [159]. Le taux de délignification lors d'une cuisson kraft pour des

copeaux préhydrolysés est en moyenne 40 à 60% plus élevé que pour une cuisson de copeaux non préhydrolysés. Ceci pourrait donc être dû à la rupture de certaines liaisons au sein de la lignine et de liaisons covalentes des LCC. Une autre hypothèse est que la préhydrolyse induirait une meilleure pénétration de la liqueur au sein du bois pendant la cuisson grâce notamment à une augmentation du volume des pores, étant donné que la préhydrolyse a solubilisé une partie du bois. La perméabilité du bois est donc améliorée par la préhydrolyse [4].

Les lignines des pâtes préhydrolysées possèdent une masse moléculaire plus faible et il y a moins de OH aliphatiques ainsi que de liaisons β -O-4 dans ces lignines [160].

L'aptitude au blanchiment d'une pâte préhydrolysée est généralement meilleure (cf Partie 3.4) [158].

3.3. Effet de la cuisson soude/AQ sur les composants du bois

3.3.a. Influence de l'AQ

L'amélioration de l'efficacité et de la sélectivité de la délignification due à l'ajout d'anthraquinone (AQ) a été montrée à maintes reprises.

Bach et Fiehn ont découvert les effets bénéfiques de l'AQ sur les cuissons et sur le rendement en hydrates de carbone des pâtes [161]. L'effet stabilisant de l'AQ lors des cuissons s'explique par l'oxydation du groupement terminal des hydrates de carbone pour former un acide aldonique qui est stable en milieu alcalin. Il a été prouvé que les cuissons soude-AQ sont plus sélectives que les cuissons alcalines non catalysées, pour l'élimination de la lignine contenue au niveau de la lamelle moyenne et aux coins des cellules. Cependant la couche S2 des cellules est moins bien délignifiée par ce type de cuisson comparativement à des cuissons soude ou kraft. Il a été supposé que ceci était peut-être dû à la rétention des hydrates de carbone qui sont liés à ce type de lignine. L'AQ est insoluble dans l'eau alors que l'AQ²⁻ (9,10-dihydroxyanthracene), sa forme réduite, est quant à elle soluble en solution aqueuse alcaline. La pénétration de l'AQ²⁻ est meilleure lors de la cuisson ce qui permet une cuisson plus homogène. La réduction de l'AQ est réversible et donne AQ²⁻ qui peut donc lui aussi s'oxyder et donner AQ [4].

La réaction de réduction de l'AQ se fait grâce à un transfert de protons des extrémités réductrices des fractions d'hydrates de carbone du bois. Simultanément, les groupements aldéhydes sont oxydés pour donner des acides aldoniques ce qui permet de limiter la réaction de peeling. Ceci est responsable, en grande partie, de l'augmentation du rendement. L'hydroquinone, qui est obtenue par la réduction de l'AQ par les hydrates de carbone, est oxydée par la lignine du bois. Ceci permet la régénération de l'anthraquinone [4] (Figure 1.37).

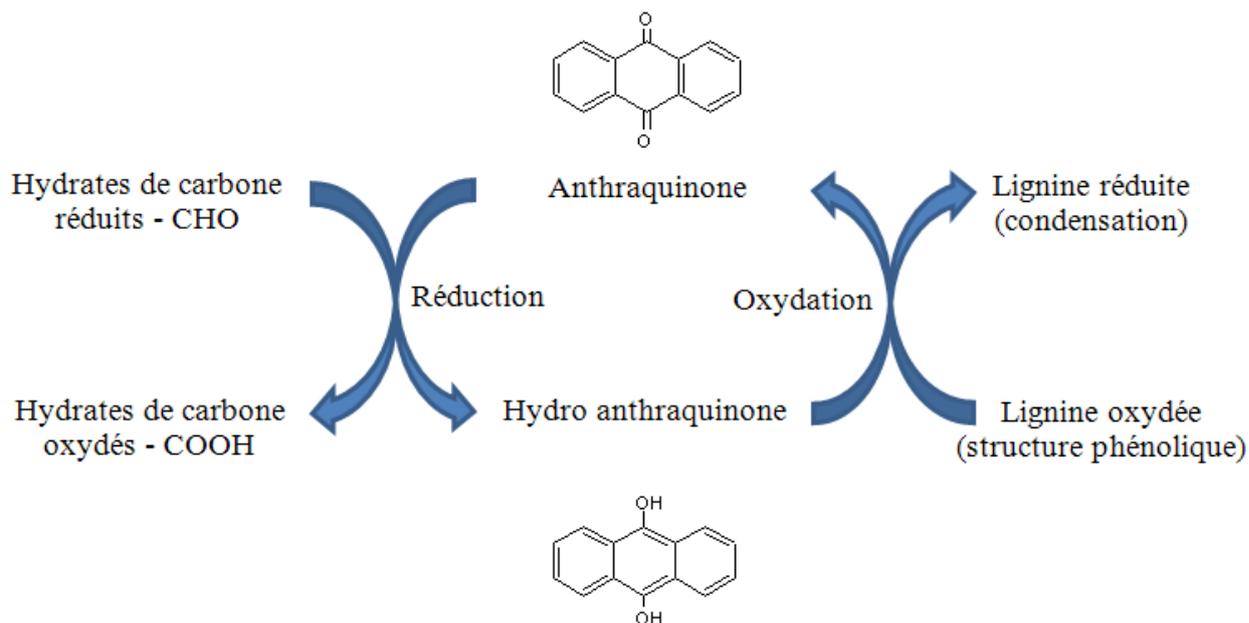


Figure 1.37 : Réduction et oxydation de l'antraquinone [4]

La réduction de l'hydroquinone induit la rupture des liaisons phénoliques β -aryl éther de la lignine. La dégradation de la lignine est aussi due à la fragmentation des structures non phénoliques α -aryl éther qui sont stables en milieu alcalin (Figure 1.38). Cela facilite également le clivage des liaisons covalentes C-C entre les C_α et les C_β des ramifications [162]. L'oxydation de l'hydroquinone contribue donc fortement à la dégradation de la lignine [4], [163].

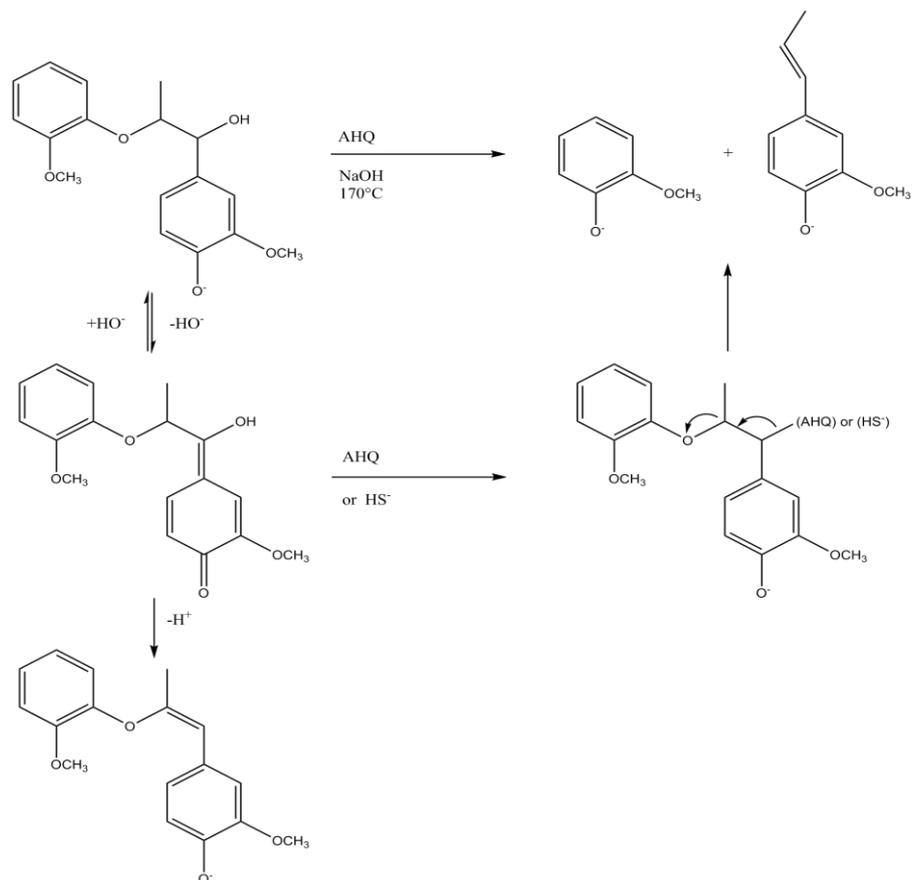


Figure 1.38 : Mécanisme de dégradation des structures β -aryl éther par l'anthraquinone

Pour une cuisson kraft, il a été montré que l'utilisation d'anthraquinone augmentait fortement le taux ainsi que la sélectivité de la délignification [4].

La majorité des avantages de l'AQ sur le rendement des cuissons se fait ressentir dès l'ajout de faibles pourcentages. L'addition de 0,05% d'AQ permet d'augmenter le rendement de 2,1% pour un indice kappa de 30. En moyenne, à un kappa donné, l'ajout de 0,05% d'anthraquinone permet une amélioration du rendement de 2 à 3%. De plus, l'alcali effectif peut être diminué de 1,5% par l'ajout du même pourcentage d'AQ, sans que cela affecte l'indice kappa de la pâte obtenue ou encore ses propriétés physico-chimiques. Il semblerait que les effets de l'AQ soient moins importants pour *Pinus radiata* que pour tous les autres types de résineux, puisque l'ajout de 0,05% d'AQ permet une augmentation du rendement de seulement 1%.

L'ajout de 0,15% d'AQ a été testé sur des cuissons kraft et soude sur de l'*Eucalyptus grandis*. Pour les deux types de cuisson, à un facteur H et alcali effectif donnés, l'indice kappa est alors diminué d'environ 30%. L'augmentation du rendement de la pâte est toutefois plus importante pour la cuisson kraft-AQ que pour la cuisson soude-AQ (respectivement +1,4 et +0,4% d'augmentation) [4].

A la fin de la cuisson, l'AQ ne peut pas être récupérée. Une partie se trouve liée de manière irréversible à la lignine. Une faible quantité se retrouve au sein de la pâte elle-même et se retrouve éliminée lors des procédés de blanchiment. Enfin, 10 à 25% se retrouve dans la liqueur noire sous forme active.

Plusieurs agences nationales commencent néanmoins à interdire l'utilisation de l'antraquinone dans le papier et les emballages en contact alimentaire suite aux suspicions du caractère cancérigène de celle-ci [164], [165]. L'agence de protection de l'environnement de Californie a décidé de classer l'AQ comme produit CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique) depuis 2007. Plus récemment, l'Institut Fédéral Allemand pour l'Evaluation des Risques (BfR) a lui aussi décidé d'exclure l'antraquinone de la liste des produits chimiques autorisés dans les emballages alimentaires [166].

3.3.b. Effet de la préhydrolyse sur les cuissons soude/AQ et soude

Cuisson soude/AQ

La majorité des études sur la cuisson sans soufre et plus particulièrement la cuisson soude/AQ a été menée sur des plantes annuelles.

Une étude sur de la paille de riz a montré qu'après préhydrolyse, la cuisson soude/AQ amenait à des indices kappa plus bas [167]. Les mêmes résultats ont été trouvés sur de la bagasse [168]. Pour ce type de végétaux, la préhydrolyse ouvre la structure lors de l'élimination des hémicelluloses et d'une partie de la lignine. Cette dernière est également ramenée vers la surface ce qui favorise la délignification. Un alcali plus faible peut alors être appliqué tout en obtenant des indices kappa plus faibles. Une augmentation de l'alcali implique une diminution à la fois de l'indice kappa mais aussi du rendement. En ce qui concerne les propriétés physiques de la pâte obtenue, une diminution des indices de traction et d'éclatement est observée. Les hémicelluloses sont nécessaires aux bonnes propriétés mécaniques du papier [169]. Sur ce type de plante, la préhydrolyse élimine une forte proportion des hémicelluloses, c'est pourquoi les propriétés physiques sont abaissées après une pré-extraction. Cependant l'indice de déchirure est amélioré, ce qui prouve que la préhydrolyse n'atteint pas la cellulose. En ce qui concerne la blancheur, peu de différences sont observées entre des pâtes préhydrolysées ou non après cuisson soude/AQ. Les mêmes résultats sont obtenus sur le maïs [170].

L'application d'une préhydrolyse sur du *Paulownia fortunei* permet l'amélioration des propriétés physiques du papier obtenu [171]. Sur ce type de bois, des indices kappa compris entre 12,2 et 69,2 sont obtenus ainsi que des blancheurs ISO entre 18,2 et 30,6%.

La cuisson soude/AQ précédée par une préhydrolyse chez le feuillu peut être utilisée pour la production de pâte à dissoudre [172].

Cuisson soude

Une étude de l'influence de préhydrolyse sur le peuplier tremble après cuisson soude a été effectuée [173]. Lors de la cuisson, l'alcali appliqué est de 20%, la température de cuisson de 150 °C pendant 3h et le ratio liqueur/bois de 4,5. Les conditions d'autohydrolyse ont été multiples. Le rendement de cuisson diminue lorsque les conditions de températures ou de durées de la préhydrolyse augmentent. Inversement, une diminution de l'indice kappa peut être observée avec l'augmentation de ces conditions. La préhydrolyse crée une modification de la structure des copeaux qui réagissent mieux lors de la cuisson [174]. La perte de lignine pendant l'autohydrolyse a lieu uniquement pendant les deux premières heures de l'extraction.

La cuisson soude sur copeaux préhydrolysés est beaucoup plus facile que sur copeaux témoins. L'indice kappa d'une cuisson soude pendant 3 heures à 160 °C est comparable à celui obtenu après cuisson soude de copeaux préhydrolysés à la même température mais pendant seulement 20 min. Le même résultat est obtenu pour une cuisson à 150 °C pendant 4 heures et pour une cuisson de copeaux préhydrolysés à 145 °C pendant 90 min [173]. Pour obtenir des indices kappa similaires, un temps de cuisson plus important est nécessaire sur copeaux témoins. Le bois sera donc moins longtemps en conditions alcalines à fortes températures ce qui permet de protéger la cellulose. La viscosité de la pâte obtenue est ainsi améliorée après préhydrolyse si le même indice kappa est obtenu. L'augmentation du degré de polymérisation (DP) peut aussi être due à l'élimination des hémicelluloses qui ont un faible DP. Au-delà d'une certaine température et d'une certaine durée, la viscosité diminue cependant, la cellulose commençant à être attaquée et dégradée.

3.4. Effet du blanchiment sur les composants du bois et les LCC

3.4.a. Effet du stade O

Effet sur la lignine

Les sites réactifs au blanchiment à l'oxygène sont les groupements phénoliques libres, soit environ 50% de la lignine. En milieu alcalin, les groupements phénoliques libres forment des phénolates suite à leur déprotonation. Ceci est un site d'attaque préférentiel pour le dioxygène (Figure 1.39) [2], [175].

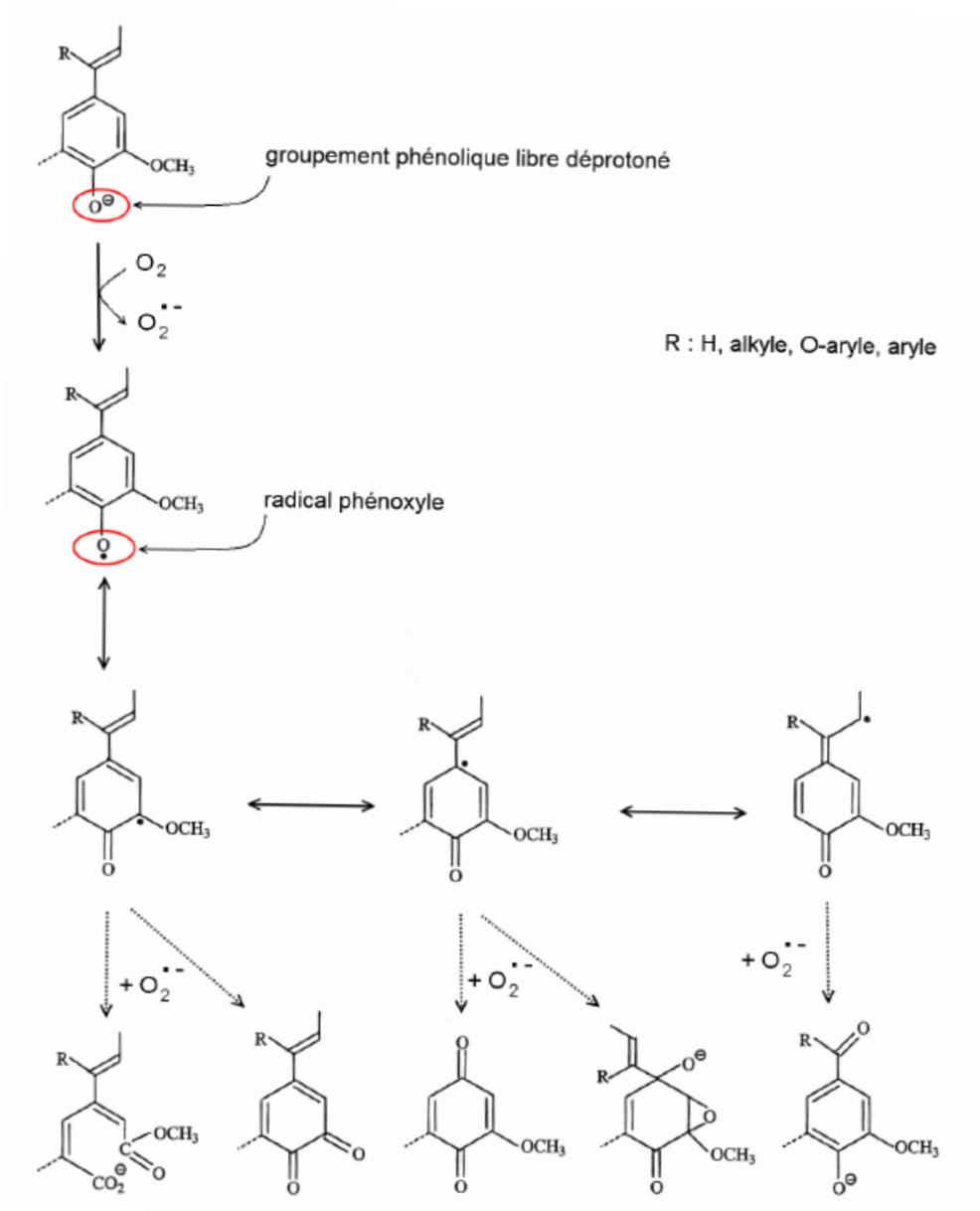


Figure 1.39 : Mécanisme de l'action de l'oxygène sur la lignine [2], [9]

La réaction produit des radicaux peroxydes qui eux même vont former différents produits : des acides muconiques, des oxiranes et des structures carbonyles [175]. La création de groupements hydrophiles sur la lignine (comme les carboxyles par exemple) facilite sa dissolution. Un des sous-produits de la réaction de l'oxygène avec la lignine est le peroxyde d'hydrogène, qui, en présence de cations métalliques (par exemple Fe²⁺ ou Cu²⁺) naturellement présents dans le bois et les pâtes, conduit à la formation de radicaux hydroxyles, HO•, extrêmement réactifs et non sélectifs, qui oxydent et dépolymérisent les hydrates de carbone. Pour éviter cela, du MgSO₄ est ajouté avant l'ajout de la liqueur. Un précipité Mg(OH)₂ ou un complexe se forme avec les ions métalliques ce qui les rend indisponible pour la décomposition du peroxyde [175].

La délignification à l'oxygène est plus sélective qu'une fin de cuisson [176]. C'est-à-dire que pour un même indice kappa, des rendements supérieurs sont obtenus avec l'utilisation de

l'oxygène plutôt qu'avec une cuisson plus longue. En général, il est convenu qu'en moyenne, une baisse de rendement de 0,1 à 0,2% est obtenue pendant la délignification à l'oxygène pour une diminution de l'indice kappa de deux points alors que cette baisse est de 0,3% lors d'une cuisson pour la même diminution d'indice kappa [177]. Une diminution de l'indice kappa de 8 à 10 points est souvent observée et s'accompagne donc d'une perte de rendement d'environ 1,5 à 2,5%. Il ne faut pas avoir une charge alcaline trop élevée ni même une température trop forte sous peine de perdre la sélectivité de la délignification à l'oxygène [178]. Des variations peuvent être observées en fonction du type de cuisson et des essences utilisées mais cette tendance est tout de même observable à chaque fois [54].

Une autre étude a montré qu'après délignification à l'oxygène, l'indice kappa est plus faible pour la pâte préhydrolysée (9,2 contre 8,7) [159]. La délignification à l'oxygène est donc plus facile pour les pâtes préhydrolysées.

3.4.b. Effet des séquences de blanchiment

Le dioxyde de chlore (ClO_2) est très réactif avec la lignine : il l'oxyde et conduit à sa solubilisation, ce qui permet d'augmenter fortement la blancheur des fibres. Le ClO_2 est un gaz très toxique et très réactif. Il se décompose qui plus est rapidement. Il est donc généré directement sur les sites d'emploi, le plus souvent à partir de chlorate de sodium. Le ClO_2 attaque les groupements phénoliques libres de la lignine ou bien ses groupements latéraux si ceux-ci possèdent des doubles liaisons. Il s'agit donc d'une attaque électrophile qui conduit à la formation d'un radical. Les réarrangements et les réactions nucléophiles pouvant avoir lieu amènent à la rupture des liaisons C-C et donc à l'ouverture des cycles aromatiques. Des dérivés de l'acide muconique sont donc obtenus : la lignine devient hydrophile, ses petites fractions se solubilisent à faible pH et ses grosses fractions à pH élevé. Il peut également y avoir formation de quinones qui sont des composés colorés [179] (Figure 1.40).

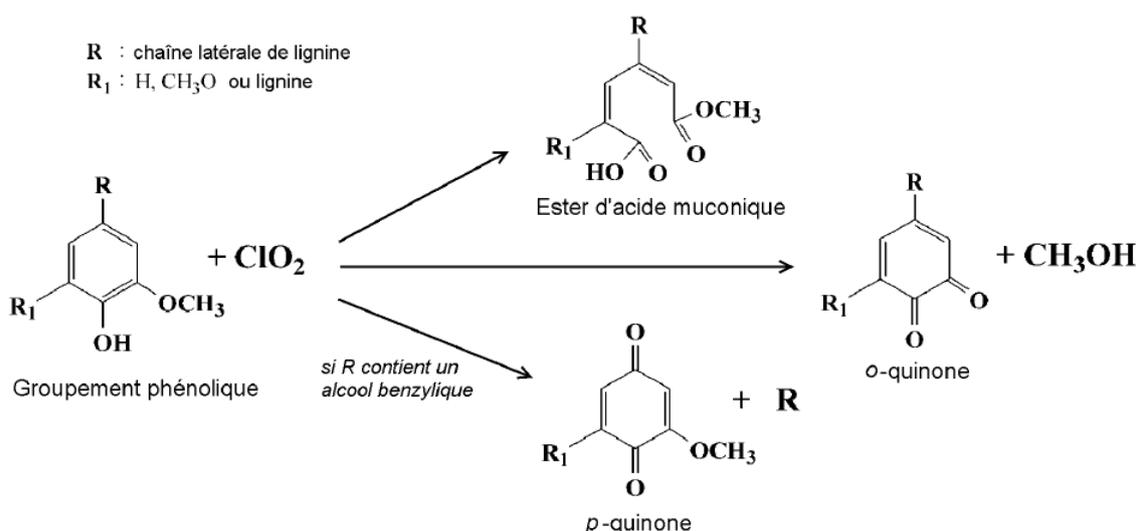


Figure 1.40 : Produits obtenus lors de l'oxydation des composés phénoliques de la lignine résiduelle par traitement au dioxyde de chlore [9], [180]

Les acides hexenuroniques présents dans le bois consomment des réactifs de blanchiment comme le dioxyde de chlore, l'ozone ou encore les peracides qui réagissent avec eux. L'ajout d'un stade acide (stade A) avant la séquence de blanchiment permet de les éliminer et ainsi d'éviter une surconsommation de réactifs. Les acides hexenuroniques peuvent également fausser les mesures d'indices kappa puisqu'ils réagissent avec le permanganate de potassium [2].

Les pâtes issues de bois de résineux préhydrolysé se blanchissent moins efficacement que les pâtes issues de bois de feuillus préhydrolysé [181]. Cela est probablement dû à la condensation de la lignine et à la faible présence de groupements phénoliques libres ainsi que de doubles liaisons réactives [181]. Les pâtes préhydrolysées présentent cependant une meilleure aptitude au blanchiment au dioxyde de chlore que les pâtes issues de copeaux non préhydrolysés : une quantité moindre de réactif est nécessaire pour blanchir une pâte préhydrolysée jusqu'à un indice kappa donné, qu'une pâte de copeaux non traités [182]. Plusieurs hypothèses sont apportées. La préhydrolyse engendrerait la baisse des acides 4-O-méthylglucuroniques, le clivage des liaisons lignine-hydrates de carbone, l'augmentation des groupements phénoliques libres de la lignine ou encore l'élimination d'une partie des ions métalliques.

L'extraction alcaline sert à solubiliser la lignine qui a été oxydée pendant les stades précédents. La lignine a été oxydée impliquant la formation d'acides carboxyliques. La soude typiquement utilisée lors des extractions alcalines permet de neutraliser ces groupements, la lignine est alors soluble et est éliminée par lavage.

Le stade P, parfois ajouté en fin d'extraction alcaline permet d'améliorer l'élimination de la lignine. Le peroxyde d'hydrogène possède une forte réactivité envers les structures colorées de la lignine (quinones par exemple) qui ont pu être formées lors des procédés de délignification. Il agit sur les groupements carbonyles conjugués de la lignine. A faible température (entre 50 et 70 °C), le peroxyde d'hydrogène a une action blanchissante. Il permet entre autre de stabiliser la blancheur de la pâte. A partir de 80 °C, il peut effectuer une action délignifiante en ouvrant les cycles phénoliques de la lignine.

Une étude a montré qu'après une séquence de blanchiment de type D₀EpD₁ suivant le stade O, la blancheur est de 92,6 contre 91,0 en faveur de la pâte préhydrolysée. Les rendements sont eux assez similaires après la fin de la séquence de blanchiment : 49,8% contre 49,5% pour la pâte préhydrolysée [159]. Cette séquence de blanchiment est donc plus efficace sur des pâtes préhydrolysées.

3.4.c. Impact de la cuisson soude/AQ sur le blanchiment

En ce qui concerne l'aptitude au blanchiment de la pâte soude/AQ, celle-ci est moins bonne que celle de la pâte kraft. Une différence allant jusqu'à 0,4% de blancheur est observée sur de la pâte de feuillus [159] soumise à une cuisson kraft ou à une cuisson soude/AQ. Le même type de résultat est obtenu sur du résineux [183]. La diminution relative de l'indice kappa après délignification à l'oxygène semble plus importante pour les cuissons kraft que pour les cuissons soude/AQ chez le feuillu [159].

3.4.d. Impact de la préhydrolyse sur le blanchiment

Il a de plus été démontré que la délignification a un impact plus important sur des copeaux préhydrolysés : les pâtes issues de la cuisson kraft de copeaux préhydrolysés présentaient une très bonne aptitude à la délignification à l'oxygène [184]. Donc même si les indices kappa des pâtes de copeaux préhydrolysés sont élevés, la délignification à l'oxygène pourra permettre d'obtenir un indice kappa proche de ceux des pâtes provenant de copeaux intacts [160].

Une des hypothèses apportée est le clivage des liaisons entre lignine et hydrates de carbone lors de la préhydrolyse. La lignine serait donc plus accessible [184].

Que ce soit pour la cuisson soude/AQ mais également pour la cuisson kraft, une diminution relative de l'indice kappa après délignification à l'oxygène chez l'érable est plus importante si une préhydrolyse a été effectuée au préalable. En effet, la diminution passe de 47 à 51% pour une cuisson kraft et de 41 à 42 ou 49% en fonction des conditions. Les conditions des cuissons soude/AQ ont été légèrement modifiées lors de tests ce qui ne permet pas une comparaison totale entre la cuisson avec ou sans préhydrolyse. Cependant, les durées de cuisson pour les cuissons avec préhydrolyse sont moindres que pour celles sans préhydrolyse et les diminutions relatives des indices kappa sont plus élevées. Il est donc clair que la préhydrolyse favorise la délignification des pâtes préhydrolysées subissant une cuisson soude/AQ [159]. Cette étude a également montré que malgré une blancheur finale légèrement plus faible que pour une cuisson préhydrolyse-kraft (91,2 contre 92,6 de blancheur ISO), le rendement final obtenu pour la cuisson préhydrolyse-soude/AQ est plus élevé (51,2 contre 49,5%). La blancheur est tout de même plus élevée de 0,2 par rapport à une cuisson kraft sans préhydrolyse [159].

Lors d'une séquence de blanchiment de type $D_0ED_1ED_2$, les pâtes préhydrolysées semblent plus faciles à blanchir que des pâtes de bois non préhydrolysées [185]. Une étude comparative a montré que la blancheur ISO de la pâte non préhydrolysée est de 86,5% ISO alors qu'elle monte à 89% ISO dans les mêmes conditions pour une pâte préhydrolysée [185]. Une seconde étude a obtenu des valeurs respectives de 87,4% ISO et 91,9% ISO pour ces mêmes types de pâtes [182].

3.4.e. Effet du blanchiment sur les LCC

L'augmentation de l'intensité de la délignification à l'oxygène semble d'abord dégrader les liaisons entre la lignine et les xylanes et la cellulose. Si le degré de délignification est élevé (indice kappa faible), la lignine résiduelle semble alors majoritairement liée aux glucomannanes [134]. Ce résultat expliquerait en partie la plus grande difficulté à délignifier les résineux comparativement aux feuillus. L'analyse des LCC des pâtes après cuisson ou délignification à l'oxygène a montré que la lignine impliquée dans ces LCC subissait des réactions de condensation lors de la cuisson kraft [134].

La délignification à l'oxygène permet une forte diminution de la quantité de LCC au sein de la pâte, principalement à cause de l'élimination de la lignine lors de cette étape [134]. Le type de liaisons se retrouvant au sein des pâtes semblent être majoritairement les complexes lignine-hémicelluloses, avec une proportion quasiment égale entre les xylanes et les

glucomannanes chez le résineux [127], [134]. Les principales liaisons chez le feuillu semblent être entre la lignine et les xylanes [135].

3.5. Bilan sur l'influence des différents procédés sur les constituants du bois

Chaque procédé utilisé dans une bioraffinerie lignocellulosique, que ce soit lors des prétraitements du bois, du fractionnement de celui-ci ou du blanchiment des fibres celluloses, a une influence sur une partie ou l'ensemble des constituants du bois. La cellulose, produit final de ce type d'usine, subit surtout une dépolymérisation importante puisque son DP_v qui est de l'ordre de plusieurs milliers dans le bois passe à 1200-1400 après cuisson et blanchiment mais son rendement final par rapport au bois reste en général assez élevé.

Les cuissons alcalines sont responsables de la solubilisation de la majeure partie des hémicelluloses, à cause de la réaction de peeling. C'est la raison pour laquelle, pour les valoriser, une grande partie des hémicelluloses peut être extraite du bois par une préhydrolyse. Elles se retrouvent alors en solution sous forme d'oligomères ou de monomères, pour être valorisées en bioproduits ou biocarburants. Les hémicelluloses restantes dans le bois subissent également une réaction de peeling, ce qui permet après une cuisson d'obtenir une cellulose pratiquement dépourvue d'hémicelluloses.

Enfin la structure de la lignine est quelque peu modifiée lors de la préhydrolyse, ce qui peut favoriser la délignification lors des procédés suivants. La cuisson alcaline solubilise la majeure partie de la lignine, mais certaines liaisons covalentes entre la lignine et les hydrates de carbone, notamment celles de type éther, résistent aux conditions de la cuisson alcaline. De nouvelles liaisons entre ces composés sont même susceptibles de se former pendant la cuisson.

4. Conclusion

Les bioraffineries lignocellulosiques ont pour objectif de fractionner le bois et d'en valoriser tous les constituants du mieux possible. Une étape de préhydrolyse en amont de la cuisson va permettre d'extraire et de valoriser les hémicelluloses. La préhydrolyse, lorsqu'elle n'est pas effectuée dans des conditions trop sévères, facilite la délignification du bois, ce qui permet d'envisager des cuissons sans soufre. Ces cuissons sans soufre généreront des liqueurs noires non soufrées, indispensables pour le projet Enerlig pour la mise au point d'un procédé de gazéification de la liqueur noire. Les pâtes issues des cuissons sont ensuite blanchies pour la production de cellulose purifiée. Chaque procédé apporte des modifications aux constituants du bois dont certaines aux complexes formés entre la lignine et les hydrates de carbone (LCC) que sont les hémicelluloses et la cellulose. Les modifications apportées par une étape peuvent avoir une influence sur les performances des procédés suivants. Les modifications apportées aux LCC ou leurs clivages sont probablement responsables de la meilleure délignification observée sur des pâtes préhydrolysées, mais cela n'a pas été clairement démontré dans la littérature.

L'étude menée ici essaiera d'apporter des éclaircissements sur l'influence des LCC sur les procédés utilisés dans une bioraffinerie lignocellulosique, et plus particulièrement la préhydrolyse, le procédé de fractionnement ainsi que le stade de blanchiment à l'oxygène. La première partie de ces travaux portera sur l'influence de l'étape de préhydrolyse sur le bois et ses constituants. La seconde partie étudiera les complexes lignine-hydrates de carbone du bois préhydrolysé et non préhydrolysé. Enfin la troisième partie concernera la mise au point d'un procédé de fractionnement sans soufre du bois de résineux après une étape de préhydrolyse. L'analyse des LCC des différentes pâtes obtenues sera également effectuée afin d'observer les modifications apportées en fonction du procédé de fractionnement appliqué.

Chapitre 2. Influence de la préhydrolyse sur le bois de résineux et de feuillus

L'état de l'art précédemment exposé a permis de montrer que l'étape de préhydrolyse permettait l'extraction d'une partie des hémicelluloses du bois [149], [186]. Un type de préhydrolyse spécifique a été sélectionné pour mener cette étude : l'autohydrolyse. L'analyse de l'autohydrolysate ainsi que la comparaison de la composition du bois initial et du bois préhydrolysé ont été effectuées dans un premier temps. Pour comprendre l'influence que peut avoir la préhydrolyse sur les composants du bois, autres que les hémicelluloses, une analyse plus précise de la lignine des deux types de bois a été opérée.

Le bois de résineux utilisé est un mélange d'espèces, composé en moyenne de 35% de pin sylvestre, 24% de pin noir, 18% de pin d'Alep, 16% d'épicéa et 7% de douglas.

Le bois de feuillus est lui aussi un mélange de plusieurs espèces, composé de 20% de hêtre, 39% de peuplier, 11% de chêne, 15% de châtaignier et de 15% d'un mélange d'eucalyptus, d'aulne et de platane.

L'utilisation de bois provenant de l'industrie papetière permet d'être représentatif de ce qui peut être obtenu dans ces mêmes usines. La taille des copeaux utilisés est donc variable mais les parties d'écorce et les nœuds ont été enlevés manuellement si ceux-ci étaient encore présents dans les lots reçus.

1. Application d'une autohydrolyse

Lors de cette étude, un type de préhydrolyse a été sélectionné : l'autohydrolyse, qui comme expliqué dans la partie bibliographique, n'utilise que de l'eau, l'acidité du milieu étant apportée par l'acide acétique formé par l'hydrolyse des groupements acétyles portés par les hémicelluloses lorsque le bois est porté à haute température en milieu aqueux. Les conditions de cette préhydrolyse ont été fixées en fonction de précédentes études [25], [149], [185], [187] qui ont permis de déterminer les conditions optimales à appliquer sur du bois de résineux pour obtenir un hydrolysate riche en hémicelluloses en évitant de trop dégrader la cellulose. Dans ces conditions, le pourcentage d'extraction du bois est d'environ 20% [149], [188]. Le ratio liqueur sur bois, noté L/B, appliqué est fixé à 4. La durée de la préhydrolyse est de 60 minutes avec un temps de montée en température de 20 minutes et un refroidissement de 30 minutes jusqu'à 50 °C. La température du palier a été fixée à 170 °C. Une préhydrolyse sur du bois de feuillus a également été effectuée dans les mêmes conditions pour être à même d'effectuer une comparaison entre les comportements des feuillus et des résineux.

1.1. Rendements de préhydrolyse

Trois préhydrolyses identiques ont été effectuées sur le même bois résineux de départ. Le rendement obtenu lors de ce type de préhydrolyse a varié aux alentours de 80%, ce qui correspond aux valeurs que nous souhaitons obtenir avec un tel type de préhydrolyse. Une seule préhydrolyse dans des conditions identiques à celles des résineux a été réalisée sur le

bois de feuillus. Les rendements obtenus lors de ces différentes préhydrolyses sont récapitulés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Rendements obtenus lors de la préhydrolyse du bois

	Préhydrolyse n°1	Préhydrolyse n°2	Préhydrolyse n°3	Moyenne	Ecart type
Résineux	80,2%	77,4%	77,8%	78,4%	1,50
Feuillus	76,8%	-	-	-	-

Les valeurs trouvées pour les feuillus et les résineux dépendent de la sévérité de la préhydrolyse. Pour les résineux, les valeurs de rendements obtenus lors d'autohydrolyse sont souvent légèrement supérieures à 80% dès lors que le facteur H est supérieur à 720 [149], [189], [190]. Pour les feuillus, les valeurs de rendement sont souvent équivalentes à celles des résineux, dans les mêmes conditions d'autohydrolyse. Le facteur P permet de décrire la sévérité d'une autohydrolyse en prenant en compte la température et la durée de l'autohydrolyse selon l'énergie d'activation correspondant à la dissolution des xylandes de feuillus. Chez le résineux, il est possible de remplacer le facteur P par le facteur H puisque l'énergie d'activation de la dissolution du bois correspond ici à celle d'une cuisson kraft. En effet, le facteur H permet de donner la teneur de lignine dissoute lors d'une cuisson kraft grâce aux mêmes paramètres que pour le facteur P. A facteur P équivalent (facteur P = 500), le rendement obtenu pour les feuillus est de 83% alors qu'il est de 82,9% pour le résineux [149], [191]. Et pour un facteur H de 720, le rendement chez le résineux est de 82,9% alors qu'il est de 81,5% chez le feuillu [149]. Le facteur P de la préhydrolyse ici effectuée est assez élevé : il est de 645, soit l'équivalent d'un facteur H de 990, ce qui peut expliquer les rendements légèrement plus faibles que ceux de la littérature.

1.2. Analyse de la composition du préhydrolysats

Une analyse du préhydrolysats obtenu lors de la préhydrolyse n°1 de résineux a été effectuée (Tableau 2.2). Cela permet de connaître la proportion en monomères et oligomères de ce préhydrolysats, qui est utile pour la valorisation des hémicelluloses extraites [6], [25], [136], [192].

Tableau 2.2 : Composition en saccharides du préhydrolysats numéro 1 de résineux

	Type de sucre				
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose
Concentration des monomères dans la liqueur (g/L)	3,00	1,60	0,39	3,21	1,21
Concentration des oligomères dans la liqueur (g/L)	0,85	2,60	3,93	3,07	14,33
Pourcentage de monomères	27,5%				
Sucres extraits si toute la liqueur est récupérée (g pour 100g de bois)	1,54	1,68	1,73	2,51	6,22
Total des sucres extraits (g pour 100g de bois)	13,68				

La même étude a été effectuée sur le préhydrolysats de feuillus (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Composition en saccharides du préhydrolysats de feuillus

	Type de sucre				
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose
Concentration des monomères dans la liqueur (g/L)	0,98	0,68	0,27	3,88	0,36
Concentration des oligomères dans la liqueur (g/L)	0,00	0,49	0,81	6,97	1,29
Pourcentage de monomères	39,2%				
Sucres extraits si toute la liqueur est récupérée (g pour 100g de bois)	0,39	0,47	0,43	4,34	0,66
Total des sucres extraits (g pour 100g de bois)	6,29				

Globalement, la proportion de monomères extraits est plus importante lors de la préhydrolyse des feuillus que celle des résineux. Mais la quantité totale de saccharides extraits est plus importante chez les résineux que chez les feuillus. La valeur est même plus que doublée chez le résineux.

La valeur de sucres extraits pour les résineux correspond aux valeurs trouvées dans la littérature [193]. En ce qui concerne les feuillus, la valeur obtenue est inférieure dans l'étude. En règle générale, les valeurs obtenues sont quasiment identiques entre feuillus et résineux. Lors de son étude, Pu a trouvé qu'il extrayait 13,5 g de sucres pour 100 g de bois chez le résineux contre 12,4 g pour les feuillus [193]. Il se peut qu'une partie significative du xylose extrait ait été dégradée en furfural chez les feuillus, phénomène encore plus présent à 170 °C [9]. Il faudrait mesurer le taux de furfural dans l'hydrolysats pour permettre de retrouver la véritable quantité de xylose extrait.

Pour les feuillus, pour une préhydrolyse à 170 °C pendant 100 minutes, le pourcentage de monomères extraits correspond à 12,6% [136]. Cela est inférieur à la valeur trouvée (39,2%) mais la durée de préhydrolyse jouant un rôle sur le taux d'extraction ainsi que sur la

dégradation des oligomères en monomères, une comparaison n'est pas forcément possible entre ces résultats. Mais la valeur obtenue semble tout de même assez faible.

2. Composition du bois

Une analyse du bois préhydrolysé est ensuite effectuée pour que celui-ci soit comparé avec du bois témoin. L'analyse du bois de résineux préhydrolysé est effectuée sur le bois issu de la préhydrolyse n°1.

2.1. Extraction à l'acétone

La première étape consiste en l'extraction des extractibles du bois. Pour cela, un extracteur automatique est utilisé, l'ASE 350. L'extraction à l'acétone du bois permet d'éliminer l'essentiel des extractibles du bois. Cependant pour effectuer une extraction totale, l'utilisation d'autres solvants en plus de l'acétone aurait pu être envisagée. En effet, l'acétone, solvant polaire, élimine principalement les graisses, les stérols, les cires, les résines et les hydrocarbures non volatiles. L'utilisation de solvants apolaire, tel le benzène, permet également d'éliminer d'autres extractibles, comme les polyphénols et des hydrates de carbone de faibles masses moléculaires [194], [195].

Les pourcentages d'extractibles obtenus sont reportés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Pourcentage d'extractibles contenus dans le bois

	Résineux	Feuillus
Intact	0,82%	2,47%
Préhydrolysé	3,05%	2,53%

Le pourcentage d'extractibles est plus élevé pour le bois préhydrolysé, principalement chez le résineux. Une hypothèse peut expliquer la plus forte proportion d'extractibles au sein du bois préhydrolysé : en effet, la littérature décrit un phénomène de précipitation de la lignine qui apparaît lors de l'étape de préhydrolyse [196]. Une partie de cette lignine peut alors être extraite lors de l'extraction à l'acétone, augmentant ainsi les pourcentages d'extractibles obtenus après préhydrolyse. Ce phénomène est davantage observé chez le résineux [4], [196], ce qui coïncide avec les résultats obtenus lors de l'étude. Il se pourrait également que l'hétérogénéité du bois ait pu causer les différences observables au niveau du bois de résineux.

Les taux d'extractibles sont assez proches de ceux observés dans la littérature : en moyenne entre 2 et 5% chez les espèces tempérées [5]. Seule la valeur du bois de résineux intact est un peu faible. Cela est peut être dû à la seule utilisation de l'acétone lors de l'extraction.

2.2. Hydrolyses des sucres

L'hydrolyse des sucres du bois permet de connaître la composition en saccharides de ce bois. Le protocole décrit dans la norme Tappi T 249 cm-09 a été suivi [197].

Les hydrolyses ont été effectuées quatre fois pour le résineux et une fois pour le feuillus.

Les teneurs en sucres rapportées à 100% sont référencées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Composition en monomères des sucres du bois de feuillus et de résineux, intacts et préhydrolysés, rapportés à 100%

	Résineux				Feuillus			
	Intact		Préhydrolysé		Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Glucose	67,3	0,50	83,9	5,25	69,8	/	86,0	/
Galactose	2,9	0,21	0,9	0,04	0,9	/	0,2	/
Mannose	17,2	2,47	9,1	0,25	4,0	/	3,1	/
Xylose	7,2	0,37	5,4	0,22	24,2	/	10,3	/
Arabinose	5,4	3,10	0,7	0,57	1,1	/	0,4	/

Grâce aux valeurs des différents sucres obtenues, il est possible de retrouver les proportions de cellulose, galactoglucomannanes et arabinoxylanes du bois, qui sont ensuite rapportées à 100% (Tableau 2.6).

Tableau 2.6 : Composition en cellulose et hémicelluloses du bois de feuillus et de résineux

	Résineux				Feuillus			
	Intact		Préhydrolysé		Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Cellulose	70,8	7,67	81,8	3,49	69,0	/	84,8	/
(Galacto)-glucomannanes	16,8	2,99	12,2	2,14	6,7	/	5,0	/
(Arabino)-xylanes	12,4	4,67	6,0	1,35	24,3	/	10,2	/

Ces valeurs sont retrouvées grâce aux formules simplifiées données par Janson [198], [199] (Equations 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5). Chez les feuillus, il s'agira davantage de glucomannanes et de xylanes plutôt que de galactoglucomannanes et d'arabinoxylanes. Les formules utilisées sont donc légèrement modifiées entre résineux et feuillus.

$$C_{résineux} = \left(Glc - \frac{Man}{4,15} \right) \times \frac{162}{180} \quad \text{Equation 2.1}$$

$$C_{feuillus} = \left(Glc - \frac{Man}{1,6} \right) \times \frac{162}{180} \quad \text{Equation 2.2}$$

$$H_{résineux \text{ et } feuillus} = (Ara + Xyl) \times \frac{132}{150} + (Gal + Glc + Man) \times \frac{162}{180} - C \quad \text{Equation 2.3}$$

$$Xylanes_{feuillus} = Xyl \times \frac{132}{150} \quad \text{Equation 2.4}$$

$$Glucommananes_{feuillus} = \left(Man + \frac{Man}{1,6} \right) \times \frac{162}{180} \quad \text{Equation 2.5}$$

Où Glc, Man, Ara, Xyl et Gal correspondent respectivement aux rendements massiques de glucose, mannose, arabinose, xylose et galactose des fractions solubilisées, à savoir ici le bois. Le coefficient $\frac{162}{180}$ correspond au rapport des masses molaires d'un hexose anhydre et d'un hexose. Le coefficient $\frac{132}{150}$ correspond au rapport des masses molaires d'un pentose anhydre et d'un pentose. C correspond à la cellulose et H aux hémicelluloses.

Les Equations 2.1 et 2.3 sont valables pour les résineux alors que les Equations 2.2, 2.4 et 2.5 le sont pour les feuillus. Le coefficient au dénominateur (4,15 pour les résineux et 1,6 pour les feuillus [136], [137]) correspond en effet au nombre d'unité glucose se retrouvant en moyenne pour une unité mannose pour les deux types d'essence. Les acides uroniques ainsi que les groupes acétyles ne sont ici pas pris en compte, ce qui pourrait modifier les valeurs des arabinoxylanes obtenues.

Comme attendu, la préhydrolyse élimine une partie des hémicelluloses du bois. Le taux de galactoglucomannanes et d'arabinoxylanes au sein du bois préhydrolysé est donc plus faible que celui du bois intact. Le Tableau 2.7 donne les variations relatives des trois constituants après préhydrolyse.

Tableau 2.7 : Variation du taux de saccharides de résineux et de feuillus au cours de la préhydrolyse

	Résineux	Feuillus
Cellulose	+ 28,2%	+ 23,9%
(Galacto)glucomannanes	- 47,1%	- 28,8%
(Arabino)xylanes	- 50,4%	- 57,3%

La préhydrolyse semble éliminer une plus forte proportion d'hémicelluloses chez le résineux que chez le feuillu. Les arabinoxylanes sont également plus facilement éliminés que les galactoglucomannanes. Cette diminution de la teneur en hémicelluloses du bois, provoque une augmentation relative du taux de cellulose. Cette augmentation est légèrement plus importante chez le résineux, ce qui correspond bien avec la baisse plus importante des hémicelluloses chez ce type de bois. Ici la proportion en groupements acétyles du bois n'a pas été pris en compte, ce qui modifierait les valeurs obtenues pour les arabinoxylanes.

La teneur en groupements acétyles a été déterminée grâce à la mesure des acides acétiques par HPLC (Tableau 2.8).

Tableau 2.8 : Teneur en acétyles des différents types de bois

Échantillon	Concentration acide acétique (g/L)	Concentration groupes acétyles (g/L)	% groupes acétyles dans le bois
Résineux intact	1,69	1,22	1,37%
Résineux préhydrolysé	0,18	0,13	0,15%
Feuillus intact	5,76	4,14	4,66%
Feuillus préhydrolysé	3,56	2,56	2,88%

Les valeurs de référence pour les feuillus sont entre 3 et 4% et entre 1,2 et 2,4% pour le résineux [4]. Les valeurs obtenues sont donc un peu élevées pour le feuillu mais entrent dans l'intervalle de référence pour le résineux.

La préhydrolyse a permis d'éliminer 89,1% des groupes acétyles chez le résineux mais seulement 38,2% chez le feuillus. La préhydrolyse élimine une bonne proportion des acétyles. Chez les feuillus, qui contiennent plus de xylanes, presque 2/3 des acétyles sont néanmoins toujours liés au bois après cette étape. En temps normal, un pourcentage de groupes acétyles légèrement plus important que celui de xylanes est extrait au cours de la préhydrolyse, quelle que soit son intensité [200]. Ici, la diminution des xylanes après préhydrolyse est de 57,3%, ce qui est beaucoup plus que la diminution des groupes acétyles.

2.3. Lignine Klason

La lignine Klason représente le taux de lignine non soluble dans l'acide. Elle est calculée grâce à la norme Tappi T 222 om-11 [201]. Lors de l'isolation de la lignine Klason, il est également possible de déterminer le taux de lignine insoluble du bois par spectrophotométrie (norme Tappi UM 250 [202]). Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Pourcentage de lignine contenue dans le bois de feuillus et de résineux (rendement de la préhydrolyse non pris en compte)

	Résineux				Feuillus			
	Intact		Préhydrolysé		Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Lignine soluble	0,8	0,06	0,5	0,01	/	/	/	/
Lignine insoluble	27,8	0,05	33,0	0,02	25,1	/	21,8	/

Chez le résineux, une augmentation du taux de lignine est observée après préhydrolyse. L'élimination partielle des hémicelluloses lors de cette étape a provoqué une augmentation relative du taux de lignine au sein du bois. Si le rendement de la préhydrolyse est pris en compte, le taux de lignine s'abaisse à 26,5%. La préhydrolyse a donc éliminé également une faible part de lignine. Chez les feuillus cependant, une baisse plus importante de la teneur en lignine est observée. L'étape de préhydrolyse a donc éliminé plus de lignine que chez les résineux car sans prendre en compte le rendement de préhydrolyse, le taux de lignine est déjà

plus faible chez le feuillus préhydrolysé que chez le feuillus intact. Lorsque le rendement est pris en compte, la teneur en lignine baisse à 16,7%. La préhydrolyse a donc éliminé 8,4% de lignine du bois, soit 1/3 de la lignine initialement présente. Cela pourrait donc expliquer en partie la meilleure délignification du bois de feuillus par rapport au bois de résineux après préhydrolyse.

Les valeurs obtenues pour les résineux sont comparables à celles observées dans la littérature [4], [203], [204]. Après préhydrolyse, une augmentation relative de la teneur en lignine est observée. Chez les feuillus, une précédente étude a montré une diminution relative du taux de lignine insoluble après préhydrolyse [9]. Plus l'intensité de la préhydrolyse est élevée, plus la diminution est importante.

La littérature rapporte une diminution de 10 à 20% du taux de lignine dans le bois après préhydrolyse [205]–[208]. L'hypothèse apportée au fait que cette baisse n'est pas observée chez le résineux est la condensation de la lignine (Partie 2.1) sur les fibres lors du refroidissement de l'étape de préhydrolyse. Le taux de lignine éliminée doit donc être probablement plus important chez le bois préhydrolysé et celle-ci doit se retrouver dans les extractibles, dont la valeur est donc sûrement plus faible que celle indiquée.

Chez les feuillus, cette différence n'est néanmoins pas observée lors de cette étude, les taux d'extractibles étant quasiment équivalents. La préhydrolyse induit une baisse du taux de lignine de 13% comparativement au bois intact, ce qui correspond aux valeurs données dans la littérature. La lignine ne semble donc ici n'avoir que très peu précipitée, voire pas du tout, ce qui coïncide avec ce qui a été démontré au préalable [4], [196].

Le Tableau 2.10 récapitule la composition globale de chaque bois en ramenant le total à 100%. Le taux de lignine Klason obtenu est considéré comme sûr et est donc fixé pour déterminer les taux de saccharides. De même, les valeurs d'extractibles et de groupes acétyles obtenues sont fixées.

Tableau 2.10 : Tableau récapitulatif de la composition de bois feuillus et résineux

		Résineux		Feuillus	
		Intact	Préhydrolysé	Intact	Préhydrolysé
Cellulose		44,1	51,7	46,7	61,7
Hémicelluloses	GGM	16,9	7,7	4,5	3,7
	Xylanes	8,8	3,8	16,5	7,4
Lignine		28,6	33,5	25,1	21,8
Extractibles		0,8	3,1	2,5	2,5
Acétyles		1,4	0,2	4,7	2,9

La préhydrolyse a pour effet d'éliminer les hémicelluloses, ce qui est observé lors de l'analyse des constituants du bois. La comparaison entre le bois initial et le bois préhydrolysé montre bien une diminution des hémicelluloses dans le bois suite à la préhydrolyse. La cellulose et la lignine, quant à elles, sont proportionnellement plus nombreuses dans le bois préhydrolysé, à l'exception de la lignine de feuillus. Néanmoins si le rendement de la préhydrolyse est appliqué aux valeurs obtenues (Tableau 2.11), la proportion en cellulose et en lignine a

légèrement diminué. Il y a donc une faible élimination de ces constituants au cours de la préhydrolyse.

Tableau 2.11 : Tableau récapitulatif de la composition de bois feuillus et résineux, prenant en compte le rendement de préhydrolyse du bois (80,2% pour le résineux, 76,8% pour le feuillus)

		Résineux		Feuillus	
		Intact	Préhydrolysé	Intact	Préhydrolysé
Cellulose		44,1	41,4	46,7	47,4
Hémicelluloses	GGM	16,9	6,2	4,5	2,8
	Xylanes	8,8	3,0	16,5	5,7
Lignine		28,6	26,9	25,1	16,7
Extractibles		0,8	2,5	2,5	1,9
Acétyles		1,4	0,2	4,7	2,2

2.4. Analyse élémentaire de résineux

Pour le bois de résineux, une analyse élémentaire a été effectuée. Pour cela les échantillons ont été envoyés à l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne. Les cinq cations les plus présents dans le bois ont été analysés : le fer, le cuivre, le manganèse, le magnésium et le calcium (Tableau 2.12). Les quatre premiers cités peuvent avoir une influence sur le blanchiment de la pâte.

Tableau 2.12 : Composition élémentaire du bois de résineux initial et préhydrolysé

	Bois intact		Bois préhydrolysé	
	Valeur moyenne (ppm)	Ecart type	Valeur moyenne (ppm)	Ecart type
Fe	9	0,0	13	1,4
Cu	5	0,0	75	0,7
Mn	43	0,7	5	0,0
Mg	138	4,2	79	4,9
Ca	774	50,2	769	4,2

Le fer, le cuivre et le manganèse catalysent la dégradation du peroxyde d'hydrogène utilisé lors de séquences de blanchiment. De plus, le fer et le cuivre réagissent également avec l'ozone. La réaction de ces deux cations avec le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone forme des radicaux hydroxyles HO[•] qui provoquent la dégradation de la pâte. Le manganèse, quant à lui, ne génère pas ces radicaux. Il ne fait donc que dégrader le peroxyde lors du blanchiment mais n'a aucune incidence sur la pâte. Le magnésium est lui bénéfique au blanchiment à l'oxygène et au peroxyde d'hydrogène car il protège la cellulose. Enfin le calcium peut provoquer des dépôts calcaires.

Le bois préhydrolysé contient plus de fer et de cuivre que le bois initial, ce qui est donc défavorable au blanchiment. La proportion de cuivre est beaucoup plus élevée dans ce type de bois. Des précédents essais ont été menés dans les mêmes réacteurs que ceux où a été effectuée la préhydrolyse. Ces essais ont servi à l'étude des complexes cuivre-phénanthroline. L'hypothèse a donc été faite que du cuivre a pu rester sur les parois des réacteurs et

contaminer le bois lors de l'étape de préhydrolyse. En ce qui concerne le manganèse, une baisse est également observée après préhydrolyse, tout comme le magnésium.

Les résultats obtenus ne vont pas dans le sens espéré : le magnésium qui est bénéfique au blanchiment se retrouve en plus faible quantité dans le bois préhydrolysé et le cuivre et le fer qui lui sont défavorables se retrouvent en plus grande quantité. Seul le manganèse est moins présent au sein du bois prétraité, ce qui permet une plus faible dégradation du peroxyde d'hydrogène durant les séquences de blanchiment.

2.5. Taux de cendres

L'analyse du taux de cendres permet de déterminer le taux de matière inorganique contenue dans le bois. Les principaux constituants des cendres sont des sels métalliques avec habituellement pour métaux les plus importants, le calcium, le potassium, le magnésium puis le phosphate. Cette analyse a été effectuée à la fois sur du bois intact mais également sur le bois préhydrolysé. Le Tableau 2.13 reporte les pourcentages de cendres obtenus pour chaque type de bois.

Tableau 2.13 : Taux de cendres de feuillus et de résineux, intacts et préhydrolysés

	Résineux		Feuillus	
	Intact	Préhydrolysé	Intact	Préhydrolysé
Taux de cendres (%)	0,59	0,25	0,54	0,43

La préhydrolyse élimine une partie de la matière inorganique contenue dans le bois, ce qui correspond plus ou moins à la tendance observée lors de l'analyse élémentaire du bois de résineux en ce qui concerne les ions principaux. Une baisse moins importante a lieu sur le feuillu que sur le résineux, où près de 58% des composés inorganiques ont été éliminés, contre 20% pour le feuillu.

2.6. Conclusion

La préhydrolyse a permis l'élimination d'une partie des hémicelluloses du bois, particulièrement les xylanes dans le bois de feuillus, et les galactoglucomannanes et les xylanes dans une proportion équivalente pour le bois de résineux, mais aussi dans une moindre mesure de la cellulose et de la lignine. Feuillus et résineux se comportent différemment lors d'une préhydrolyse. Chez les feuillus, l'élimination de la lignine est beaucoup plus importante que chez les résineux. L'inverse est observé pour la cellulose, même si son élimination est beaucoup moins importante que pour la lignine ou les hémicelluloses. Ce résultat, concernant la lignine, est vraisemblablement une des explications à la meilleure délignification des feuillus par rapport aux résineux.

3. Analyse de la lignine des bois intact et préhydrolysé de résineux

Pour le résineux, une analyse plus poussée de la lignine de bois intact et de bois préhydrolysé a été effectuée. En effet ce type d'analyse a déjà été appliqué sur du feuillus [141], [150]. Pour cela la lignine a été isolée grâce à la méthode décrite par Björkman [84]. L'isolation a été effectuée grâce à une acidolyse du bois qui a permis d'hydrolyser les saccharides tout en dissolvant la lignine dans le milieu réactionnel. Le but de cette analyse est d'observer les modifications que pourrait apporter la préhydrolyse sur la lignine et donc essayer de comprendre les résultats trouvés dans la littérature démontrant la facilité de délignification du bois préhydrolysé.

3.1. Rendements d'isolation

L'isolation a été effectuée deux fois pour chacun des deux types de bois : le bois intact et le bois préhydrolysé. A la fin de l'isolation, le rendement d'isolation peut être calculé en prenant en compte la proportion de lignine contenue initialement dans le bois (Chapitre 2 Partie 2.3). Le Tableau 2.14 récapitule le rendement d'isolation qui a été obtenu pour les deux types de bois.

Tableau 2.14 : Taux de lignine isolée dans le bois de résineux intact et préhydrolysé

	Bois intact		Bois préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Pourcentage de bois isolé	20,6%	0,99	23,6%	1,27
Taux de lignine	28,6%	0,11	33,5%	0,03
Pourcentage de lignine isolée	72,0%	-	70,4%	-

Le rendement obtenu étant assez élevé, la lignine utilisée pour les analyses peut être considérée comme plutôt représentative de la lignine du bois. Dans la littérature, les rendements d'isolation de la lignine utilisant cette méthode sont plutôt compris entre 40 et 50% environ [141]. Le rendement obtenu aurait été beaucoup plus faible si l'isolation avait été effectuée sans présence d'acide.

3.2. Chromatographie par exclusion stérique

L'analyse de la lignine par exclusion stérique permet de connaître sa masse moléculaire. Cette analyse a été effectuée grâce à une chromatographie utilisant un détecteur IR. Le solvant utilisé pour la dissolution de la lignine est le diméthylacétamide mélangé à du chlorure de lithium qui est un bon solvant de la lignine et qui peut être utilisé dans l'appareil de chromatographie à disposition [209], [210].

Pour que la dissolution de la lignine soit maximale et que les chromatogrammes obtenus soient les plus représentatifs possible de la lignine du bois, celle-ci est laissée en agitation

dans le solvant pendant trois semaines, durée observée comme étant nécessaire à la bonne dissolution de la lignine.

Les chromatogrammes sont ensuite tracés grâce à un étalon externe, ici le polystyrène qui est celui se rapprochant le plus de la lignine dans ceux disponibles.

Les chromatogrammes obtenus sont alors les suivants (Figure 2.1) :

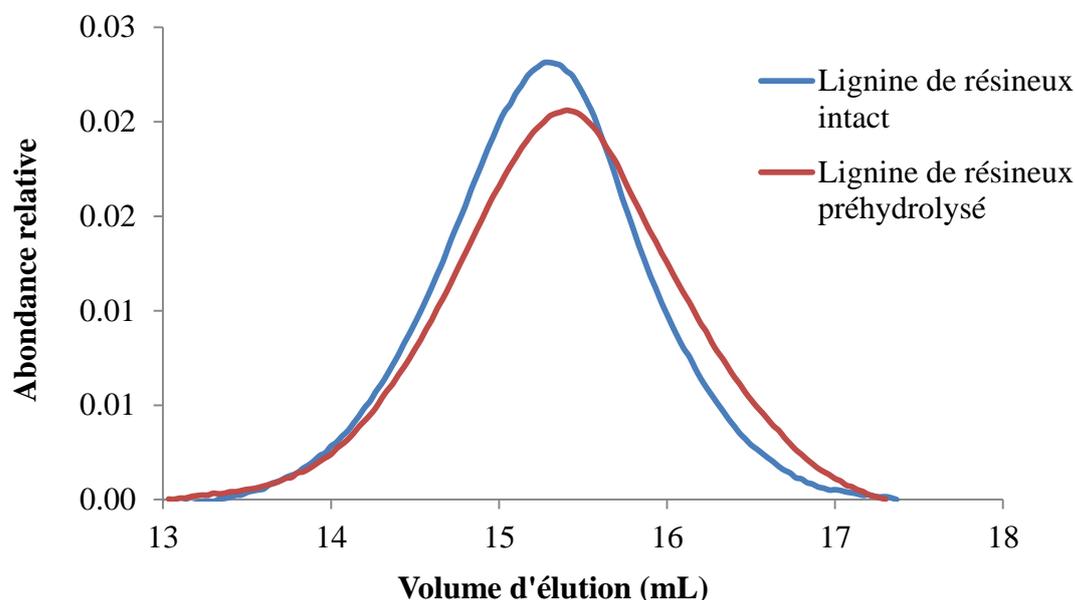


Figure 2.1 : Distribution de masses de lignine de bois intact et préhydrolysé

Le chromatogramme de la lignine de bois préhydrolysé est légèrement décalé sur la droite, cet échantillon est donc sorti après celui de lignine de bois intact de la colonne d'exclusion stérique. Les plus petites molécules sont retenues dans les pores des billes de la colonne : elles sortent donc après les plus grosses molécules. La lignine de bois préhydrolysé a donc une masse moléculaire légèrement plus faible que la lignine de bois intact. Le résultat est le même que celui ayant pu être trouvé sur la lignine d'*Eucalyptus globulus* : la lignine de bois préhydrolysé est légèrement dépolymérisée comparativement à celle de bois témoin [147].

Les valeurs de masse moléculaire en nombre (Mn) et en masse (Mw) des deux lignines sont :

- Lignine de bois intact : Mn = 4411 g/mol et Mw = 7666 g/mol
- Lignine de bois préhydrolysé : Mn = 3638 g/mol et Mw = 7844 g/mol

Les valeurs de Mn trouvées dans la littérature sont comprises entre 2400 et 6400 g/mol en fonction des espèces de résineux. Les valeurs de Mw sont, elles, comprises entre 5900 et 23500 g/mol en fonction des espèces [211]. Les valeurs trouvées ici, sont comprises dans ces intervalles, ce qui est logique, vu qu'il s'agit d'un mélange de différentes espèces de résineux. La polydispersité de la lignine de bois préhydrolysé est légèrement plus élevée que celle de la lignine de bois intact (2,16 contre 1,74). Mais les polydispersités obtenues sont relativement faibles, ce qui indique un faible écartement du degré de polymérisation moyen de la lignine analysée. Dans la littérature, il est décrit que l'indice de polydispersité de la lignine de résineux est un peu plus élevé (entre 2,5 et 3,7 pour la lignine isolée de la même manière que celle utilisée dans cette étude) [211]. Il est logique que la lignine de bois préhydrolysée, subissant quelques modifications, dont une légère dépolymérisation, possède une polydispersité légèrement plus élevée que celle de la lignine de bois intact. Il en est de même

pour la masse moléculaire en nombre. Mais les valeurs, quelles qu'elles soient restent néanmoins très proches les unes des autres, prouvant que la modification de la lignine après préhydrolyse n'est que très légère.

3.3. RMN ¹³C

L'analyse de la lignine par spectroscopie RMN du ¹³C permet d'obtenir des informations structurales sur la lignine. Chaque pic obtenu sur le spectre est associé à un groupement fonctionnel bien précis. Des analyses précises des spectres de lignine pouvant être obtenus ont permis de constituer des tables associant les déplacements chimiques observés (notés δ) aux groupements chimiques fonctionnels les plus communs dans la lignine. Le Tableau 2.15 récapitule ceux-ci.

Tableau 2.15 : Table d'attribution des déplacements chimiques de RMN ¹³C aux groupements fonctionnels de la lignine du peuplier tremble et de l'épicéa [212]

δ (ppm)	Attribution
210 - 200	C=O non conjugués des cétones
194	γ-CHO des cinnamaldéhydes
191,6	α-CHO des benzaldéhydes
171 - 173	C=O dans les R-COOR
165 - 167	αC=O dans les Ar-COOH
162	C-4 dans les Ar-COOH
152,9	C-3/C-3' dans les unités étherifiées 5-5
152,6	C-α dans les cinnamaldéhydes
152,1	C-3/C-5 des β-O-4 étherifiées des unités syringyles
149,1	C-3 des unités guaiacyles étherifiées
147,4	C-4 des unités guaiacyles étherifiées
147,1	C-3/C-5 des β-O-4 non étherifiées des unités syringyles
146,9	C-3 des unités guaiacyles non étherifiées
145,3	C-4 des β-O-4 non étherifiées des unités guaiacyles
143,4	C-4/C-4' dans les unités 5-5 étherifiées
138	C-1 des β-O-4 étherifiées des unités syringyles
137,7	C-1 des β-β des unités syringyles
135,3	C-1 des β-O-4 étherifiées des unités guaiacyles C-4 des β-O-4 étherifiées ou non des unités syringyles
133	C-1 des β-O-4 non étherifiées des unités guaiacyles
132,4	C-5/C-5' dans les unités 5-5 C-1 des β-O-4 non étherifiées des unités syringyles
131	C-2/C-6 des unités benzoate p-hydroxyphenyles
128 - 130	?
128,3 - 129,3	C-α et C-β dans Ar-CH=CH-CH ₂ OH
126,3	C-β dans les cinnamaldéhydes
121,5	C-1 des unités benzoate p-hydroxyphenyles
120,3	C-6 des unités syringyles étherifiées ou non
119,5	''
115,2	C-5 des unités syringyles étherifiées ou non
114,6	C-3/C-5 des unités benzoate p-hydroxyphenyles
111,4	C-2 des unités guaiacyles
110,9	C-2 dans les stilbenes des unités guaiacyles-guaiacyles
106,8 - 107	C-2/C-6 des unités syringyles avec αC=O ou αC=C
104,5 - 106,8	C-2/C-6 des unités syringyles en général
103,6	C-2/C des β-β
87,2	C-β des β-O-4 threo des unités syringyles C-α des β-5
86	C-β des β-O-4 erythro des unités syringyles

85,3	C- α des β - β
84,5	C- β des β -O-4 threo des unités guaiacyles
83,5	C- β des β -O-4 erythro des unités guaiacyles
80 - 82	C- β et C- α des unités β -O-4/ α -O-4
72,5	C- α des β -O-4 des unités guaiacyles et syringyles erythro
71,8	C- α des β -O-4 des unités guaiacyles et syringyles erythro C- α des β -O-4 des unités guaiacyles et syringyles threo
71,4	C- α des β -O-4 des unités guaiacyles et syringyles threo
71,2	C- γ des unités β - β
63	C- γ des β -5 et β -O-4 avec α C=O
61,7	C- γ des unités d'alcool cinnamylique
60,2	C- γ des β -O-4 des unités guaiacyles et syringyles threo et erythro
59,8	C- γ des β -O-4 des unités guaiacyles et syringyles threo et erythro
55,7 - 55,9	O-Me aromatique des unités guaiacyles et syringyles
53,7	C- β des β - β
53,1	C- β des β -5
20 - 40	-CH ₃ et CH ₂ des chaines aliphatiques saturées
20	-CH ₃ des groupes acétyles

Une analyse quantitative de la lignine a été effectuée. Elle permet de quantifier la présence de certains groupes fonctionnels se retrouvant dans la lignine grâce à l'intégration des pics du spectre (Figure 2.2). Le solvant utilisé, le DMSO, présente un pic à 39,5 ppm.

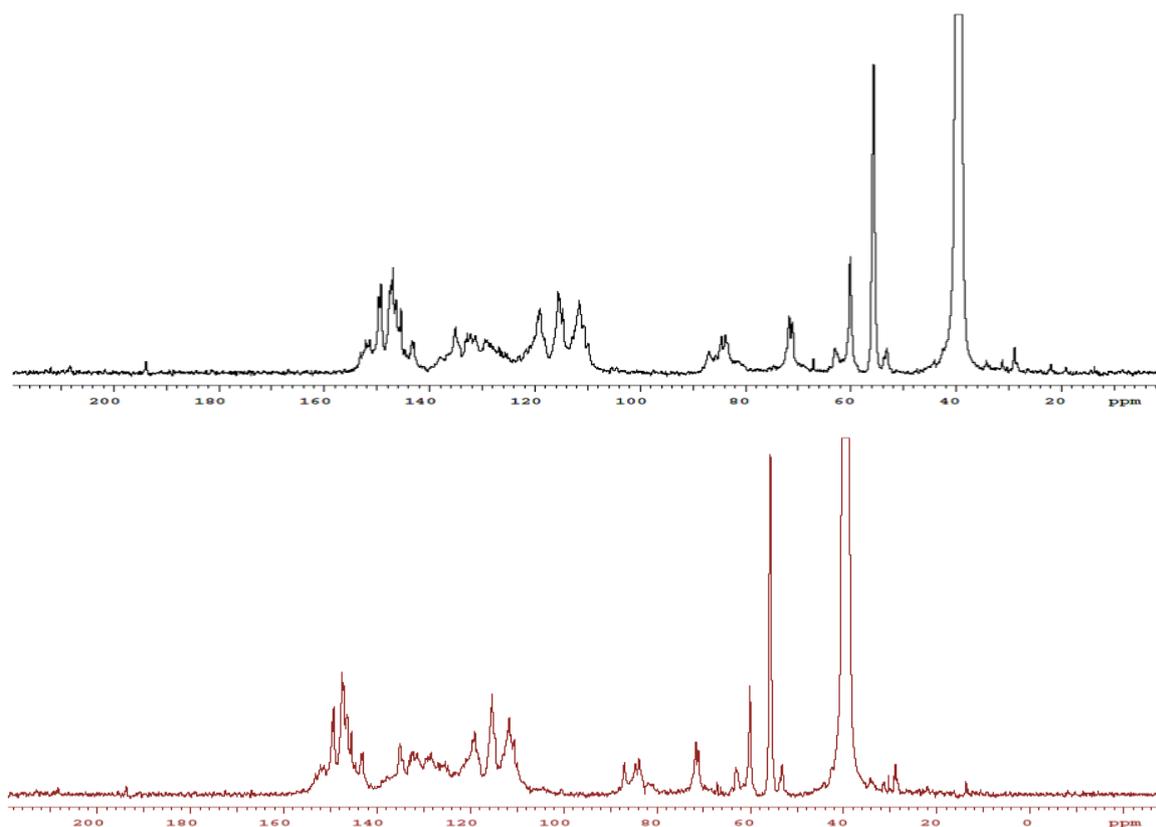


Figure 2.2 : Spectres de lignine de bois intact (noir) et préhydrolysé (rouge)

Pour une meilleure étude de la lignine par RMN ^{13}C , une acétylation de la lignine est effectuée. Celle-ci permet de dériver les alcools de la chaîne aliphatique ainsi que les groupements phénoliques libres. Pour cela, les groupements hydroxyles sont remplacés par des groupements acétyles. Ainsi les signaux obtenus pour les carboxylates provenant d'alcools primaires, d'alcools secondaires et d'alcools phénoliques sont distinguables les uns des autres (Figure 2.3).

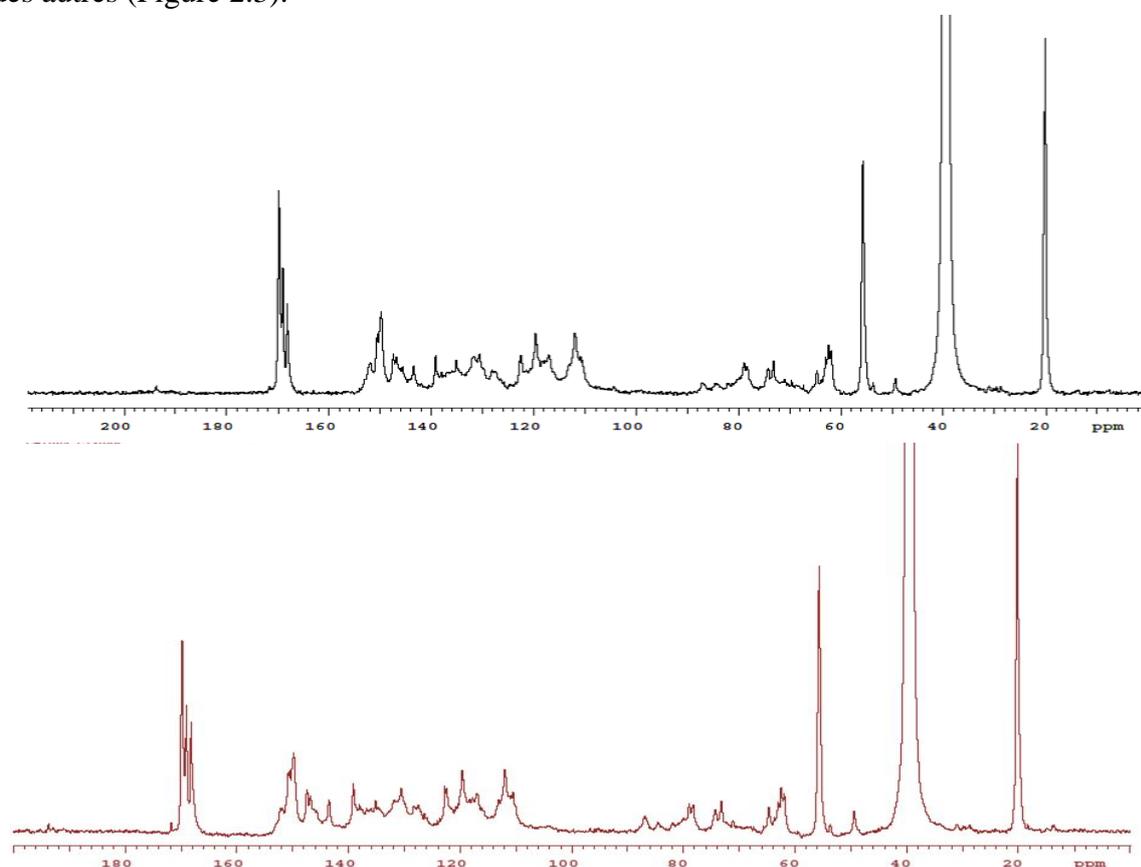


Figure 2.3 : Spectres de lignine acétylée de bois intact (noir) et préhydrolysé (rouge)

Le Tableau 2.16 attribue les déplacements chimiques des alcools obtenus après l'étape d'acétylation de la lignine.

Tableau 2.16 : Table d'attribution des déplacements chimiques de RMN ^{13}C aux groupements hydroxyles de la lignine acétylée

δ (ppm)	Attribution
170,4 - 171,6	Groupements hydroxyles primaires
169,5 - 170,4	Groupements hydroxyles secondaires
168,5 - 169,5	Groupements phénoliques

Les spectres de lignine du bois intact et du bois préhydrolysé ont une allure très similaire. Il en est de même pour leurs correspondants après acétylation. La RMN ne détecte pas de modification majeure de la structure chimique de la lignine induite par la préhydrolyse.

L'intégration des pics correspondants aux groupements caractéristiques de la lignine acétylée est effectuée pour visualiser plus précisément les différences qui pourraient exister entre la lignine de bois intact et celle de bois préhydrolysé (Tableau 2.17).

Tableau 2.17 : Intégration des pics de lignine acétylée de bois initial et de bois préhydrolysé (en bleu : écart supérieur à 10%, précision de la mesure)

Groupement/unité aromatique	Lignine acétylée bois intact	Lignine acétylée bois préhydrolysé
OCH ₃ aromatiques	0.86 (± 0,043)	0.89 (± 0,045)
OH primaires	0.63 (± 0,032)	0.61 (± 0,031)
OH secondaires	0.32 (± 0,016)	0.27 (± 0,014)
OH phénoliques	0.29 (± 0,015)	0.36 (± 0,018)
C=O des RCOOR' aliphatiques	0	0.003
C β des β - β et β -5	0.03 (± 0,002)	0
C β des β -O-4	0.15 (± 0,008)	0.22 (± 0,011)
OH totaux	1.24 (± 0,062)	1.24 (± 0,062)
C aromatiques condensés	1.88 (± 0,094)	1.95 (± 0,098)
C aromatiques protonés	2.32 (± 0,116)	2.44 (± 0,122)
C aliphatiques	1.78 (± 0,089)	1.39 (± 0,070)

L'étude quantitative des spectres confirme ce que l'analyse qualitative laissait envisager. En effet la précision des mesures d'intégrales étant de 10%, la préhydrolyse impacte peu la structure chimique de la lignine.

Quelques légères différences peuvent néanmoins être observées. Le bois intact possède moins de groupements hydroxyles phénoliques et de carbones aromatiques mais plus de composés aliphatiques et d'hydroxyles secondaires que le bois préhydrolysé. La préhydrolyse semble donc dégrader les chaînes aliphatiques de la lignine. Celle-ci est donc moins compacte dans le bois préhydrolysé que dans le bois intact dû à la rupture des macromolécules. Ceci coïncide avec les résultats de chromatographie à exclusion stérique montrant que la lignine de bois préhydrolysé a une masse moléculaire légèrement plus faible que celle du bois intact.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Leschinsky sur le feuillus [141]. La seule différence concerne les C β des liaisons β -O-4, qui sont ici plus abondantes pour le résineux dans le bois préhydrolysé que dans le bois intact alors que l'inverse a été montré chez les feuillus. La dégradation de la lignine lors de la préhydrolyse a été avancée pour expliquer la diminution des C β des liaisons β -O-4 chez les feuillus. Précédemment, il a été montré que la lignine de résineux semblait condenser et précipiter lors de la préhydrolyse, phénomène beaucoup moins observable chez la lignine de feuillus, mais cette réaction crée majoritairement des liaisons C-C. Aucune explication ne peut donc être ici apportée à ce résultat.

Leschinsky avait également observé une diminution des OH aliphatiques et une augmentation des OH phénoliques chez le feuillu après préhydrolyse [141]. Ces variations sont dues au clivage des liaisons aryls éther. L'hydrolyse acide se déroulant pendant la préhydrolyse induit une diminution des OH aliphatiques à travers le clivage homolytique des C β -O [146].

Enfin la stabilité des liaisons β - β avant et après la préhydrolyse est retrouvée chez le feuillu comme observée chez le résineux [141].

3.4. FTIR

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) permet de confirmer les informations apportées par la RMN ^{13}C . Elle apporte elle aussi des informations structurales sur la lignine.

Le Tableau 2.18 référence les attributions des différents pics retrouvés typiquement dans la lignine.

Tableau 2.18 : Attribution des pics de spectres de spectroscopie infra-rouge typique de lignine [212]

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution
3412-3460	OH
3000-2842	CH des groupes méthyls et méthylènes
1738-1709	C=O des cétones, carbonyles et esters non conjugués
1655-1675	C=O conjugués
1593-1605	Squelette aromatique (majoritairement S)
1505-1515	Squelette aromatique (majoritairement G)
1460-1470	CH des CH_3 et CH_2
1365-1370	CH aliphatique des CH_3 (mais pas des OMe)
1325-1330	Noyaux G et S condensés
1266-1270	C=O des noyaux G
1221-1230	C-C, C-O et C=O des G
1166	C=O des esters
1140	C-H aromatiques des G
1128-1125	C-H aromatiques des S
1086	C-O des alcools secondaires et des éthers aliphatiques
1030-1035	CH aromatiques, C-O des alcools primaires et C=O non conjugués
966-990	-HC=CH-
915-925	C-H aromatiques
853-858	C-H des positions 2, 5 et 6 des unités G

Pour effectuer la comparaison entre les spectres de lignine de bois intact et préhydrolysé, une normalisation des spectres est effectuée. Pour cela, le pic situé à 1510 cm^{-1} , qui correspond à des fréquences du squelette aromatique, est considéré comme étant le seul à cette fréquence de vibration. Les spectres sont donc retracés en prenant ce pic comme référence. Il est donc possible de comparer directement les spectres entre eux. Les spectres normalisés sont représentés en Figure 2.4 et en Figure 2.5. Une étude quantitative des spectres infrarouge peut donc être menée dans laquelle le ratio A_x/A_{1510} représente le rapport entre l'absorbance à la longueur d'onde x et le pic de référence à 1510 cm^{-1} .

Les seuls pics pouvant être assignés sans équivoque sont les pics au-delà de 1600 cm^{-1} ainsi que le pic à 1510 cm^{-1} , qui est donc pris pour référence. Les bandes avec une fréquence

inférieure à 1430 cm^{-1} sont difficilement attribuables, plusieurs groupements pouvant correspondre à chacune.

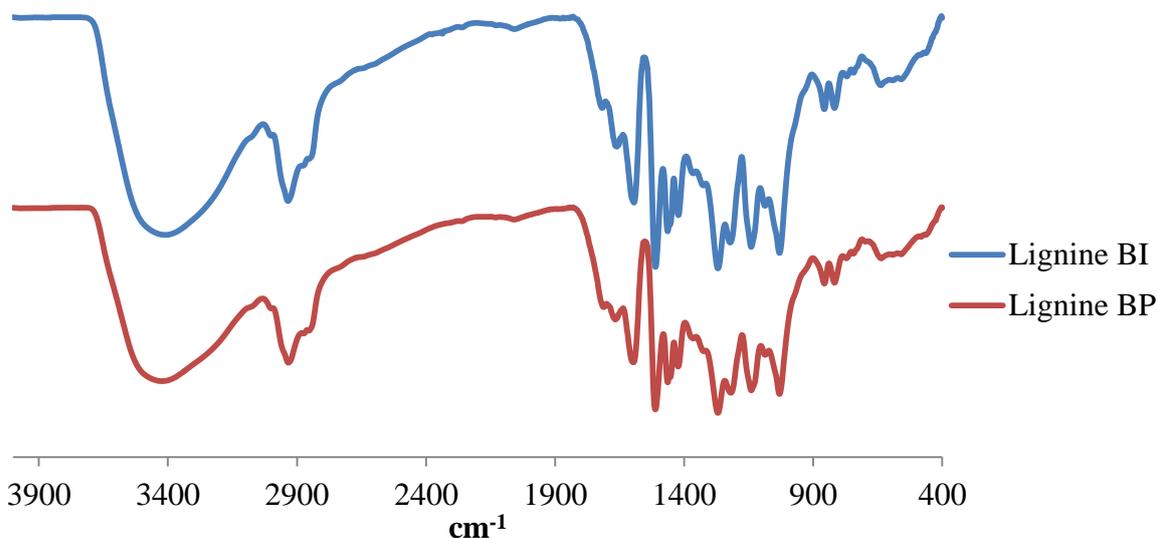


Figure 2.4 : Spectres infra-rouge de lignine de bois intact et préhydrolysé

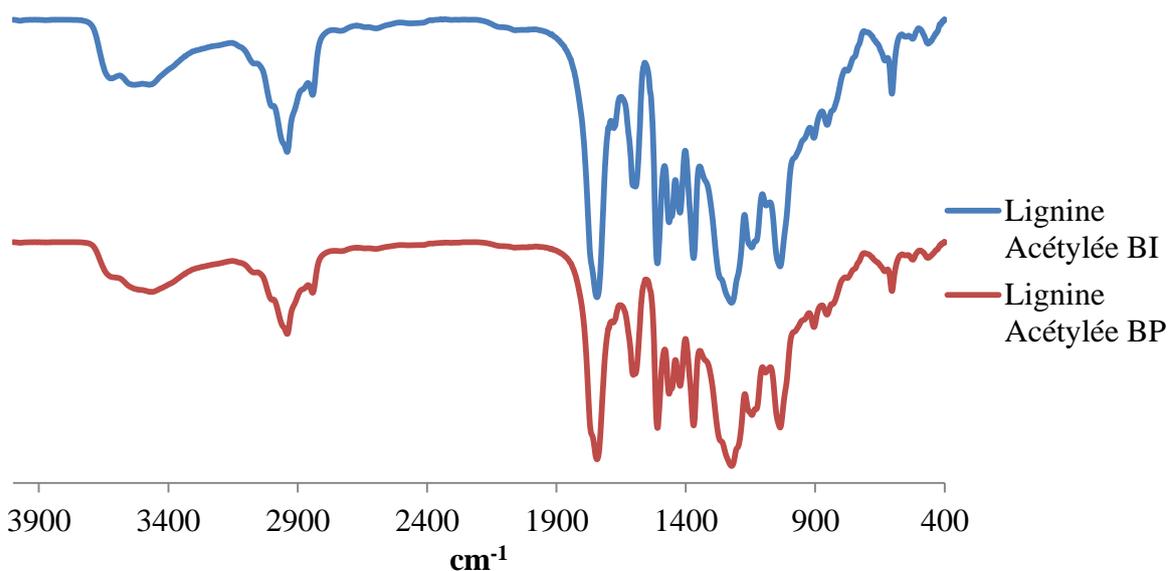


Figure 2.5 : Spectres infra-rouge de lignine acétylée de bois intact et préhydrolysé

Peu de différences sont observables, que ce soit pour la lignine acétylée ou la lignine non-acétylée. Le Tableau 2.19 répertorie les intensités des pics présentant une différence significative entre la lignine de résineux intact et celle de résineux préhydrolysé.

Tableau 2.19 : Pics de FTIR présentant une différence entre lignine de bois intact et lignine de bois préhydrolysé (pic à 1510 cm⁻¹ pris en référence)

Pic (cm ⁻¹)	Lignine de bois intact	Lignine de bois préhydrolysé
2930	0,55	0,62
1720	0,24	0,37
1660	0,34	0,42
1595	0,55	0,62
1220	0,78	0,84

Les CH des groupes méthyles et méthylènes sont plus présents chez la lignine de résineux préhydrolysé. Le pic à 1710 cm⁻¹ est plus intense chez la lignine de bois préhydrolysé. Ce pic correspond à des carbonyles non conjugués. Cependant, le pic à 1660 cm⁻¹ est également plus intense. Il correspond aux C=O conjugués. Les C-C, C-O et C=O des guaiacyles, ainsi que le squelette aromatique sont également présents en quantité plus importante. Il semblerait qu'une condensation de la lignine a eu lieu pendant la préhydrolyse, ce qui pourrait expliquer les résultats d'infra-rouge. Une étude comparative entre les spectres infrarouge de la lignine du bois et de la lignine du préhydrolysate a été effectuée sur du feuillus et a montré que les liaisons β-O-4 étaient rompues lors de la préhydrolyse [213]. Cette même étude a montré que le ratio S/G diminuait pendant la préhydrolyse. Enfin la lignine du préhydrolysate de feuillus est également plus condensée que celle du bois initial [213], [214]. Ces résultats se retrouvent chez l'Eucalyptus à la fois sur la lignine du préhydrolysate mais également celle du bois préhydrolysé [147]. Les résultats obtenus ici sur la lignine de résineux sont donc comparables à ceux précédemment obtenus sur les feuillus.

Cependant les différences ne sont pas importantes entre la lignine de bois intact et celle de bois préhydrolysé. La préhydrolyse modifie donc très peu la lignine. Une autre possibilité est que lors de l'isolation dans le bois préhydrolysé, seule la lignine ayant la même conformation structurale que la lignine de bois intact ait été isolée. En effet seule une partie de la lignine est isolée et la réaction d'isolation se fait peut être principalement avec un certain type de lignine. Il ne peut donc être affirmé avec certitude que la préhydrolyse n'a aucun impact sur la lignine du bois.

4. Conclusions

L'étape de préhydrolyse, qui est ici une autohydrolyse, permet l'extraction d'une partie des hémicelluloses du bois. Environ 20% du bois est extrait lors de cette étape. L'hydrolysate de résineux contient environ deux fois plus de sucres que celui de feuillus. Mais ce dernier contient une forte proportion de monomères comparativement à l'hydrolysate de résineux, il est donc vraisemblable qu'une partie des monomères ait été dégradée en furfural.

La diminution de la teneur en hémicelluloses du bois préhydrolysé fait augmenter relativement la teneur des autres composés. La lignine et la cellulose sont donc en proportions plus importantes dans ce type de bois. Seule la lignine chez le feuillus semble avoir été extraite en partie lors de la préhydrolyse. Une analyse comparative de la lignine de bois intact

et de bois préhydrolysé a été effectuée pour voir l'influence que pourrait avoir la préhydrolyse sur la structure de la lignine. Celle-ci semble légèrement plus condensée après préhydrolyse malgré une masse moléculaire légèrement plus faible. La lignine est donc vraisemblablement un peu plus fractionnée, ce qui se retrouve grâce à sa masse moléculaire plus faible et sa plus faible quantité de chaînes aliphatiques qui ont pu être rompues. Cependant, plusieurs groupements, principalement des carbonyles ou des groupes aromatiques se retrouvent en plus grande quantité chez la lignine de bois préhydrolysé, ce qui doit être dû aux réactions de condensation de la lignine qui peuvent avoir lieu lors de la préhydrolyse. Mais ces modifications légères de la lignine ne peuvent, à elles seules expliquer les différences observables lors des étapes de délignification [149], [173], [189], [190], [215] (Chapitre 4). Une autre explication pourrait être la rupture de liaisons entre la lignine et les saccharides du bois lors de l'étape de préhydrolyse.

Chapitre 3. Analyse des complexes lignine-hydrates de carbone du bois

Comme montré précédemment, la lignine est peu modifiée par l'étape de préhydrolyse du bois. Seules de faibles différences sont observables et celles-ci ne sont pas suffisantes pour pouvoir expliquer les différences constatées entre bois intact et bois préhydrolysé lors des cuissons et de la délignification à l'oxygène. Une autre hypothèse permettant d'expliquer la meilleure aptitude à la délignification du bois préhydrolysé pourrait être que la préhydrolyse a impacté les complexes lignine-hydrates de carbone du bois. L'objectif des étapes de cuisson et de blanchiment étant d'éliminer la lignine, il est intéressant de voir quelles peuvent être les interactions entre les différents constituants. Celles-ci pourraient en effet limiter, voire empêcher la solubilisation de la lignine.

Pour pouvoir étudier les complexes lignine-hydrates de carbone (LCC), une isolation est tout d'abord nécessaire. Leur proportion, leur composition et leur constitution sont ensuite étudiées pour tenter d'apporter les explications à l'effet de la préhydrolyse sur le bois.

1. Isolation des complexes lignine-hydrates de carbone du bois

Plusieurs types de protocoles d'isolation existent pour l'isolation des complexes lignine-hydrates de carbone. Les différentes méthodes utilisent principalement deux techniques : la méthode d'isolation par voie chimique ou la méthode d'isolation par voie enzymatique.

1.1. Choix de la méthode d'isolation

Pour choisir la meilleure technique à utiliser dans cette étude, il a fallu étudier les avantages et inconvénients de chaque méthode. Les méthodes d'isolation par voie chimique permettent d'isoler convenablement les composants du bois mais le rendement peut parfois être assez faible. De plus, des modifications peuvent survenir après réactions entre les composants et les réactifs chimiques. Ici, il faut trouver une méthode qui puisse à la fois isoler mais également conserver les complexes lignine-hydrates de carbone intacts. Par voie enzymatique, le rendement d'isolation est meilleur. Cependant, des contaminations par des protéines sont régulièrement obtenues, et une partie des saccharides est éliminée avec ce type de méthode.

Le but de cette étude est de déterminer si les différentes étapes d'obtention de la cellulose ont un impact sur les LCC en particulier en ce qui concerne l'étape de préhydrolyse qui a lieu en amont de la cuisson, et dont l'objectif est d'extraire les hémicelluloses. Il était donc tout indiqué de choisir une méthode qui séparait les LCC en fonction du type de saccharides, et en particulier, en fonction du type d'hémicelluloses. L'autre critère à prendre en compte pour la faisabilité de notre étude est la possibilité d'isoler chaque fraction le plus efficacement possible pour le calcul des rendements. Les contaminations éventuelles auraient faussé les calculs de rendements ce qui élimine en grande partie les méthodes d'isolation enzymatique

de notre choix. Plusieurs méthodes auraient éventuellement pu convenir. Cependant, les travaux portant ici majoritairement sur du bois résineux, une étude est sortie du lot. En effet, la majorité des études préalables a été effectuée sur des bois feuillus. La méthode d'isolation proposée par le KTH permet l'application sur les deux types d'essence et même sur les pâtes [122]. Cela convient parfaitement à notre étude. C'est donc la méthode qu'il a été choisi d'appliquer. Il faut cependant prendre en compte que la première étape d'isolation se fait en milieu basique ce qui éliminera les groupements acétyles du bois. Cette perte d'acétyles n'a pas été prise en compte lors des calculs de rendement et de composition des LCC.

1.2. Rendements d'isolation

Pour connaître la teneur exacte en LCC de chaque type de bois, un rendement massique est effectué après isolation des trois types de LCC, dont le principe a été explicité en Partie 2.3 du Chapitre 1 (Figure 1.18). Ce rendement est effectué après l'étape de lyophilisation qui permet de connaître la masse sèche de LCC. Cette mesure de taux de LCC est effectuée à la fois sur le bois de résineux et sur le bois de feuillus mais également sur le bois intact et le bois préhydrolysé. Ainsi, il est possible de constater si la préhydrolyse a une influence sur la teneur en LCC au sein du bois. De même, les feuillus étant plus faciles à délignifier, une étude comparative sur les différents types d'essences est également possible.

Le rendement est obtenu à partir de la masse sèche introduite initialement pour l'isolation des LCC. Le Tableau 3.1 et le Tableau 3.2 récapitulent les teneurs en LCC de chaque type de bois, respectivement pour les copeaux de bois résineux et de bois feuillus.

Tableau 3.1 : Rendements massiques de chaque type de LCC pour le bois de résineux (rendement de préhydrolyse non pris en compte)

	Bois de résineux			
	Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LCC1	71,3	7,0	68,4	3,7
LCC2	6,2	1,5	7,8	1,4
LCC3	15,9	7,0	4,8	0,6
Total	93,3	1,8	81,0	2,8

Tableau 3.2 : Rendements massiques de chaque type de LCC pour le bois de feuillus (rendement de préhydrolyse non pris en compte)

	Bois de feuillus			
	Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LCC1	60,8	4,8	49,4	1,3
LCC2	5,4	5,7	4,2	6,3
LCC3	23,3	2,2	16,2	6,5
Total	89,5	1,3	69,8	1,5

Le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4 reprennent les valeurs cette fois-ci en tenant compte du rendement de préhydrolyse.

Tableau 3.3 : Rendements massiques de chaque type de LCC pour le bois de résineux (rendement de préhydrolyse pris en compte : 80,2%)

	Bois de résineux			
	Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LCC1	71,3	7,0	54,8	3,7
LCC2	6,2	1,5	6,3	1,4
LCC3	15,9	7,0	3,8	0,6
Total	93,3	1,8	64,9	2,8

Tableau 3.4 : Rendements massiques de chaque type de LCC pour le bois de feuillus (rendement de préhydrolyse pris en compte : 76,8%)

	Bois de feuillus			
	Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LCC1	60,8	4,8	37,9	1,3
LCC2	5,4	5,7	3,2	6,3
LCC3	23,3	2,2	12,4	6,5
Total	89,5	1,3	53,6	1,5

La même isolation a été effectuée sur du bois de résineux broyé cette fois-ci à KTH (Royal Institute of Technology de Stockholm). Les résultats sont alors différents de ceux des bois broyés au LGP2 (Tableau 3.5 et Tableau 3.6).

Tableau 3.5 : Rendements massiques de chaque type de LCC pour le bois de résineux broyé à billes à KTH (rendement de préhydrolyse non pris en compte)

	Bois de résineux			
	Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LCC1	45,6	4,5	45,2	15,1
LCC2	25,0	4,7	23,1	0,1
LCC3	9,9	3,6	5,5	4,9
Total	80,4	3,4	73,8	10,1

Tableau 3.6 : Rendements massiques de chaque type de LCC pour le bois de résineux broyé à billes à KTH (rendement de préhydrolyse pris en compte : 80,2%)

	Bois de résineux			
	Intact		Préhydrolysé	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
LCC1	45,6	4,5	36,2	15,1
LCC2	25,0	4,7	18,5	0,1
LCC3	9,9	3,6	4,4	4,9
Total	80,4	3,4	59,1	10,1

Les deux broyages à billes ont été effectués pendant 12 heures. La différence réside dans le fait que le broyage à KTH a été effectué durant 12 heures d'affilées alors qu'au LGP2 il a été effectué douze fois pendant 1 heure avec au minimum 15 minutes d'attente avant de relancer le broyage pour une nouvelle heure. Cela a permis au broyeur à billes et donc par conséquent au bois, de ne pas trop chauffer durant cette étape où la matière est ouverte. Les matériaux constituant les broyeurs à billes sont également différents : métal à KTH, agate au LGP2. Il n'est pas évident que cela puisse jouer un rôle sur ces résultats, mais cela n'est pas à exclure (Annexe I).

Pour se rendre compte si la différence de broyage à billes peut influencer sur la poudre de bois obtenue, une analyse par granulométrie laser a été effectuée. Les distributions de tailles des particules contenues dans chaque échantillon de bois sont représentées sur la Figure 3.1.

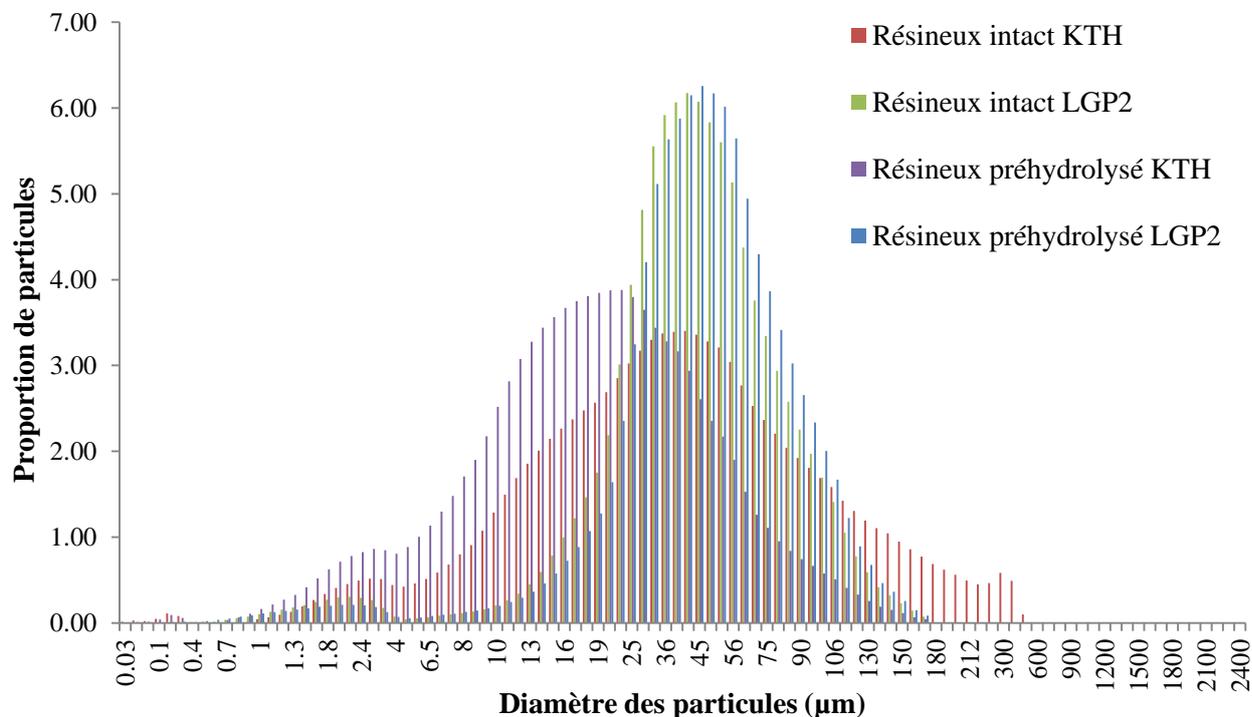


Figure 3.1 : Distribution de tailles des résineux broyés à billes à KTH et au LGP2

Il est clair sur ces histogrammes que le broyage au LGP2 donne une distribution de particules beaucoup plus resserrée que celui au KTH. Il y a peu de différences de taille entre le résineux intact et préhydrolysé pour le bois broyé au LGP2. A KTH cependant, le résineux

préhydrolysé présente de plus petites particules que le résineux intact. La valeur moyenne du résineux intact broyé à KTH est assez proche de celles obtenues au LGP2. Mais cela n'enlève en rien la plus grande diversité de taille des particules. Ce résultat pourrait expliquer les différences de résultats obtenus entre les bois broyés dans les deux laboratoires.

Le bois broyé à KTH présente des pourcentages totaux plus faibles que pour le bois broyé au LGP2. En ce qui concerne les fractions de LCC prises séparément, les LCC1 et les LCC3 sont en quantité moindre mais il y a plus de LCC2 pour le bois broyé à KTH. Les résultats obtenus sur le bois broyé à KTH correspondent plus ou moins à ceux obtenus par Du et al., qui ont également travaillé à KTH avec ce même broyeur (Tableau 3.7) [122].

Tableau 3.7 : Rendements massique de chaque type de LCC obtenus par KTH sur de l'épicéa [122]

	Bois de résineux (épicéa)
LCC1	49,5
LCC2	30,9
LCC3	12,8
Total	93,2

Le bois étudié ici est un mélange de bois résineux, les résultats peuvent donc être comparés, tout en prenant quelques précautions. Les ordres de grandeurs sont similaires pour les trois types de LCC. Il est ici logique de retrouver plus de LCC2 que de LCC3 puisque l'étude est menée sur du résineux. Cela n'était pas observé lors de l'isolation du bois intact broyé au LGP2. Mais, les valeurs obtenues sont légèrement supérieures pour chacune des fractions de LCC de l'épicéa, ce qui fait que le pourcentage total de LCC est inférieur dans l'étude menée ici comparativement à celle menée à KTH. Cela peut être dû à l'espèce de bois étudiée. Cependant, le total correspond quasiment à celui obtenu sur le bois broyé au LGP2. L'isolation n'est donc pas parfaite, ce qui est également montré par les écarts types parfois assez élevés. Des facteurs de broyage semblent pouvoir également intervenir dans les résultats obtenus.

Le bois broyé à KTH semble donner des résultats plus proches de ceux obtenus par Du et al. Ce sont donc les résultats obtenus lors des analyses de ce bois qui seront pris en compte dans la suite de cette étude.

Dans le bois intact, une forte proportion de LCC est présente, que ce soit pour les feuillus ou pour les résineux. La majorité des composants sont donc liés entre eux, que ce soit grâce à des liaisons covalentes ou des liaisons faibles.

1.2.a. Comparaison bois intact-bois préhydrolysé

Que ce soit pour le bois broyé à billes au LGP2 ou à KTH, la préhydrolyse induit une diminution du pourcentage total de LCC contenus dans le bois. Pour les différents types de LCC, une diminution est majoritairement observée, à l'exception des LCC2 du résineux broyé au LGP2 (Tableau 3.8).

Tableau 3.8 : Pourcentage de diminution des LCC après préhydrolyse (en prenant ou non en compte le rendement (ρ) de la préhydrolyse (PH))

	Résineux				Feuillus	
	Broyé au LGP2		Broyé à KTH		Sans ρ PH	Avec ρ PH
	Sans ρ PH	Avec ρ PH	Sans ρ PH	Avec ρ PH		
LCC1	4,1	23,1	0,9	20,6	18,8	37,7
LCC2	-25,8	-1,6	7,6	26,0	22,2	40,7
LCC3	69,8	76,1	44,4	55,6	30,5	46,8
Total	13,2	30,4	8,3	26,5	22,0	40,1

Une chose est remarquable sur tout type de bois : la quantité de LCC3 est réduite de manière significative par la préhydrolyse. Les LCC1 sont éliminés en faible proportion pour les résineux mais assez fortement pour les feuillus. Enfin, en ce qui concerne les LCC2, sur le résineux broyé à KTH, la diminution est relativement faible. Sur les feuillus, la diminution est assez importante. Et enfin, sur le résineux broyé au LGP2, le résultat est assez étonnant : la préhydrolyse n'impacterait pas les LCC2. Avec les erreurs de manipulation et les nombreuses étapes effectuées durant l'isolation, il peut être considéré que la diminution du pourcentage de LCC2 chez ce bois, est nulle.

La diminution des LCC après l'étape de préhydrolyse est probablement due à plusieurs facteurs. Le premier est le clivage des liaisons éther et ester lors de la préhydrolyse. Le second est la solubilisation d'une partie des hémicelluloses et/ou de la lignine du bois lors de cette étape. Si la lignine est moins liée aux autres constituants, une amélioration de son élimination et/ou sa dégradation pendant les étapes de délignification peut être espérée.

1.2.b. Comparaison bois résineux-bois feuillus

Les copeaux de bois feuillus intacts possèdent plus de LCC totaux que les résineux broyés au KTH. Mais ayant un doute sur l'effet du broyage, il faut prendre ce résultat avec précaution, le résultat étant inverse si les résultats obtenus au LGP2 sont pris en compte. Pour le bois préhydrolysé, le bois de feuillus contient moins de LCC totaux que le bois de résineux. En ce qui concerne la diminution totale des LCC après préhydrolyse, celle-ci est beaucoup plus importante pour les feuillus que pour les résineux.

Le bois de feuillus est plus facile à délignifier que celui de résineux pour un même type de broyage. Cela pourrait être une explication à ce résultat.

2. Analyse des complexes lignine-hydrates de carbone du bois

Pour connaître la composition des LCC, plusieurs analyses sont effectuées. Cela permettra de connaître leur composition exacte et ainsi de déterminer si l'impact de la préhydrolyse sur la délignification peut être expliqué grâce à la composition des LCC en complément de leur teneur dans les différents bois. Une tentative d'explication de la meilleure délignification des feuillus par rapport aux résineux pourrait également être envisagée.

2.1. RMN 2D des LCC de résineux

L'analyse des LCC par RMN 2D a été effectuée pour essayer de déterminer quels types de liaisons pourraient exister entre la lignine et les saccharides. La littérature rapporte quatre types de liaisons existantes : les liaisons benzyle-éther, benzyle-ester, benzyle-glycoside et acétal. La RMN 2D permet de coupler les informations relatives au ^{13}C et au ^1H . Deux types de RMN 2D peuvent être appliqués ici : la HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et la HMBC (Hetero Multiple Bonds Correlation). La HSQC permet d'obtenir des informations sur les protons portés directement par les carbones (couplages $^1\text{J}_{\text{CH}}$), alors que la HMBC donne des indications à plus longue distance : les corrélations peuvent se faire à $^3\text{J}_{\text{HC}}$ voire $^4\text{J}_{\text{HC}}$, donc entre des carbones et des protons éloignés de trois ou quatre liaisons covalentes (couplages $^n\text{J}_{\text{CH}}$). Les LCC sont mis en solution dans du DMSO- d_6 pour les études RMN. Dans un premier temps, l'analyse n'a été effectuée que sur les LCC2 et les LCC3, à la fois du bois intact (LCC2 – BI et LCC3 – BI) et du bois préhydrolysé (LCC2 – BP et LCC3 – BP).

Tout d'abord des spectres du proton ont été effectués sur toutes les fractions de LCC de résineux obtenues. Les valeurs caractéristiques des pics obtenus sont :

- A partir de 6 ppm et au-delà : protons de la lignine aromatique ;
- Entre 2,40 et 6 ppm : protons de la chaîne propyle de la lignine, des sucres et des groupements méthoxy de la lignine, s'y rajoute également les signaux OH ainsi que ceux de l'eau résiduelle ;
- En dessous de 2 ppm : protons des groupes alkyles aliphatiques.

Ces spectres bien que non quantitatifs ont tous été enregistrés dans des conditions identiques avec les mêmes paramètres d'acquisition : ils permettent de donner les premiers résultats semi-quantitatifs quant à la composition des LCC. Pour cela le massif à 6-8 ppm correspondant aux fonctions aromatiques de la lignine, est utilisé pour « normer » les spectres : la même valeur d'intensité lui est donnée pour chacun des échantillons. Une comparaison sur l'évolution des autres massifs est effectuée (Figure 3.2).

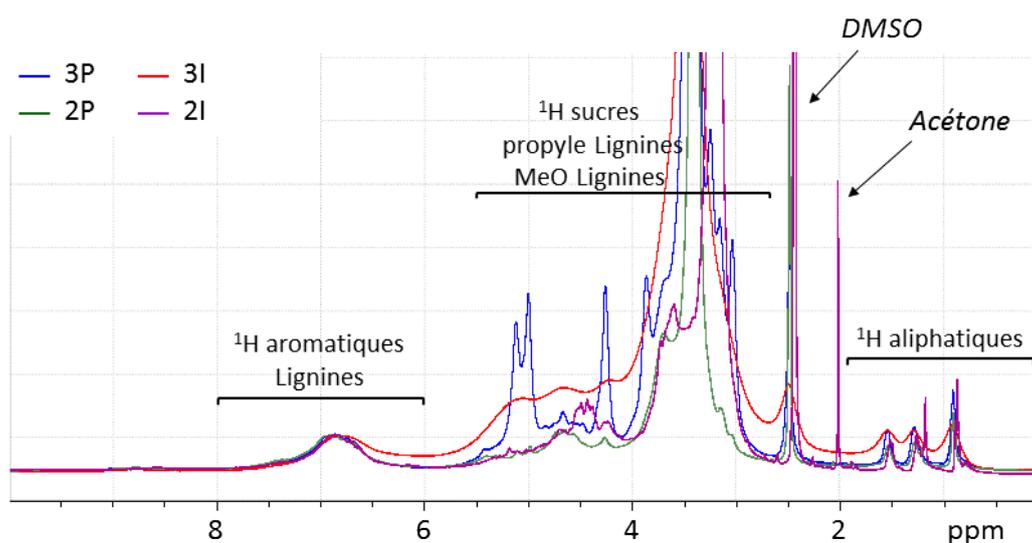


Figure 3.2 : Spectres ^1H non quantitatifs des LCC, dans du DMSO- d_6 à 50 °C (2I = LCC2 – BI ; 2P = LCC2 – BP ; 3I = LCC3 – BI ; 3P = LCC3 – BP)

Pour les LCC2, à teneur en lignine égale, le bois préhydrolysé présente moins de signaux au niveau de la chaîne propyle des lignines ou bien des sucres comparativement au bois intact. La présence d'acétone dans l'échantillon LCC2 – BI est probablement due à l'étape préalable de lavage des tubes de RMN, signal résiduel d'autant plus visible que ce tube présente la concentration la plus faible en matériau car très peu de LCC de ce type ont pu être récupérés.

La lignine des LCC3 de BI présente des pics très mal définis et très larges, probablement dus à la présence d'éléments paramagnétiques ou bien à un problème de solubilité. Cependant, la solution semblait bien homogène, et c'est donc la première hypothèse qui paraît la plus probable. Les éléments paramagnétiques dont les effets sont détectables en RMN sont souvent des éléments métalliques à l'état de traces. Les cations métalliques du bois sont souvent liés à la lignine ou aux acides méthylglucuroniques des xylanes. Ils peuvent encore être présents dans le bois intact, car non éliminés par l'étape de préhydrolyse. Ceci irait dans le sens observé. Toutefois, les LCC3 – BI ne présentent pas cette particularité, alors que les xylanes sont majoritairement présents dans ce type de LCC. Mais les acides méthylglucuroniques sont peu présents dans le résineux. Il peut donc être envisagé que les cations métalliques soient liés principalement à la lignine.

Les deux lignines des LCC3 présentent en quantité importante des signaux attribuables aux sucres.

Il faut noter que pour les 4 échantillons analysés des signaux similaires dans la zone 0,5-1,5 ppm correspondant à des protons de type aliphatiques de chaînes alkyles sont retrouvés.

Les LCC récupérés n'étant pas en quantité suffisante pour pouvoir obtenir un spectre ^{13}C exploitable (environ 300 mg de matériau pour un tube de 10 mm, soit 3,5 mL de solution), des solutions ont été préparées pour obtenir les concentrations maximales possibles et transférées dans des tubes de 5 mm (soit 0,7 mL de solution) pour pouvoir être analysées par RMN 2D hétéronucléaire.

Sur ces cartes, les corrélations existant entre carbone et proton peuvent être lues. Pour les LCC, les principales zones déjà indiquées pour le proton, avec leurs correspondances en carbone peuvent être retrouvées. A cela s'ajoute les zones des fonctions méthoxy de la lignine, qui est bien distinguable en carbone (Figure 3.3) :

- Entre 160 et 100 ppm : fonctions aromatiques de la lignine ;
- Entre 100 et 39,5 ppm : chaîne propyle et sucres ;
- Entre 56 et 55 ppm : groupements méthoxy ;
- En dessous de 39 ppm : carbones aliphatiques de chaînes alkyles.

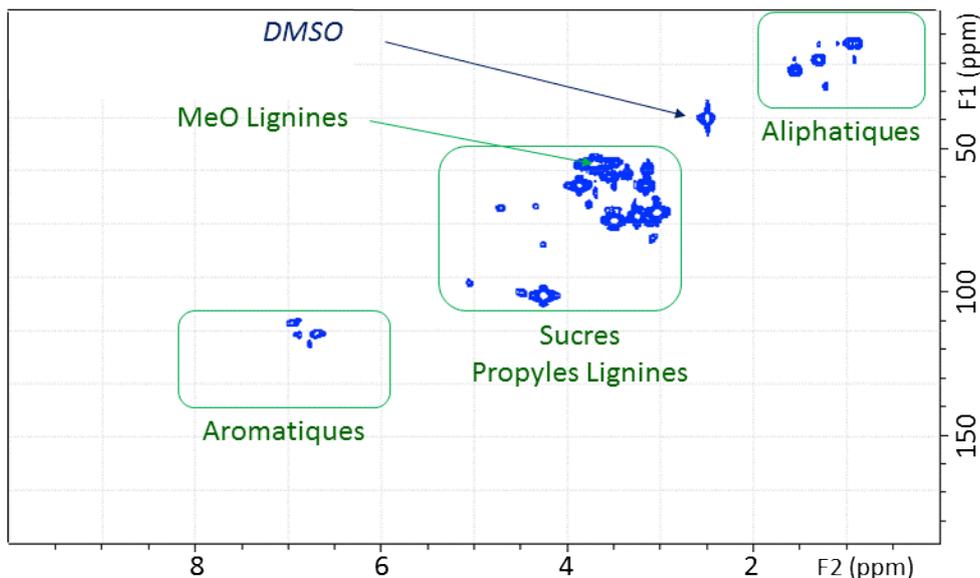


Figure 3.3 : HSQC de LCC3 - BP

Les informations tirées des cartes HSQC permettent donc d’attribuer les signaux « lignines », et les signaux « sucres ». Par contre, les corrélations lignine-sucre ne peuvent être détectées directement que sur les HMBC.

Les LCC2 – BI n’ont pas été passés en HSQC, car ayant très peu de matière, il a été préférable de laisser plus de temps pour cet échantillon en HMBC pour essayer d’obtenir un signal convenable.

Les résultats des analyses sont présentés par comparaison de cartes.

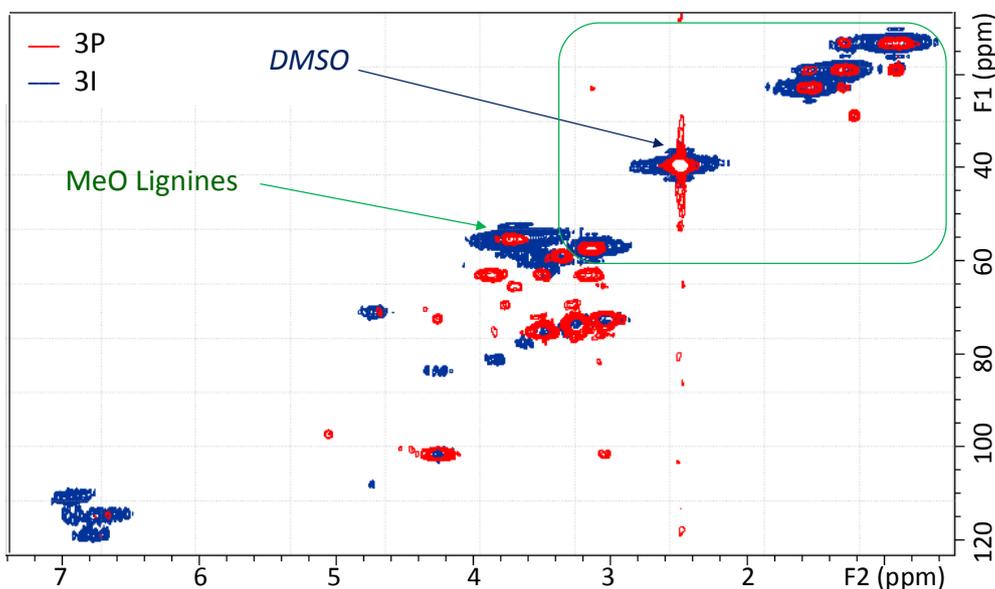


Figure 3.4 : Comparaison entre les LCC3 - BI (en bleu) et les LCC3 - BP (en rouge) en HSQC

Les corrélations à une liaison des LCC3 de bois intact et de bois préhydrolysé sont représentées sur la Figure 3.4. L’élargissement des massifs de LCC3 – BP, déjà noté sur les spectres protons, est retrouvé sur la carte. Les corrélations δ_H/δ_C à 6,96/111,0 (G2), 6,68/114,8

(G5) et 6,78/118,8 (G6) dans la zone aromatique, et 4,23/83,8 (β des β -O-4), 4,72/71,0 (α des β -O-4), 3,56/60,1 (γ des β -O-4) et 3,69/55,4 (MeO) correspondant aux lignines, sont très visibles pour le composé LCC3 – BI. La présence de lignines dans LCC3 - BP est essentiellement attestée par le pic des méthoxy à 3,69/55,4.

Par contre, les signaux à 4,26/101,7 (X1), 3,50/75,2 (X4), 3,24/73,8 (X3), 3,03/72,4 (X2) et 3,16-3,87/63,1 (X5,5') confirmant la présence de xylanes sont très intenses pour le composé LCC3 - BP. Les xylanes sont présents en quantité moindre dans LCC3 - BI, toutefois ils sont accompagnés d'arabinose caractérisé plus particulièrement par les corrélations 4,75/107,8 (A1), 3,83/81,5 (A2) et 3,63/77,7 (A3).

La HSQC montre que les signaux de la lignine et des aliphatiques sont prépondérants dans l'échantillon LCC3 - BI avec la présence de liaisons β -O-4. Pour les LCC3 - BP, les signaux des sucres et des aliphatiques sont très intenses. Ceux de la lignine sont présents mais en très faible proportion. Il est étonnant de ne pas trouver plus de lignine dans les LCC3 - BP. En effet, lors des mesures de composition des LCC (qui sera présentée dans la Partie 2.2 ci-dessous), il est montré que l'échantillon LCC3 - BP contient une proportion de lignine assez importante. Il pourrait peut-être s'agir de furanes qui auraient pu se former dans les conditions acides de la préhydrolyse, comme produits de dégradations des sucres. Dans ces conditions, il est en effet possible qu'une partie des produits de dégradation des sucres et de la lignine polymérisent pour donner ce qui est appelé pseudo-lignine [216].

Les corrélations à une liaison des LCC2 – BP et LCC3 – BP sont représentées en Figure 3.5.

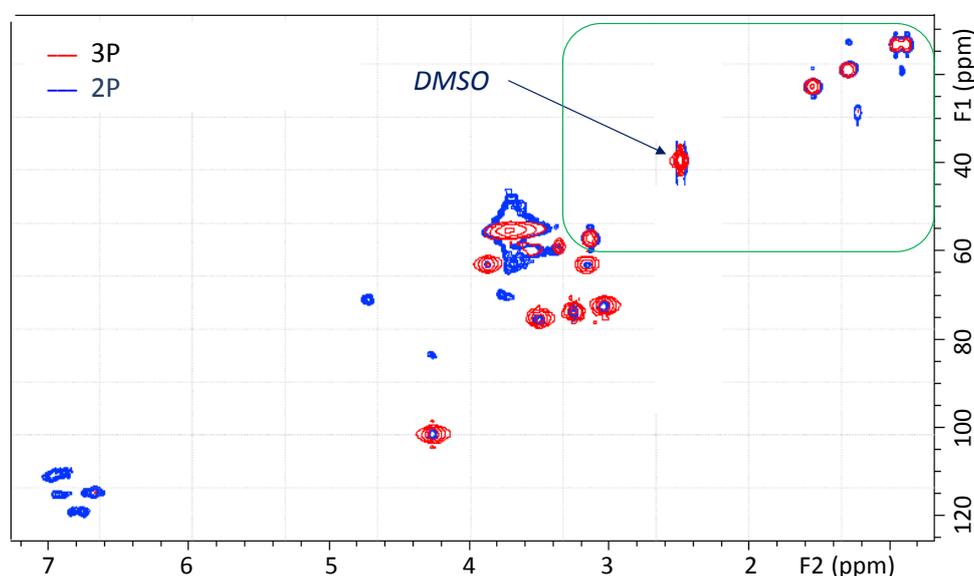


Figure 3.5 : Comparaison entre les LCC2 - BP (en bleu) et les LCC3 - BP (en rouge) en HSQC

Comme pour la carte précédente, il est constaté que la fraction LCC2 – BP est riche en lignine : les signaux caractéristiques des aromatiques, des β -O-4 et des méthoxy y sont retrouvés. Pour cet échantillon, des corrélations correspondant aux sucres (xylanes et hexoses) sont également observées. En comparaison, les LCC3 – BP contiennent beaucoup plus de sucres (xylanes) que de lignine : seule la corrélation des méthoxy est détectée pour les lignines.

Les corrélations à plus longue distance (de deux à quatre liaisons) des LCC2 et LCC3 de bois intact sont représentés sur la Figure 3.6.

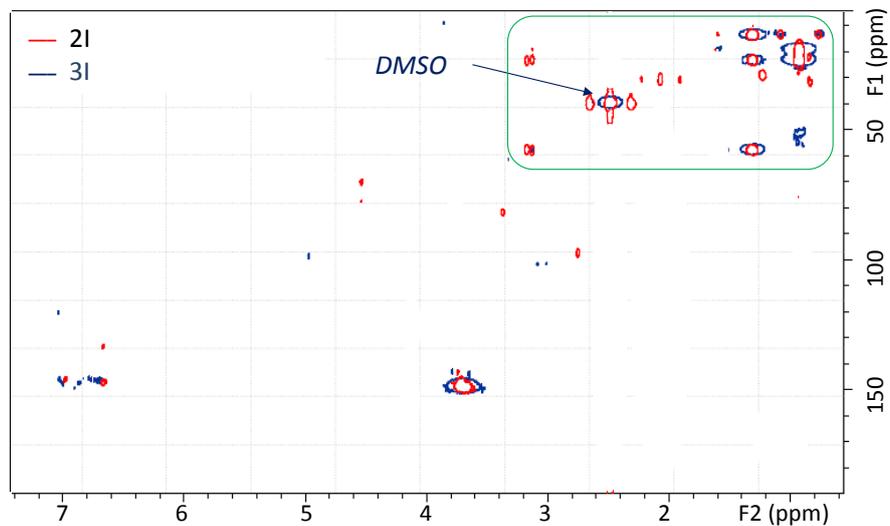


Figure 3.6 : Comparaison entre les LCC2 - BI (en rouge) et les LCC3 - BI (en bleu) en HMBC

Très peu de signal est obtenu. Les cartes présentent peu de signaux de corrélations du fait de la faible concentration en matériau. Peu de différence est observable entre les fractions LCC2 – BI et LCC3 – BI. Les corrélations lignine sont essentiellement celles observées (H aromatiques/C quaternaires aromatiques et H méthoxy/C quaternaires aromatiques). Les signaux obtenus sont d'intensité similaire. Il n'y a pas d'autres C quaternaires que ceux de la lignine puisqu'aucun carboxyle ou carbonyle n'est détecté. Enfin, aucune détection de corrélations lignines-sucres n'est observée.

Les corrélations à deux et quatre liaisons des LCC2 de bois intact et préhydrolysé sont représentées en Figure 3.7.

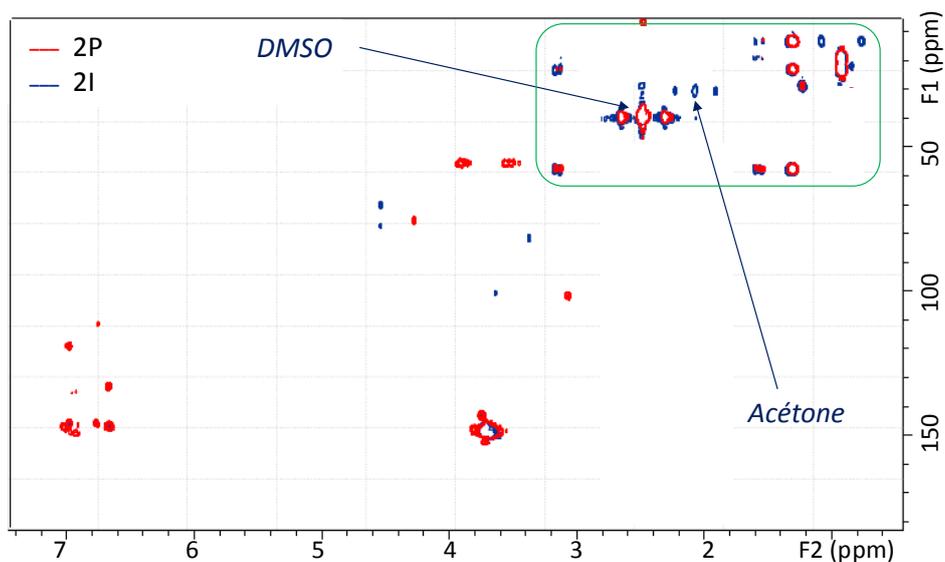


Figure 3.7 : Comparaison entre les LCC2 - BI (en bleu) et les LCC2 - BP (en rouge) en HMBC

Une fois encore, du fait de la faible concentration en matériau, les cartes présentent peu de signaux de corrélations entre les fractions LCC2 – BI et LCC2 – BP. Il y a essentiellement des corrélations lignine : H aromatiques/C quaternaires aromatiques et H méthoxy/C quaternaires aromatiques. Les signaux obtenus sont beaucoup plus intenses pour LCC2 – BP que pour LCC2 – BI. De même que précédemment, il n’y a pas d’autres C quaternaires que ceux de la lignine puisqu’aucun carboxyle ou carbonyle n’est détecté et aucune détection de corrélations lignines-sucres n’est observée.

Enfin, les corrélations à deux et quatre liaisons des LCC2 et LCC3 de bois préhydrolysé sont représentées sur la carte suivante (Figure 3.8) :

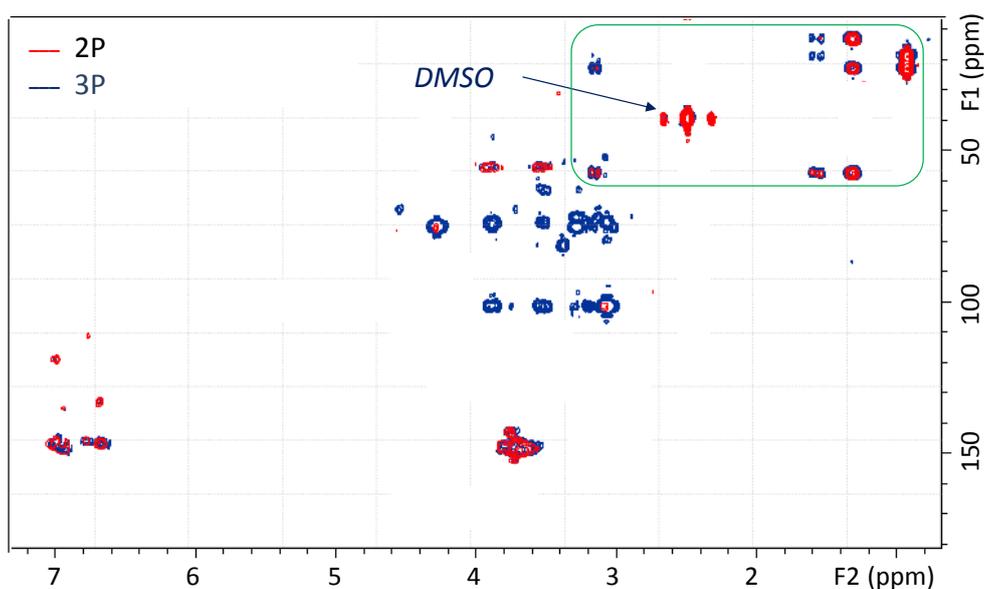


Figure 3.8 : Comparaison entre les LCC2 - BP (en rouge) et les LCC3 - BP (en bleu) en HMBC

C’est sur cette carte que sont vues le plus de corrélations. Les résultats déjà notés sur la HSQC sont confirmés avec la HMBC. En fonction des fractions analysées, la partie aromatique de la lignine ou la partie correspondant aux sucres est plus ou moins prépondérante : les LCC3 - BP présentent beaucoup de sucres, mais la présence de lignine et de groupements méthoxy est aussi observée. Les LCC2 – BP contiennent beaucoup de lignine (groupements méthoxy et aromatiques), de chaînes alkyles aliphatiques et des sucres. Les sucres observés dans cette fraction sont des hexoses. Aucun C quaternaire de type carboxyle ou carbonyle n’est encore observé et il n’y a pas de mise en évidence directe de liaison lignine-sucre.

Il faut remarquer que la non-observation directe de liaison lignine-sucre n’autorise pas l’affirmation de l’absence de telles liaisons.

En effet, nos matériaux ne sont pas des composés modèles. La détection directe de telles liaisons n’est pas si aisée, surtout si les matériaux sont excédentaires soit en lignine (comme les LCC2 - BP), soit en sucres (comme les LCC3 - BP). Il n’y a pas forcément une liaison de type LCC par motif monomère. Il y a aussi un problème de concentration de solution.

Si la RMN 2D n'a pas permis de mettre en évidence la nature des liaisons LCC, elle a néanmoins été très utile pour élucider la nature du composé correspondant aux signaux de type alkyle aliphatiques déjà remarqués sur les spectres protons.

Ces signaux donnent des tâches de corrélations parfaitement bien définies et relativement intenses pour chacun des matériaux analysés (encadré vert sur chacune des cartes 2D). Les HSQC nous permettent d'avoir les valeurs des déplacements chimiques des carbones correspondant aux protons. Les trois signaux protons correspondent donc aux corrélations : 0,92/13,39, 1,29/19,1 et 1,55/22,85 notées β , γ et δ respectivement (Figure 3.9).

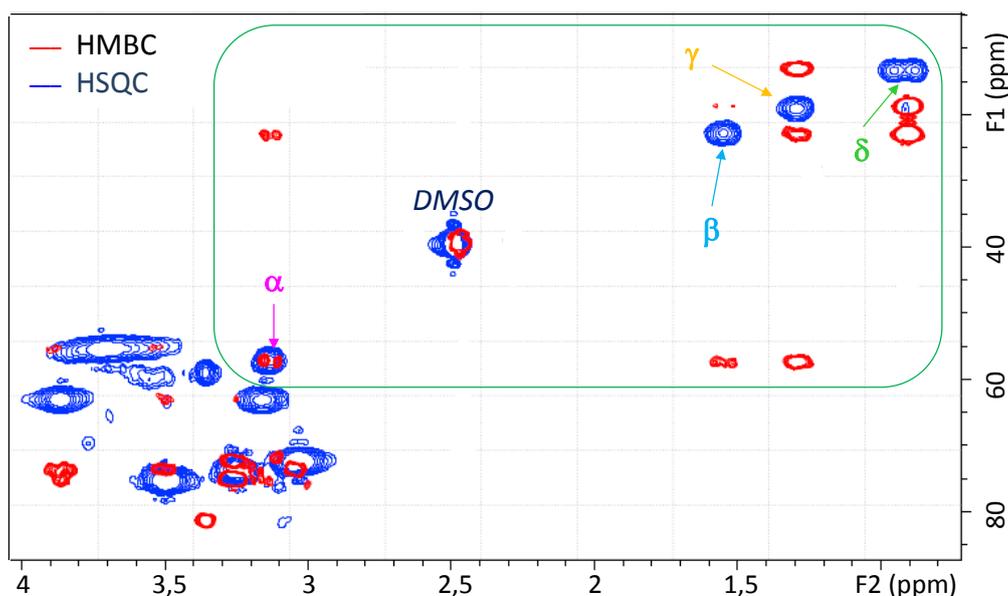


Figure 3.9 : Agrandissement des cartes HSQC (en bleu) et HMBC (en rouge) de LCC3 - BP

Grâce aux HMBC, il est remarqué qu'un quatrième signal (3,13/57,22) noté α , fait partie du même système de spins : le proton correspondant n'est que difficilement détectable directement sur le spectre 1D car il est recouvert dans le massif large par l'eau résiduelle, les méthoxy et les sucres (Figure 3.9).

La molécule correspondant à ce système de spins est donc une chaîne courte à 4 carbones, dont la corrélation δ correspond au CH_3 terminal, et α au CH_2 fonctionnalisé. L'hypothèse d'acides ou esters gras n'est pas en adéquation avec les résultats obtenus. En effet, il y a :

- absence de pic de C quaternaire de type carboxyle ;
- absence de C à 28 ppm typique des CH_2 centraux ;
- présence d'une chaîne à 4 carbones ;
- des déplacements chimiques ne concordant pas.

La molécule ne correspond pas non plus à un alcool (gras ou pas). Le CH_2 porteur de la fonction OH serait dans ce cas attendu vers 63 ppm et son voisin vers 35 ppm. Or ici, les carbones sont à 57,22 ppm et 22,85 ppm. Ces acides ou alcools gras, auraient pu provenir de l'hydrolyse d'acides de certains extraits du bois (de type cires ou huiles).

Par contre les déplacements chimiques proton et carbone des quatre corrélations sont en accord avec une molécule à 4 carbones porteuse d'une fonction ammonium. Or il se trouve que le TBAH a été utilisé lors de l'isolation des LCC. La structure de ce composé (Figure 3.10) correspond parfaitement à ce qui est observé. L'attribution des pics est faite.

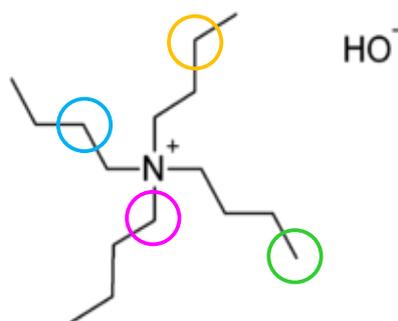


Figure 3.10 : Représentation du TBAH et des corrélations de la carte ci-dessus

Ce composé est présent dans tous les échantillons.

Si du TBAH est toujours présent sous la forme déshydratée des LCC, cela fausserait les calculs de rendement effectués. En effet, le taux de lignine est déterminé lors de l'analyse des sucres par différence entre la masse de départ et le résidu obtenu après l'hydrolyse complète des sucres. Mais si le TBAH reste dans le creuset, celui-ci entrerait dans la valeur de masse de lignine déterminée.

Pour se convaincre de la présence ou non de TBAH, les solutions ont été repassés en ^1H RMN, mais de façon quantitative cette fois-ci : la proportion de TBAH peut ainsi être mesurée. Des délais de relaxation très longs sont pour cela laissés (60 secondes). Cette fois-ci, la ^1H RMN est effectuée sur cinq échantillons : LCC1 – BI, LCC1 – BP, LCC2 – BP, LCC3 – BI et LCC3 – BP.

Pour effectuer la quantification, les surfaces des protons aromatiques (6-8 ppm) et celles des protons aliphatiques alkyles (0,9-1,6 ppm) sont mesurées. Pour se ramener au nombre d'unité molaire, il est considéré que la surface des ^1H aromatiques de la lignine correspond à $3 H_{\text{lignine}}$, et que la surface des ^1H alkyles correspond à $28 H_{\text{TBAH}}$.

Il est donc possible de calculer le nombre d'unités C9 de la lignine par molécule de TBAH (Tableau 3.9).

Tableau 3.9 : Proportion d'unités C9 de lignine/mole de TBAH présente dans chacune des fractions de LCC, et calculée par ^1H RMN

Lignine	Unités C9 de lignine
LCC1 – BI	11,9
LCC1 – BP	5,6
LCC2 – BI	17,5
LCC2 – BP	23,0
LCC3 – BI	8,9
LCC3 – BP	12,6

La quantité de lignine (en unité C9) est assez faible dans chaque fraction de LCC. La masse molaire du TBAH est égale à 259 g/mol. Il est considéré qu'une unité C9 de lignine possède une masse molaire de 200 g/mol ce qui permet de connaître la masse de TBAH présent au sein de la fraction de LCC par rapport à la somme des masses de lignine et de TBAH (Tableau 3.10). Dans certains échantillons, il l'est même de manière assez importante : dans l'échantillon LCC1 – BP, le TBAH représente jusqu'à 19% de la masse de lignine. Le

Tableau 3.10 récapitule les pourcentages massiques de TBAH par rapport à la somme des masses de lignine et de TBAH.

Tableau 3.10 : Masses de lignine et de TBAH présents dans chaque fraction de LCC (en proportion) et pourcentage massique de TBAH correspondant par rapport à la somme des masses de lignine et de TBAH

Lignine	Masse de lignine (g)	Masse de TBAH (g)	Pourcentage de TBAH en masse par rapport à la somme des masses de lignine et de TBAH
LCC1 – BI	2390	259	10%
LCC1 – BP	1122	259	19%
LCC2 – BI	3501	259	7%
LCC2 – BP	4604	259	5%
LCC3 – BI	1769	259	13%
LCC3 – BP	2518	259	9%

La valeur obtenue pour l'échantillon LCC2 – BI n'est pas quantitative mais a tout de même été calculée à partir du spectre qualitatif de RMN ¹H puisque les pics des protons aliphatiques correspondent tout de même assez bien à ceux des spectres quantitatifs.

2.2. Composition des LCC des bois de résineux et de feuillus

2.2.a. Analyse des saccharides des LCC

Une analyse de la composition en sucres et en lignine des LCC a été effectuée. La Figure 3.11 reporte la composition en saccharides des différentes fractions de LCC du bois de résineux.

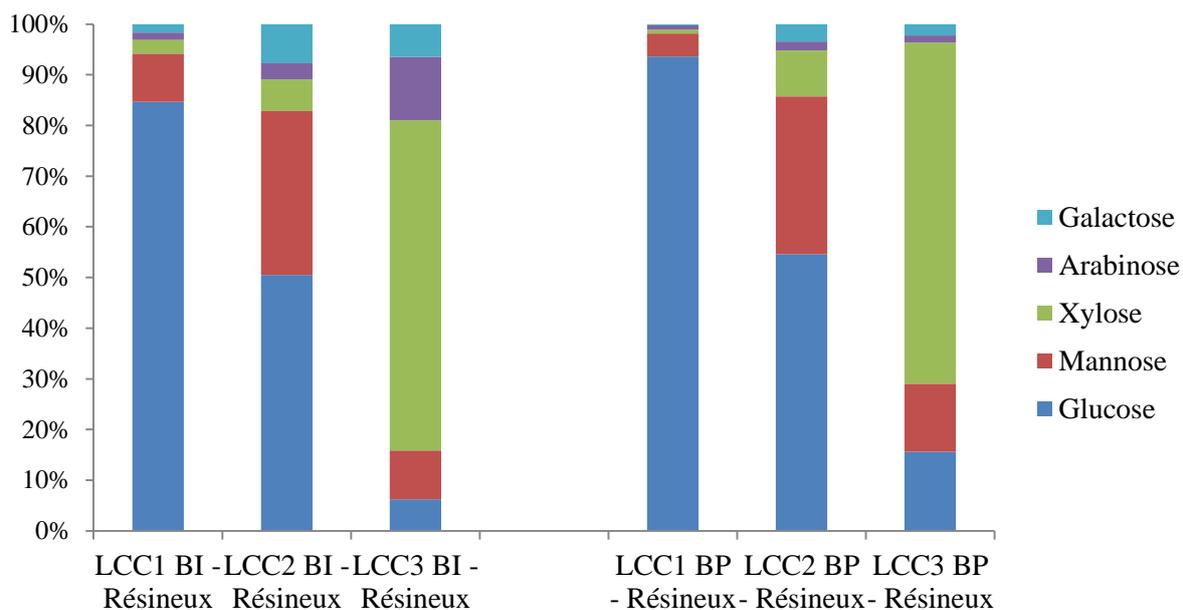


Figure 3.11 : Compositions en saccharides des LCC de résineux intact (BI) et préhydrolysé (BP)

Les fractions de LCC isolées sont représentatives de la composition des différents types de LCC. Les LCC1 sont composés très majoritairement de glucose, les LCC2 de glucose et de mannose et les LCC3 de xylose. La proportion de glucose augmente dans chaque fraction après l'étape de préhydrolyse alors que la teneur des autres saccharides diminue. Ce résultat est normal et attendu vu que la préhydrolyse a éliminé une partie des hémicelluloses du bois sans trop affecter la cellulose. En ce qui concerne l'arabinose, celui-ci est stable après préhydrolyse alors qu'il est normalement facile à hydrolyser. Cela pourrait être dû à des pectines qui seraient liées à l'arabinose et expliqueraient sa stabilité après la préhydrolyse. La Figure 3.12 représente la même composition mais cette fois-ci pour le bois de feuillus.

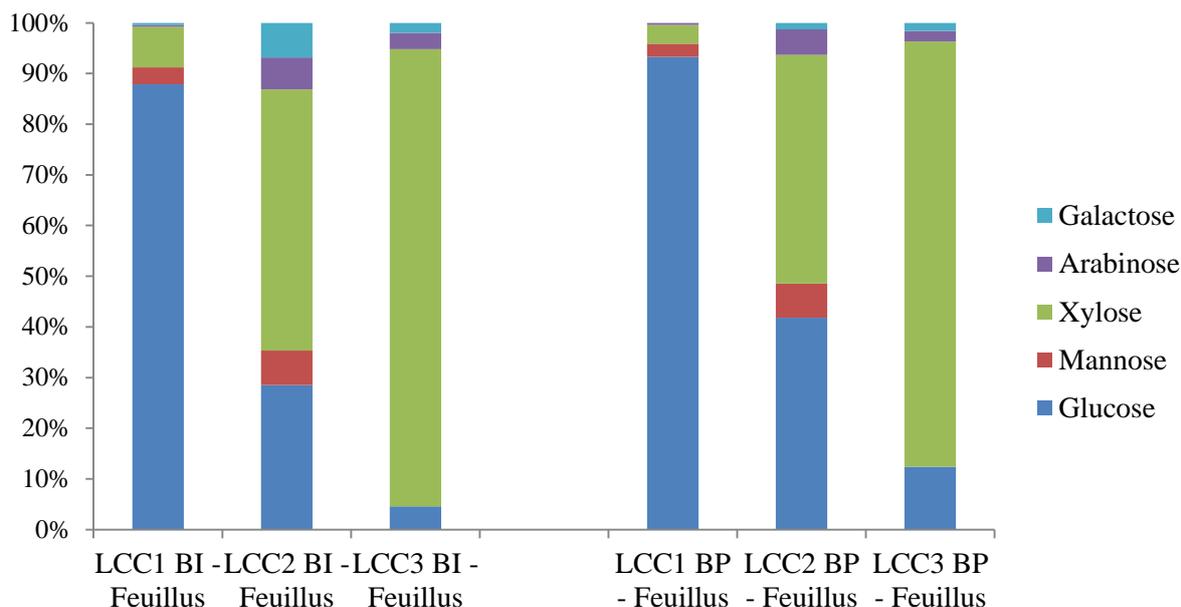


Figure 3.12 : Compositions en saccharides des LCC de feuillus intact et préhydrolysé

Pour les feuillus, les observations sont quasiment similaires à celles effectuées sur les résineux. Cependant, la teneur en glucomannanes étant très faible pour ce type d'essences, les LCC2 sont pauvres en galactose et mannose. Le principal composant de ce type de LCC est le xylose. Celui-ci se retrouve également en très nette majorité dans les LCC3, ce qui est attendu. Les LCC2 et LCC3 ont donc plus de mal à être séparés pour les feuillus, du fait de la faible teneur en GGM. Les LCC1, quant à eux, sont majoritairement constitués de glucose.

La méthode appliquée, bien qu'étant décrite comme universelle, ne semble finalement pas totalement adaptée au bois de feuillus. Une précédente méthode ne séparant que deux fractions, l'équivalent ici des LCC1 et des LCC2+LCC3, serait peut-être mieux adaptée à ce type de bois [119].

2.2.b. Compositions globales des LCC

Composition globale des LCC de bois de résineux – Impact du TBAH résiduel

Ces compositions sont calculées à partir des formules décrites en Chapitre 2 Partie 2.2. La lignine des LCC1 est mesurée par la méthode de la lignine Klason. Pour les LCC2 et les LCC3, la détermination du taux de lignine s'effectue par différence entre la masse totale de LCC et leur masse de sucres mesurée. Cette même technique a également été appliquée aux

LCC1. Les différences observées n'ont alors pas été si importantes entre les deux méthodes (variations de 1% au maximum).

Comme vu dans la partie sur la RMN 2D des LCC (Partie 2.1), le TBAH peut éventuellement venir fausser les valeurs de composition des LCC, étant donné qu'il reste dans les fractions isolées.

Deux hypothèses sur la présence du TBAH peuvent être faites sur son devenir au cours de l'hydrolyse des sucres, étape permettant de déterminer les teneurs en saccharides et lignine des LCC. Soit celui-ci se solubilise lors de l'hydrolyse et reste donc dans l'hydrolysate, soit il se retrouve avec le résidu solide dans le creuset lors de la filtration de l'hydrolysate. Si la première hypothèse est vérifiée, cela n'aura pas d'influence sur les valeurs obtenues pour les différents composés puisque les saccharides de l'hydrolysate sont détectés par chromatographie liquide et le TBAH ne sera ici pas détecté. Cependant, si la seconde hypothèse est vérifiée, le TBAH va entrer dans la masse du solide pesé ; solide étant supposé être la lignine. La masse de TBAH va donc entrer en compte dans la masse de lignine pesée. Le Tableau 3.11 montre les pourcentages massiques de lignine pour l'hypothèse une (le TBAH n'entre pas en compte dans la pesée de la lignine) et pour l'hypothèse deux (le TBAH est pesé en même temps que la lignine et entre donc en compte dans la valeur obtenue).

Tableau 3.11 : Pourcentages massiques de lignine des fractions de LCC de résineux (avec ou non prise en compte de la masse de TBAH)

	Pourcentage lignine (sans prise en compte du taux de TBAH) (%)	Pourcentage TBAH (%)	Pourcentage lignine (en prenant en compte du taux de TBAH) (%)
LCC1 BI	19,7	2,0	17,7
LCC2 BI	41,1	2,9	38,2
LCC3 BI	52,0	6,8	45,2
LCC1 BP	20,9	4,0	16,9
LCC2 BP	58,7	2,9	55,8
LCC3 BP	43,0	3,9	39,1

La prise en compte du TBAH dans la pesée induit bien entendu une diminution de la teneur en lignine des LCC. Cette diminution peut parfois être assez importante essentiellement chez les LCC3 du bois préhydrolysé (3,9% de la masse totale des composés du bois initialement déterminée) mais surtout chez les LCC3 du bois intact (6,8% de la masse totale des composés du bois initialement déterminée). La valeur pour les LCC1 du bois préhydrolysé est également assez élevée : 4,0%. Cela modifie les proportions de chacun des composés au sein des LCC (Figure 3.13). La composition globale des fractions de LCC de résineux est rapportée à 100%.

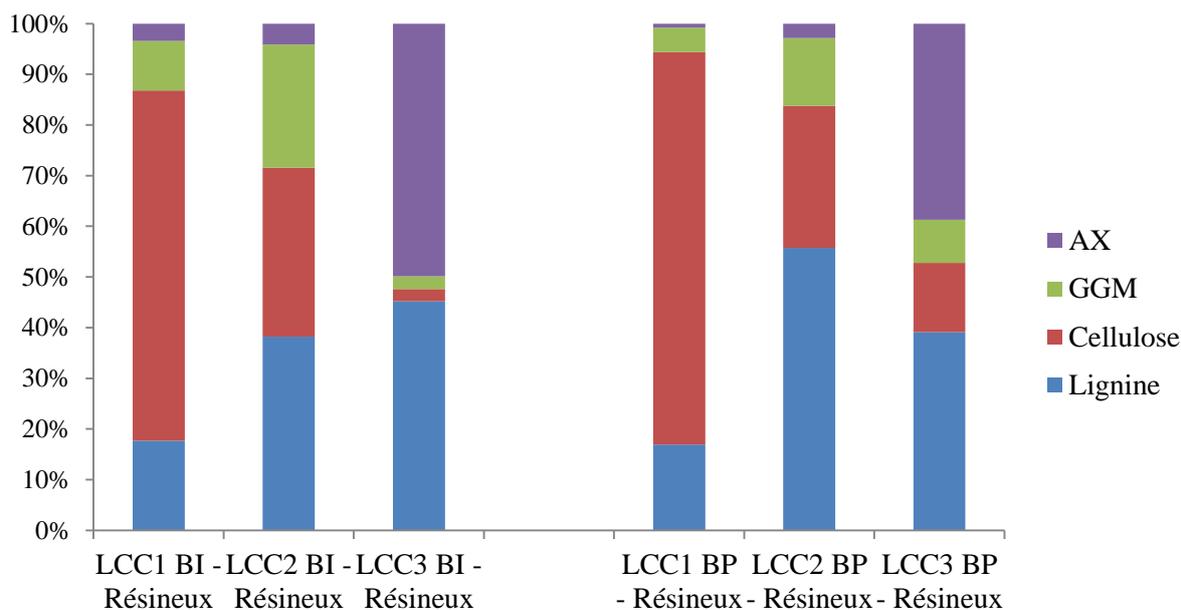


Figure 3.13 : Composition des fractions de LCC de résineux intact et préhydrolysé (avec prise en compte de la masse de TBAH dans la masse de lignine pesée)

Au final, même en prenant en compte la masse de TBAH dans la masse de lignine pesée, la proportion de lignine reste assez importante au sein des LCC3. Les variations observées sont les mêmes entre les LCC avant et après préhydrolyse que sans la prise en compte du TBAH. Il semble donc qu'il y ait beaucoup de lignine dans les LCC3 – BP, résultat non démontré par la RMN 2D (Partie 2.1). L'hypothèse émise plus haut concernant l'éventuelle trace de composés furaniques dans ce qui est supposé être de la lignine est donc possible, ce qui expliquerait cette forte proportion.

Pour vérifier l'hypothèse que le TBAH reste bien dans le creuset lors de l'hydrolyse des sucres, il faudrait réitérer cette hydrolyse mais au lieu de mettre le creuset à sécher à 105 °C toute une nuit, il faudrait lyophiliser le contenu du creuset et l'analyser ensuite en RMN ¹H. La présence ou non de TBAH pourra donc être confirmée. De plus, si le spectre est quantitatif, alors il sera possible de déterminer si tout le TBAH est resté dans le creuset (ou passé en solution) ou si celui-ci est à la fois présent dans les deux phases.

Si celle-ci interfère ou non avec les compositions des composants, une chose est certaine : la masse de TBAH a un effet sur le calcul du rendement d'isolation des LCC. Le Tableau 3.12 reprend les rendements massiques obtenus lors de l'isolation des LCC, cette fois-ci en tenant compte de la masse de TBAH restante dans les LCC.

Tableau 3.12 : Rendements massiques des LCC en tenant compte de la masse de TBAH contenu dans les LCC

	Bois de résineux	
	Intact	Préhydrolysé
LCC1	44,7	43,4
LCC2	24,3	22,4
LCC3	9,2	5,3
Total	78,2	71,1

Les variations entre fractions et entre le bois préhydrolysé ou non sont toujours les mêmes. Les conclusions sont donc identiques à celles apportées en Partie 1. Mais les valeurs sont bien entendu plus faibles que sans la prise en compte du TBAH.

Les répercussions sur les LCC du bois de feuillus ou des pâtes (cf Chapitre 4 Partie 3) seront les mêmes, mais elles n'ont ici pas été mesurées. Les conclusions sur les comparaisons entre fractions ou type de bois ne semblent être impactées par la présence de TBAH mais il faut néanmoins être prudent avec les valeurs brutes obtenues qui sont donc plus faibles que celles mesurées.

Comparaisons des compositions de bois et de LCC

Si les quantités absolues des quatre principaux composants sont représentées (Figure 3.14, Figure 3.15, Figure 3.16 et Figure 3.17), cela permet de comparer les proportions de chacun dans les LCC et par rapport au bois de départ.

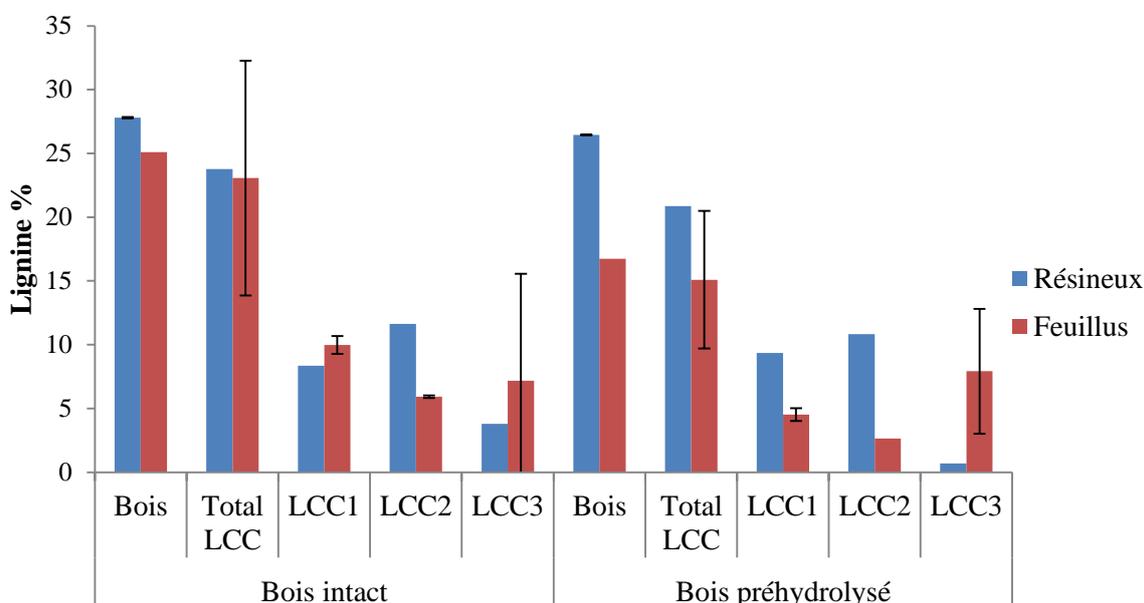


Figure 3.14 : Quantités absolues de lignine du bois intact et préhydrolysé de résineux et de feuillus, et de leur fractions de LCC correspondantes (rendement de préhydrolyse pris en compte)

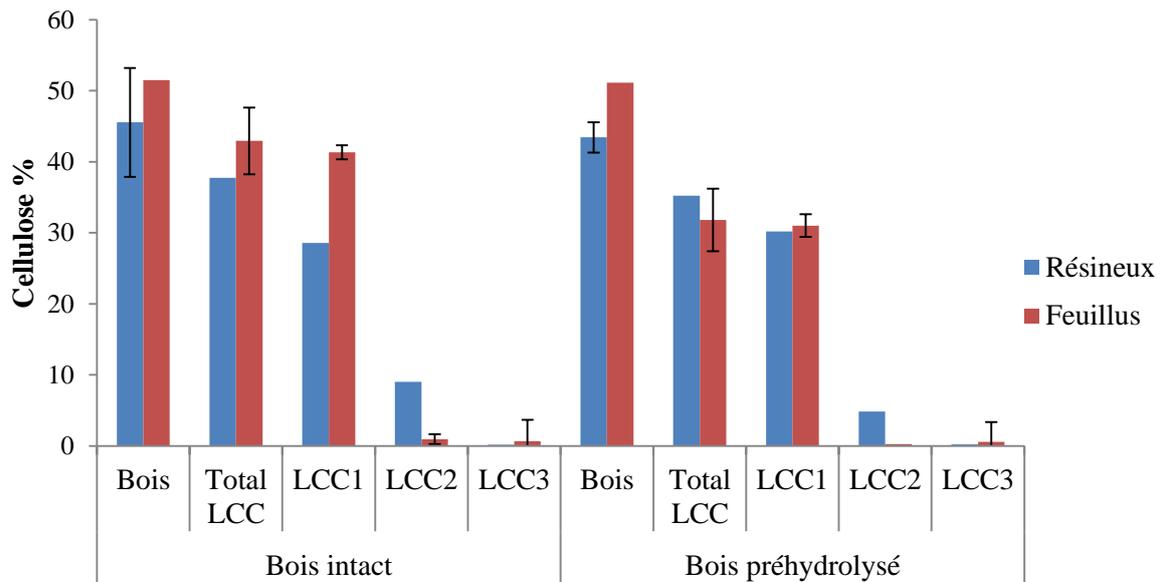


Figure 3.15 : Quantités absolues de cellulose du bois intact et préhydrolysé de résineux et de feuillus, et de leur fractions de LCC correspondantes (rendement de préhydrolyse pris en compte)

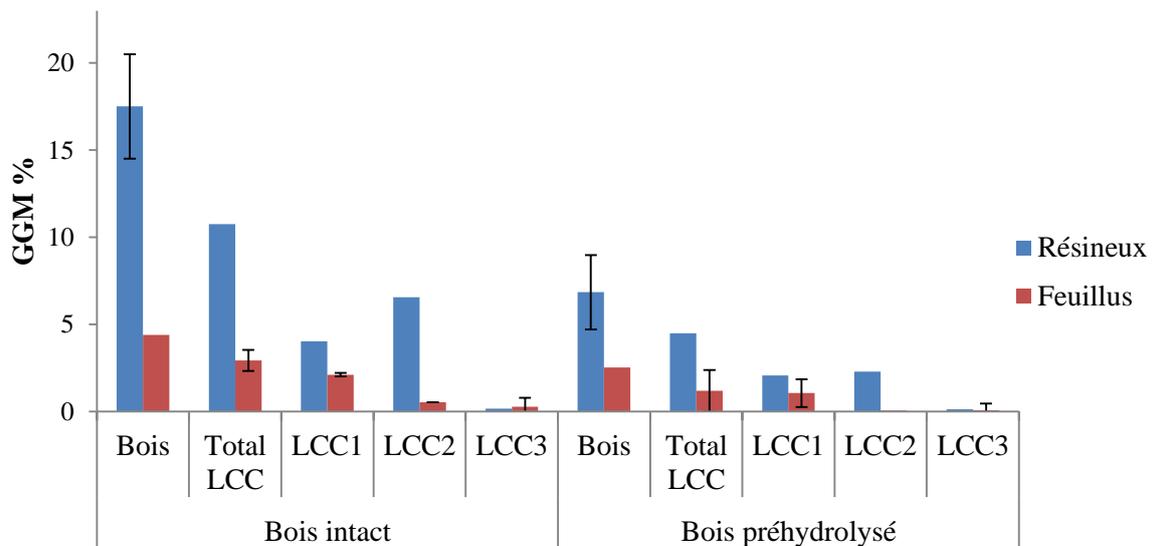


Figure 3.16 : Quantités absolues de glucomannanes du bois intact et préhydrolysé de résineux et de feuillus, et de leur fractions de LCC correspondantes (rendement de préhydrolyse pris en compte)

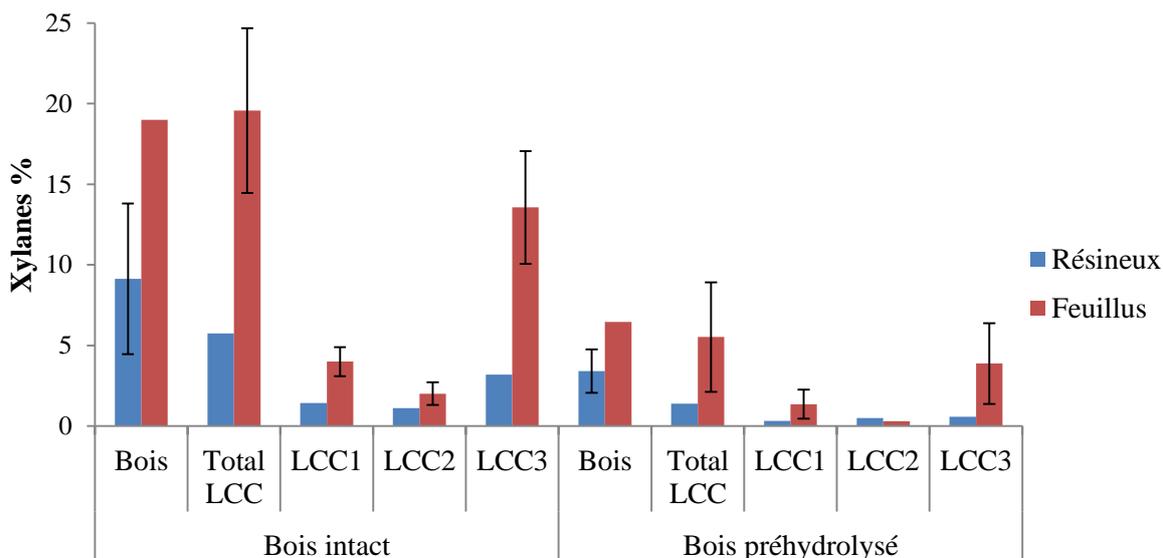


Figure 3.17 : Quantités absolues de xylanes du bois intact et préhydrolysé de résineux et de feuillus, et de leur fractions de LCC correspondantes (rendement de préhydrolyse pris en compte)

Les figures ci-dessus confirment bien la composition en saccharides des trois types de LCC que ce soit pour le bois intact ou préhydrolysé, de résineux ou de feuillus : la cellulose est plus importante dans les échantillons LCC1 dans tous les cas, les xylanes dans les échantillons LCC3. Seuls les GGM, sont présents à la fois dans les échantillons LCC2 mais également LCC1. Une certaine quantité de xylane et de cellulose est également présente dans les échantillons LCC2. Cela pourrait être expliqué par l'existence de liaisons entre les saccharides entre eux ou entre la lignine et plusieurs saccharides à la fois [217]. Cela pourrait être une des raisons à la difficulté à parfois séparer les différents types de LCC.

La lignine est répartie de manière plus ou moins proportionnelle entre chacun des LCC. La préhydrolyse induit une légère diminution de la lignine du bois de résineux mais une forte diminution pour celle du bois de feuillus. Pour ce dernier, il semble que ce soit principalement dans les échantillons LCC1 et LCC2 qu'est observée la perte de lignine.

La Figure 3.18 décrit le pourcentage total de diminution des constituants du bois après l'étape de préhydrolyse, à la fois dans le bois de résineux et dans le total des LCC isolés. Le rendement de la préhydrolyse (80,2%) est ici pris en compte pour pouvoir comparer à partir du bois initial.

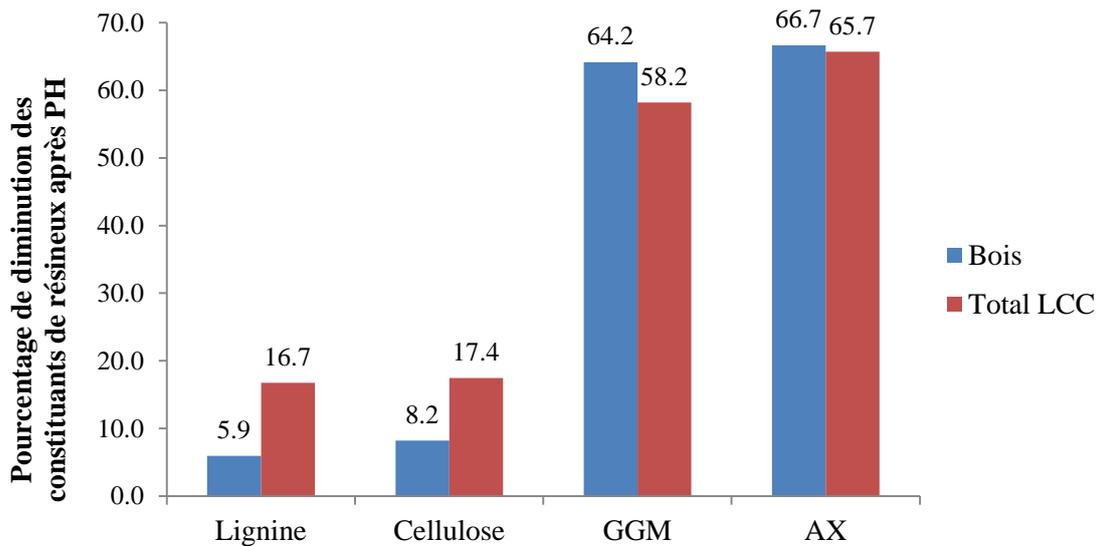


Figure 3.18 : Pourcentage total de diminution absolue des constituants dans le bois et dans les LCC après l'étape de préhydrolyse pour le bois de résineux

La préhydrolyse élimine plus de lignine et de cellulose dans les LCC que dans le bois. Une partie de la lignine et de la cellulose est donc séparée des LCC mais n'est pas éliminée lors de la préhydrolyse pour autant.

Pour les xylanes et les glucomannanes, les résultats sont différents. En effet, la préhydrolyse a proportionnellement éliminé un peu plus de ces constituants au sein du bois qu'au sein des LCC. Il est fort probable que la totalité des xylanes et glucomannanes extraits des LCC soient ceux solubilisés lors de la préhydrolyse du bois.

Le même histogramme est réalisé pour le bois de feuillus (Figure 3.19).

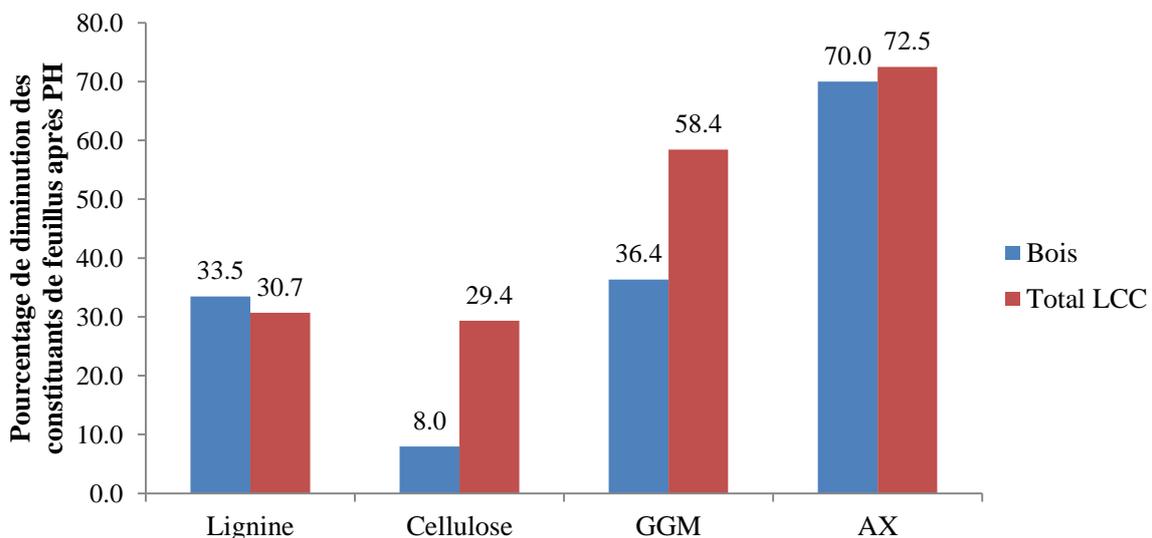


Figure 3.19 : Pourcentage total de diminution absolue des constituants dans le bois et dans les LCC après l'étape de préhydrolyse pour le bois de feuillus

Cette fois-ci, les résultats sont différents de ceux du bois de résineux. La perte des trois types de saccharides due à la préhydrolyse est plus importante pour les LCC que pour le bois. En ce

qui concerne la lignine, l'inverse est observé mais les valeurs sont tout de même assez proches. La préhydrolyse a donc permis d'extraire une forte partie des saccharides des LCC même si ceux-ci n'ont pas été forcément solubilisés lors de la préhydrolyse. Ces hémicelluloses sont donc « libres » au sein du bois lors de la délignification.

Le bois de feuillus est plus facile à délignifier que celui de résineux. Mais il a été montré qu'après une préhydrolyse le bois de résineux est alors plus facile à délignifier que le bois intact. Ceci est certainement dû au fait que moins de lignine est impliquée dans les LCC, et donc plus facile à éliminer. L'élimination d'une partie des saccharides des LCC lors de l'étape de préhydrolyse pourrait également expliquer le meilleur accès à la lignine lors des étapes de délignification.

La proportion relative des composants dans les LCC par rapport à leur teneur dans le bois pour le bois de résineux et de feuillus, intact et préhydrolysé est reportée dans le Tableau 3.13.

Tableau 3.13 : Proportion relative de lignine, cellulose, glucomannanes et xylandes contenus dans les LCC par rapport à la teneur dans le bois correspondant

	Lignine	Cellulose	Glucomannanes	Xylandes
BI Résineux	0,85	0,86	0,60	0,76
BP Résineux	0,75	0,78	0,70	0,78
BI Feuillus	0,86	0,87	0,65	1,05
BP Feuillus	0,90	0,67	0,43	0,96

La plupart de la lignine du bois est impliquée dans les LCC du bois intact : 85% pour le résineux et 86% pour les feuillus. Après l'étape de préhydrolyse, la lignine restant dans le bois est moins impliquée dans les LCC en ce qui concerne les résineux (75% au lieu de 85%). Ceci pourrait expliquer au moins en partie pourquoi le bois de résineux autohydrolysé est plus facile à délignifier.

Dans le cas des feuillus, cela est différent : il y a 90% de la lignine restant dans le bois après préhydrolyse qui est impliquée dans les LCC, ce qui est légèrement plus que pour le bois intact. Les résineux sont plus difficiles à délignifier que les feuillus, mais la préhydrolyse favorise la cuisson. Ces résultats sur la diminution du taux de lignine impliqué dans les LCC après une préhydrolyse chez le bois résineux pourraient expliquer cette amélioration de la délignification. Les bois feuillus étant également plus faciles à délignifier après une préhydrolyse, cela signifie que le paramètre « quantité de lignine impliquée dans les LCC/quantité de lignine dans les copeaux » n'est pas forcément le bon ou du moins le seul indicateur d'une bonne aptitude ou non à la délignification.

Concernant les saccharides du bois intact, les proportions de cellulose et GGM sont du même ordre de grandeur chez les feuillus et les résineux. Pour les xylandes, cela est différent : tous les xylandes sont impliqués dans les LCC chez les feuillus, alors qu'ils sont beaucoup moins nombreux chez les résineux (76%).

L'effet de la préhydrolyse sur les saccharides impliqués dans les LCC est également différent en fonction des espèces de bois : la préhydrolyse a moins d'effet sur la diminution des

saccharides pour les bois résineux comparativement aux bois feuillus. Chez ces derniers, une baisse du taux de cellulose, GGM et xylanes est observée après la préhydrolyse. Cette diminution n'est observable pour les bois résineux que pour la cellulose. Pour les GGM et les xylanes, une augmentation relative de leur implication dans les LCC est observée après préhydrolyse, ce qui signifie que les GGM et xylanes éliminés provenaient en globalité des LCC.

Pour pouvoir observer l'éventuel effet du TBAH sur les calculs, les proportions relatives des constituants par rapport au bois de résineux sont recalculées en tenant compte de la masse de TBAH (Tableau 3.14).

Tableau 3.14 : Proportion relative de lignine, cellulose, glucomannanes et xylanes contenus dans les LCC de résineux par rapport à la teneur dans le bois correspondant (avec ou non la prise en compte de la masse de TBAH dans la masse de lignine)

	Lignine	Cellulose	Glucomannanes	Xylanes
BI Résineux	0,85	0,86	0,60	0,76
BP Résineux	0,75	0,78	0,70	0,78
BI Résineux (avec TBAH pris en compte)	0,77	0,89	0,62	0,84
BP Résineux (avec TBAH pris en compte)	0,68	0,82	0,74	0,84

La prise en compte du TBAH dans les calculs des proportions ne modifie pas les variations entre bois intact et bois préhydrolysé. Donc cela n'a pas d'influence sur les commentaires apportés précédemment.

2.3. Chromatographie par exclusion stérique

La chromatographie par exclusion stérique permet de connaître la masse moléculaire des LCC. Les résultats obtenus sur les LCC1 ne sont pas probants à cause de la mauvaise solubilité de ce type de LCC dans le solvant de la chromatographie, le mélange diméthylacétamine-chlorure de lithium 0,5% (DMAc-LiCl). Cela est probablement dû à la longueur des chaînes de cellulose qui sont peu solubles dans ce genre de solvant. Les LCC2 et LCC3 obtiennent de meilleurs résultats même si ceux-là ne sont pas parfaits. En effet, avant le passage en chromatographie, les échantillons sont filtrés pour ne pas boucher la colonne. Les photographies en Annexe II permettent d'observer que la dissolution des échantillons n'est pas totale ou qu'une partie des molécules est retenue par le filtre. Seule une partie des LCC est donc dissoute dans le solvant. Les chromatogrammes obtenus ne sont donc pas totalement représentatifs de la composition des LCC, mais seulement d'une partie.

2.3.a. Comparaison des distributions de masses des échantillons de LCC2 et LCC3 des différents types de bois

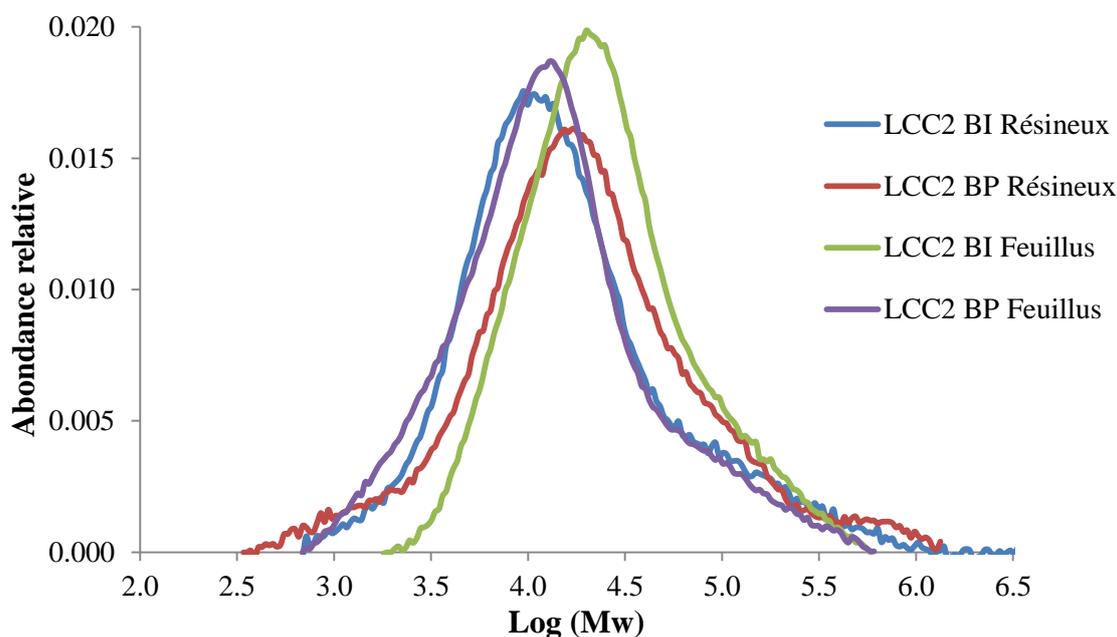


Figure 3.20 : Distributions de masses des LCC2 de bois intact et préhydrolysé de résineux et feuillus

Sur les chromatogrammes de distribution de masse des LCC2 (Figure 3.20), il est difficile d'observer des différences notables entre les types de bois. Les LCC2 de bois de résineux préhydrolysé semblent avoir des masses plus importantes que celles du bois de résineux intact. Les résultats de la Figure 3.14 montrent que la quantité absolue de lignine impliquée dans les LCC2 est quasiment identique entre le bois intact et le bois préhydrolysé. Cependant, la quantité absolue de GGM décroît fortement après préhydrolyse pour ce même type de bois (Figure 3.16). Une hypothèse pourrait être que les petites masses des GGM ont été dissoutes durant la préhydrolyse expliquant la disparition des petites masses, mais cela n'explique pas l'apparition de masses plus élevées, à moins que des réactions de condensation aient pu avoir lieu dans la lignine présente dans les LCC2.

L'inverse est obtenu pour le bois de feuillus. Dans ce cas-ci, un fort pourcentage de lignine est dissous lors de la préhydrolyse, tout comme les GGM. Les composants restants ont dû être dépolymérisés.

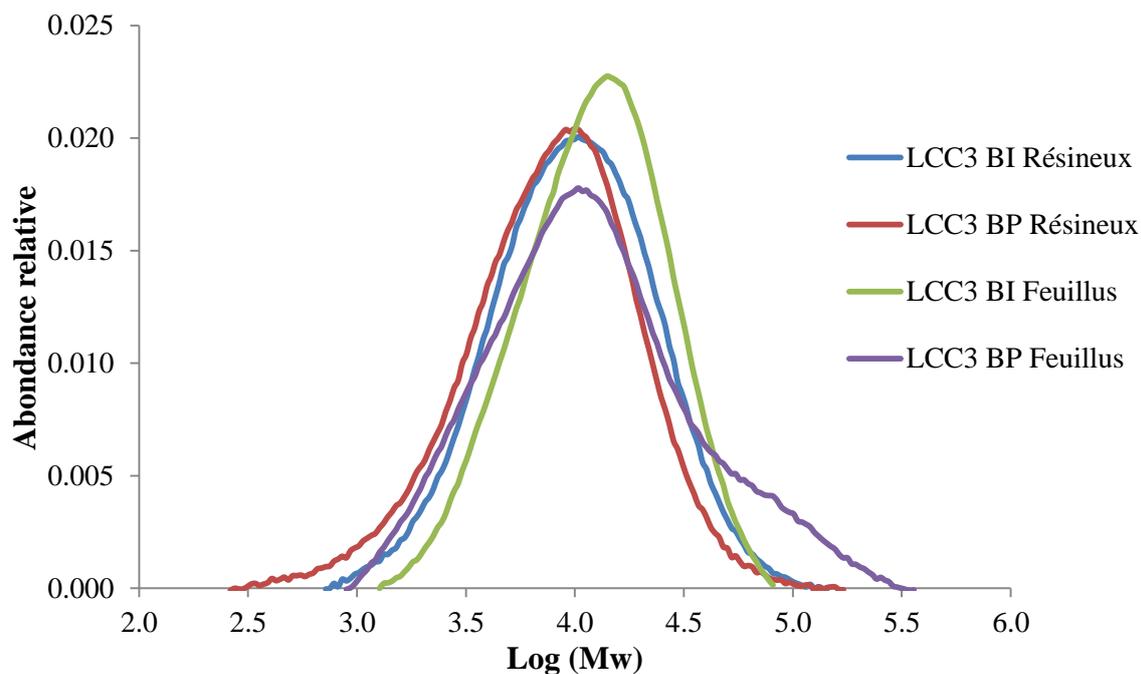


Figure 3.21 : Distributions de masses des LCC3 de bois intact et préhydrolysé de résineux et feuillus

Enfin, les distributions de masse des LCC3 sont assez bien définies (Figure 3.21). Mais il est une fois de plus difficile de conclure juste à l'observation des chromatogrammes. Les masses moléculaires des LCC3 de bois de résineux préhydrolysé sont légèrement plus faibles que pour le bois intact, ce qui pourrait être expliqué par le fait que la plupart de la lignine et des xylanes impliqués dans les LCC3 sont dissous et dépolymérisés pendant la préhydrolyse. Le pic des masses moléculaires des LCC3 du bois de feuillus préhydrolysé est déplacé vers les masses moléculaires plus faibles, mais la distribution semble plus polydisperse que pour le bois intact. La quantité de lignine est à peu près la même dans ces deux types de LCC, mais la proportion de xylanes est beaucoup plus faible pour le bois préhydrolysé, ce qui pourrait expliquer les plus faibles masses. Pour les LCC3 de feuillus préhydrolysé, il est également observé l'apparition de masses importantes. Une explication possible serait que des réactions de condensation de la lignine ont eu lieu pendant la préhydrolyse.

Aucune conclusion claire ne peut être tirée de ces distributions de masses moléculaires puisqu'il est difficile de distinguer la contribution de la lignine de celle des saccharides.

Les masses moléculaires en nombre (Mn) et en masse (Mw) des différentes fractions de LCC ainsi que leur polydispersité (Mw/Mn) sont répertoriées en Tableau 3.15.

Tableau 3.15 : Masses moléculaires en nombre et en masse des fractions de LCC du bois de résineux et de feuillus et leur indice de polydispersité (étalonnage à l'aide de polystyrène)

		Mw	Mn	Polydispersité
Bois de résineux	LCC1 – BI	25300	17400	1,5
	LCC1 – BP	44500	23900	1,9
	LCC2 – BI	664800	43200	15,4
	LCC2 – BP	330200	52700	6,3
	LCC3 – BI	25000	13800	1,8
	LCC3 – BP	21400	11200	1,9
Bois de feuillus	LCC1 – BI	25800	17500	1,5
	LCC1 – BP	36900	20800	1,8
	LCC2 – BI	42800	16300	2,6
	LCC2 – BP	29000	7500	3,9
	LCC3 – BI	15800	9100	1,7
	LCC3 – BP	21700	7200	3,0

Les polydispersités sont plutôt bonnes, puisqu'elles sont assez proches de 1, valeur d'un polymère homogène, à l'exception des LCC2 du bois de résineux (15,4 pour le bois intact et 6,3 pour le bois préhydrolysé). Il se peut que les LCC2 soient constitués à la fois de complexes galactoglucomannanes-lignine mais aussi de complexes glucomannanes-lignine [204], ce qui expliquerait en partie la grande polydispersité des composés puisque ceux-ci comporteraient deux types de molécules de tailles différentes. Les polydispersités des LCC2 de bois de feuillus sont globalement assez élevées par rapport à celles des autres fractions mais les valeurs obtenues sont tout de même acceptables, surtout pour un polymère comme les LCC, qui peut avoir une variété de constitution importante. Les valeurs de polydispersité des autres LCC sont donc assez basses pour de telles molécules. Une plus grande variété de constitution des LCC aurait pu en effet être attendue.

Il est difficile de conclure quant aux masses moléculaires en masse ou en nombre des LCC. Les valeurs des LCC2 du bois de résineux semblent toutefois très élevées. Sur du bois intact de résineux, lors d'une distribution de masse utilisant de la soude 0,1 M pour solvant, les valeurs de masse moléculaire du maximum du pic trouvées étaient égales à : 490000 g/mol pour les LCC1, 63000 et 160000 g/mol pour les LCC2 et 18000 pour les LCC3. Les LCC2 dans cette étude montraient deux pics assez distincts, supposés être le pic des glucomannanes-lignine et celui des galactoglucomannanes-lignine [122]. Si le même type de bois est pris ici pour comparaison, il est trouvé que les LCC2 sont plus gros et les LCC3 tombent à peu près dans la même gamme de valeur.

2.3.b. Comparaison des distributions de masses au sein d'un même type de bois

Pour être à même de comparer les LCC2 et les LCC3 d'un même type de bois entre eux, les Figure 3.22, Figure 3.23, Figure 3.24 et Figure 3.25 sont tracées.

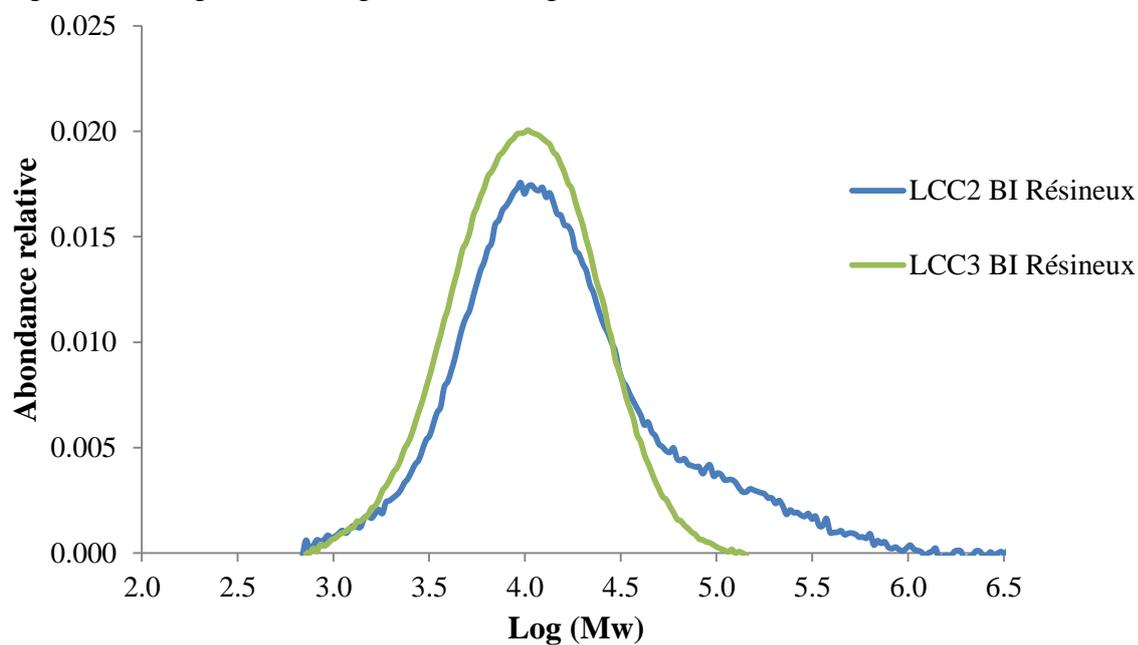


Figure 3.22 : Distributions de masses des fractions de LCC du bois intact de résineux

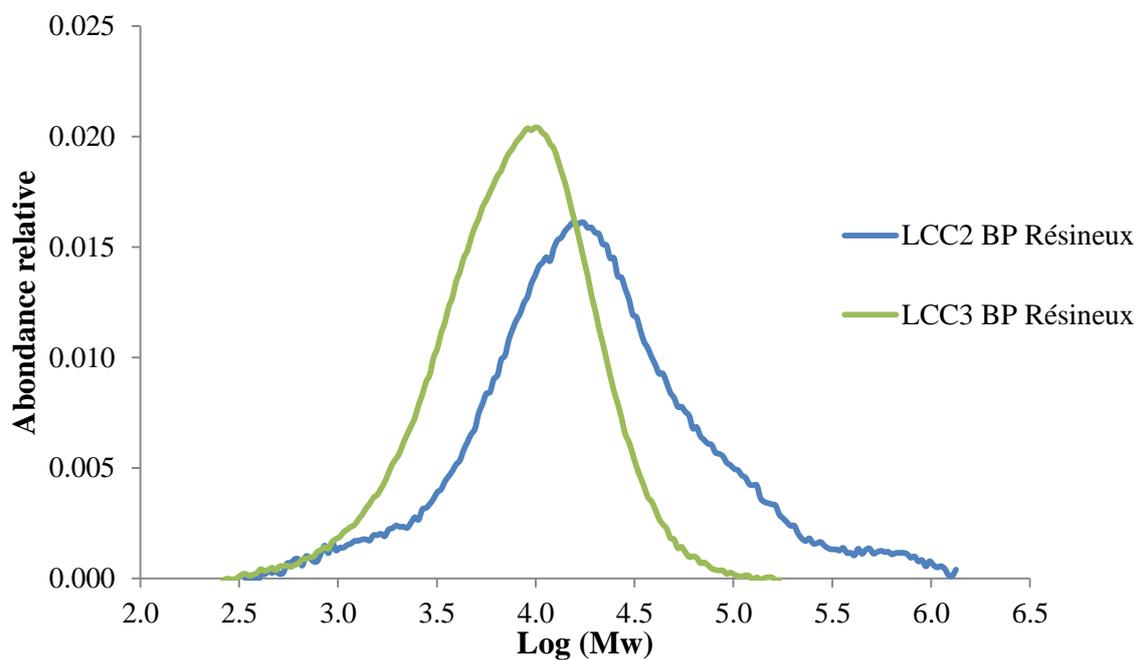


Figure 3.23 : Distributions de masses des fractions de LCC du bois préhydrolysé de résineux

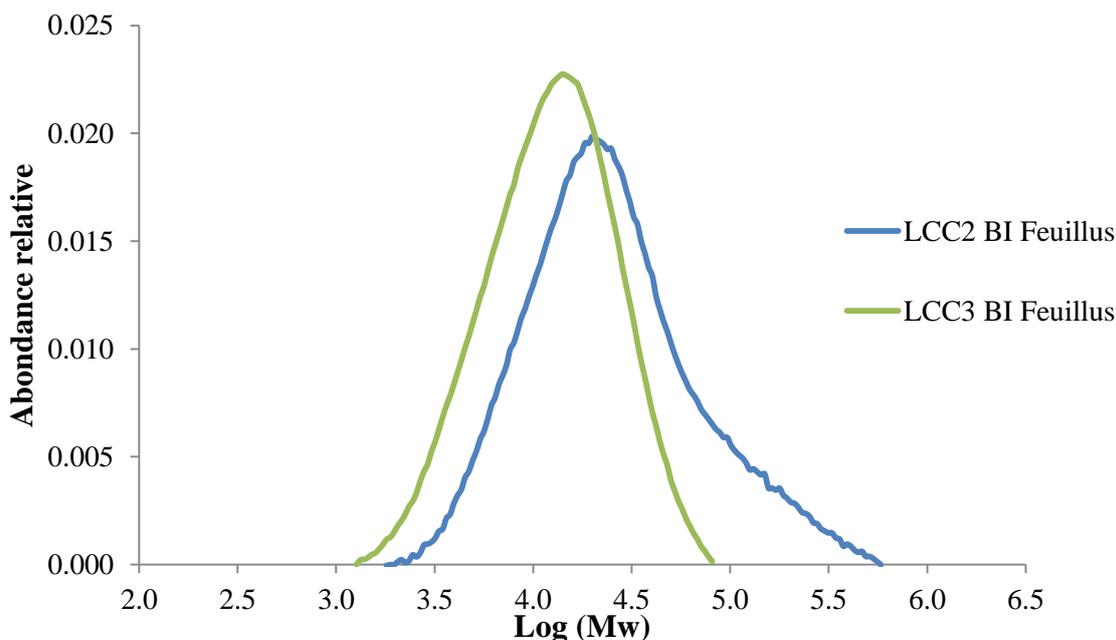


Figure 3.24 : Distributions de masses des fractions de LCC du bois intact de feuillus

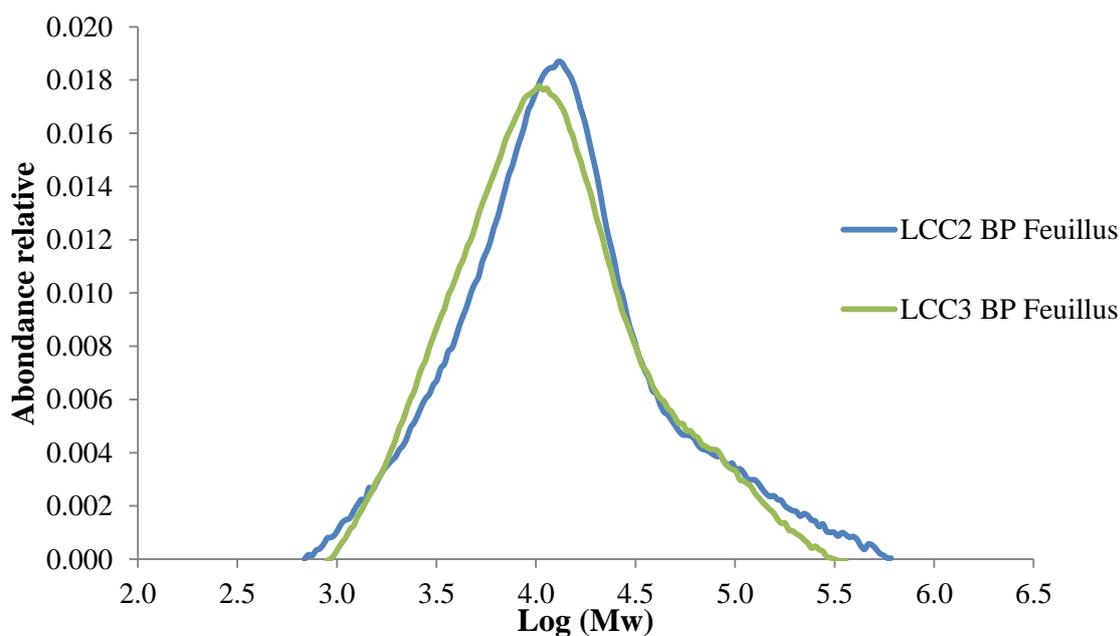


Figure 3.25 : Distributions de masses des fractions de LCC du bois préhydrolysé de feuillus

Les LCC2 ont des masses moléculaires plus élevées que les LCC3, sauf dans le cas du bois résineux intact. Cela concorde avec les résultats obtenus par Du et al. [122] lors de leurs recherches sur les LCC. Les principales variations entre fractions sont tout de même logiques : les LCC2 qui contiennent une forte proportion de GGM sont plus grosses que les LCC3 riches en xylanes. Or, la masse moléculaire des GGM est plus importante que celles des xylanes.

3. Conclusion

L'étape de préhydrolyse qui se situe en amont de la cuisson du bois, est réputée faciliter les étapes de délignification du bois (cuisson et délignification à l'oxygène). Une étude des complexes lignine-hydrates de carbone du bois intact et du bois préhydrolysé a été effectuée pour pouvoir étudier l'effet de cette étape sur ces composants du bois.

Le premier résultat marquant est le fait que la préhydrolyse entraîne une diminution importante du taux de LCC dans le bois. Si le rendement de la préhydrolyse n'est pas pris en compte, une diminution de 8,3% est observée pour le bois de résineux et de 22,0% pour le bois de feuillus. L'élimination d'une partie des composants des LCC lors de la préhydrolyse joue certainement un rôle dans la délignification future : certains composés sont fractionnés, libres et probablement plus accessibles.

Une modification de la composition des LCC est également observable. La préhydrolyse fait fortement diminuer la teneur en hémicelluloses des LCC du bois, ce qui semble logique, l'objectif de la préhydrolyse étant justement de solubiliser une partie des hémicelluloses. Ce résultat se retrouve à la fois dans le cas du bois résineux et du bois feuillus. Les LCC3, fractions riches en xylanes, sont les LCC les plus affectés lors de la préhydrolyse, ce qui est en accord avec les résultats de distribution de masse. En effet, les liaisons éthers qui peuvent exister entre la lignine et les hémicelluloses sont facilement clivées en milieu acide, ce qui est le cas lors de la préhydrolyse appliquée ici, l'autohydrolyse. Ces liaisons, qui sont résistantes en milieu alcalin, sont donc éliminées lors de la préhydrolyse, réaction qui ne pourrait se produire avec une cuisson seule.

Les LCC2 sont dépolymérisés après préhydrolyse dans le cas du bois de feuillus, mais l'inverse est observé dans celui de résineux. Des effets de condensation de la lignine, majoritaire chez le bois de résineux, peuvent être responsables de ce résultat.

Quoiqu'il en soit, la préhydrolyse semble dépolymériser une partie des LCC et éliminer en grande partie les hémicelluloses qui les constituent. Cela favorise sans aucun doute l'étape de cuisson qui suit puisque la lignine est moins enchevêtrée dans le réseau formé par les hémicelluloses et que l'alcali sera plus disponible pour la délignification car moins utilisé dans les réactions de peeling des hémicelluloses.

Le second résultat obtenu concerne la différence entre bois de résineux et bois de feuillus. Pour cette comparaison, il vaut mieux prendre en compte les bois broyés dans le même laboratoire. Le bois de feuillus présente légèrement moins de LCC au total que le bois de résineux. Il possède une plus forte proportion de LCC3 et une plus faible proportion de LCC1 que le bois résineux. Les hémicelluloses étant plus facilement dépolymérisées que la cellulose lors de la cuisson, cela peut expliquer, en plus de la constitution différente des polymères de lignine, la meilleure délignification de bois de feuillus comparativement au bois de résineux.

Le rapport entre lignine des LCC et lignine du bois n'est pas le seul facteur à prendre en compte pour étudier l'amélioration de la délignification du bois : pour le bois de résineux, il a été observé que ce rapport baissait significativement suite à la préhydrolyse, ce qui dans ce cas pourrait expliquer le fait que le bois préhydrolysé soit ensuite plus facile à délignifier pendant la cuisson. Par contre, le bois de feuillus, plus facile à délignifier que le bois de

résineux, voit ce rapport augmenter après préhydrolyse et celui-ci est équivalent sur bois intact entre les deux types d'essence. Ce même rapport pour les saccharides évolue également différemment entre bois de feuillus et de résineux : il diminue pour les trois types de sucres après préhydrolyse pour le bois de feuillus, ce qui n'est le cas que pour la cellulose pour le bois de résineux. Chez le bois de feuillus, la majorité des saccharides extraits lors de la préhydrolyse doivent donc provenir des LCC, favorisant donc la cuisson en aval.

Les précédentes études qui ont été menées avec cette méthode d'isolation n'ont pas mentionné un des inconvénients de la méthode qui a été mis en évidence : le fait qu'il reste de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAH) dans les échantillons de LCC. Celui-ci interfère donc dans les mesures de rendement, et probablement de composition des LCC. Une étude plus poussée sur l'impact du TBAH sur les résultats obtenus doit être menée pour corriger les valeurs obtenues.

Chapitre 4. Aptitude du bois préhydrolysé de résineux à la cuisson sans soufre

Il a été montré dans de précédentes études [173], [215], [218], [219] que le bois préhydrolysé est plus facile à délignifier. Des études sur le bois de feuillus ont également montré qu'il est alors possible d'effectuer une cuisson sans soufre sur ce type de bois. L'objectif de cette partie est de voir si l'effet est le même sur le bois de résineux.

1. Cuissons de résineux

1.1. Choix des conditions de cuissons

Le premier point est de déterminer plusieurs conditions de cuisson. Différents types de cuisson sont effectués : des cuissons kraft traditionnelles, des cuissons soude-anthraquinone et des cuissons soude. L'anthraquinone, qui est actuellement utilisée comme un catalyseur lors de la cuisson et évite la réaction de peeling, risque d'être interdite dans les années futures [164], [166]. C'est pourquoi, une cuisson n'utilisant que de la soude a également été étudiée ici. Les conditions ont été déterminées en fonction de ce qui se fait actuellement dans l'industrie. Le paramètre étudié a été la quantité de réactif(s) introduit(s) et la température a été modifiée seulement pour une cuisson.

Ces cuissons ont été effectuées sur du bois intact ou sur du bois préhydrolysé. Les cuissons sur bois intact permettent de servir de témoins par rapport aux mêmes types de cuisson sur bois préhydrolysé. Les cuissons kraft servent de référence au sein du même type de bois.

Pour chaque type de bois et de cuisson, un récapitulatif des conditions est donné dans le Tableau 4.1 :

Tableau 4.1 : Conditions de cuisson pour les différents types de bois (les numéros de préhydrolyse correspondent à ceux présentés dans le Chapitre 2)

	Cuisson kraft	
	Bois intact	Bois préhydrolysé
Numéro préhydrolyse*	Pas de préhydrolyse	1
Temps de montée en température (min)	95	95
Palier à température (min)	110	110
Temps de descente en température (min)	30	30
Température (°C)	170	170
Pourcentage de Na ₂ S (en g _{Na2S} pour 100g _{bois sec})	18,9	18,9
Pourcentage de NaOH (en g _{NaOH} pour 100g _{bois sec})	8,1	8,1
Alcali effectif (en g _{NaOH} pour 100g _{bois sec})	17,55	17,55

	Cuisson soude/AQ					
	Bois intact	Bois préhydrolysé				
Numéro préhydrolyse*	Pas de préhydrolyse	1	1	2	2	2
Temps de montée en température (min)	95	95				
Palier à température (min)	110	110				
Temps de descente en température (min)	30	30				
Température (°C)	170	170				160
Pourcentage de NaOH (en g _{NaOH} pour 100g _{bois sec})	27	23	19	19	27	19
Pourcentage d'AQ (en g _{AQ} pour 100g _{bois sec})	0,1	0,15	0,2	0,1	0,1	0,1
Alcali effectif (en g _{NaOH} pour 100g _{bois sec})	27	23	19	19	27	19

	Cuisson soude		
	Bois intact	Bois préhydrolysé	
Numéro préhydrolyse*	Pas de préhydrolyse	1	3
Temps de montée en température (min)	95	95	
Palier à température (min)	110	110	
Temps de descente en température (min)	30	30	
Température (°C)	170	170	
Pourcentage de NaOH (en g _{NaOH} pour 100g _{bois sec})	27	27	24
Alcali effectif (en g _{NaOH} pour 100g _{bois sec})	27	27	24

* Conditions préhydrolyses : L/B = 4, durée plateau = 60 min, température = 170 °C, rendement préhydrolyse n°1 = 80,2%, rendement préhydrolyse n°2 = 77,4%, rendement préhydrolyse n°3 = 77,8%.

Chacune des pâtes obtenues sera désignée par son type de bois (BI = Bois initial ; BP = Bois préhydrolysé), son type de cuisson (Kraft ; S/AQ = Soude-anthraquinone ; Soude), son alcali initial (pour les cuissons soude et soude-AQ) placé entre parenthèses avec si besoin, le pourcentage d'AQ utilisé et enfin pour la pâte soude-anthraquinone obtenue à 160 °C, cela sera précisé entre parenthèses. Par exemple, la pâte soude-anthraquinone obtenue à partir de bois préhydrolysé ayant un pourcentage de soude de 23% et d'AQ de 0,15%, sera notée BP – S/AQ (23/0,15).

Le facteur H, qui désigne la sévérité de la cuisson, est fonction de la température et du temps de cuisson (Equation 4.1).

$$\text{Facteur } H = \int_0^t \exp\left(43,181 - \frac{16113}{T}\right) dt \quad \text{Equation 4.1}$$

Où T est la température en degré Kelvin et t est la durée de la cuisson en heure.

A l'exception de la cuisson BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C), toutes les cuissons sont effectuées à même température et pendant la même durée. Le facteur H n'est donc pas modifié. Pour information, le facteur H des cuissons à 170 °C est de 1840 et celui de la cuisson à 160 °C est de 800. Cette importante différence de facteur H pourra en partie expliquer certains des résultats présentés ci-après.

Dans le Chapitre 2, il a été montré que le bois préhydrolysé contient plus de lignine que le bois intact. Donc pour un même alcali effectif appliqué et une même masse de bois introduite, l'alcali par gramme de lignine est plus faible pour le bois préhydrolysé que pour le bois intact.

1.2. Rendements de cuisson

Pour chaque cuisson, un rendement massique est effectué en fonction de la masse sèche de bois de départ utilisée pour la cuisson. Le Tableau 4.2 récapitule les différents rendements obtenus.

Tableau 4.2 : Rendements massiques des cuissons (en %, et avec prise en compte des incuits)

Pâte	Rendements massiques de cuisson	Rendements massiques globaux (préhydrolyse + cuisson)
BI – Kraft	44,7	44,7
BP – Kraft	42,6	34,1
BI – S/AQ (27/0,1)	44,2	44,2
BP – S/AQ (23/0,15)	47,0	37,7
BP – S/AQ (19/0,2)	47,4	38,0
BP – S/AQ (19/0,1)	46,7	36,1
BP – S/AQ (27/0,1)	41,1	31,8
BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C)	54,1	41,8
BI – Soude (27)	41,2	41,2
BP – Soude (27)	46,0	36,9
BP – Soude (24)	47,5	37,0

Les rendements globaux présentés ici prennent en compte le rendement de la préhydrolyse appliquée le cas échéant. Avec le rendement de préhydrolyse, il est évident que le rendement global diminue, une partie des constituants du bois ayant été solubilisée lors de l'étape de préhydrolyse.

1.3. Influence de l'alcali effectif appliqué

Il a été démontré dans de précédentes études [149] que la diminution de l'alcali effectif appliqué lors d'une cuisson permettait l'augmentation du rendement matière, ce qui est normal étant donné que moins de lignine et moins d'hydrates de carbone sont solubilisés. Le but ici est d'obtenir une pâte avec un rendement le plus élevé possible tout en ayant un indice kappa faible, donc de conserver le maximum de fibres tout en éliminant le plus possible de lignine.

La Figure 4.1 montre les rendements matières obtenus après cuisson, sans prendre en compte le rendement de la préhydrolyse, en fonction de l'alcali effectif.

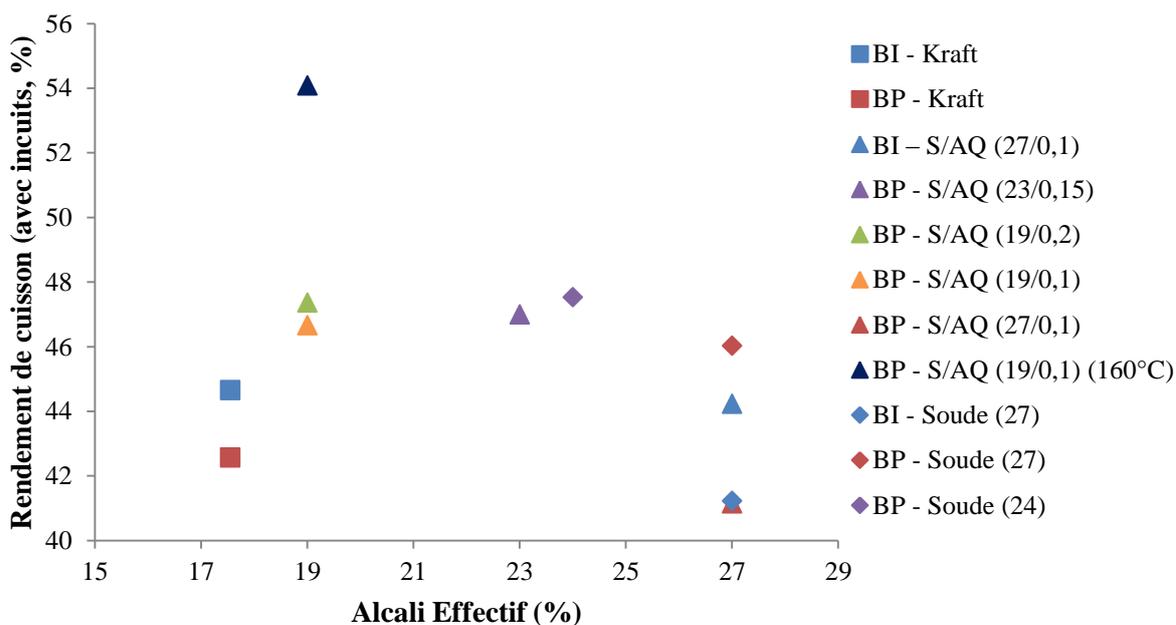


Figure 4.1 : Evolution du rendement de cuisson en fonction de l'alcali effectif introduit lors de la cuisson

Les cuissons kraft ont le même alcali effectif de départ mais le rendement est inférieur pour une cuisson kraft sur du bois préhydrolysé. Ceci est également le cas pour la cuisson soude-AQ avec un alcali effectif de 27% et 0,1% d'AQ. Ce rendement plus faible peut s'expliquer par une délignification plus importante comme il est vu sur la Figure 4.2 et par le fait que les hémicelluloses résiduelles ont été dépolymérisées lors de la préhydrolyse, et sont donc plus sensibles à la réaction de peeling. Cependant, l'inverse est observé pour la cuisson soude avec alcali effectif de 27%, qui a un rendement plus élevé lorsqu'elle est appliquée sur du bois préhydrolysé : à la différence des cas précédents, les indices kappa après cuisson sont similaires.

Pour un même type de cuisson, la diminution de l'alcali effectif permet l'augmentation du rendement. Enfin, l'augmentation de la teneur en AQ augmente le rendement pour un même alcali effectif, ce qui est concordant avec la littérature [161]. La cuisson à plus basse température présente un rendement plus élevé, ce qui est normal : la pâte est beaucoup moins délignifiée (indice kappa de 78,8 par rapport à 35,1, cf. Figure 4.2), et une baisse de la température induit également moins de dégradation des hydrates de carbone.

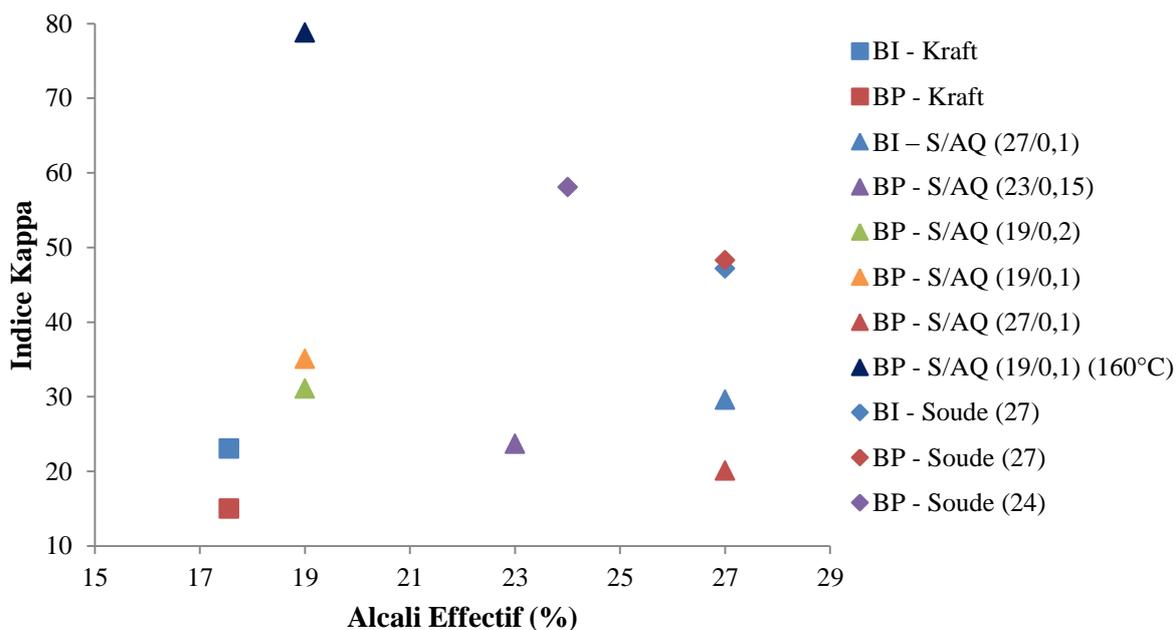


Figure 4.2 : Evolution de l'indice kappa des pâtes en fonction de l'alcali effectif introduit lors de la cuisson

L'indice kappa des pâtes, proportionnel au taux de lignine contenue dans la pâte, est mesuré également sur chacune des pâtes obtenues. La Figure 4.2 présente l'indice kappa des différentes pâtes en fonction de l'alcali effectif.

A même quantité d'alcali effectif, les cuissons kraft sont plus efficaces en délignification que les cuissons soude/AQ, qui elles-mêmes sont plus performantes que les cuissons à la soude, ce qui est bien connu.

Pour les cuissons kraft et soude/AQ, l'indice kappa des pâtes issues des copeaux préhydrolysés est plus faible que celui des pâtes issues de copeaux intacts, ce qui confirme également les résultats de la littérature [9], [149]. Il est noté que l'indice kappa de la pâte issue des copeaux préhydrolysés puis traités par une cuisson soude/AQ est inférieur à celui de la pâte préparée à partir de copeaux intacts avec une cuisson kraft.

Pour les cuissons à la soude avec un alcali de 27%, le bois préhydrolysé se délignifie de manière quasiment équivalente au bois intact (indice kappa de 47,2 pour le bois intact contre 48,3 pour le bois préhydrolysé). Sachant que le taux de lignine initialement présent dans le bois est supérieur dans le bois préhydrolysé par rapport au bois intact, et que par conséquent, l'alcali par masse de lignine est plus faible pour le bois préhydrolysé pour un même alcali effectif, il peut être conclu que même si les différences sont moins évidentes, le bois préhydrolysé est également plus facile à délignifier que le bois intact par une cuisson à la soude.

Il est observé que la tendance des variations entre cuissons par rapport à l'alcali effectif est globalement quasiment la même que pour le rendement. Quelques variations sont tout de même observables. La cuisson BP – S/AQ (19/0,1) qui avait un rendement inférieur à la cuisson BP – S/AQ (19/0,2) possède ici, un indice kappa plus élevé (35,1 contre 31,1). L'antraquinone étant en plus faible quantité, les saccharides ont été moins bien protégés et

leur élimination a été légèrement plus importante, avec également une diminution de la quantité de lignine plus faible. L'autre différence importante concerne la cuisson BP – S/AQ (23/0,15) qui possède un indice kappa plus faible que la cuisson S/AQ sur bois témoin. L'alcali de départ est inférieur de 4% mais les 0,15% d'AQ supplémentaires semblent avoir protégé la pâte et permis une meilleure délignification.

La Figure 4.3 représente l'alcali effectif résiduel (AER) en fonction de l'alcali effectif introduit avant la cuisson. L'alcali effectif résiduel représente le pourcentage d'alcali effectif initialement introduit n'ayant pas été consommé lors de la cuisson.

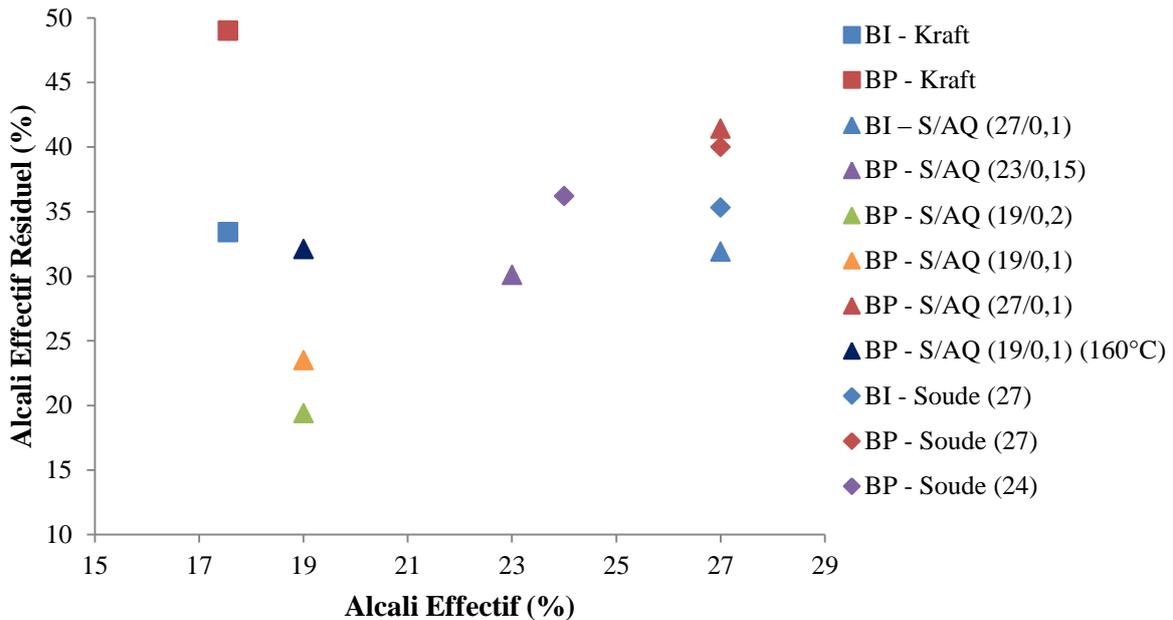


Figure 4.3 : Evolution de l'alcali effectif résiduel en fonction de l'alcali effectif introduit

Pour un même type de cuisson sur bois témoin et bois préhydrolysé, l'AER des cuissons de bois préhydrolysé est plus important que celui des cuissons de bois témoin donc les cuissons sur bois intact consomment toujours plus d'alcali au cours de la cuisson que leur homologues préhydrolysés. La raison tient au fait que les copeaux ayant subi une préhydrolyse contiennent beaucoup moins d'hémicelluloses, ce qui conduit à une formation moins importante d'acides sacchariniques, et donc à une consommation moindre d'alcali. La différence est très importante pour la cuisson kraft (AER de 33,4% pour la cuisson de bois témoin contre 49% pour la cuisson de bois préhydrolysé). Alors que l'AER des cuissons de bois témoin est quasiment identique quel que soit l'alcali effectif de départ, la différence sur du bois préhydrolysé est plus marquée. Pour la cuisson soude-AQ de bois préhydrolysé à même alcali effectif, l'AER augmente avec la diminution du taux d'AQ. De même, la baisse de température de cuisson augmente l'AER pour un même AE.

Avec un même alcali effectif de 27%, la cuisson soude de bois témoin a un AER plus élevé que la cuisson soude-AQ du même type de bois (35,3% contre 31,9%). L'inverse est observé pour le bois préhydrolysé : la cuisson soude a un AER plus faible que la cuisson soude-AQ (40,0% contre 41,4%).

Enfin pour un même alcali effectif résiduel, la cuisson kraft présente un alcali effectif plus faible que les cuissons soude-AQ : celles-ci sont donc plus efficaces.

Il est donc plus facile de délignifier le bois par cuisson kraft, mais aussi de délignifier du bois préhydrolysé, quel que soit le type de cuisson utilisé.

1.4. Effet de la préhydrolyse et des conditions de cuisson sur les quantités d'acides hexenuroniques présentes dans les pâtes

Lors des cuissons alcalines, des acides hexenuroniques sont créés sur les xylanes, ce qui peut fausser la mesure de l'indice kappa, et ainsi de la quantité réelle de lignine présente dans les pâtes.

Un indice kappa corrigé est mesuré, après avoir fait subir à la pâte une étape d'hydrolyse acide (100 °C pendant 3 heures à un pH de 2,5) qui enlève sélectivement la majorité des acides hexenuroniques présents. Les indices kappa et indices kappa corrigés sont récapitulés dans le Tableau 4.3. Les résultats obtenus confirment ce qui a été vu dans la partie précédente : la préhydrolyse permet d'obtenir une meilleure aptitude à la délignification que les copeaux intacts.

Tableau 4.3 : Indices kappa et indices kapa corrigés de chaque pâte obtenue

Pâte	Indice kappa	Indice kappa corrigé	ΔIndice kappa
BI – Kraft	23,1	20,8	2,3
BP – Kraft	15,0	13,5	1,5
BI – S/AQ (27/0,1)	29,6	27,5	2,1
BP – S/AQ (23/0,15)	23,7	non mesuré	-
BP – S/AQ (19/0,2)	31,1	non mesuré	-
BP – S/AQ (19/0,1)	35,1	non mesuré	-
BP – S/AQ (27/0,1)	20,1	19,4	0,7
BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C)	78,8	75,3	3,5
BI – Soude (27)	47,2	44,3	2,9
BP – Soude (27)	48,3	43,7	4,6
BP – Soude (24)	58,1	49,5	8,6

La différence entre les indices kappa mesurés sur les pâtes telles quelles et sur les pâtes ayant subi une hydrolyse acide permet d'avoir une idée de la quantité d'acides hexenuroniques (HexA) présents. De plus petits écarts sont observés pour les pâtes issues des bois préhydrolysés, ce qui semble logique étant donné que les résultats du Chapitre 2 ont montré que la préhydrolyse a retiré une grande partie des xylanes (8,6% dans le bois intact et 3,8% dans le bois préhydrolysé). Il semble que la cuisson soude/AQ conduise à une quantité d'HexA résiduels plus faible que pour la cuisson kraft. En effet, il est mentionné dans la littérature que plus le taux de Na₂S est faible et celui de NaOH est élevé, meilleure est l'élimination des HexA [4]. Il est par contre étonnant de constater qu'il semble rester plus

d'HexA dans les pâtes issues des copeaux préhydrolysés ayant subi une cuisson à la soude seule que dans la pâte issue de la cuisson soude sur les copeaux intacts.

L'indice kappa étant égal au pourcentage de lignine divisé par 0,15 et connaissant le pourcentage de lignine contenu dans les deux types de bois, il est possible de calculer le pourcentage de délignification pour chaque cuisson.

Le Tableau 4.4 représente les baisses relatives des mêmes types de cuisson, dans les mêmes conditions, pour les deux types de bois :

Tableau 4.4 : Baisse relative du taux de lignine après cuisson de bois intact ou préhydrolysé

	Cuisson kraft		Cuisson S/AQ		Cuisson soude	
	BI	BP	BI	BP	BI	BP
Lignine du bois (%)	27,8	33,0	27,8	33,0	27,8	33,0
Lignine de la pâte (%)	3,5	2,3	4,4	3,0	7,1	7,3
Baisse relative du taux de lignine (%)	87,5	93,2	84,0	90,9	74,5	78,0

La baisse de lignine est plus importante pour les pâtes issues de bois préhydrolysé, quel que soit le type de cuisson appliqué. La préhydrolyse facilite donc la délignification lors de la cuisson, et ce, quel que soit le type de cuisson appliqué. La baisse relative de lignine est moins importante pour la cuisson soude (augmentation de 4,7%) alors qu'elle est plus importante pour la cuisson Soude/AQ (augmentation de 8,2%). La cuisson kraft se situe entre ces deux valeurs avec une baisse relative augmentée de 6,5%. D'après les résultats du Chapitre 3, il est possible de supposer que la baisse de la quantité des LCC et de la lignine impliquée dans les LCC due à la préhydrolyse a facilité la délignification.

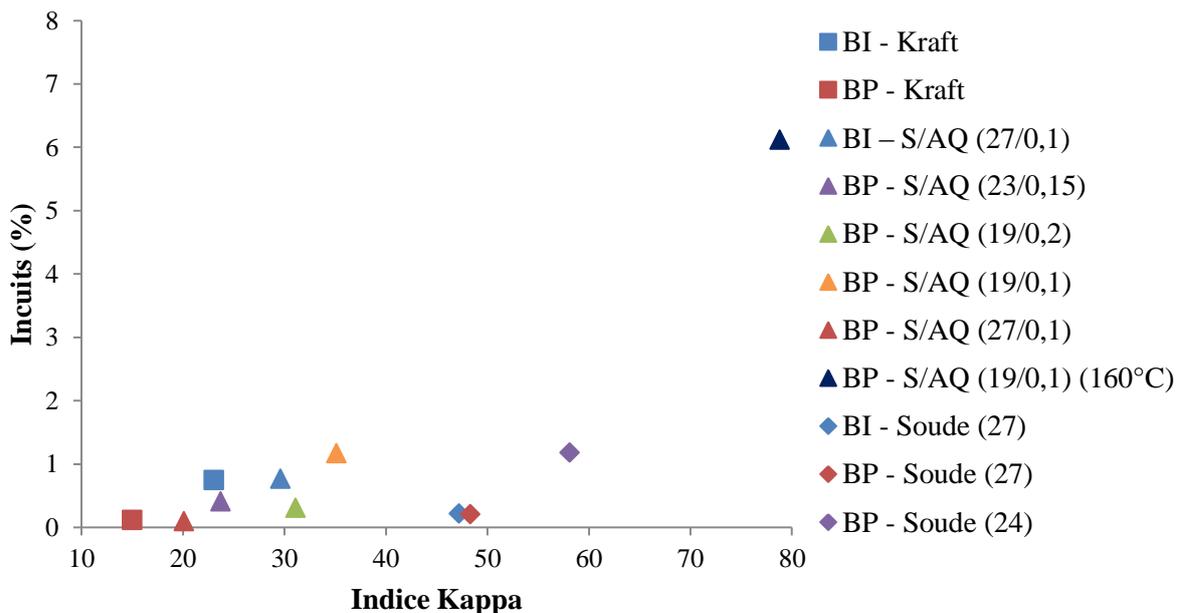


Figure 4.4 : Evolution du taux d'incuits dans la pâte en fonction de l'indice kappa

Le taux d'incuits représente la proportion de pâte n'ayant pas été délignifiée. Il est essentiel de limiter leur présence car ceux-ci sont éliminés du procédé de production de pâte, bien que réintroduits par la suite lors de la prochaine cuisson. La Figure 4.4 représente la variation du taux d'incuits dans la pâte en fonction de l'indice kappa. Pour les pâtes préhydrolysées, le taux d'incuits est plus faible pour un même type de cuisson, à l'exception des cuissons soude où il y a peu de différence, et pour lesquelles les taux d'incuits sont très bas. Pour un même type de cuisson, le taux d'incuits varie avec l'indice kappa, ce qui est normal : avec une délignification moins forte, plus d'incuits devraient être retrouvés.

La cuisson à 160 °C possède un très fort taux d'incuits comparativement aux autres pâtes, ce qui est normal vu son très fort indice kappa. La pâte ayant subi les mêmes conditions à 170 °C a un taux d'incuits de 1,17% (contre 6,12% pour la pâte à 160 °C). La température semble donc jouer un rôle très important sur ce paramètre.

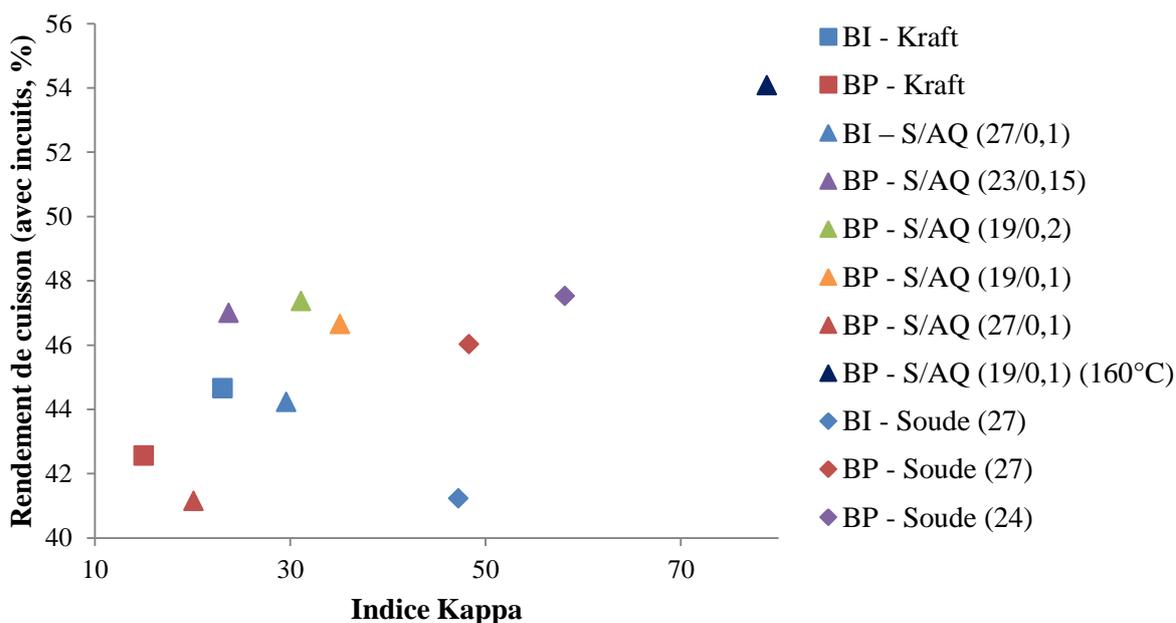


Figure 4.5 : Evolution du rendement de cuisson en fonction de l'indice kappa de la pâte

La Figure 4.5 montre les variations du rendement de cuisson en fonction de l'indice kappa de la pâte obtenue. Les résultats optimaux seraient les points situés en haut à gauche du graphique, à savoir les pâtes avec un faible indice kappa mais un haut rendement. La cuisson serait alors la plus sélective possible : la cuisson éliminerait essentiellement la lignine sans atteindre les saccharides. Les variations du rendement de cuisson en fonction de l'indice kappa suivent le même sens pour une même cuisson kraft ou soude/AQ sur les deux types de bois. Dans ces cas, la pâte de bois préhydrolysé possède un rendement et un indice kappa plus faible que la pâte de bois témoin ayant subi les mêmes conditions de cuisson. Cependant, la cuisson soude réagit encore une fois différemment. Les indices kappa des deux pâtes obtenues avec une cuisson à la soude aux conditions de cuisson identiques sont quasiment similaires (42,7 pour la cuisson BI – Soude (27) et 48,3 pour BP – Soude (27)), mais le rendement de la pâte témoin est beaucoup plus faible que celui de la pâte préhydrolysée (41,2% contre 46,0%), ce qui est étonnant.

Pour un même type de cuisson avec des alcalis différents, la variation du rendement en fonction de l'indice kappa suit les mêmes tendances : plus l'alcali est faible, plus le rendement et l'indice kappa sont élevés, ce qui est logique. Le pourcentage d'antraquinone a également un impact. Le rendement de cuisson ne semble pas impacté par cette teneur en antraquinone mais l'indice kappa semble, lui, diminuer lorsque celle-ci augmente (indice kappa de 31,1 pour BP – S/AQ (19/0,2) contre 35,1 pour BP – S/AQ (19/0,1)). Enfin, la température de cuisson a un fort impact sur le rendement et l'indice kappa de la pâte. La cuisson BP – S/AQ (19/0,1) a un rendement de 46,7% et un indice kappa de 35,1 alors que la cuisson BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C) a un rendement de 54,1% et un indice kappa de 78,8.

Pour un rendement de cuisson proche (entre 46 et 48 %), les cuissons soude/AQ présentent un indice kappa plus faible que les cuissons soude, et ce, malgré un alcali plus faible pour les cuissons avec antraquinone. L'antraquinone semble donc essentielle pour obtenir une diminution de l'indice kappa. Sur le bois intact, l'ajout d'antraquinone protège également mieux les fibres : pour un même alcali effectif, la cuisson soude/antraquinone possède un

indice kappa plus faible mais également un rendement plus élevé que la cuisson soude (indice kappa de 29,6 contre 47,2 et rendement de 44,2 % contre 41,2 %). La cuisson a été plus sélective, les hydrates de carbone ont été protégés par l'ajout de l'antraquinone. L'inverse est cependant observé sur le bois préhydrolysé. La diminution de l'indice kappa grâce à l'ajout de l'antraquinone (20,1 contre 48,3) s'accompagne d'une forte diminution du rendement (41,1% contre 46,0%). Si la baisse de l'indice kappa est le facteur primordial, alors l'ajout d'antraquinone sur le bois préhydrolysé est préconisé. Cependant, si le facteur le plus important est le rendement, il vaut mieux dans ce cas, effectuer une cuisson sans anthraquinone sur le bois préhydrolysé.

Pour ménager le rendement (rester dans la zone de 46 à 48%) et obtenir un indice kappa de 30, et si l'application d'une cuisson sans soufre sur le bois autohydrolysé est visée, il faudra alors appliquer une cuisson soude/AQ, avec un taux de soude compris entre 19 et 23%. Sans anthraquinone, les cuissons à la soude donnent des indices kappa de l'ordre de 48 à 60 pour des rendements équivalents. Il faudra ensuite trouver un moyen de blanchir ces pâtes efficacement sans trop affecter le rendement.

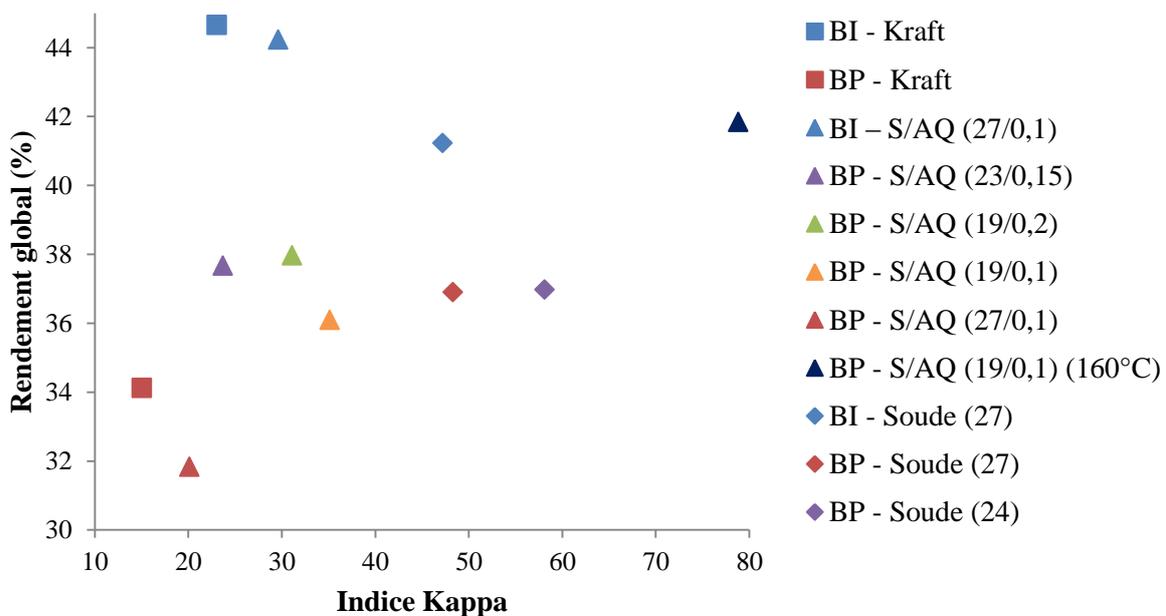


Figure 4.6 : Evolution du rendement global (préhydrolyse + cuisson en fonction de l'indice kappa de la pâte

Si le rendement de la préhydrolyse est pris en compte, les rendements sont alors plus faibles pour les pâtes préhydrolysées (Figure 4.6), ce qui est logique étant donné qu'une partie du bois a été dissoute dans le préhydrolysate. La cuisson à 160 °C conserve tout de même un rendement assez élevé, quasiment au niveau des cuissons sur bois intact.

1.5. Influence sur la qualité de la pâte

La longueur des chaînes d'hydrates de carbone est caractérisée par leur degré de polymérisation viscosimétrique (DPv). En fonction des utilisations de la pâte, il est nécessaire

d'obtenir certaines valeurs de DP_v et parfois conserver un DP_v relativement élevé. La Figure 4.7 présente l'indice kappa en fonction du degré de polymérisation des pâtes.

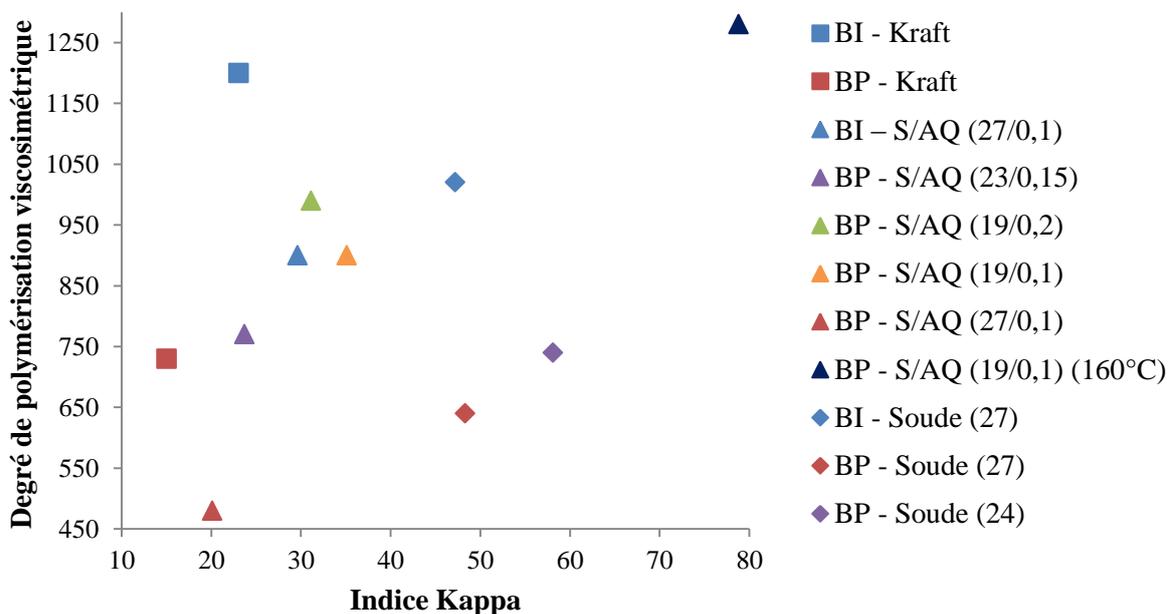


Figure 4.7 : Evolution du degré de polymérisation viscosimétrique en fonction de l'indice kappa de la pâte

En ce qui concerne le degré de polymérisation viscosimétrique en fonction de l'indice kappa, il est clair que la préhydrolyse a une influence négative. Pour les cuissons similaires sur bois intact et préhydrolysé, l'indice kappa des pâtes préhydrolysées est certes plus faible que celui des pâtes témoins mais leur degré de polymérisation en est très fortement diminué : les pâtes kraft voient leur degré de polymérisation diminuer de 1200 à 730 (soit une diminution de 39%), les pâtes soude/AQ de 900 à 480 (diminution de 47%) et enfin les pâtes soude de 1020 à 640 (diminution de 37%), lorsque les cuissons effectuées à même alcali effectif sont comparées.

Une dépolymérisation de la cellulose a eu lieu pendant la préhydrolyse. Une autre possibilité est que, le bois préhydrolysé contenant beaucoup moins d'hémicelluloses, l'alcali présent en solution est plus élevé et peut conduire à une plus grande dégradation de la cellulose. En effet, si l'exemple de la cuisson BI - S/AQ (27/0,1) est pris, l'indice kappa obtenu est de 29,6 et le DP_v de 900. Sur bois préhydrolysé dans les mêmes conditions, l'indice kappa passe à 20,1 et le DP_v à 480. En réduisant l'alcali à 19%, l'indice kappa passe à 35,1 et le DP_v à 900, soit au même niveau que celui de la cuisson sur bois intact. Il est donc important de comparer les pâtes à des indices kappa équivalents.

La plus basse température de cuisson joue également fortement sur le degré de polymérisation. A 160 °C, le degré de polymérisation obtenu est de 1280 et dans les mêmes conditions à l'exception de la température qui est alors de 170 °C, ce même degré de polymérisation chute alors à 900. La diminution de la température peut donc être une solution à l'amélioration du DP_v des pâtes, ce qui implique néanmoins une augmentation importante de l'indice kappa.

Pour une utilisation de la pâte pour la production d'acétate, le DPv doit rester au-dessus de 800 à 1000. Pour une application de type viscose, des DPv plus faibles sont en général requis, sans toutefois descendre au-delà de 600. Certaines des pâtes obtenues possèdent déjà après cuisson des DPv assez bas. Il faudra observer après les étapes de blanchiment si le DPv est toujours au-dessus des valeurs nécessaires pour la production de cellulose à usage chimique ou textile.

La blancheur des pâtes en fonction de l'indice kappa est représentée sur la Figure 4.8.

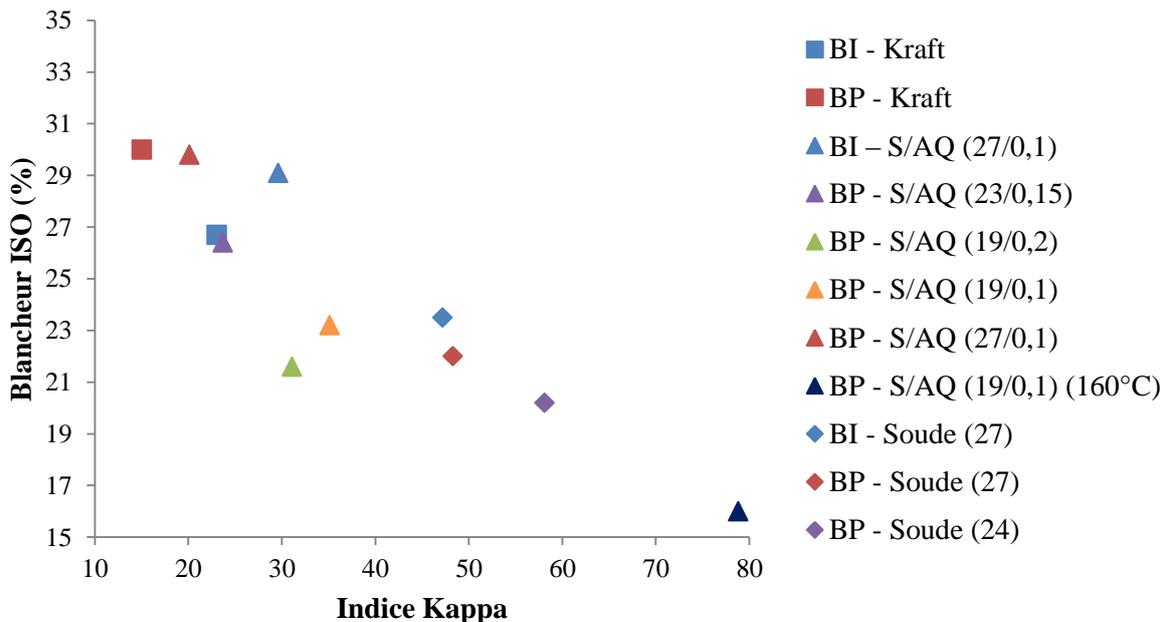


Figure 4.8 : Evolution de la blancheur en fonction de l'indice kappa de la pâte

Globalement, la variation de la blancheur en fonction de l'indice kappa suit une évolution logique : plus l'indice kappa est élevé, plus la blancheur diminue, donc plus il y a de lignine, moins la pâte est blanche. L'utilisation de l'AQ en grande quantité (0,2%) semble avoir un effet sur la blancheur, pour un indice kappa donné, ce qui est en accord avec la littérature [220].

Une analyse de la composition des pâtes a été effectuée pour connaître notamment leurs teneurs en cellulose et hémicelluloses (Figure 4.9). Cela permet d'évaluer si les différences de comportements entre pâtes avec ou sans préhydrolyse sont dues à des modifications de composition au cours de la cuisson.

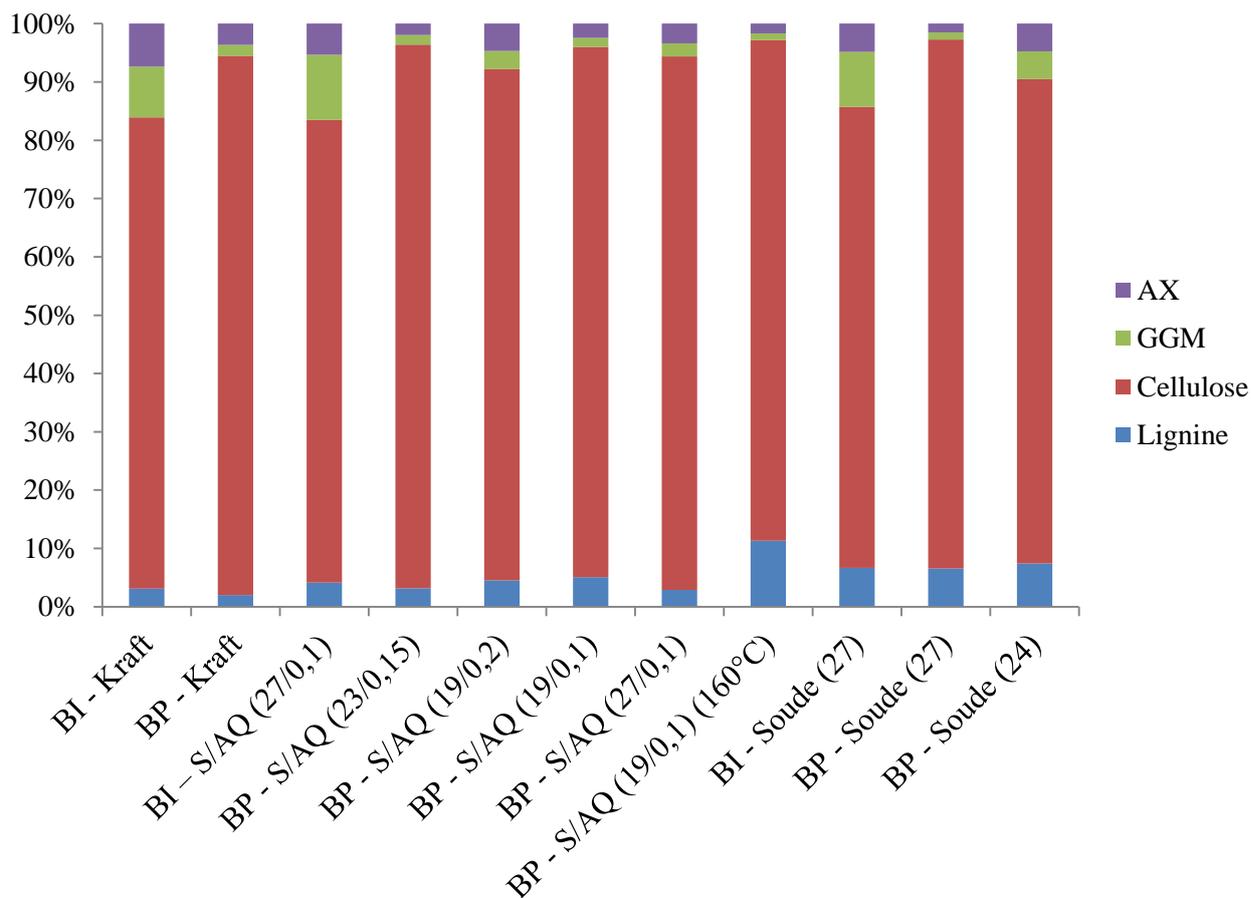


Figure 4.9 : Composition globale des pâtes obtenues

Les taux de lignine ont été déterminés grâce à l'indice kappa corrigé de la pâte. Cette méthode est assez fiable pour pouvoir donner une indication de la teneur en lignine de la pâte.

Globalement, les pâtes présentent peu de lignine. Les pâtes à la soude et la pâte ayant été obtenue à 160 °C sont les pâtes contenant le plus fort taux de lignine, ce qui est normal puisque les cuissons à la soude et celles se déroulant à plus basses températures sont réputées pour être plus difficiles à délignifier.

En ce qui concerne les saccharides, la cellulose est largement majoritaire, ce qui est logique après cuisson. Les trois pâtes issues de bois intact possèdent toutes les trois plus de xylanes et de glucomannanes que les pâtes préhydrolysées. Ce résultat est logique puisque la préhydrolyse a permis d'éliminer une forte proportion d'hémicelluloses. La pâte soude/AQ avec un pourcentage d'antraquinone de 0,2% a permis une meilleure protection des hémicelluloses que les autres : ceux-ci ont été moins dégradés lors de la cuisson.

Le Tableau 4.5 récapitule les pourcentages perdus de chaque constituant lors de la cuisson, et ceci pour chaque pâte.

Le pourcentage de constituant perdu à la préhydrolyse et celui perdu à lors de la cuisson sont exprimés par les formules suivantes (Equations 4.2 et 4.3).

$$\frac{\text{Pourcentage perdu pendant la préhydrolyse} = (\% \text{ constituant dans le bois} - (\% \text{ constituant dans le bois PH} \times \text{rendement PH}))}{\% \text{ constituant dans le bois}}$$

Equation 4.2

$$\frac{\text{Pourcentage perdu pendant la cuisson} = (\% \text{ constituant dans le bois} - (\% \text{ constituant dans la pâte} \times \text{rendement cuisson}))}{\% \text{ constituant dans le bois}}$$

Equation 4.3

Tableau 4.5 : Pourcentage perdu de chacun des constituants du bois après cuisson, par rapport à leur teneur dans le bois

Pâte	Lignine	Cellulose	GGM	Xylanes
Composition du bois intact	28,6	45,1	17,3	9,0
BI – Kraft	95	20	77	63
BI – S/AQ (27/0,1)	94	22	72	74
BI – Soude (27)	90	28	78	78
Composition du bois préhydrolysé*	26,9	41,4	6,2	3,0
Pertes dues à la préhydrolyse	8,4	8,2	64,2	66,7
BP – Kraft	97	28	90	61
BP – S/AQ (23/0,15)	96	19	90	77
BP – S/AQ (19/0,2)	94	24	82	45
BP – S/AQ (19/0,1)	93	22	91	72
BP – S/AQ (27/0,1)	96	31	89	65
BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C)	82	15	93	77
BP – Soude (27)	91	23	93	83
BP – Soude (24)	89	27	72	44

* le rendement de la préhydrolyse est pris en compte

Les cuissons homologues sur bois intact et préhydrolysé sont surlignées de la même couleur pour faciliter la visualisation des résultats.

La baisse de lignine est importante quelle que soit la pâte. Les pâtes à la soude et la pâte obtenue à 160 °C présentent toutes les quatre les plus faibles diminutions du taux de lignine lors de la cuisson. Les cuissons à la soude sont réputées pour être moins aptes à délignifier le bois, qui plus est le bois de résineux, encore plus difficile à délignifier que celui de feuillus.

Si les pâtes homologues de bois intact et préhydrolysé sont comparées, ces dernières présentent une diminution plus importante du taux de lignine. Il faut également prendre en compte que le bois préhydrolysé contient initialement plus de lignine que le bois intact (28,6% de lignine chez le bois intact contre 33,5% chez le bois préhydrolysé si le rendement de la préhydrolyse n'est pas pris en compte). Donc même si les pourcentages de lignine perdue sont quasiment équivalents entre certaines pâtes, la teneur de lignine éliminée est plus importante pour la pâte issue de bois préhydrolysé.

La diminution de cellulose chez les pâtes de bois préhydrolysé est aux alentours de 20 à 30% chez toutes les pâtes. Une baisse de la teneur en cellulose plus importante est observée pour les pâtes de bois préhydrolysé des cuissons homologues, à l'exception de la cuisson à la soude. La préhydrolyse semble donc être à l'origine d'une dépolymérisation plus importante

de la cellulose lors de la cuisson. L'élimination d'une partie des hémicelluloses du bois, normalement les premières atteintes par la réaction de peeling, pourrait expliquer ce résultat. En ce qui concerne les hémicelluloses, il en reste beaucoup moins dans le bois préhydrolysé, donc la perte massique obtenue lors du calcul du rendement n'est pas dû aux hémicelluloses mais leur diminution relative est tout de même très importante, en particulier pour les galactoglucomannanes. Pour ces derniers, la comparaison entre pâtes de bois intact et pâtes de bois préhydrolysé homologues est sans appel : la préhydrolyse favorise grandement l'élimination des GGM lors de la cuisson. Les résultats sont plus mitigés pour les xylanes où aucune règle bien précise entre les pâtes issues de bois intact et celles de bois préhydrolysé ne semble exister.

La pâte BP – Soude (24) présente une plus faible baisse des deux types d'hémicelluloses : 72% pour les GGM et surtout seulement 44% pour les xylanes. Il est difficile de conclure quant à ce résultat, puisque seule la teneur en soude ne permet pas d'expliquer une valeur si faible de la diminution des hémicelluloses. En effet, certaines cuissons soude/AQ possèdent un alcali effectif plus faible et malgré cela, les valeurs de diminution des hémicelluloses sont plus importantes.

L'ajout d'AQ lors de la cuisson soude permet de diminuer la perte de saccharides, même si cela est plus ou moins visible en fonction du saccharide : par exemple, la pâte BP – S/AQ (27/0,1) perd moins d'hémicelluloses que BP – Soude (27). De même, en augmentant le taux d'AQ de 0,1% à 0,2% pour la cuisson BP – S/AQ (27/0,1), il y a moins de perte d'hémicelluloses, surtout pour les xylanes.

Il peut également être remarqué que plus de GGM sont perdus, en proportion, pendant la cuisson des copeaux préhydrolysés que pendant la cuisson de bois intact, alors que pour les xylanes, c'est équivalent ou moins important. Une explication est que les hémicelluloses restantes sont plus dépolymérisées que dans le bois intact ce qui implique une augmentation du nombre de groupes terminaux réducteurs. La réaction de peeling des saccharides étant initiée aux niveaux de ces groupements réducteurs, celle-ci serait favorisée sur les hémicelluloses de bois préhydrolysé, et surtout pour les GGM. Il faudrait pouvoir analyser le DPv des hémicelluloses résiduelles pour confirmer cela.

1.6. Conclusion

Les copeaux de bois préhydrolysé sont plus faciles à délignifier que les copeaux de bois intact, aussi bien par le procédé kraft, que par le procédé soude/AQ et soude, bien que la différence soit moins importante avec la cuisson soude qui est moins efficace en délignification que les deux autres types de cuisson quel que soit le type de bois utilisé. Une explication de cette meilleure aptitude à la délignification du bois préhydrolysé tient certainement au fait que ce bois contient moins de complexes lignine-hydrates de carbone, comme étudié dans le Chapitre 3, et que moins de lignine est impliquée dans ces complexes, celle-ci devenant alors très certainement plus facile à solubiliser.

Cependant, le rendement global des pâtes préhydrolysées est plus faible que celui des pâtes intactes, ce qui est dû à l'élimination d'une partie des constituants lors de la préhydrolyse, et au fait que les hémicelluloses résiduelles sont majoritairement solubilisées pendant la cuisson. Les degrés de polymérisation des pâtes issues des copeaux préhydrolysés sont également plus

faibles que les pâtes témoins. Pour améliorer le rendement et le DPv de manière significative, il vaut mieux appliquer des conditions de cuisson qui donnent des indices kappa supérieurs à 30. Pour ce faire, l'alcali effectif ou la température de cuisson peuvent être réduits. Des pâtes de DPv équivalents, de l'ordre de 850-900, ont ainsi pu être obtenues entre une cuisson soude/AQ (27/0,1) sur bois intact (indice kappa de 30) et une cuisson soude/AQ (19/0,1) sur bois préhydrolysé. Le rendement matière global est alors de l'ordre de 36 à 38% : c'est 6% de moins pour le bois préhydrolysé mais cela a pu être amélioré car la baisse était de l'ordre de 10 points pour les indices kappa aux alentours de 20.

Pour se situer dans cette gamme de rendement global de 36 à 38%, tout en appliquant des cuissons à la soude sans anthraquinone, les indices kappa obtenus sont alors de l'ordre de 50 pour un DPv de 750.

Il conviendra ensuite d'appliquer une séquence de blanchiment la plus sélective possible pour minimiser les pertes en rendement et en DPv.

Il a été montré que la délignification à l'oxygène était également améliorée après la préhydrolyse [149]. De plus, il est connu que cette étape est plus sélective qu'une fin de cuisson : pour une diminution donnée de l'indice kappa, la baisse en rendement est inférieure. Se situer à indice kappa plus élevé après la cuisson de bois préhydrolysé pour ensuite appliquer un ou deux stades de délignification à l'oxygène devrait être approprié, ce qui va être étudié dans la partie suivante.

2. Blanchiment des pâtes

En fonction des caractéristiques des pâtes obtenues après cuisson, certaines ont été sélectionnées pour subir une ou deux délignifications à l'oxygène et certaines ont même subi une séquence de blanchiment complète.

2.1. Délignifications à l'oxygène

Une délignification à l'oxygène (ou stade O) est considérée comme le premier stade de blanchiment après cuisson. Elle permet une forte diminution de l'indice kappa de la pâte. Il a été montré qu'un stade O est plus sélectif qu'une fin de cuisson, c'est-à-dire qu'il permet une meilleure diminution du kappa tout en affectant moins le rendement [177]. Cela est surtout vrai pour les pâtes présentant un fort indice kappa [149]. De plus, le stade O permet une moins forte diminution du DPv de la pâte comparativement à une fin de cuisson pour une diminution de l'indice kappa donnée [149]. Cela est cohérent avec le fait que le stade O est plus sélectif que la fin de cuisson. Les pâtes sélectionnées sont les pâtes ayant subi les mêmes conditions de cuisson pour le bois intact et préhydrolysé. Une pâte à fort indice kappa (BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C)) a également été sélectionnée pour les raisons décrites ci-dessus. Et enfin, la pâte BP – Soude (24) a été délignifiée elle aussi, du fait de son fort indice kappa et de la non présence d'anthraquinone (qui risque à terme d'être interdite dans la fabrication de pâtes pour certaines applications).

Les conditions des délignifications à l'oxygène ont été choisies en fonction des caractéristiques des pâtes obtenues et plus particulièrement de l'indice kappa. Lorsque l'indice kappa est élevé, deux stades O successifs sont effectués. Les conditions de

température, durée, pression et consistance choisies ne varient pas et sont représentatives de celles appliquées dans l'industrie : pression d'oxygène de 5 bar, montée en température de 20 minutes, temps à température de 60 minutes, descente en température de 30 minutes, température de 100 °C et consistance de 10%. La teneur en NaOH ajoutée varie quant à elle d'une pâte à l'autre et dépendent de l'indice kappa de départ. Les pourcentages de NaOH appliqués sont résumés dans le Tableau 4.6. Enfin du sulfate de magnésium, MgSO₄, est ajouté puisque comme expliqué dans la Partie 3.4 du Chapitre 1, le magnésium protège les fibres. 0,3% par rapport à la masse sèche de pâte de MgSO₄, 7H₂O est ajouté lors du stade O.

Tableau 4.6 : Pourcentage de soude ajouté lors des stades de délignification à l'oxygène

Pâte	Premier stade O	Second stade O
Pâte BI – Kraft	1%	/
Pâte BI – Soude (27)	2%	1,5%
Pâte BI – S/AQ (27/0,1)	1%	/
Pâte BP – Kraft	1%	/
Pâte BP – Soude (27)	1%	1%
Pâte BP – Soude (24)	2%	1,5%
Pâte BP – S/AQ (27/0,1)	1%	/
Pâte BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C)	2%	1,5%

Le choix des pourcentages de NaOH appliqués tiennent compte des valeurs des indices kappa des pâtes écruës. Les pâtes pour lesquelles 2% ont été appliqués possèdent des indices kappa élevés (47,2, 58,1 et 78,8). Après un stade O, les indices kappa n'étaient pas encore satisfaisants, c'est pourquoi un second stade O a été appliqué. La pâte BP – Soude (27) possède également un indice kappa élevé (48,3) mais la délignification du bois préhydrolysé étant censée être meilleure, seulement 1% de soude a été appliqué pour le premier stade O.

Après chaque stade O, l'indice kappa, la blancheur, le degré de polymérisation ainsi que le rendement matière sont mesurés. Le Tableau 4.7 récapitule les indices kappa de ces pâtes après délignification à l'oxygène.

Tableau 4.7 : Indices kappa des pâtes après le premier et l'éventuel deuxième stade de délignification à l'oxygène

Pâte	Indice kappa après le premier stade O		Indice kappa après le second stage O	
	Non corrigé	Corrigé de la présence d'HexA	Non corrigé	Corrigé de la présence d'HexA
Pâte BI – Kraft	12,7	11,3	/	/
Pâte BI – Soude (27)	25,1	23,3	18,0	15,8
Pâte BI – S/AQ (27/0,1)	17,7	17,0	/	/
Pâte BP – Kraft	5,4	5	/	/
Pâte BP – Soude (27)	29,4	non mesuré	18,7	17,5
Pâte BP – Soude (24)	23,9	21,6	13,1	12,0
Pâte BP – S/AQ (27/0,1)	9,4	8,9	/	/
Pâte BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C)	45,2	non mesuré	29,0	28,2

Les pâtes délignifiées à la soude contiennent une plus grande proportion d'acides hexenuroniques que les autres pâtes après les stades de délignification à l'oxygène, ce qui était déjà le cas après la cuisson. Cela peut avoir un effet sur les étapes de blanchiment. En effet, les HexA ne réagissent pas avec l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène [221] mais par contre ils sont responsables d'une consommation significative de dioxyde de chlore [222].

Sur la Figure 4.10 sont représentées les baisses relatives d'indice kappa après délignification(s) à l'oxygène. Cette baisse relative peut être définie comme le pourcentage de délignification de la pâte. Il est défini comme suit (Equation 4.4) :

$$\text{Pourcentage de délignification} = \frac{\text{Indice kappa}_{\text{initial}} - \text{Indice kappa}_{\text{final}}}{\text{Indice kappa}_{\text{initial}}} \times 100 \quad \text{Equation 4.4}$$

Les pourcentages de délignification sont quasiment similaires pour une pâte s'ils sont calculés avec les indices kappa corrigés ou non : les variations sont de l'ordre de 1%.

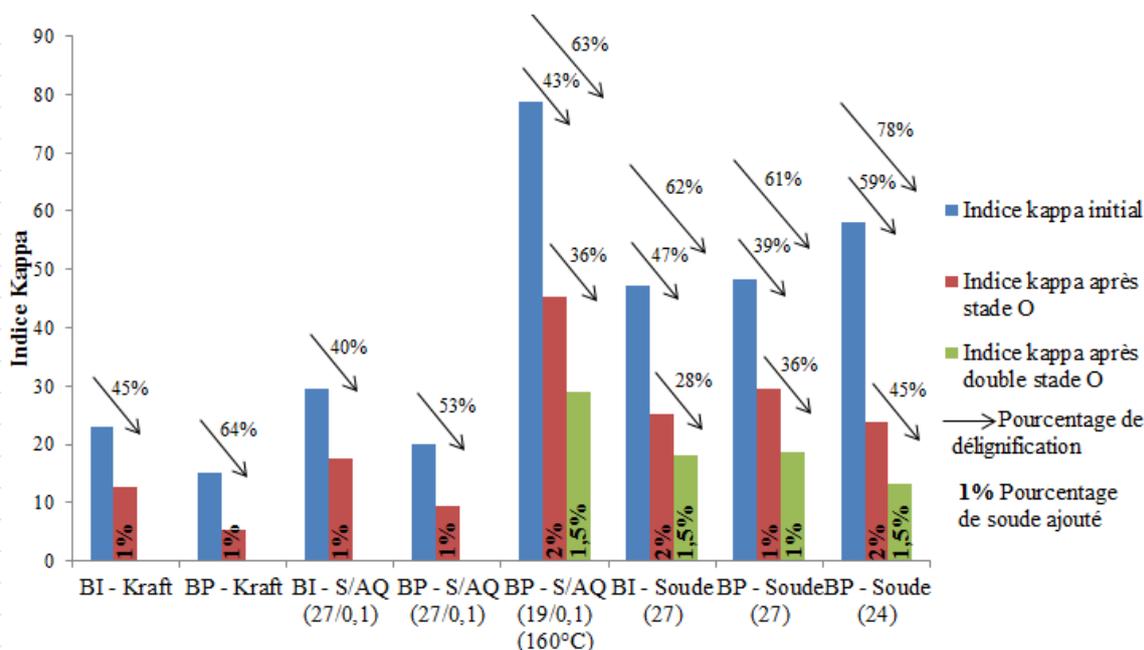


Figure 4.10 : Indices kappa non corrigés des pâtes obtenues après cuisson ou délignification(s) à l'oxygène et le pourcentage de délignification obtenu lors de chaque stade

Si le même type de pâte avec ou sans préhydrolyse est comparé, la baisse relative de l'indice kappa est plus importante pour les pâtes de bois préhydrolysé (45% contre 64% pour la pâte kraft et 40% contre 53% pour la pâte soude/AQ), à l'exception de la cuisson soude (27) où la baisse est quasiment similaire (62% pour la pâte intacte et 61% pour la pâte préhydrolysée). Mais pour ce type de cuisson, le pourcentage de soude appliqué lors du stade O est plus faible sur la pâte de bois préhydrolysé. Pour les pâtes kraft et soude/AQ (27/0,1), la baisse relative de l'indice kappa est plus importante pour les pâtes préhydrolysées, en plus d'un indice kappa initial plus faible. Cela fait que l'efficacité de ce type de cuisson sur ce type de pâte est bien meilleure que sur du bois intact. Les pâtes kraft préhydrolysées présentent de plus une meilleure aptitude à la délignification à l'oxygène que les pâtes soude-antraquinone. Il peut être pensé que si le pourcentage de soude appliqué lors des délignifications à l'oxygène sur la pâte soude (27) de bois préhydrolysé était plus important, la baisse relative de l'indice kappa aurait été elle aussi plus importante que pour la pâte de bois intact.

Les pâtes préhydrolysées se délignifient alors mieux lors de la délignification à l'oxygène, comme cela avait été le cas lors de la cuisson. Cela est probablement dû à l'élimination d'une partie des constituants lors de la préhydrolyse et principalement des hémicelluloses qui permettent peut-être ainsi un meilleur accès à la lignine résiduelle. Il peut également être envisagé le fait que la lignine résiduelle après cuisson de bois autohydrolysé soit moins engagée dans des liaisons lignine-hydrates de carbone, comme cela a été montré dans l'étude des LCC sur le bois au Chapitre 3.

En ce qui concerne les différents types de cuisson, la pâte kraft est mieux délignifiée lors du stade O que la pâte soude/AQ. Lors d'une cuisson kraft, le HS^- présent permet de rompre une grande partie des liaisons éthers lors de la délignification principale. De plus, l'ion hydrogénosulfure (HS^-) évite les réactions de condensation de la lignine pouvant apparaître lors de la cuisson en entrant en compétition avec elles. Les cuissons sans soufre ne peuvent prétendre à de tels mécanismes faute d'ions HS^- : la lignine est moins fragmentée, voire

condensée, à la fin de la cuisson, ce qui peut rendre son élimination plus difficile lors de la délignification à l'oxygène.

De même que l'indice kappa, le degré de polymérisation des pâtes après délignification à l'oxygène a été mesuré comme il a été fait précédemment sur les pâtes écruës. La Figure 4.11 représente les indices kappa des pâtes écruës avant et après les stades à l'oxygène, en fonction des DPv.

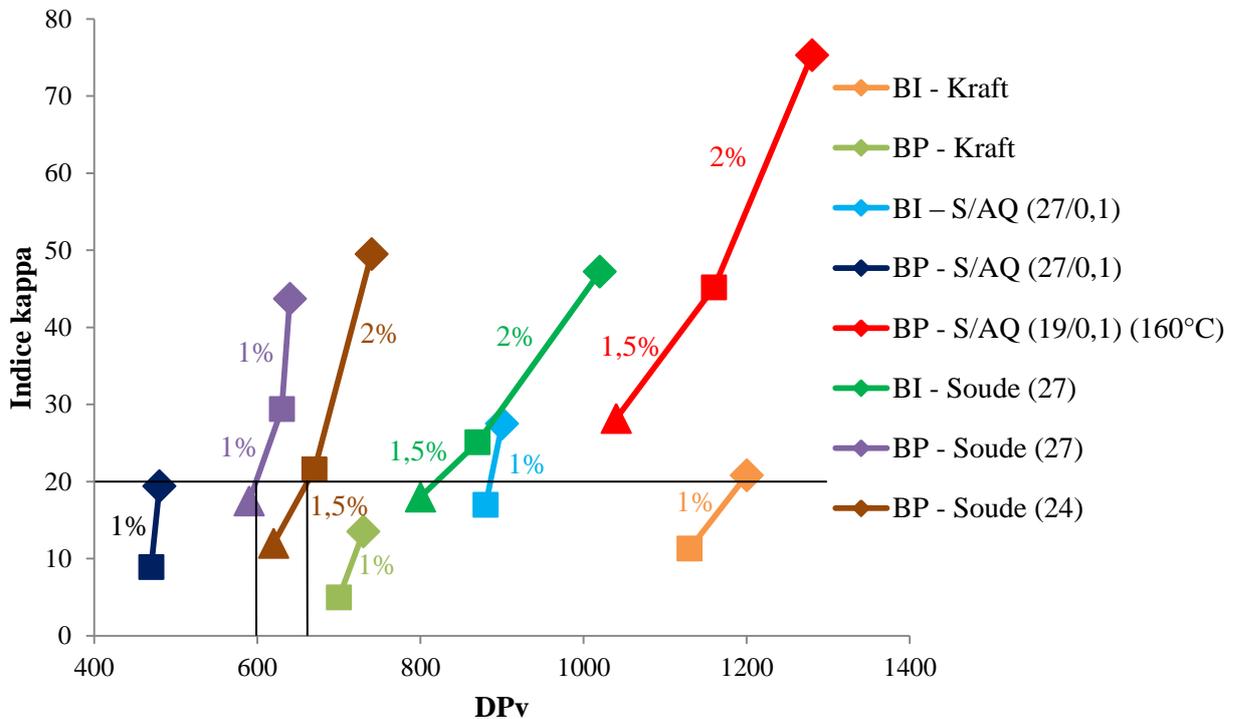


Figure 4.11 : Indices kappa corrigés des pâtes après la cuisson (◆), le premier stade O (■) ou le second stade O (▲), en fonction du DPv (les % correspondent aux % de soude appliqués dans le stade O)

Les résultats montrent que les DPv chutent pendant les stades à l'oxygène, ce qui est bien connu. Il est également observé que pour un bois et une cuisson donnée (par exemple BP - Soude), il vaut mieux effectuer une cuisson moins drastique (24% par rapport à 27%), puis continuer la délignification à l'oxygène, pour obtenir, pour des indices kappa donnés après les stades O (indice kappa de 20 par exemple), un DPv final plus élevé.

La baisse de l'indice kappa semble plus ou moins proportionnelle au taux de soude appliqué. La diminution relative du DPv semble néanmoins dépendre du type de bois utilisé. Les pâtes de bois préhydrolysé ont une baisse relative de DPv plus faible que leur homologue de bois intact. Mais il faut aussi prendre en compte que le DPv initial est plus faible, donc celui-ci est moins susceptible de baisser.

Les pourcentages de délignification étant plus importants pour ce type de pâte, il est clair que celles-ci sont plus aptes à subir une délignification à l'oxygène. La sélectivité de cette étape est bien meilleure.

La Figure 4.12 présente le rendement global (prenant en compte la préhydrolyse, la cuisson et la délignification à l'oxygène) en fonction de l'indice kappa.

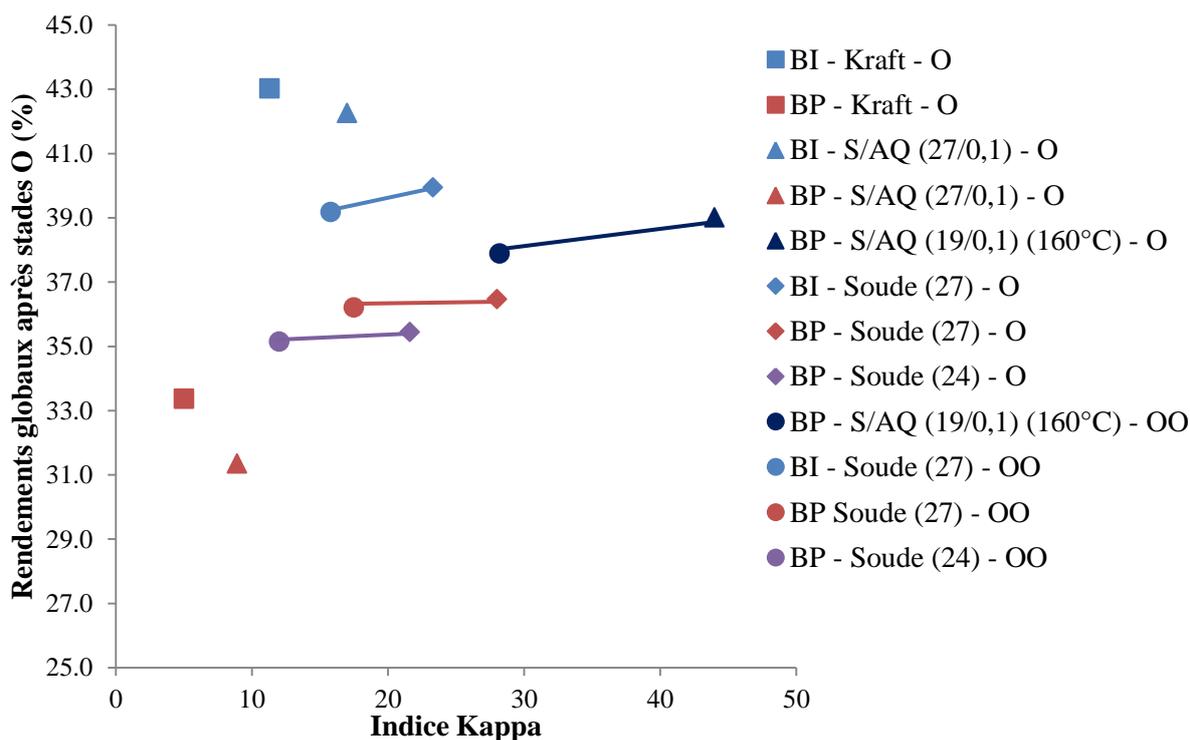


Figure 4.12 : Rendements globaux après stade(s) de délignification à l'oxygène (O : premier stade O et OO : second stade O si appliqué) en fonction de l'indice kappa des pâtes

Les rendements de toutes les pâtes issues de bois préhydrolysé sont inférieurs à ceux des pâtes de bois intact. Mais les indices kappa sont beaucoup plus faibles pour les pâtes kraft et soude/AQ de bois préhydrolysé. Pour les pâtes soude, la différence est beaucoup moins marquée. La pâte BP – S/AQ (19/0,1) (160 °C) qui avait un fort indice kappa après cuisson voit son indice kappa diminuer beaucoup plus que les autres pâtes. De même, la baisse d'indice kappa des pâtes BP – Soude (27) et BP – Soude (24) est plus importante que celle de la pâte BI – Soude (27). Les pâtes de bois préhydrolysé sont donc plus facilement délignifiables lors de la délignification à l'oxygène. De même, l'arrêt à haut indice kappa peut permettre une baisse plus importante de l'indice kappa de la pâte lors du stade O, sans que cela n'affecte trop le rendement.

2.2. Séquences de blanchiment

Trois pâtes ont été sélectionnées pour subir une séquence de blanchiment complète après les stades à l'oxygène. Il s'agit des pâtes BI – Soude (27), BI – S/AQ (27/0,1) et BP – Soude (24). Ces pâtes ont été choisies puisqu'elles sont sans soufre et l'accent a été porté sur des pâtes sans anthraquinone, toujours pour la même raison de son hypothétique future interdiction. Les pâtes ont ensuite été sélectionnées en fonction de leur couple indice kappa/DPv : le DPv ne doit pas être trop faible pour que la pâte soit utilisable en cellulose de spécialité.

La séquence choisie est une séquence typique utilisée dans les usines. Il s'agit d'une séquence D₀EpD₁D₂. La quantité de dioxyde de chlore dans le premier stade est calculée en fonction de l'indice kappa de la pâte rentrant au stade D₀, comme cela est fait dans l'industrie. Les conditions opératoires sont données dans le chapitre matériel et méthodes et les résultats dans

le Tableau 4.8. La pâte issue des copeaux préhydrolysés se blanchit plus facilement, et en utilisant moins de dioxyde de chlore au global, que celles issues des copeaux témoins, traités ensuite soit par une cuisson à la soude, soit soude/AQ. Le DPv n'est pas affecté significativement par ce type de séquence ce qui est normal, le dioxyde de chlore étant connu pour être très sélectif.

Tableau 4.8 : Blanchiment des pâtes délignifiées à l'oxygène par la séquence D₀(Ep)D₁ED₂ ou D₀(Ep)D₁D₂

	Pâte BI - Soude (27) - OO	Pâte BI - S/AQ (27/0,1) - O	Pâte BP - Soude (24) - OO
Indice kappa	18,0	18,7	13,1
DPv	800	880	620
D₀			
ClO ₂ (%)	1,71	1,68	1,24
Ep			
NaOH (%)	1,5	1,5	1,5
H ₂ O ₂ (%)	0,2	0,2	0,2
D₁			
ClO ₂ (%)	0,7	0,7	0,7
Blancheur ISO (%)	70,9	70,7	84,6
E			
NaOH (%)	1	1	-
pH	12,54	12,56	-
D₂			
ClO ₂ (%)	0,6	0,6	0,3
Blancheur ISO (%)	82,2	83,0	86,5
DPv	810	825	560

Ainsi, non seulement les copeaux de bois préhydrolysés sont plus faciles à délignifier pendant une cuisson à la soude, et une délignification à l'oxygène, mais également pendant la séquence de blanchiment final. Ceci confirme des résultats obtenus avec des cuissons kraft à la fois sur la délignification à l'oxygène et sur le blanchiment au dioxyde de chlore [149].

3. Isolation des complexes lignine-hydrates de carbone des pâtes de résineux

Il a été montré que la préhydrolyse facilitait la délignification des pâtes, que ce soit lors de la cuisson ou lors de la délignification à l'oxygène, et que les pâtes obtenues étaient également plus faciles à blanchir. Le Chapitre 3 s'est appliqué à montrer les différences de composition en LCC du bois intact et du bois préhydrolysé. Ici, l'analyse s'est portée sur les différences de LCC au sein des pâtes obtenues.

La méthode utilisée pour l'isolation est la même que celle appliquée au bois.

3.1. Rendements des LCC des pâtes

Il a été décidé d'effectuer l'isolation sur les pâtes suivantes : BI – Kraft, BP – Kraft, BI – S/AQ (27/0,1), BP – S/AQ (27/0,1), BI – Soude (27) et BP – Soude (27). Il est ainsi possible de comparer les trois types de cuisson différents en matière de LCC, mais également d'observer l'influence de la préhydrolyse sur les LCC des pâtes.

Les rendements obtenus sont des rendements massiques exprimés par rapport à la masse de pâte sèche introduite initialement (Tableau 4.9).

Tableau 4.9 : Rendements massiques des LCC des pâtes (le rendement de la préhydrolyse n'est pas pris en compte)

	Bois intact (BI)				Bois préhydrolysé (BP)		
	Kraft	S/AQ (27/0,1)	Soude (27)		Kraft	S/AQ (27/0,1)	Soude (27)
	Valeurs	Valeurs	Moy	σ	Valeurs	Valeurs	Valeurs
LCC1	83,8	83,8	78,2	2,16	93,9	89,8	48,7
LCC2	3,6	2,8	6,6	0,20	0,9	1,1	21,7
LCC3	5,5	6,2	7,3	0,56	1,6	0,7	12,4
Total LCC	93,0	92,8	92,1	1,41	96,3	91,6	82,8

L'isolation a été effectuée une seule fois sur chaque pâte à l'exception de la pâte BI – Soude (27) sur laquelle l'essai a été réitéré une autre fois pour observer la répétabilité de la manipulation.

La première chose remarquable est la somme totale de LCC au sein des pâtes qui est très élevée. Plus de 90 % des composants de la pâte semblent liés entre eux. Cette valeur est néanmoins plus faible pour BP – Soude (27). Le type de cuisson ne semble donc pas avoir de conséquence sur la proportion totale de LCC au sein de la pâte. Il ne semble pas non plus y avoir de conséquence à la présence ou non d'une étape de préhydrolyse en amont de la cuisson sauf pour la cuisson soude. Néanmoins si les résultats étaient multipliés par le rendement de la préhydrolyse (80,2%), nous aurions moins de LCC, en valeurs absolues, par rapport au bois de départ.

En ce qui concerne les valeurs des différentes fractions de LCC, les LCC1 sont très largement majoritaires, ce qui semble normal, les pâtes après cuisson contenant majoritairement de la cellulose.

Les valeurs de la cuisson BP – Soude (27) semblent être très différentes de celles des autres cuissons, que ce soit pour les LCC1 mais également pour les LCC2 et LCC3. Il faudrait réitérer l'isolation pour confirmer les valeurs obtenues. Pour les pâtes kraft et soude/AQ, la préhydrolyse semble avoir un impact sur les rendements en LCC2 et LCC3. La diminution de la proportion de LCC2 après préhydrolyse est de 75,0 % pour la pâte kraft et de 70,9 % pour la pâte soude/AQ. Pour les LCC3, la diminution est de 60,7 % pour la pâte kraft et de 88,7 % pour la pâte soude/AQ. Les liaisons entre lignine et hémicelluloses (xylanes et glucomannanes) sont donc en moindre proportion si une préhydrolyse est effectuée. Cela confirme en partie les résultats obtenus sur le bois en tant que tel. Ici le rendement de la préhydrolyse n'est pas pris en compte. Les diminutions de rendement obtenues seraient alors plus importantes si cela était le cas. Les différences obtenues entre pâtes issues de bois intact

et de bois préhydrolysé pourraient expliquer les différences observables lors de la délignification à l'oxygène des pâtes préhydrolysées.

Il est également possible de tracer le taux de chaque type de LCC des pâtes en fonction de l'indice kappa corrigé des pâtes. La pâte BP – Soude (27) n'est pas prise en compte du fait des doutes sur ses résultats.

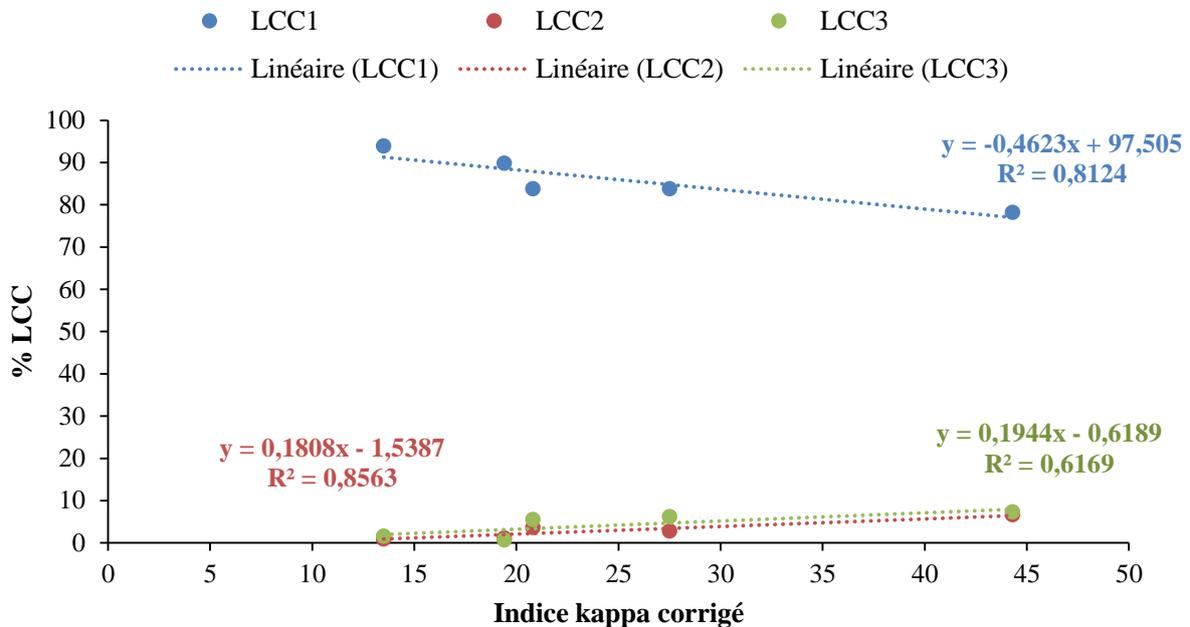


Figure 4.13 : Taux des différentes fractions de LCC dans la pâte en fonction de l'indice kappa corrigé

Les résultats obtenus lorsqu'est tracée la teneur en LCC en fonction de l'indice kappa de la pâte sont représentés en Figure 4.13. Les taux de LCC varient quasiment linéairement avec l'indice kappa, principalement pour les LCC1 et LCC2 où les coefficients de corrélation sont assez proche de 1. Il faut ici considérer que plusieurs facteurs de cuisson sont différents, donc que les résultats sont plutôt bons. Plus une cuisson est sévère (diminution de l'indice kappa), plus le taux de LCC1 des pâtes augmente alors que l'inverse est observé pour les LCC2 et LCC3 : les LCC2 et LCC3 sont solubilisés lors de la cuisson.

Si les quantités de LCC en g pour 100 g de bois sont données, il est visible que les LCC1 sont tout de même touchés par la cuisson, mais en bien plus faible proportion que les LCC2 et les LCC3 (Figure 4.14, Figure 4.15 et Figure 4.16).

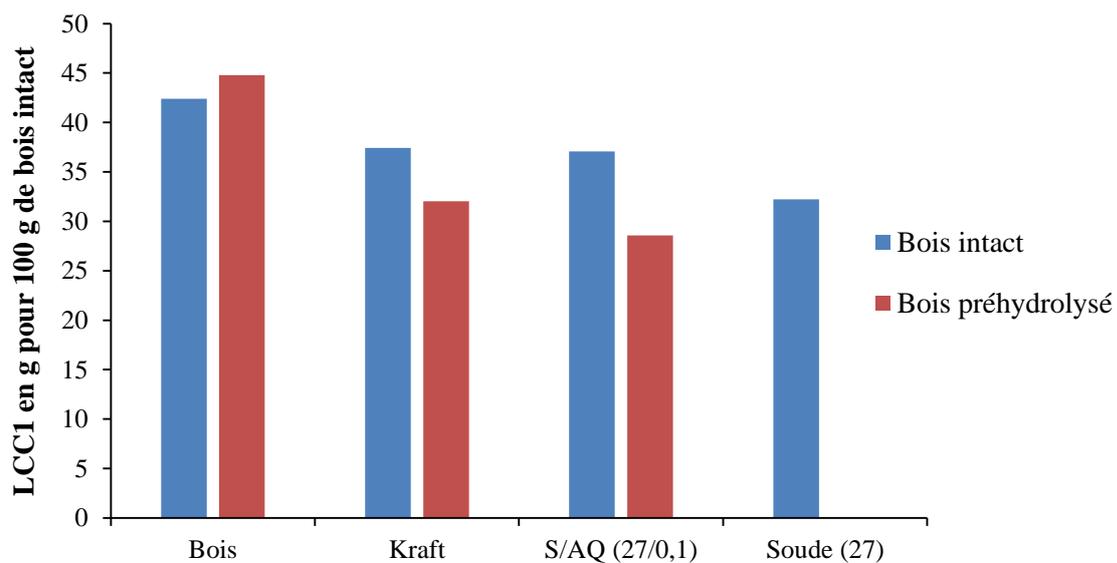


Figure 4.14 : Quantités de LCC1 dans le bois et la pâte en g pour 100 g de bois

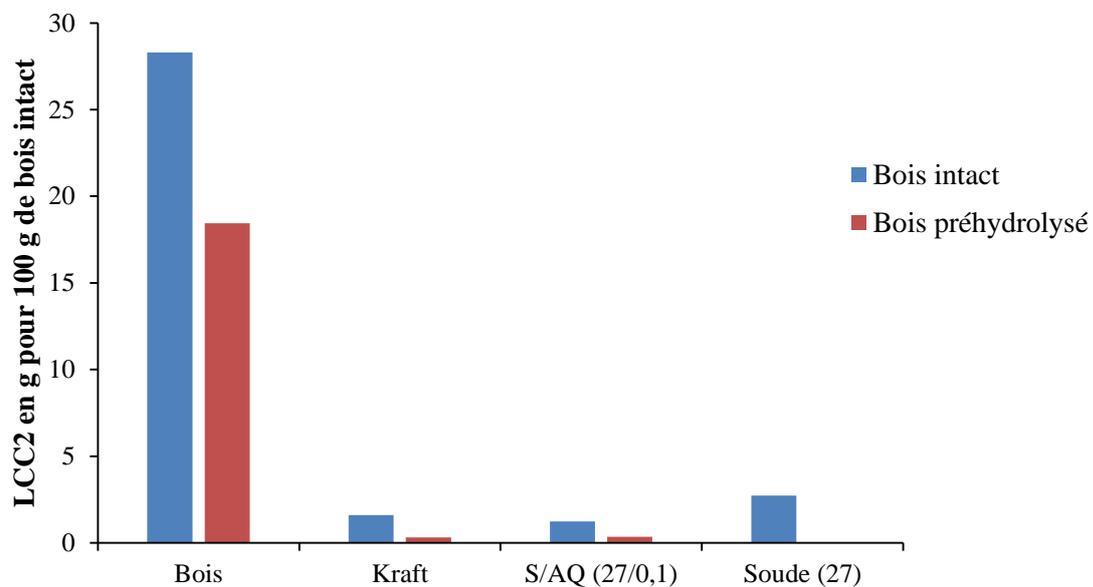


Figure 4.15 : Quantités de LCC2 dans le bois et la pâte en g pour 100 g de bois

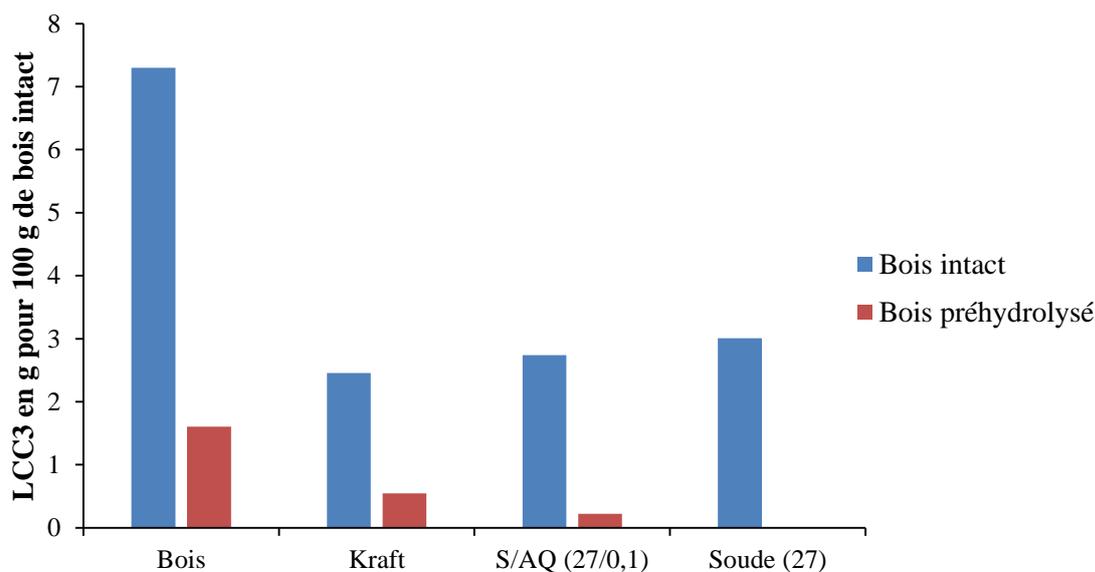


Figure 4.16 : Quantités de LCC3 dans le bois et la pâte en g pour 100 g de bois

Les teneurs en LCC1 décroissent entre 12 et 24 % pour les pâtes de bois intact et de 24 à 33 % pour celles de bois préhydrolysé. Les LCC1 sont donc plus susceptibles d'être dégradés pendant la cuisson après préhydrolyse.

Les teneurs en LCC2 diminuent de 90 à 99 % après cuisson avec un plus fort pourcentage pour les pâtes préhydrolysées. Et enfin les LCC3 diminuent de 59 à 66 % pour les pâtes de bois intact et de 93 à 97 % pour celles de bois préhydrolysé. La préhydrolyse a donc permis une plus grande élimination des LCC quelles que soient les fractions.

Les LCC1 contiennent majoritairement de la cellulose et très peu de lignine (beaucoup moins en proportion que les autres types de LCC) : la cellulose est donc bien protégée de la solubilisation grâce à son DP_v important. Même si la lignine est solubilisée, cela n'impliquera qu'une faible diminution de la teneur en LCC1 puisque celle-ci est peu présente.

Au contraire, les LCC2 et LCC3 qui sont liés majoritairement aux hémicelluloses sont fortement dégradés pendant la cuisson. Cela est dû au plus faible DP_v des hémicelluloses qui sont donc solubilisées lors de la cuisson. Les xylanes qui constituent principalement les LCC3 sont moins sensibles à la réaction de peeling et donc supportent mieux la cuisson : ceci est observable avec la baisse moins importante des LCC3 comparativement aux LCC2, en particulier sur les pâtes de bois intact. Pour le bois préhydrolysé, les LCC2 et LCC3 sont tous deux fortement éliminés par la cuisson ce qui probablement dû à la fragilisation des hémicelluloses et d'une partie de la lignine lors de la préhydrolyse. En effet, ces LCC sont majoritairement constitués de lignine, donc leur diminution est en partie due à l'élimination d'une partie de la lignine lors de la cuisson.

3.2. Composition des LCC des pâtes

Une analyse de la composition en sucres et en lignine des LCC a été effectuée (Annexe III). Cela permet de compléter les résultats obtenus concernant le rendement de chaque fraction.

3.2.a. Composition en lignine des LCC de pâtes

La composition en lignine est donnée dans le Tableau 4.10 pour chaque fraction de LCC des pâtes analysées.

Tableau 4.10 : Quantité absolue de lignine contenue dans chaque LCC de chaque pâte et indice kappa de la pâte correspondante

	BI – Kraft	BI – S/AQ (27/0,1)	BI – Soude (27)	BP – Kraft	BP – S/AQ (27/0,1)
Lignine de LCC1 (%)	0,9	1,6	2,6	0,6	2,7
Lignine de LCC2 (%)	1,3	1,7	3,2	0,6	0,7
Lignine de LCC3 (%)	1,4	1,8	2,6	0,6	0,3
Lignine totale dans les LCCs (%)	3,6	5,1	8,4	1,8	3,7
Indice Kappa	20,8	27,5	44,3	13,5	19,4
Lignine totale dans les LCC/Indice Kappa	0,17	0,18	0,19	0,13	0,19

Après préhydrolyse, les LCC des pâtes kraft ou soude/AQ présentent un plus faible taux de lignine que les LCC des mêmes pâtes issues de bois intact, à l'exception de la valeur pour les LCC1 de la pâte BP – S/AQ.

Le rapport de la lignine totale sur l'indice kappa de la pâte permet d'avoir un indice commun pour connaître l'implication de la lignine de la pâte dans ses LCC et donc de comparer les pâtes entre elles. Ce rapport est du même ordre de grandeur pour les trois cuissons sur bois intact. Mis à part pour la cuisson kraft, il ne semble pas que la préhydrolyse ait un effet sur la lignine impliquée dans les LCC. Ceci pourrait expliquer les résultats de la partie précédente qui avaient montré que les pâtes issues de copeaux préhydrolysés et traités par cuisson kraft présentaient un plus fort pourcentage de délignification à l'oxygène que les pâtes issues de copeaux préhydrolysés et traités par une cuisson soude/AQ. En effet, l'augmentation du pourcentage de délignification après préhydrolyse est de 42 % pour la pâte kraft et de 32 % pour la pâte soude/AQ.

Les LCC de la pâte BI – Soude (27) possèdent plus de lignine que les autres pâtes de bois intact, mais cette pâte possède également un indice kappa plus élevé, ce qui fait que le ratio lignine totale des LCC sur l'indice kappa de la pâte est équivalent aux autres pâtes.

3.2.b. Composition globale des LCC des pâtes

La composition globale des LCC des pâtes est ajustée à 100 % pour comparer les différents composants entre eux.

La composition globale des LCC1 des pâtes est représentée en Figure 4.17.

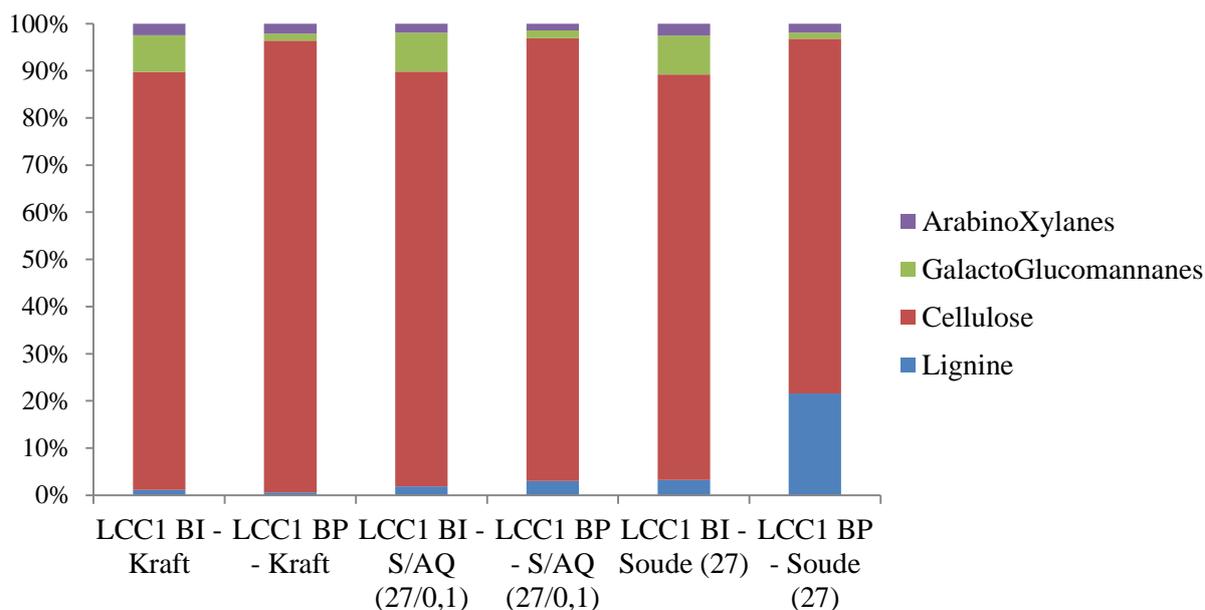


Figure 4.17 : Composition globale des LCC1 des pâtes

Globalement, les LCC1 des pâtes sont essentiellement composés de cellulose. La teneur en arabinosylanes est constante dans les LCC1 de toutes les pâtes. La teneur en galactoglucomannanes des LCC1 est constante pour les pâtes préhydrolysées (entre 1,3 et 1,6 %) mais également pour les pâtes de bois intact (entre 7,7 et 8,3 %). La teneur en arabinosylanes est également constante mais cette fois-ci dans tout type de pâte (valeurs comprises entre 1,4 et 2,4 %). Pour les trois types de pâtes la préhydrolyse provoque une diminution de la teneur en galactoglucomannanes des LCC1 des pâtes et ce, de manière constante (environ 80 % de diminution). Cela est cohérent avec les résultats présentés dans le Chapitre 3 sur les LCC de bois préhydrolysé, où il est déjà observé une forte diminution des galactoglucomannanes dans les LCC1 de bois résineux après préhydrolyse. De plus, lors de l'analyse des LCC de bois, une augmentation légère de la lignine est observée, augmentation qui se retrouve ici dans les LCC des pâtes. Les variations dues à la préhydrolyse et observées dans les LCC de bois se retrouvent donc dans les LCC de pâtes.

La composition globale des LCC2 des pâtes est présentée dans la Figure 4.18.

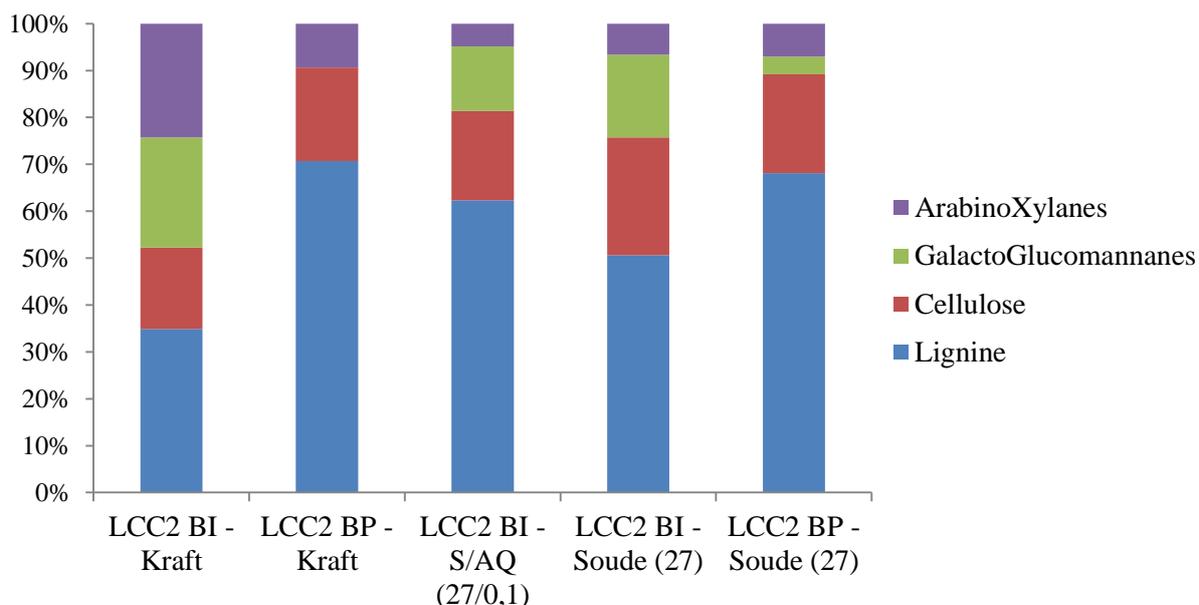


Figure 4.18 : Composition globale des LCC2 des pâtes

Il est étrange de ne plus retrouver de galactoglucomannanes dans les LCC2 de la pâte BP – Kraft, alors que c’est dans cette fraction qu’il aurait dû y en avoir le plus, et que la pâte contenait encore de ces hémicelluloses. L’isolation serait à réitérer pour confirmer cette valeur. Pour les autres LCC2, les trois types de saccharides se retrouvent plus ou moins équitablement, sans véritable tendance, bien qu’ils semblent diminuer après préhydrolyse. Il est cependant évident que la teneur en lignine dans ce type de LCC est bien plus importante que dans les LCC1 des pâtes correspondantes. Pour les LCC2 du bois, la teneur en lignine était également importante, mais la préhydrolyse ne semblait pas provoquer une augmentation relative importante de sa teneur au sein de ce type de LCC. Les galactoglucomannanes sont les saccharides les plus éliminés dans les LCC2 du bois après préhydrolyse. Les résultats obtenus ici sont donc en continuité avec ceux-ci.

La composition globale des LCC3 des pâtes est présentée dans la Figure 4.19.

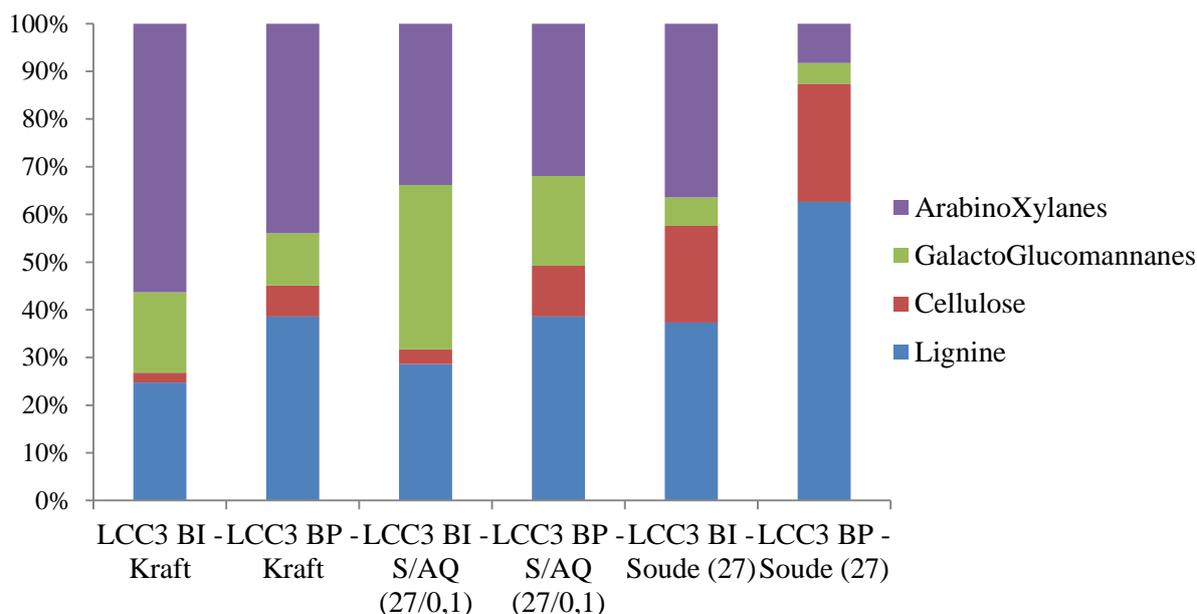


Figure 4.19 : Composition globale des LCC3 des pâtes

Pour les LCC3 des pâtes, le taux de lignine augmente proportionnellement pour un type de cuisson, après préhydrolyse. La cuisson soude est celle qui contient la plus forte proportion de lignine (68,6 % pour la pâte de bois intact et 84 % pour celle de bois préhydrolysé). En ce qui concerne les saccharides, tous se retrouvent dans les LCC3 avec globalement une forte proportion d'arabinoxylanes, ce qui était attendu. Pour la pâte BI – S/AQ (27/0,1), un fort taux de galactoglucomannanes est également présent. De plus, sur la pâte BP - Kraft, les LCC2 ne présentaient aucun GGM. Il semble que la séparation entre les LCC2 et les LCC3 ne se soit pas effectuée parfaitement, les GGM se retrouvant dans la mauvaise fraction, à savoir les LCC3.

Lors de l'analyse des échantillons LCC3 du bois, une forte diminution à la fois des arabinoxylanes mais aussi de la lignine est observée. Cette diminution se retrouve dans les résultats des LCC3 des pâtes en ce qui concerne les arabinoxylanes. Cependant, pour la lignine, le résultat est différent : plus de lignine se retrouve dans les LCC3 des pâtes issues de bois préhydrolysé. Il se peut donc qu'une partie de la lignine des LCC ait été éliminée lors de la préhydrolyse. Mais lors de la cuisson, de la lignine (qui était soit non liée à d'autres composants, soit impliquée dans d'autres fractions de LCC) a pu condenser, réaction indésirable se produisant majoritairement chez le bois résineux. Cela expliquerait donc les résultats opposés obtenus sur la teneur en lignine des LCC3 de bois et de pâtes.

Le même phénomène a probablement dû se produire chez les LCC2, mais de manière moins marquée.

Une étude a montré que la séparation entre les glucomannanes et les xylanes est parfois difficile lors de l'isolation des pâtes. Cela se retrouve majoritairement pour les pâtes présentant un fort indice kappa [127]. Cette étude montre que des pâtes kraft ayant des indices kappa de 34 et 49 possèdent à la fois beaucoup de glucomannanes mais aussi de xylanes dans leurs LCC2. Une pâte kraft d'indice kappa 23 a majoritairement des glucomannanes dans ses fractions de LCC2. Ici, les LCC2 des pâtes présentant de faibles indice kappa ne possèdent pas forcément moins de xylanes que les pâtes à plus fort indice kappa. Mais ceci prouve tout

de même bien que les fractions de LCC2 et LCC3 peuvent être difficiles à séparer. Une des hypothèses apportée est la précipitation de certains xylanes en même temps que le glucomannane lors de la séparation avec l'hydroxyde de baryum [127]. En effet, les acides hexenuroniques formés pendant la cuisson pourraient entraîner la précipitation de xylanes à la suite de la formation de complexes avec les ions baryum. Les pâtes à la soude, qui contiennent un taux d'HexA plus important que les autres, ne semblent cependant pas plus sujettes à la mauvaise séparation entre glucomannanes et xylanes lors de l'isolation des LCC. Cela n'est donc probablement pas la seule explication à cette mauvaise séparation.

3.3. Chromatographie par exclusion stérique

L'analyse par exclusion stérique n'a été effectuée que sur certains échantillons de LCC de pâtes. Certains LCC en proportion trop faible n'auraient pas donné des chromatogrammes analysables ; leur analyse n'a donc pas été effectuée. La dissolution dans le DMAc-LiCl n'est pas toujours parfaite pour les LCC du fait de leur composition, malgré la dissolution de trois semaines. Les Figure 4.20, Figure 4.21 et Figure 4.22 montrent bien qu'après la filtration, tout l'échantillon n'est pas resté en solution, soit à cause d'une mauvaise dissolution, soit du fait de la taille des particules qui ne peuvent traverser les pores du filtre.



Figure 4.20 : Dissolution des LCC1 de pâtes dans le DMAc-LiCl avant filtration (dans les fioles) et après (dans les vials)

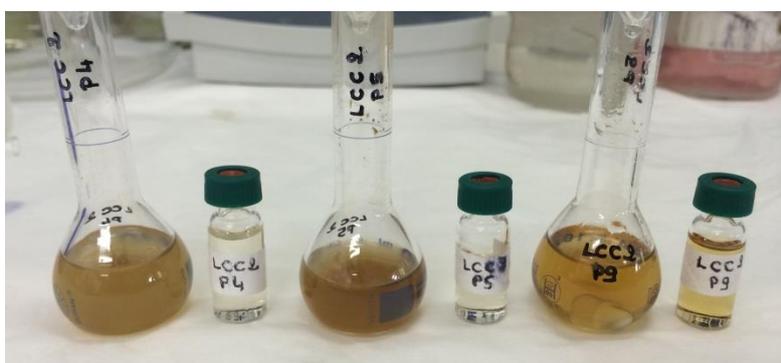


Figure 4.21 : Dissolution des LCC2 de pâtes dans le DMAc-LiCl avant filtration (dans les fioles) et après (dans les vials)

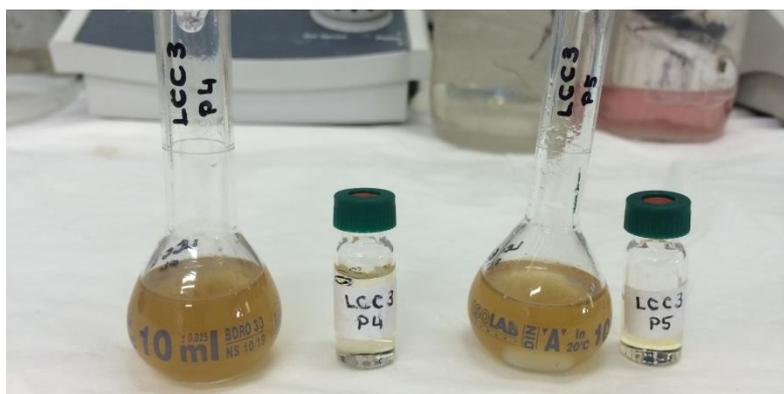


Figure 4.22 : Dissolution des LCC3 de pâtes dans le DMAc-LiCl avant filtration (dans les fioles) et après (dans les vials)

Les échantillons passés en chromatographie à exclusion stérique ne sont donc peut-être pas entièrement représentatifs du LCC correspondant car seule une partie est dissoute.

Il est possible d'effectuer deux types de comparaison. La première permet de comparer les différents types de LCC au sein d'une même pâte, la seconde de comparer les mêmes types de LCC entre différentes pâtes.

Les différentes valeurs de masses moléculaires en nombre et en masse des différentes fractions de LCC sont répertoriées dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Mn, Mw et polydispersité des LCC des pâtes analysées, calculées à partir d'un étalonnage effectué avec du polystyrène

		Mn	Mw	Polydispersité
BI - Kraft	LCC2	12100	43498	3,59
	LCC3	11715	31632	2,70
BI – S/AQ (27/0,1)	LCC2	9603	57924	6,03
	LCC3	35850	51907	1,45
BP – Kraft	LCC1	15715	28525	1,82
BP – S/AQ (27/0,1)	LCC1	303055	608319	2,09
	LCC2	20100	71091	3,54

Les polydispersités des LCC sont plutôt bonnes à l'exception des LCC2 de BI – S/AQ (27/0,1). Concernant les valeurs de Mn et Mw, celles-ci sont assez élevées, mais il faut tenir compte du fait que les LCC sont des macromolécules composées de lignine et de saccharides, ce qui leur confère une haute masse moléculaire. Les valeurs des LCC1 de BP – S/AQ (27/0,1) sont très élevées, mais les Mn et Mw sont cohérentes entre elles. Dans la littérature, il est montré que l'indice kappa des pâtes influe sur la masse moléculaire des LCC : plus l'indice kappa est faible, plus la masse moléculaire augmente. De plus, des comportements différents apparaissent en fonction des fractions de LCC : la baisse de la masse moléculaire est très marquée pour les LCC3 alors qu'elle est plus légère pour les LCC1. A un indice kappa

de 23 pour une pâte kraft, la masse moléculaire du maximum du pic des LCC1 est de 18000 alors qu'elle est de 30000 pour les LCC3 [127]. Ici, pour les LCC3 de BI – Kraft, cette valeur, notée M_p , est égale à 38221, ce qui est dans le même ordre de grandeur que ce qui est trouvé dans la littérature. L'indice kappa ici est de 20,8 donc légèrement plus bas que celui présenté dans la littérature, ce qui peut donc expliquer la hausse de M_p . L'hypothèse faite est que les molécules de petite masse moléculaire des LCC3 sont dissoutes lors de la cuisson kraft, ce qui expliquerait la hausse de la masse moléculaire M_p avec la baisse de l'indice kappa [127].

Les valeurs de M_n et M_w obtenues sur le bois dans le Chapitre 2 sont beaucoup plus faibles que pour les LCC des pâtes obtenues à partir de ces mêmes bois. La différence entre les deux est la quantité de lignine, beaucoup plus faible dans les pâtes ce qui peut expliquer ce résultat.

3.3.a. Comparaison des LCC au sein d'une même pâte

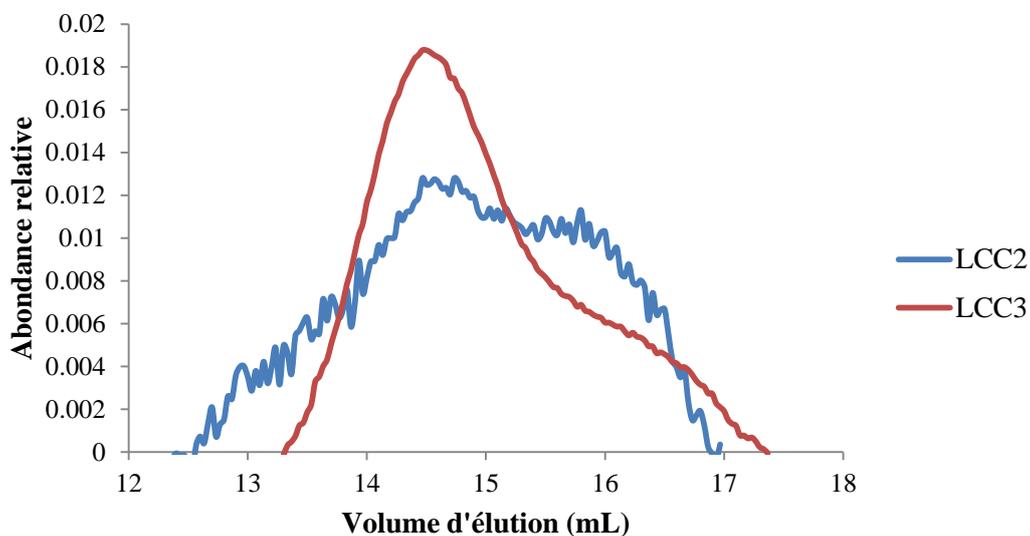


Figure 4.23 : Chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC2 et LCC3 de la pâte BI – Kraft

Le chromatogramme de chromatographie à exclusion stérique de LCC2 (Figure 4.23) n'est pas parfaitement ressorti. D'après la photographie de la dissolution de ce type de LCC, il est clair que seule une faible proportion de cette fraction est passée en analyse chromatographique. Pour les LCC3, le chromatogramme est de meilleure qualité. Les LCC2 et LCC3 passés en solution de la pâte BI – Kraft semblent tout de même avoir un volume d'élution quasi identique et donc une masse moléculaire presque équivalente. Mais la fraction non dissoute de ces LCC doit vraisemblablement avoir une masse moléculaire supérieure, ce qui expliquerait qu'elle n'a pu traverser les pores du filtre.

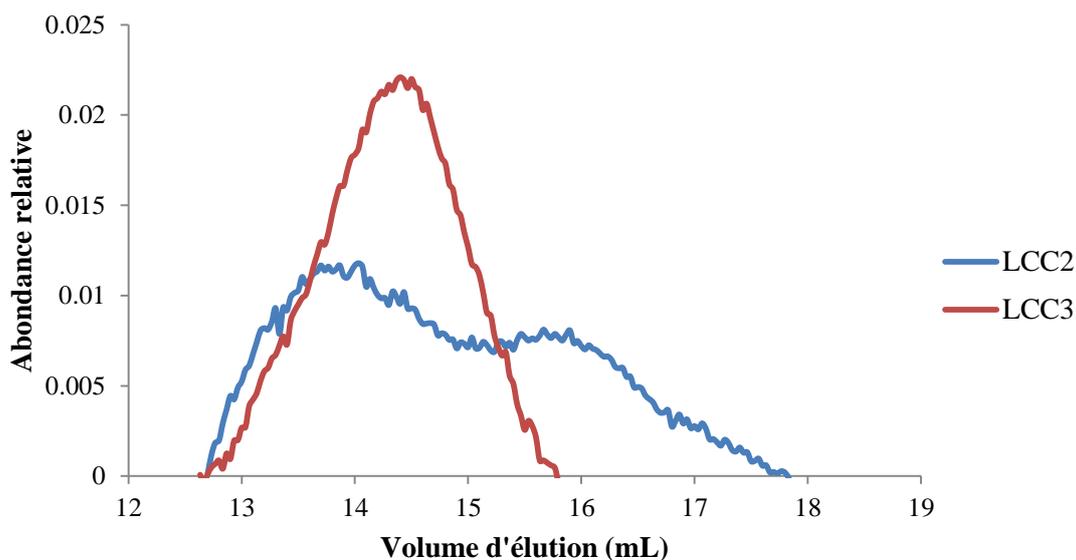


Figure 4.24 : Chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC2 et LCC3 de la pâte BI - S/AQ (27/0,1)

Les résultats des chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC2 et LCC3 de la pâte BI – S/AQ (27/0,1) sont plus ou moins similaires à ceux de la pâte BI – Kraft (Figure 4.24). Les LCC2 semblent néanmoins avoir deux fractions sortant à deux moments distincts, donc ayant des tailles différentes. Mais globalement, la masse moléculaire moyenne des LCC2 et LCC3 de la pâte BI – S/AQ (27/0,1) sont les mêmes.

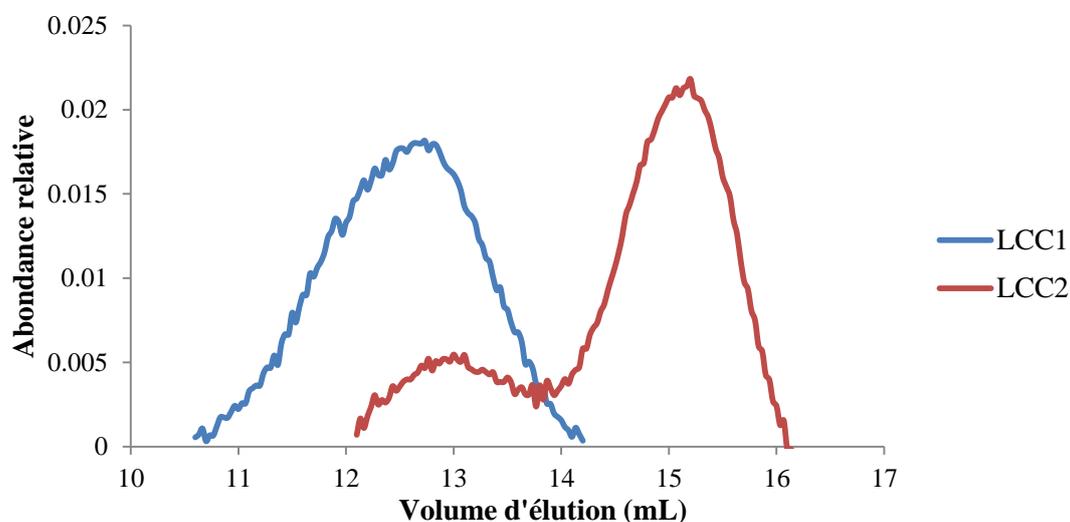


Figure 4.25 : Chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC1 et LCC2 de la pâte BP - S/AQ (27/0,1)

Une différence plus marquée a lieu entre les LCC1 et les LCC2 de la pâte BI – S/AQ (27/0,1) (Figure 4.25). Les LCC2 de cette pâte se sont également mieux dissous. La préhydrolyse a peut être rompu certaines liaisons, favorisant ainsi la dissolution dans le solvant ou bien le passage à travers le filtre. Il semble également que les LCC2 sont composés d'une petite fraction de molécules plus importantes et d'une forte proportion de plus petites molécules. Les LCC1 ont une masse moléculaire plus importante que les LCC2, ce qui est logique au vu

de la composition des LCC. La cellulose est le saccharide majoritaire des LCC1 alors que celui des LCC2 est le glucomannane, qui possède une masse moléculaire plus faible que la cellulose. De plus, la cellulose est en très forte proportion présente dans les pâtes, et en particulier dans les LCC1 des pâtes.

3.3.b. Comparaison de LCC entre différentes pâtes

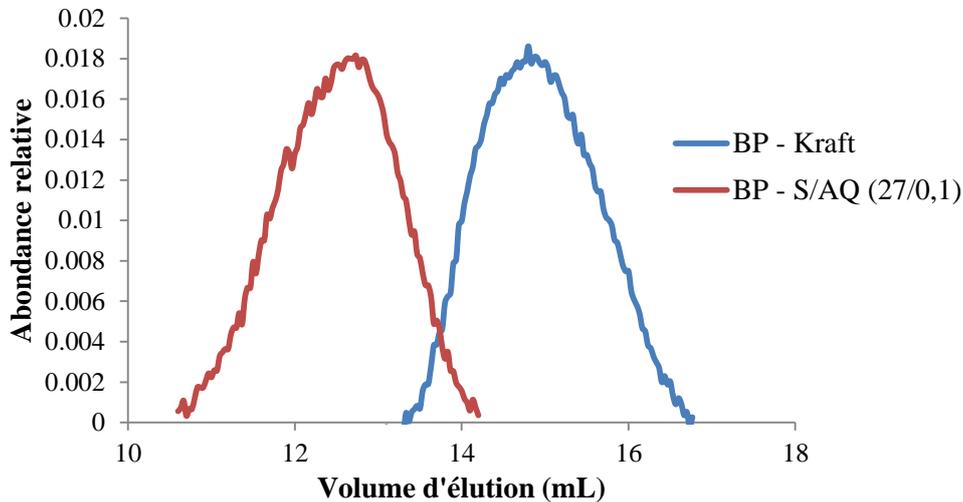


Figure 4.26 : Chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC1 des pâtes BP - Kraft et BP - S/AQ (27/0,1)

La différence des chromatogrammes de LCC1 entre les pâtes BP – Kraft et BP – S/AQ (27/0,1) est assez importante (Figure 4.26). Les LCC1 de la pâte kraft sont plus petits que ceux de la pâte soude/AQ. La cuisson kraft étant plus efficace qu'une cuisson soude/AQ, l'explication peut venir du fait que les LCC sont plus rompus pendant ce type de cuisson ou du moins du fait que les composants des LCC sont plus dépolymérisés lors de la cuisson kraft. Or la pâte BP – Kraft possède un DP_v plus important que la pâte BP – S/AQ (27/0,1) (730 contre 480). De plus, le pourcentage de lignine impliquée dans les LCC1 de BP – Kraft est seulement de 0,6 % alors qu'il est de 2,7 % pour BP – S/AQ (27/0,1). Il est donc difficile de comprendre pourquoi ce résultat est obtenu. Une explication pourrait être que tout n'a pas été solubilisé et que les échantillons analysés ne sont pas représentatifs des LCC1 de ces pâtes.

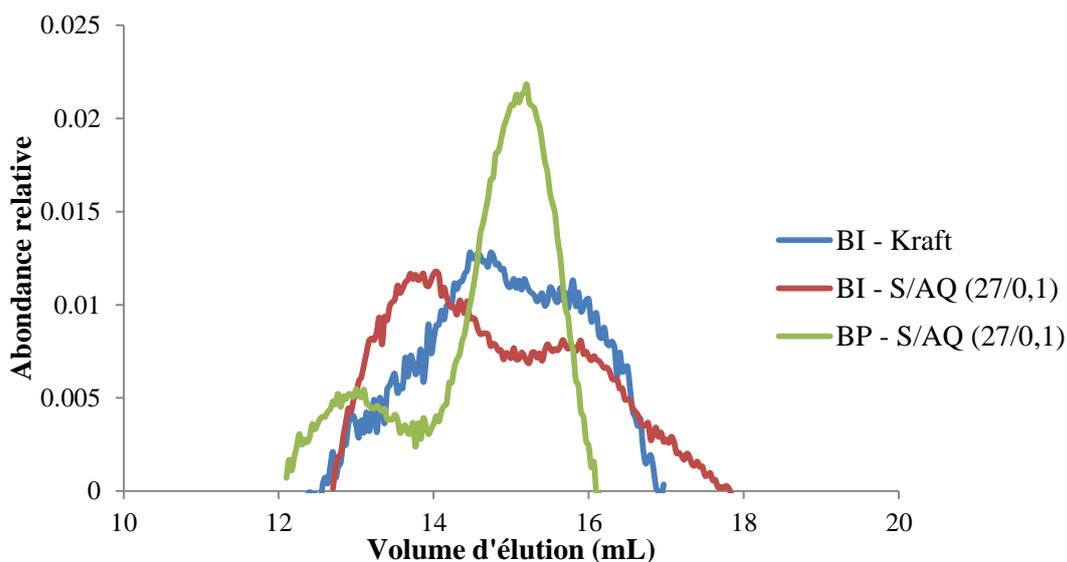


Figure 4.27 : Chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC2 des pâtes BI - Kraft, BI - S/AQ (27/0,1) et BP - S/AQ (27/0,1)

Les LCC2 sont les LCC dont les chromatogrammes sont les moins « beaux ». Lors de la filtration, le filtre se bouchait dès l'injection de la solution (Figure 4.27). Il se peut que les LCC2 aient une taille moléculaire environ égale à celle des pores du filtre de la seringue, à savoir 0,45 μm . Ils peuvent également être insolubles en solution ou former des amas qui ne peuvent être filtrés. Quelle que soit la pâte, la masse moléculaire semble quasi identique, et ce avec ou sans préhydrolyse.

Il a déjà été montré que les LCC2 n'étaient que très peu solubles dans le mélange DMAc-LiCl, et que donc, leur étude en chromatographie à exclusion est difficile [127].

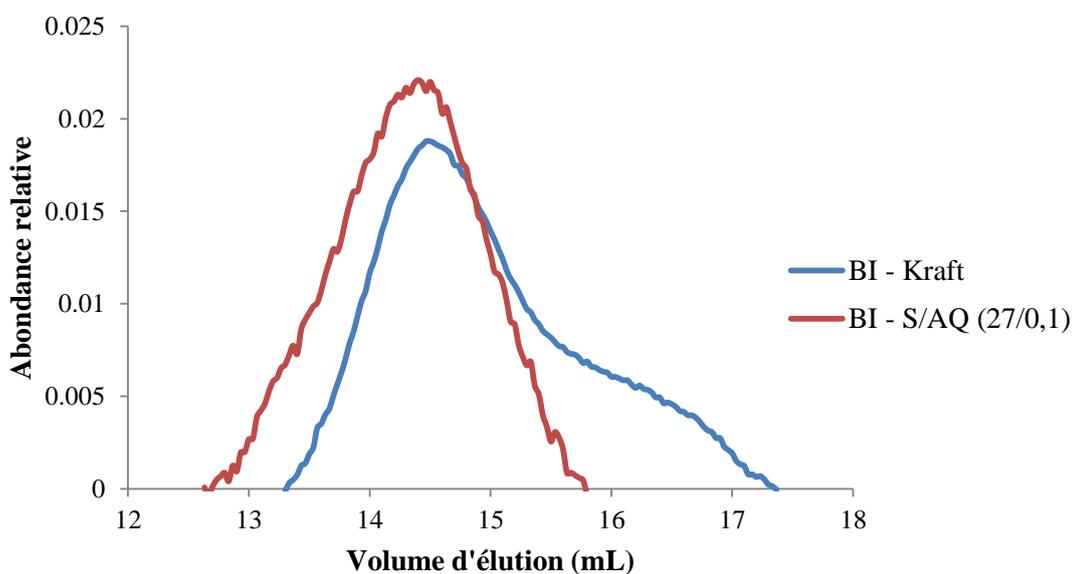


Figure 4.28 : Chromatogrammes de chromatographie à exclusion stérique des LCC3 des pâtes BI - Kraft et BI - S/AQ (27/0,1)

La proportion de lignine de la pâte impliquée dans les LCC3 est la même pour les deux types de pâtes (Figure 4.28) ; les rapports lignine des LCC3 sur indice kappa sont de 0,067 et 0,065. Cependant, les compositions des LCC3 sont différentes. Ceux de la pâte BI - Kraft

contiennent principalement de la lignine et des xylanes alors que ceux de la pâte BI – S/AQ (27/0,1) sont composés d'à peu près un tiers de lignine, de xylanes et de galactoglucomannanes. Il se peut que les glucomannanes présents soient de taille plus grande que les xylanes, ce qui peut expliquer la présence plus importante de grosses molécules.

La polydispersité de ces deux LCC est assez faible : 1,45 pour la pâte BI – S/AQ (27/0,1) et 2,70 pour BI – Kraft. Les molécules des LCC3 de BI – Kraft sont moins homogènes que celles de BI – S/AQ (27/0,1). Les masses moléculaires moyennes en nombre et en masse sont plus faibles chez BI – Kraft :

- $M_n = 11715$ contre 35850 pour BI – S/AQ (27/0,1)
- $M_w = 31632$ contre 51907 pour BI – S/AQ (27/0,1)

Cela implique la plus grande polydispersité des LCC3 de BI – Kraft : une certaine proportion de petites molécules sont présentes, probablement dues à la plus forte proportion de saccharides.

Les LCC2 et LCC3 ne semblent que très peu modifiés par le type de cuisson. Il est difficile ici de conclure quant à l'impact de la préhydrolyse sur la dépolymérisation de ce type de LCC. Néanmoins, la cuisson kraft semble avoir un plus fort impact sur la dépolymérisation des LCC1 au moins en ce qui concerne le bois intact. La baisse de la masse moléculaire peut être due à plusieurs phénomènes : la dépolymérisation des saccharides ou bien la dépolymérisation de la lignine.

3.4. Conclusion : comparaison entre pâtes préhydrolysées ou non préhydrolysées et entre types de cuisson

Les quantités de LCC des pâtes issues de bois intact et préhydrolysé sont assez proches. Si ces quantités sont rapportées au bois de départ, en multipliant les résultats par le rendement de la préhydrolyse, il y a cependant une perte significative de LCC. Les LCC entre lignine et hémicelluloses sont très fortement éliminés après préhydrolyse, ce qui confirme les résultats obtenus sur les LCC du bois. Peu de différences à ce sujet sont observées entre les pâtes kraft et soude/AQ.

En ce qui concerne la proportion de lignine impliquée dans les LCC, par rapport à la teneur en lignine des pâtes, une baisse significative due à la préhydrolyse n'a été observée que pour la cuisson kraft. C'est également ce type de pâte qui présentait la meilleure aptitude à la délignification à l'oxygène. Il se peut que la pâte issue de cuisson à la soude contienne une lignine plus condensée que la lignine de la pâte issue de cuisson kraft, ce qui rend la délignification à l'oxygène plus difficile.

Après préhydrolyse, les LCC des pâtes contiennent proportionnellement plus de lignine que sans préhydrolyse. Le taux d'hémicelluloses des LCC diminuant après préhydrolyse également, ce résultat semble logique. Enfin la séparation entre LCC2 et LCC3 est assez difficile, probablement dû au fait que plusieurs types de composants sont liés entre eux.

L'analyse de la masse moléculaire des LCC est assez difficile à effectuer, en grande partie à cause de la difficulté à dissoudre ces LCC dans le solvant de chromatographie à exclusion stérique utilisé, le mélange DMAc–LiCl. Aucune conclusion sur l'influence de la

préhydrolyse sur la dépolymérisation des LCC n'est ici obtenue. Cependant, la cuisson kraft semble être plus efficace pour dépolymériser les LCC1.

Conclusion générale

Un des objectifs de cette étude a été de développer un procédé de délignification sans soufre du bois de résineux sur des copeaux préhydrolysés. Pour comprendre pourquoi les copeaux de bois préhydrolysés se délignifient plus facilement, et pourquoi les fibres cellulosiques issues de ces copeaux sont plus faciles à délignifier avec l'oxygène, une étude des composants de ces substrats lignocellulosiques a été menée, et en particulier des complexes lignine-hydrates de carbone (LCC).

Dans un premier temps, une préhydrolyse a été appliquée à du bois de feuillus et de résineux pour pouvoir analyser et comparer l'effet de ce prétraitement sur les différents types de bois. La préhydrolyse permet d'extraire une importante partie des hémicelluloses du bois (63,7% pour les feuillus, 65,0% pour les résineux) ainsi qu'une faible proportion de lignine (33,5% pour les feuillus, 5,9% pour les résineux) et de cellulose (8,0% pour les feuillus, 8,2% pour les résineux). Une analyse comparative de la lignine résiduelle de bois résineux intact et préhydrolysé a ensuite été effectuée pour observer les modifications structurales qui peuvent être apportées par cette étape : l'analyse par RMN du ^{13}C a seulement montré de légères modifications des groupements fonctionnels de la lignine, et la chromatographie par exclusion stérique a indiqué que la masse moléculaire de la lignine n'avait été que faiblement réduite.

Ces modifications n'étant pas suffisantes pour expliquer le fait que le bois préhydrolysé se délignifie mieux, l'étude s'est poursuivie par l'étude des complexes lignine-hydrates de carbone (LCC) sur du bois résineux et du bois feuillu, intacts et préhydrolysés. Les LCC ont été isolés selon une méthode mise au point par des chercheurs du KTH en Suède. Trois types de LCC sont obtenus avec cette méthode : les LCC1 qui sont des complexes entre la lignine et la cellulose, les LCC2 des complexes entre la lignine et les galactoglucomannanes et les LCC3 des complexes entre la lignine et les xylanes. Le premier résultat intéressant est la confirmation que presque tous les constituants du bois sont liés entre eux : 80,4% pour le bois résineux et 89,5% pour le bois feuillu. Deuxièmement, une forte diminution du taux de LCC dans le bois a été observée après préhydrolyse. Avec la prise en compte du rendement de préhydrolyse, pour le bois résineux, le taux de LCC est abaissé à 59,1% et il est de 53,6% pour le bois feuillus. La baisse des LCC après préhydrolyse est principalement observée pour les complexes entre lignine et hémicelluloses, ce qui est logique du fait de l'élimination partielle des hémicelluloses lors de la préhydrolyse. Les LCC3 sont les plus touchés. Une analyse plus poussée des LCC a ensuite été effectuée. Tout d'abord, la composition des LCC de chaque bois a été étudiée, en premier lieu pour confirmer la validité du fractionnement entre LCC, puis pour voir quels types de composants des LCC étaient majoritairement éliminés lors de la préhydrolyse. Le rapport entre lignine des LCC et lignine du bois diminue pour le bois de résineux grâce à la préhydrolyse, alors qu'il augmente pour le bois de feuillus après préhydrolyse, et sa valeur pour le bois intact de feuillus est identique à celle du bois de résineux. Or le bois de feuillus est plus facile à délignifier que le bois de résineux et le bois préhydrolysé l'est plus que le bois intact. Donc ce rapport n'est pas le seul facteur à prendre

en compte pour étudier l'amélioration de la délignification du bois. Pour les saccharides, ce même rapport évolue également différemment entre bois de feuillus et de résineux après préhydrolyse. Une diminution est observée pour le bois de feuillus alors que celle-ci n'a lieu que pour la cellulose pour le bois de résineux.

Enfin, une analyse par résonance magnétique nucléaire à deux dimensions a été effectuée pour compléter la caractérisation des LCC. Cette analyse a permis de conclure à la présence d'un des réactifs d'isolation, le TBAH, dans les LCC. Cela interfère donc avec les rendements massiques obtenus, mais très probablement aussi avec les calculs de composition de chaque fraction de LCC.

Enfin, par la suite, des cuissons sans soufre ont été appliquées avec différentes conditions pour tenter d'étudier la faisabilité d'un tel procédé sur du bois de résineux. Ces cuissons, ont été appliquées sur du bois préhydrolysé, mais aussi sur du bois intact pour permettre la comparaison par rapport à un témoin. Un autre type de témoin a été utilisé : la cuisson kraft. En effet, il s'agit de la cuisson majoritairement utilisée de nos jours. Les résultats obtenus tendent à démontrer la meilleure aptitude à la délignification du bois préhydrolysé. Cependant, le rendement est inférieur pour ce type de bois, principalement à cause de l'élimination partielle des hémicelluloses lors de cette étape. Ces résultats sont valables quel que soit le type de cuisson : kraft, soude/anthraquinone ou soude, bien que les différences soient moins marquées pour la cuisson soude. Les degrés de polymérisation viscosimétrique (DPv) des pâtes préhydrolysées sont également plus faibles comparés à ceux de leur homologue issu de bois intact. Pour permettre d'améliorer le rendement et le degré de polymérisation, appliquer un alcali plus faible est une solution envisageable. Si la température de cuisson est également abaissée, les pâtes obtenues peuvent avoir un rendement élevé (à l'identique d'une pâte non préhydrolysée) tout en ayant un bon DPv mais un indice kappa plus élevé. Ces pâtes présentant également une très bonne aptitude à la délignification par l'oxygène, il a ainsi été possible de poursuivre la délignification, sans trop affecter le rendement ni le DPv par un ou deux stades à l'oxygène. Enfin de nouvelles analyses de LCC ont été effectuées, cette fois-ci sur les pâtes. La plupart des composés semblent être liés entre eux quelles que soient les pâtes. La différence entre les pâtes préparées à partir de copeaux ayant subi ou non une préhydrolyse réside principalement dans leur teneur en complexes lignine-hémicelluloses, qui est plus faible pour les pâtes issues de bois préhydrolysé.

Cette étude a permis de montrer que l'application d'une cuisson sans soufre du bois de résineux est donc possible après un prétraitement du bois de type préhydrolyse. Pour obtenir de la pâte cellulosique valorisable, l'ajout d'un alcali faible est préconisé pour atteindre des valeurs de DPv assez élevées. L'application d'un ou plusieurs stades de délignification à l'oxygène permet par la suite de diminuer l'indice kappa. Des études plus poussées sur le blanchiment de telles pâtes doivent être menées pour prouver que leur utilisation est possible en tant que pâte pour viscose par exemple.

Si le procédé de gazéification venait à se mettre en place au sein d'une bioraffinerie papetière, il serait possible d'appliquer une cuisson sans soufre du bois après une étape de préhydrolyse.

Le travail sur les LCC a permis d'apporter une explication probable à la meilleure délignification du bois préhydrolysé. Des études supplémentaires pourraient permettre d'étudier avec précision l'influence de la préhydrolyse, voire d'autres étapes, sur la structure des LCC. Il manque en effet des informations sur le type de liaisons qui engagent la lignine et les hydrates de carbone.

De plus, ce projet a permis de montrer que le réactif principal utilisé pour l'extraction des LCC (le TBAH) n'était pas totalement éliminé lors de la procédure, et entrainé en compte dans les calculs de rendement de ces LCC. Pour résoudre ce problème, notre étude a montré qu'il était possible de quantifier ce résidu par RMN du proton. La suite pourrait consister à trouver un moyen d'éliminer ce résidu des échantillons de LCC. D'autres études sur les interactions entre composants, et en particulier la cellulose et les hémicelluloses, de pâtes blanchies pourraient également permettre de comprendre la persistance d'hémicelluloses au sein de ces pâtes. En effet, il est très difficile d'éliminer totalement les hémicelluloses lors de la production de cellulose pure à usage chimique. Des interactions entre composants pourraient peut-être expliquer ces résultats.

Chapitre 5. Matériels et Méthodes

1. Les matières premières

1.1. Le bois

Le bois de résineux utilisé au cours de cette étude est un mélange de résineux français. Il a été gracieusement fourni par l'usine Fibres Excellence de Tarascon (Bouches-du-Rhône, France). Le mélange est composé de 35 % de pin sylvestre, 24 % de pin noir, 18 % de pin d'Alep, 16 % d'épicéa et 7 % de Douglas.

Le bois de feuillus utilisé pour une plus courte partie de l'étude, a également été gracieusement fourni par l'usine Fibres Excellence de Saint-Gaudens (Haute-Garonne, France). Il s'agit d'un mélange de 20% de hêtre, 39% de peuplier, 11% de chêne, 15% de châtaignier et de 15% d'un mélange d'eucalyptus, d'aulne et de platane.

1.2. Les réactifs chimiques

Au cours de cette étude de nombreux produits chimiques ont été utilisés. Tous sont des produits commerciaux pour laboratoires utilisés tels quels. Les produits répertoriés ci-dessous sont à la fois utilisés lors des étapes de procédés papetiers (cuissons, étapes de blanchiment) ou des analyses.

Procédés papetiers :

- Acétone, grade technique 99%, Chimie-Plus
- Hydroxyde de sodium, $\geq 99\%$ p.a., ISO, Carl Roth
- Sulfure de sodium, $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $>60\%$, Carl Roth
- Anthraquinone, $\geq 99\%$ HPLC, Fluka
- Sulfate de magnésium heptahydraté, p.a., Janssen Chimica
- Oxygène, Air Liquide
- Acide sulfurique, H_2SO_4 , 96%, pour analyse ca, Acros
- Peroxyde d'hydrogène, 35%, Carl Roth
- Dioxyde de chlore

Le dioxyde de chlore est fabriqué directement au laboratoire. Il s'agit d'oxydation du chlorite de sodium (ClO_2^-) en milieu acide. La concentration obtenue est alors d'environ $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et celui-ci est dosé avant chaque utilisation.

Analyses :

- Acide sulfurique, H₂SO₄, 96%, pour analyse ca, Acros
- Acide chlorhydrique, 37% Rotipuran p.a. ACS, ISO, Carl Roth
- Cupriéthylènediamine, pour détermination de la viscosité de la pâte de cellulose, Panréac
- Chlorite de sodium, ~80%, Carl Roth
- Iodure de potassium, ≥99%, Carl Roth
- Permanganate de potassium, ≥99% p.a., ACS, max 0,000005% Hg
- Acide orthophosphorique, ACS, ISO, p.a., Carlo Erba
- Dioxane, ≥99,5% p.a. ACS, ISO
- Diméthylsulfoxyde deutéré, DMSO, 99.8% Atom%D, Carl Roth
- Diméthylsulfoxyde, DMSO, Rotipuran ≥99.8% p.a., Carl Roth
- Hydroxyde de tétrabutylammonium, TBAH, 40wt% in H₂O, Sigma Aldrich
- Hydroxyde de baryum, ≥98% p.a., ISO, Carl Roth
- Acétone, Revol
- Carbonate de sodium, ≥99,8% p.a., ACS, ISO, Carl Roth
- Pyridine, Rotipuran ≥99.5% p.a., ACS
- Acide acétique, pureté = 99,5%, Acros
- Chloroforme, ≥99%, Chimie-Plus
- Diethyl éther, Rotisolv ≥99.8% Pestilyse, Carl Roth
- Diméthylacétamide, DMAc, ≥99% pour synthèse, Carl Roth
- Chlorure de lithium, LiCl, ≥99% pour analyse, ultra quality, Carl Roth
- Bromure de potassium, pour spectroscopie IR, Carl Roth
- Thiosulfate de sodium, ≥99,5% p.a., ACS, Carl Roth

2. Les procédés

2.1. Définitions

2.1.a. La siccité

La siccité correspond au pourcentage massique de matière sèche d'un matériau. Elle est calculée grâce à la formule suivante (Equation 5.1) :

$$Siccité = \% S = \frac{Masse\ sèche}{Masse\ humide} \times 100$$

Equation 5.1

La masse humide correspond à la masse du matériau à la siccité calculée.

2.1.b. Le ratio liqueur sur bois

Le ratio liqueur sur bois, noté L/B, correspond au rapport massique de liquide sur la matière sèche (Equation 5.2). La phase liquide est composée à la fois du liquide ajouté lors de l'hydrolyse ou de la cuisson mais également de l'eau contenue dans le matériau (bois ou pâte).

$$L / B = \frac{\text{Masse phase liquide}}{\text{Masse phase solide}} \quad \text{Equation 5.2}$$

2.1.c. Alcali actif, alcali effectif et sulfidité

Ces trois grandeurs permettent de caractériser la liqueur blanche qui contient les réactifs de cuisson, et permettant de calculer le pourcentage massique des réactifs de départ par rapport à la masse de bois sec de départ. Les alcalis actif et effectif sont donnés en pourcentage de soude (Equations 5.3 et 5.4) alors que la sulfidité est donnée en pourcentage (Equation 5.5).

$$\text{Alcali Actif} = AA = NaOH + Na_2S \quad \text{Equation 5.3}$$

$$\text{Alcali Effectif} = AE = NaOH + 0.5Na_2S \quad \text{Equation 5.4}$$

$$\text{Sulfidité} = \frac{Na_2S}{AA} = \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} \quad \text{Equation 5.5}$$

2.1.d. Le rendement

Les rendements de la préhydrolyse (Equation 5.6) et des cuissons (Equation 5.7) se calculent grâce au rapport de la masse de matière sèche obtenue sur la masse de matière sèche introduite.

$$\mu_{\text{préhydrolyse}} = \frac{\text{Masse de bois sec récupérée}}{\text{Masse de bois sec initiale}} \quad \text{Equation 5.6}$$

$$\mu_{\text{cuisson}} = \frac{\text{Masse de pâte sèche récupérée}}{\text{Masse de bois sec initiale}} \quad \text{Equation 5.7}$$

2.2. Préhydrolyse

2.2.a. Réacteur utilisé

Les étapes de préhydrolyse ont été effectuées grâce à un pilote : le lessiveur rotatif ERTAM. Celui-ci contient six réacteurs en acier inoxydable de 3,8 L immergés dans un bain d'huile thermo-régulé. Les six réacteurs peuvent donc être utilisés en parallèle lorsque les conditions de température et de durée sont identiques. Les régulations se font via un logiciel qui contrôle les paramètres sélectionnés. L'étape de préhydrolyse est effectuée sur des masses de bois pouvant varier entre 100 et 250 g par réacteur. La masse de bois sec ajouté est à chaque fois connue grâce à un calcul de siccité effectué au préalable sur une quantité de bois assez importante (entre 20 et 50 g) du fait de l'hétérogénéité de l'humidité des copeaux en plaçant les copeaux pendant une nuit à 105 °C. Les copeaux sont préalablement enfermés dans des sacs hermétiquement fermés pour que l'humidité puisse s'homogénéiser entre les différents copeaux. La masse de bois souhaitée est introduite dans un réacteur avec la masse d'eau nécessaire pour arriver au ratio L/B voulu. Il faut néanmoins prendre en compte la masse d'eau initialement contenue dans le bois pour calculer celle restant à ajouter. Les réacteurs

sont ensuite fermés et les rampes de températures ainsi que les durées rentrées dans le logiciel. A la fin de l'étape de préhydrolyse, le réacteur est sorti du lessiveur et est dégazé. Le bois et la liqueur sont récupérés puis versés à travers un filtre ce qui permet de récupérer l'hydrolysate d'un côté et le bois de l'autre. L'hydrolysate est conservé au congélateur et les copeaux sont rincés à grande eau pour extraire la liqueur encore présente au cœur du bois. Enfin lorsque l'eau qui s'écoule devient claire, les copeaux sont laissés à tremper plusieurs heures, en changeant régulièrement l'eau, jusqu'à ce que celle-ci soit de pH neutre. Les copeaux sont récupérés et mis dans un sac fermé hermétiquement au congélateur. Le rendement de la préhydrolyse est effectué en réalisant une mesure de siccité sur le bois préhydrolysé.

2.2.b. Conditions de préhydrolyse

Les conditions utilisées pour les préhydrolyses ont toujours été les mêmes. Ce sont des conditions assez classiques pour une autohydrolyse. La liqueur ne correspond, dans le cas d'une autohydrolyse, qu'à de l'eau. Elles sont répertoriées dans le Tableau 5.1.

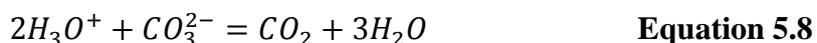
Tableau 5.1 : Conditions de préhydrolyse appliquées

Ratio L/B	4
Temps de montée en température	30 minutes
Temps à température	60 minutes
Temps de descente en température	20 minutes
Température de plateau	170 °C

2.3. Cuissons

2.3.a. Dosage des solutions d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium

Ces deux solutions sont dosées par colorimétrie à partir d'une solution d'acide chlorhydrique à 1M. Cette solution est elle-même dosée en présence d'hélianthine par passage de l'orange au rose grâce à une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 1M préparée précisément par pesée (Equations 5.8 et 5.9).



$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \times C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{eq}}} \quad \text{Equation 5.9}$$

Pour l'hydroxyde de sodium le dosage présente deux virages : un à pH 8,9 en présence de phénolphthaléine du rose à l'incolore et l'autre à pH 3,4 en présence d'hélianthine du jaune au rose. L'ajout de phénolphthaléine et d'hélianthine se fait successivement et permet de différencier la soude et les carbonates. La concentration de soude se calcule grâce aux équations suivantes :

A la première équivalence (Equation 5.10)

$$V_{eq1} \times [HCl] = n_{NaOH} + n_{Na2CO3} \quad \text{Equation 5.10}$$

A la seconde équivalence (Equation 5.11)

$$V_{eq2} \times [HCl] = n_{NaOH} + 2n_{Na2CO3} \quad \text{Equation 5.11}$$

Il faut néanmoins faire attention lors du dosage d'une solution trop basique. En effet, si le pH est trop élevé, un composé intermédiaire ne possédant pas de système conjugué étendu se forme, ce qui rend la solution incolore. Il faut donc commencer le dosage de l'hydroxyde de sodium par l'acide chlorhydrique avant de pouvoir ajouter la phénolphtaléine et voir le virage.

Pour le dosage du sulfure de sodium, 5 mL de la solution est ajoutée à environ 50 mL d'eau distillée. Le dosage se fait avec ajout d'hélianthine. Le virage a lieu à pH 3,8 avec un passage du jaune au rose. Il est important d'effectuer ce dosage sous hotte car il provoque le dégagement d'un gaz toxique, le sulfure d'hydrogène. La concentration en sulfure de sodium se calcule grâce à l'Equation 5.12.

$$[Na_2S] = \frac{V_{eq} \times [HCl] \times M_{Na_2S}}{V_{Na_2S} \times 2} = \frac{V_{eq} \times [HCl] \times 78}{5 \times 2} = V_{eq} \times [HCl] \times 7,8 \quad \text{Equation 5.12}$$

2.3.b. Conditions de cuisson

Les conditions de cuisson sont, tout comme celles de la préhydrolyse, des conditions typiques de l'industrie papetière (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Conditions de température et de durée des cuissons appliquées

Ratio L/B	4
Temps de montée en température	95 minutes
Temps à température	110 minutes
Temps de descente en température	30 minutes
Température de plateau	170 °C ou 160 °C pour une cuisson soude/AQ

En ce qui concerne les pourcentages de réactifs appliqués, cela varie selon les cuissons (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 : Pourcentages de réactifs chimiques ajoutés pour chaque cuisson

		Na ₂ S	NaOH	AQ
Bois intact	Kraft	18,9	8,1	-
	Soude	-	27	-
	Soude/AQ	-	27	0,1
Bois préhydrolysé	Kraft	18,9	8,1	-
	Soude	-	24	-
		-	27	-
	Soude/AQ	-	19	0,1
		-	19	0,1
		-	19	0,2
		-	23	0,15
-	27	0,1		

Les pourcentages appliqués sont calculés par rapport à la masse de bois sèche sur laquelle les cuissons seront appliquées. Les valeurs en gris sont les conditions de la cuisson à 160 °C.

Les cuissons sont effectuées dans les mêmes réacteurs que la préhydrolyse. Le principe est le même, à l'exception qu'il faut cette fois-ci prendre également en compte le volume des solutions de réactifs à introduire dans le volume total de liqueur. Après la fin de la cuisson, le réacteur est de nouveau sorti du lessiveur et dégazé. Puis la pâte et la liqueur noire (l'effluent de la cuisson) sont séparées à l'aide d'un filtre. La liqueur noire est conservée dans un flacon en verre pour diverses analyses. La pâte est quant à elle lavée dans un diffuseur à grande eau. Puis elle est laissée à tremper plusieurs heures en changeant l'eau régulièrement. Lorsque l'eau de trempage est limpide, la pâte est récupérée puis pressée manuellement afin d'être conditionnée dans un sac préalablement taré sous forme de petits morceaux faits à la main pour permettre une meilleure homogénéisation de l'humidité de la pâte. Après homogénéisation de l'humidité, le sac rempli est pesé et une mesure de siccité est effectuée sur une partie de la pâte pour ainsi connaître le rendement de la cuisson. Ce rendement est appelé rendement avec incuits.

2.3.c. Les incuits

Les incuits correspondent à la partie de bois qui ne s'est pas délignifiée lors de la cuisson. En usine ils sont réintroduits dans la boucle de cuisson. Dans les manipulations, ils sont retirés lors de l'étape de classage. La pâte est alors appelée pâte non classée ou pâte avec incuits avant l'étape de classage et pâte classée ou pâte sans incuits après cette étape.

Après cuisson, la pâte est passée dix minutes dans un défibreur avec un certain volume d'eau qui permet de séparer les morceaux de fibres qui ne se sont pas assez défibrés lors de la cuisson et sont donc restés agglomérés. Après cela, la pâte est insérée dans le classeur. Cet appareil permet de séparer les incuits des fibres individualisées. La pâte est introduite par le haut du classeur, qui est rempli d'eau. Au fond de celui-ci se trouve une grille avec des fentes de largeur connues (ici 0,30 mm car nous utilisons du bois de résineux) et une hélice au-dessus pour permettre aux fibres de passer à travers celles-ci. Un flux d'eau continu entraîne la pâte vers le fond du classeur. En dessous de la grille une sortie se dirigeant vers un tamis

permet de récupérer les fibres qui ont pu traverser les fentes de la grille. Les incuits eux, sont retenus par cette dernière. Il est donc possible de mesurer le taux d'incuits de la pâte. Les fibres récupérées par le tamis sont mises sous forme de petites boulettes, permettant une meilleure homogénéisation de l'humidité et simplifiant l'utilisation de la pâte dans les mesures futures. Cette pâte est stockée dans un sac, préalablement taré, fermé hermétiquement. Après homogénéisation, une mesure de siccité est effectuée et un rendement sans incuits est obtenu. La pâte, appelée pâte classée, est ensuite conservée au congélateur pour ses futurs usages.

2.3.d. Mesure de l'alcali effectif résiduel

L'alcali effectif résiduel, noté AER, représente la quantité d'équivalents hydroxydes de sodium se retrouvant dans la liqueur noire. Il est mesuré par dosage conductimétrique à la suite de la cuisson, en même temps qu'une mesure de pH de la liqueur noire.

Pour cela, 20 mL de liqueur noire est ajoutée à 130 mL d'eau distillée dans un bécher de 250 mL. Une électrode de conductimétrie est alors plongée dans la solution. La conductivité est alors mesurée. Les valeurs de conductivité sont ensuite relevées tout au long du dosage de la liqueur par une solution d'acide chlorhydrique à 1M. La courbe de conductivité en fonction du volume d'acide chlorhydrique ajouté à la liqueur est alors tracée. Le point d'inflexion de cette courbe correspond au volume équivalent. La concentration en NaOH dans la liqueur noire, qui correspond à l'alcali effectif résiduel, est alors calculée par la formule suivante (Equation 5.13) :

$$[NaOH](g/L) = AER(g/L) = \frac{V_{eq} \times [HCl]}{V_{liqueurnoire}} \times M_{NaOH} \quad \text{Equation 5.13}$$

Il s'agit de l'alcali non consommé pendant la cuisson alcaline.

En faisant l'hypothèse que les volumes de liqueur blanche et de liqueur noire sont identiques et en faisant l'approximation qu'un litre de liqueur pèse un kilogramme, l'alcali effectif résiduel peut alors être décrit par l'Equation 5.14.

$$NaOH_{restant}(g) = AER \times M_{BS} \times \frac{L/B}{1000} \quad \text{Equation 5.14}$$

Où M_{BS} est la masse de bois sec introduit en début de cuisson en g, AER est l'alcali effectif résiduel en g/L et L/B est le rapport liqueur sur bois en L de liqueur par kg de bois sec.

L'alcali effectif initial, noté AE (en %), étant connu, il est possible de remonter à la masse d'équivalents soude correspondante (Equation 5.15) :

$$NaOH_{initial}(g) = M_{BS} \times \frac{AE}{100} \quad \text{Equation 5.15}$$

Il est alors possible d'exprimer l'alcali effectif résiduel en fonction de celui-ci (Equation 5.16) :

$$AE_{non\ consommé}(\%) = 100 \times \frac{NaOH_{restant}}{NaOH_{initial}} = 10 \times \frac{AER \times L/B}{AE} \quad \text{Equation 5.16}$$

Où $NaOH_{restant}$ et $NaOH_{initial}$ sont exprimés en g, l'AER est exprimé en g/L et l'AE en %.

Le pourcentage de l'alcali effectif initial consommé est alors obtenu par l'Equation 5.17.

$$AE_{consommé}(\%) = 100 - AE_{non\ consommé}(\%) \quad \text{Equation 5.17}$$

Le dosage de l'alcali effectif résiduel est effectué deux fois sur chaque liqueur. L'incertitude associée à cette mesure est de 5% de la valeur de l'AER.

2.3.e. Indice Kappa

L'indice kappa est un indice utilisé dans l'industrie papetière qui permet de quantifier le taux de lignine contenu dans une pâte. Il permet de quantifier le taux de matière oxydable de la pâte, ce qui correspond en grande partie à la lignine. Il ne s'agit donc pas de quantifier directement le taux de lignine contenu dans la pâte, grâce à une mesure physique. En théorie, l'indice kappa des pâtes est donc proportionnel au taux de lignine contenu dans cette pâte (Equation 5.18).

$$\%lignine = 0,15 \times indice\ kappa \quad \text{Equation 5.18}$$

L'indice kappa correspond au nombre de millilitre de permanganate de potassium 0,1 N consommé par gramme de pâte à 25 °C pendant 10 minutes. Cette valeur est ramenée à celle obtenue lorsque 50 % du permanganate est consommé. Pour le calcul de cette valeur, la norme Tappi T 236 om-13 est utilisée [223].

Pour cette mesure, une masse connue de pâte est désintégrée à l'aide d'un mixeur dans 900 mL d'eau distillée. Ensuite est ajouté 50 mL de permanganate de potassium 0,2 N et 50 mL d'acide sulfurique 4 N. Le tout est mis à agiter pendant 10 minutes dans un bain thermostaté à 25 °C. Au bout de 10 minutes, la réaction est arrêtée par l'ajout de 20 mL d'iodure de potassium 1 M. Le permanganate restant est alors dosé par du thiosulfate de sodium 0,2 N (avec ajout de thiodène à la fin du dosage) : le volume de thiosulfate ajouté (noté V) sert alors dans l'équation servant à calculer l'indice kappa. La même manipulation est effectuée sans pâte et correspond au blanc de l'étude ; le volume de thiosulfate ajouté est alors noté V_{blanc} . Sont alors obtenus le pourcentage de $KMnO_4$ consommé (Equation 5.19), qui doit être compris entre 35 et 65%) ainsi que l'indice kappa (Equation 5.20).

$$KMnO_4\ consommé (\%) = \frac{(V_{blanc} - V) \times C_{Na_2S_2O_3}}{50 \times C_{KMnO_4}} \quad \text{Equation 5.19}$$

$$Indice\ kappa = \frac{(V_{blanc} - V) \times C_{Na_2S_2O_3} \times F \times F'}{0,1 \times m \times s} \quad \text{Equation 5.20}$$

Où F est le facteur de correction égal à $10^{0,00093 \times (KMnO_4\ consommé (\%) - 50)}$

Et F' est le facteur de correction de température égal à $(1 + 0,013(25 - T))$ avec T en °C. Ce facteur F' est ici égal à 1.

$C_{Na_2S_2O_3}$ est la concentration du thiosulfate de sodium, C_{KMnO_4} est la concentration du permanganate de potassium, m est la masse de pâte humide introduite, s est la siccité de la pâte.

2.3.f. Traitement d'holocellulose des pâtes

Un traitement dit d'holocellulose est appliqué sur les pâtes peu délignifiées avant la mesure de leur degré de polymérisation viscosimétrique. Cela permet d'éliminer la lignine résiduelle qui

peut empêcher la mesure correcte du degré de polymérisation des pâtes. Pour cela, 2 g de pâte équivalent sec sont ajoutés à 160 mL d'eau distillée dans une bouteille de 250 mL fermant à l'aide d'un bouchon. Le tout est agité pour permettre à la pâte d'être en suspension dans l'eau. Ensuite sont ajoutés 20 mL de chlorite de sodium à 34 g/L. Le tout est encore agité. Enfin, 20 mL d'une solution de tampon d'acide acétique à pH 4,9 sont ajoutés. La bouteille est fermée et agitée. Pour éviter toute fuite de produit chloré, la bouteille est mise dans un sac scellé avant d'être plongée dans un bain marie à 70 °C pendant 2 heures. Au bout de 2 heures, la bouteille est refroidie et l'ensemble de la solution est filtrée sur creuset numéro 2. La pâte est ensuite lavée avec de l'eau distillée pour être sûr de ne plus avoir de composés chlorés. La pâte est récupérée puis mise à sécher en petits morceaux sur un papier buvard à l'air ambiant. Le filtrat récupéré est lui neutralisé à l'aide de sulfite de sodium avant d'être éliminé dans le bidon d'effluent correspondant.

Ce traitement au chlorite de sodium a pour avantage de ne pas dégrader la cellulose tout en conservant le pH stable. La solution tampon est préparée par l'ajout de 108 g de soude dans 500 mL d'eau distillée. Lorsque la soude est bien dissoute, y ajouter 300 mL d'acide acétique concentré. Lorsque la solution est refroidie, transvaser dans une fiole de 2 L et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée en s'assurant que la solution est bien homogène.

2.3.g. Degré de polymérisation des pâtes

Le degré de polymérisation viscosimétrique des pâtes correspond au degré de polymérisation moyen de la cellulose, ce qui correspond au nombre d'unités monomères de la chaîne de cellulose. Donc plus le DP_v est grand, plus la chaîne de cellulose est longue et cela influence donc sur les propriétés mécaniques de la pâte. La mesure de ce degré de polymérisation viscosimétrique se fait à l'aide de la norme Tappi (T 230 om-13) [224]. Pour cette mesure, l'équivalent de 0,250 g de pâte sèche est dissout dans 50 mL de solution de cupriéthylènediamine à 0,5 M. Le temps d'écoulement de cette solution dans un capillaire est ensuite mesuré pour pouvoir calculer le degré de polymérisation viscosimétrique.

La pâte est tout d'abord séchée à l'air libre et sa siccité est calculée pour connaître exactement la masse de pâte à prélever. La pâte est ajoutée dans un flacon de 50 mL à 25 mL d'eau distillée et à huit billes en verre. Le flacon fermé est soumis à une agitation mécanique de 120 tr/min pendant 12 heures. Puis 25 mL de cupriéthylènediamine sont ajoutés. L'espace restant du flacon est neutralisée pendant 10 secondes grâce à un flux d'azote, la cupriéthylènediamine étant très oxydante. Le flacon est ensuite entouré d'une feuille de papier aluminium pour protéger la solution de la lumière et donc de l'oxydation et est remis à agiter pendant 2 heures à 120 tr/min. Lorsque les deux heures sont écoulées, il faut vérifier que la pâte s'est bien dissoute et alors le tube viscosimétrique est rempli partiellement avec la solution. Il est ensuite placé dans un bain thermostaté de 25 °C. Le temps d'écoulement entre les deux repères du tube est ensuite mesuré à l'aide d'un chronomètre. Le temps d'écoulement doit être compris entre 3 min et 15 min, auquel cas, la mesure doit être réitérée avec un tube de diamètre plus ou moins important en fonction. La relation entre le temps d'écoulement et la viscosité est donnée par l'Equation 5.21.

$$\eta = C \times t \times d \quad \text{Equation 5.21}$$

Où η est la viscosité en mPa.S, C est la constante du viscosimètre, t est le temps d'écoulement en secondes et d est la densité de la solution ($d = 1,052$).

Le degré de polymérisation est ensuite déduit de la viscosité par la formule suivante (Equation 5.22).

$$DPv = (0,75 \times (974 \times \log \eta - 325))^{1,105} \quad \text{Equation 5.22}$$

Il est considéré que l'incertitude lors d'une mesure de degré de polymérisation viscosimétrique est de 50 points de DPv.

2.3.h. Blancheurs

Pour mesurer la blancheur ISO d'une pâte, il faut tout d'abord confectionner une formette. Il s'agit d'un réseau fibreux plan qui est pressé puis séché. Pour cela, environ 2 g équivalent sec de pâte sont mises en suspension dans un grand volume d'eau distillée, cela dans un grand cylindre possédant une très fine toile en son bas. Très rapidement, l'eau est évacuée par cette toile, créant par là même le matelas fibreux à sa surface. La formette est ensuite pressée sur un buvard à l'aide d'un rouleau métallique et est laissé à sécher sous vide entre deux feuilles de papier à 80 °C pendant 5 minutes.

La mesure de la blancheur ISO se fait à l'aide d'un spectromètre ColourTouch Datacolor à la longueur d'onde de 457 nm. Le degré de blancheur correspond à la capacité du papier à réfléchir l'énergie incidente. La norme utilisée est la norme ISO 2470-1:2009 [225]. Il s'agit d'une méthode de mesure du facteur de réflectance diffuse dans le bleu (qui est appelé degré de blancheur ISO) des pâtes, papiers et cartons dans des conditions d'éclairage intérieur de jour. Le niveau d'énergie ultraviolette de l'éclairage de l'appareil doit être réglé pour correspondre à l'illuminant CIE C. Cela se fait à l'aide d'un étalon de référence fluorescent. Pour que la formette soit suffisamment opaque, celle-ci est pliée en quatre et la mesure est effectuée sur les huit côtés ainsi obtenus. L'incertitude de la mesure est évaluée à 0,5 point.

2.4. Blanchiment

2.4.a. Stade O

Le stade O, aussi appelé stade à l'oxygène ou délignification à l'oxygène, est le premier stade de délignification appliqué à la sortie de la cuisson. Les réacteurs utilisés pour cela sont les mêmes que ceux utilisés pour la préhydrolyse ou les cuissons. Le stade O n'utilise que la soude en réactif chimique. Du sulfate de magnésium ($MgSO_4$) est également ajouté pour protéger les fibres. Le pourcentage de soude appliqué dépend des résultats obtenus sur les pâtes. Plusieurs stades O peuvent être appliqués les uns à la suite des autres. Dans notre étude, le maximum de stades O appliqués à une même pâte s'est limité à deux. Les conditions, autres que le pourcentage de soude, appliquées sont les mêmes pour chaque pâte. Ces conditions sont répertoriées dans le Tableau 5.4

Tableau 5.4 : Conditions appliquées lors de la délignification à l'oxygène des pâtes

Température de plateau	100 °C
Pression d'oxygène	5 bar
Temps de montée en température	20 minutes
Temps à température	60 minutes
Temps de descente en température	30 minutes
Consistance	10 %
Quantité de MgSO ₄	0,3 % de la masse sèche de la pâte

La consistance correspond à la masse sèche de pâte en solution (Equation 5.23).

$$Consistance = \frac{m_{p\grave{a}te\ s\grave{e}che}}{m_{p\grave{a}te\ s\grave{e}che} + m_{liquide}} \quad \text{Equation 5.23}$$

2.4.b. Stade A (mesure des HexA)

Le stade A, ou stade acide, consiste dans notre étude à éliminer les acides hexenuroniques pour connaître le réel indice kappa de la pâte. En effet, l'indice kappa est mesuré par la méthode décrite en partie 2.3.e permet de mesurer le taux de matière oxydable de la pâte, dont les acides hexenuroniques font partie. Les éliminer et réitérer la mesure de l'indice kappa permet de déterminer l'indice kappa « corrigé » de la pâte.

Pour cela, une certaine masse de pâte connue est ajoutée à un grand volume d'eau distillée et est mixée. Puis de l'acide sulfurique est ajouté jusqu'à atteindre un pH de 2,5. L'ensemble de la solution est de nouveau mixé et le pH est mesuré de nouveau et réajusté si besoin. L'opération est réitérée jusqu'à obtenir un pH de 2,5 stable. La pâte en suspension dans l'eau acidifiée est ensuite filtrée sur creuset numéro 2 et lavée avec de l'eau distillée acidifiée à pH 2,5. La pâte est ensuite méticuleusement récupérée et ajoutée dans un sac plastique. De l'eau distillée acidifiée à pH 2,5 est ajoutée dans le sachet plastique jusqu'à atteindre une consistance de 10%. La pâte est bien malaxée pour qu'elle s'imprègne de la solution puis le sachet est fermé puis ajouté dans un sac en polyéthylène soudé. Le sac est ensuite mis au bain marie à 95 °C pendant 3 heures. Lorsque le temps est écoulé, le sachet est refroidi sous un filet d'eau froide puis le contenu est filtré et nettoyé avec de l'eau distillée. La pâte est alors récupérée et une mesure de l'indice kappa est alors effectuée dessus.

2.4.c. Les séquences de blanchiment

Deux séquences de blanchiment différentes ont été appliquées. La séquence D₀(Ep)D₁D₂ a été appliquée sur les pâtes BI – Soude (27), BI – S/AQ (27/0,1) et BP – Soude (24). Cela fait donc au total trois séquences de blanchiment. Les conditions sont déterminées en fonction de l'indice kappa de la pâte après son dernier stade O. Le pourcentage de dioxyde de chlore, ClO₂, appliqué est déterminé par la formule suivante (Equation 5.24) :

$$\%ClO_2 = \frac{0,25 \times \text{Indice Kappa}}{2,63} \quad \text{Equation 5.24}$$

Les conditions appliquées sont répertoriées dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Conditions appliquées lors des séquences de blanchiment

		BI – Soude (27)	BI – S/AQ (27/0,1)	BP – Soude (24)
D ₀	Consistance (%)	10	10	10
	Température (°C)	50	50	50
	Durée (heures)	1	1	1
	ClO ₂ (%)	1,71	1,68	1,24
Ep	Consistance (%)	10	10	10
	Température (°C)	70	70	70
	Durée (heures)	1	1	1
	NaOH (%)	1,5	1,5	1,5
	H ₂ O ₂ (%)	0,2	0,2	0,2
D ₁	Consistance (%)	10	10	10
	Température (°C)	75	75	75
	Durée (heures)	2	2	2
	ClO ₂ (%)	0,7	0,7	0,7
E	Consistance (%)	10	10	-
	Température (°C)	70	70	-
	Durée (heures)	1	1	-
	NaOH (%)	1	1	-
D ₂	Consistance (%)	10	10	10
	Température (°C)	75	75	75
	Durée (heures)	2	2	2
	ClO ₂ (%)	0,6	0,6	0,3

La séquence D₀(Ep)D₁D₂ est une séquence ECF (Elementary Chlorine Free). Les séquences ECF utilisent du dioxyde de chlore, alors que les TCF (Totally Chlorine Free) excluent tout composé chloré.

Stade D

Le stade D correspond à un stade de blanchiment au dioxyde de chlore (ClO₂). Le ClO₂ est tout d'abord dosé par iodométrie au dernier moment, sa concentration pouvant varier d'un jour sur l'autre. De plus, cette solution soit être conservée au réfrigérateur. Pour cela, 50 mL d'eau distillée, 20 mL d'acide sulfurique 4 N, 20 mL d'iodure de potassium 1 M et 1 mL de la solution de ClO₂ à doser sont introduits dans un erlenmeyer. Le mélange est ensuite dosé par du thiosulfate de potassium 0,1 N (Na₂S₂O₃) en présence de thiodène, qui sert d'indicateur coloré (ajouté vers la fin du dosage). La concentration du ClO₂ est alors calculée grâce à l'Equation 5.25.

$$[ClO_2] = \frac{V_{eq} \times [Na_2S_2O_3]}{V_{ClO_2}} \times \frac{67,5}{5} \quad \text{Equation 5.25}$$

La masse de pâte à blanchir puis l'eau distillée, pour obtenir la consistance voulue, et enfin le volume de ClO_2 sont alors ajoutés sous hotte dans un sac en polyéthylène thermoscellable. Le sac est fermé rapidement pour que le ClO_2 ne s'évapore pas. La pâte est ensuite malaxée pour que la solution de ClO_2 s'imprègne convenablement. Puis le sac est scellé et introduit dans le bain marie à température et est laissé le temps voulu. A la fin de la réaction, le sachet est refroidi sous un courant d'eau froide. La solution est récupérée pour pouvoir mesurer le pH final et doser le ClO_2 résiduel de la même façon que décrit ci-dessus mais sans ajouter d'eau cette fois-ci. La pâte est filtrée sur creuset numéro 2 et nettoyée à l'aide d'eau distillée trois fois. La pâte est ensuite conditionnée dans un sac plastique fermé au réfrigérateur. La siccité des pâtes est mesurée après au moins un jour d'homogénéisation de l'humidité, pour le calcul du rendement.

Stade Ep

Le stade Ep correspond à un stade d'extraction alcaline ; il utilise de la soude en présence de peroxyde d'hydrogène. Cette solution de soude d'environ 40 g/L, soit 1 M, est dosée le jour même. Le dosage de cette solution de soude se fait de la même façon que décrit dans la partie 2.3.a. La préparation de la pâte se fait de la même façon que celle utilisée dans un stade D, la soude remplaçant ici le dioxyde de chlore. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté par la suite, la pâte de nouveau malaxée puis le sachet fermé après avoir évacué l'air. Après la réaction, la liqueur est récupérée pour la mesure du pH, et un dosage du peroxyde résiduel est effectué. La récupération de la pâte a lieu de la même façon que pour le stade D.

Le dosage du peroxyde d'hydrogène se fait par iodométrie. 100 mL d'eau distillée, 10 mL de H_2SO_4 4 N, 15 mL de KI 1 M, 2 mL de molybdate d'ammonium à 50 g/L et enfin 1 mL de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés dans un erlenmeyer. Le peroxyde d'hydrogène doit être versé au fond de l'erlenmeyer : il faut donc plonger la pipette dans la solution quand celui-ci est ajouté. Au bout de 5 minutes, la solution est dosée avec du thiosulfate à 0,1 N en présence de thiodène qui joue le rôle d'indicateur coloré. La concentration du peroxyde d'hydrogène est alors donnée par l'Equation 5.26 :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{V_{eq} \times [Na_2S_2O_3]}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \times 17 \quad \text{Equation 5.26}$$

La concentration du peroxyde d'hydrogène utilisé est généralement d'environ 40 g/L.

2.5. Préparation des échantillons pour les isolations et analyses

2.5.a. Broyage et tamisage

Après avoir été séché à l'air, le bois est broyé à l'aide d'un broyeur Forplex. Puis celui-ci est tamisé à 40 mesh (norme Tappi T 257 cm-02) [226]. Les analyses sur le bois sont effectuées sur du bois de cette dimension.

2.5.b. Extraction à l'acétone

Une extraction à l'acétone est effectuée pour éliminer les extractibles du bois à l'aide d'un Dionex ASE 350 (Accelerated Solvent Extractor). Ce dispositif permet d'opérer une extraction à haute température et pression élevée. Le bois est broyé et tamisé à 40 mesh puis

est placé dans des cellules en zirconium qui sont introduites dans l'ASE. Un programme est ensuite entré (Tableau 5.6) :

Tableau 5.6 : Conditions d'extraction à l'acétone entrées dans l'ASE 350

Température du palier	100 °C
Durée de chauffage	5 minutes
Purge à l'azote	290 secondes
Nombre de cycles	3
Rinçage final	60% du volume de la cellule

A la sortie, le bois est séché et pesé pour connaître le pourcentage d'extraits au sein du bois. Il est également possible de récupérer la phase liquide et de la laisser s'évaporer pour mesurer le pourcentage d'extractibles.

3. Isolation des constituants

3.1. Isolation de la lignine du bois

L'isolation de la lignine est effectuée par acidolyse. Il s'agit d'une hydrolyse douce des polysaccharides qui permet la dissolution de la lignine. Le solvant utilisé pour cette dissolution est un mélange azéotropique de dioxane et d'eau distillée en proportion (82 :18), contenant 0,1 M d'acide chlorhydrique. Le bois est broyé et tamisé comme expliqué en partie 2.5.a puis subi une extraction comme expliqué en partie 2.5.b. Il est ensuite broyé à billes pendant 2 heures.

10 g de poudre de bois sont introduits dans un ballon bicol de 2 L contenant 1,5 L du mélange azéotropique. Le ballon est monté sous reflux et une ébullition contrôlée (ajout de billes de verre) est effectuée pendant 2 heures avec un flux constant d'azote. La suspension obtenue est alors filtrée sur creuset numéro 4 puis lavée 3 fois avec 300 mL d'une solution de dioxane et d'eau distillée ne contenant pas d'acide, puis avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le filtrat est alors évaporé à l'évaporateur rotatif tout en remplaçant régulièrement la quantité de dioxane évaporée par de l'eau distillée. Ceci permet de ne pas augmenter le pH de la solution mais également d'éviter tout risque d'évaporation à sec du dioxane. L'absence de dioxane permet à la lignine de précipiter. La solution est laissée une nuit au réfrigérateur puis est filtrée sur un creuset numéro 4 préalablement taré. Le précipité est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH. Le solide récupéré est alors lyophilisé et correspond à la lignine isolée. Le pourcentage de lignine isolée par rapport au taux de lignine initiale peut alors être défini.

3.2. Isolation des complexes lignine-hydrate de carbone du bois et des pâtes

L'isolation des complexes lignine-hydrates de carbone se fait à partir de bois (ou de pâte) d'une dimension inférieure ou égale à 40 mesh. 4g de ce bois (ou pâte) sont placés dans un broyeur à billes pendant 12 h. Le lendemain, le bois (ou pâte) est passé à travers le tamis de

40 mesh pour éviter que les plus grosses particules ou les agglomérats formés lors de du broyage ne passent ne soient récupérés.

Dans un bécher de 100 mL, 20 mL de DMSO (mesuré à l'aide d'une éprouvette) sont introduits. Tout en agitant, 1,88 g de poudre sont alors ajoutés au fur et à mesure pour éviter les agrégats. Lorsque tout le bois (ou pâte) est ajouté, le bécher est recouvert d'un parafilm et l'agitation est laissée pendant 1 h à 300 tours/min. Au bout d'une heure, 20 mL de TBAH (mesurés à l'aide d'une éprouvette) sont ajoutés à l'aide d'une pipette Pasteur. L'agitation est alors augmentée à 1100 tours/min car une gelée se forme lors de l'ajout de TBAH. Le bécher est de nouveau recouvert d'un parafilm et l'agitation est laissée pendant 4 h à 1100 tours/min. Au bout de 4 h, la solution est versée lentement dans un bécher de 600 mL préalablement rempli de 400 mL d'eau distillée. Le bécher est rincé à l'aide d'eau distillée et ceci est récupéré dans le bécher de 600 mL. La solution est laissée à agiter pendant 30 min avant d'être laissée à reposer pendant une nuit tout en recouvrant bien le bécher de parafilm.

Le lendemain, deux phases se sont formées. La solution est alors agitée quelques minutes pour homogénéiser l'ensemble. Puis la solution est versée dans des tubes de centrifugation. La solution est centrifugée pendant 30 min à une vitesse de 4000 rpm. La solution est récupérée dans un bécher de 600 mL. L'opération est répétée jusqu'à ce que toute la solution initiale soit centrifugée. Le précipité obtenu correspond aux LCC1 (complexes lignine-glucane). Ces LCC1 sont récupérés et mis en solution dans environ 200 mL d'eau distillée. Une agitation est mise en place jusqu'à disparition des particules. Cette solution de LCC1 est centrifugée puis l'opération est répétée jusqu'à obtenir une eau limpide. Les LCC1 sont alors remis à agiter dans environ 200 mL d'eau distillée puis la solution est mise sous dialyse pendant 3 jours (membrane en cellulose régénérée avec un WMCO de 1000 Da).

La solution récupérée lors de la séparation des LCC1 est versée lentement dans un bécher de 1 L contenant environ 400 mL d'une solution d'hydroxyde de baryum saturée sous agitation. Le bécher est ensuite recouvert de parafilm et d'aluminium (pour éviter l'oxydation au contact de l'air). La solution est laissée sous agitation pendant 30 min. Puis celle-ci est centrifugée pendant 15 min à 4000 rpm. La solution récupérée est versée dans un bécher de 1 L. Cette solution contient les LCC3 (complexes lignine-xylane). Le précipité correspond quant à lui aux LCC2 (complexes lignine-glucomannane). Les LCC2 sont récupérés dans environ 50 mL d'eau distillée et mis sous agitation jusqu'à disparition des particules. Puis la solution est neutralisée jusqu'à un pH compris entre 5 et 6 à l'aide d'une solution de HCl légèrement diluée dans de l'eau distillée. Cette solution est ensuite dialysée pendant 3 jours (membrane en cellulose régénérée avec un WMCO de 1000 Da). La solution de LCC3 est elle aussi neutralisée de la même façon que pour les LCC2. La solution de LCC3 est ensuite filtrée à l'aide d'une cellule d'ultrafiltration munie d'une membrane en cellulose régénérée de 1000 Da. Lorsqu'il ne reste plus qu'environ 50 mL de solution dans la cellule d'ultrafiltration, la solution est récupérée puis dialysée pendant 3 jours (membrane en cellulose régénérée avec un WMCO de 1000 Da).

Après avoir été dialysées, les trois solutions contenant les LCC sont lyophilisées après avoir pesé le ballon sec à vide. A la fin de la lyophilisation, le ballon plein est pesé pour connaître la masse de LCC contenue dans le bois (ou la pâte).

4. Méthodes analytiques

4.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été sous-traitée au Service Central d'Analyses du CNRS de Villeurbanne. Les cinq métaux analysés sont le fer, le cuivre, le manganèse, le magnésium et le calcium. La quantification se fait par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP).

4.2. Caractérisation du bois, des pâtes et des LCC

4.2.a. Quantification des saccharides

Hydrolyses des sucres

L'hydrolyse des sucres est une méthode utilisée pour connaître la proportion de chaque sucre au sein de l'échantillon de départ (ici : bois, pâte ou LCC). La méthode appliquée est dérivée de la norme Tappi T 249 cm-09 [197].

Le bois est broyé, tamisé à 40 mesh et les extractibles sont éliminés grâce à l'ASE. La pâte est seulement broyée, les extractibles étant supposés s'éliminer lors de la cuisson. Les LCC sont utilisés tels quels.

Pour cela, environ 0,350 g de l'échantillon équivalent sec sont pesés dans un tube à essai dans lequel est ajouté 3 mL d'acide sulfurique à 72%. L'ensemble est ensuite pillé à l'aide d'une baguette en verre et le tube à essai est ensuite placé à 30 °C pendant une heure, ce qui constitue la première hydrolyse. Régulièrement l'échantillon est pillé à l'aide de la baguette en verre. Lorsque l'heure est écoulée, le tout est transvasé dans une bouteille et 84 mL d'eau distillée est ajoutée (une partie est utilisée pour nettoyer et récupérer l'échantillon dans le tube à essai et la baguette en verre). La bouteille est bien fermée et placée dans un autoclave pour permettre la seconde hydrolyse. Lorsque la température atteint 120 °C, celle-ci est stabilisée et le chronomètre est alors déclenché pour une heure. Au bout d'une heure, la bouteille est refroidie et la solution est filtrée sur un creuset numéro 4 préalablement taré. Le filtrat est ensuite récupéré soigneusement sans ajouter d'eau. Une fois le filtrat récupéré, la bouteille est lavée à l'eau distillée pour récupérer tout le solide restant et l'eau est filtrée sur le creuset. Le creuset est placé pour une nuit à l'étuve à 105 °C pour avoir une idée approximative de la quantité de lignine insoluble contenue dans l'échantillon. Le filtrat est lui dilué et filtré (filtres en nylon de pores de 0,45 µm) pour ensuite être passé en Chromatographie liquide de Haute Performance par Echangeuse d'Anion couplée à une Détection par Ampérométrie Pulsée (HPAEC-PAD). Plusieurs dilutions de facteurs différents peuvent être effectuées pour mieux distinguer le pic des différents saccharides. En effet, le glucose qui est en forte proportion peut parfois être trop concentré et une dilution plus importante peut être nécessaire. A l'inverse, les autres saccharides nécessitent parfois une dilution plus faible pour être facilement distinguables.

Une double hydrolyse est nécessaire permettre de dépolymériser les polysaccharides puisque seuls les monosaccharides sont détectés par l'HPAEC-PAD.

Pour pouvoir obtenir la teneur en oligomères et polymères des préhydrolysats analysés, il faut effectuer une dépolymérisation totale des molécules. Celle-ci s'effectue grâce à une méthode de référence [227] : dans un tube à essai, 5 mL de solution sont ajoutés à 1 mL d'une solution d'acide sulfurique à 24%. Le tube est fermé hermétiquement et placé à 120 °C dans un chauffe-tub pendant 60 minutes avant d'être refroidi sous un filet d'eau. Les concentrations obtenues sont multipliées par un facteur 6/5 pour obtenir les concentrations avant dépolymérisation. Pour déterminer les concentrations en polysaccharides, il suffit d'effectuer la différence entre les valeurs obtenues par cette méthode et par l'analyse de l'échantillon brut.

Chromatographie

L'analyse de l'hydrolysate est effectuée par Chromatographie liquide de Haute Performance par Echangeuse d'Anion couplée à une Détection par Ampérométrie Pulsée (HPAEC-PAD) sur un appareil Dionex ICS 5000. Celui-ci est composé d'une colonne de garde (50 mm × 4 mm), d'une colonne CarboPac PA10 (250 mm × 4 mm) et d'un détecteur à ampérométrie pulsée composé d'une électrode de référence et d'une électrode d'or, le tout placé dans une enceinte thermostatée à 25 °C. L'éluant est composé de potasse fournie par un générateur d'éluant placé entre la pompe et la colonne. Le débit est fixé à 1 mL/min. Pendant la période d'acquisition, qui dure 30 minutes, la concentration de la potasse est fixée à 2 mmol/L. Puis elle est fixée à 100 mmol/L pendant 20 minutes afin de nettoyer la colonne entre les analyses. Enfin, elle repasse de nouveau à 2 mmol/L pendant 15 minutes pour stabiliser la colonne avant l'analyse suivante. Le volume d'injection de l'échantillon est de 25 µL. Il n'est pas possible de mesurer des concentrations de monosaccharides supérieures à 40 mg/L. En effet, au-delà de ces concentrations, le détecteur sature. Les échantillons sont donc dilués pour atteindre une concentration inférieure à 40 mg/L. Les facteurs de dilution les plus souvent utilisés au cours des analyses présentées ici sont 25, 50 et 100. Avant d'être injectés, les échantillons dilués sont filtrés grâce à un filtre en nylon de pores de 0,45µm. Avant chaque injection d'échantillon, et après chaque série de dix échantillons passés, une série de cinq standards est injectée. Les standards contiennent les cinq monosaccharides étudiés (glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose) à des concentrations de 5, 10, 20, 30 et 40 mg/L. Les temps de rétention de chaque monomère sont suffisamment éloignés les uns des autres pour différencier de manière convenable les différents pics obtenus.

Le logiciel Chromeleon de Dionex est utilisé pour l'exploitation des analyses.

4.2.b. Lignine Klason

La méthode dite de la lignine Klason permet de déterminer à la fois le taux de lignine soluble et de lignine insoluble (dite Klason) du bois. Cette méthode a également été ici adaptée à quelques LCC lorsque les quantités obtenues étaient suffisantes. Cette méthode est décrite dans la norme Tappi T 222 om-11 [201]. Environ 1 g de bois séché pendant une nuit à 105 °C (dont la masse est connue exactement) est ajouté à 15 mL d'acide sulfurique à 72% dans un bécher de 100 mL (la concentration de l'acide sulfurique est vérifiée par densitométrie : la densité doit être de 1,6338 sans quoi, la concentration doit être réajustée jusqu'à la densité exacte). Le bois est ensuite broyé dans l'acide pendant 2 heures à l'aide d'une baguette en verre. Puis le tout est transvasé dans un erlenmeyer de 2 L sur lequel une marque représentant

le volume de 575 mL est inscrite. De l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait : la concentration d'acide sulfurique est alors de 3%. L'erenmeyer est mis à chauffer sur une plaque chauffante. Dès que l'ébullition démarre, la réaction est lancée pour 4 heures. De l'eau distillée bouillante est régulièrement ajoutée pour rester à volume constant et donc à concentration constante. Après 4 heures, l'erenmeyer est retiré de la plaque et est laissé à refroidir en position légèrement inclinée pour permettre à la lignine de décanter pendant une nuit. Le lendemain, la solution est filtrée sur creuset numéro 4 préalablement taré. Le filtrat est récupéré avant le lavage de l'erenmeyer pour pouvoir déterminer la teneur en lignine soluble du bois. Pour cela, le filtrat est passé en spectroscopie UV-Visible. Le blanc est une solution d'acide sulfurique à 3% (norme tappi UM 250) [202]. La détermination se fait par détermination de l'absorbance à 205 nm, longueur d'onde caractéristique de la lignine. L'absorbance doit être comprise entre 0,2 et 0,7 sans quoi une dilution doit être effectuée avec de l'acide sulfurique 3% pour être comprise dans cette gamme d'absorbance. La concentration en lignine soluble en g/L est donnée par l'Equation 5.27.

$$C_{\text{lignine soluble}} = \frac{\text{absorbance}}{110} \times D \quad \text{Equation 5.27}$$

Où D est le facteur de dilution éventuellement utilisé.

Le creuset est quant à lui mis à l'étuve à 105 °C pendant une nuit. La masse de solide pesée dans le creuset correspond à la masse de lignine insoluble du bois, à partir de laquelle le pourcentage de lignine insoluble peut être retrouvé.

4.2.c. Mesure de groupements acétyles

La mesure de la quantité d'acide acétique retrouvée dans les solutions d'hydrolyse acide totale du bois ou des LCC permet de remonter à la proportion des groupements acétyles contenus dans l'échantillon.

L'analyse s'effectue grâce à une chromatographie liquide à haute performance (HPLC : High Performance Liquid Chromatography). La chaîne de chromatographie se compose d'une pompe et d'un passeur d'échantillons Thermo-Fischer, d'une pré-colonne Varian (3 mm × 5 mm) et d'une colonne à échange de ligand Varian (Hi-Plex H 7,7 mm × 300 mm), le tout placé dans une enceinte thermostatée à 65 °C. Le détecteur utilisé est un réfractomètre ERC 1715A. L'indice de réfraction est mesuré à 35 °C. Le débit de l'éluant, constitué d'acide sulfurique à 5 mmol/L, est fixé à 0,6 mL/min. Le logiciel ChromQuest, fourni par Thermo-Fischer, est utilisé pour traiter les analyses. Le volume d'injection de l'échantillon analysé est de 10 µL.

La teneur en groupes acétyles est calculée grâce à l'Equation 5.28.

$$C_{\text{groupes acétyles}} = \frac{43}{60} C_{\text{acide acétique}} \quad \text{Equation 5.28}$$

Pour le bois, la mesure a été effectuée après la première hydrolyse du bois comme effectuée lors de l'hydrolyse des sucres. Puis une dilution a été effectuée : 1 mL d'eau distillée a été ajouté pour que la solution injectée ne soit pas trop visqueuse et trop acide pour la colonne de la chromatographie. Ce facteur de dilution doit par la suite être pris en compte pour le calcul du taux d'acide acétique.

4.2.d. Mesure du taux de cendres

La mesure du taux de cendres permet de connaître le taux de matière carbonée dans le bois. La méthode consiste à faire une combustion du bois à $525 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$ et à peser la masse restante (norme T 211 om-12) [228].

4.2.e. Granulométrie laser

Les mesures de granulométrie laser permettent ici de déterminer la taille des particules de bois broyé à billes. Cette mesure est faite grâce à un Cilas 1190 particle size analyzer. Cet appareil détecte les particules de $0,03 \text{ }\mu\text{m}$ à $2300 \text{ }\mu\text{m}$. La mesure a été effectuée trois fois sur chaque bois pour confirmer les valeurs obtenues. Le principe de cette technique consiste à utiliser la diffraction de la lumière pour déterminer le rayon des particules analysées. Les particules dévient la lumière qui est ensuite analysée par un détecteur. Le principe se fonde sur la théorie de Fraunhofer (si les particules sont de taille supérieure à la longueur d'onde) : l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est grosse, plus la lumière est déviée et donc plus l'angle de diffraction est faible. Lorsque les particules sont plus petites que la longueur d'onde, la théorie appliquée est celle de Mie, où la réflexion et la diffusion de la lumière sont également prises en compte.

4.3. Analyses de spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

4.3.a. Principe

La RMN est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la structure des molécules. Le principe de la RMN repose sur le fait que certains atomes possèdent un spin, grandeur physique intrinsèque de la matière liée au moment magnétique des noyaux. Seuls les isotopes d'atomes dont le spin nucléaire est non nul peuvent être détectés par RMN. En dehors de tout champ magnétique, le spin n'a pas de niveau d'énergie préférentiel : ces derniers sont très proches voire indissociables, tout se passe comme s'il n'avait qu'un seul niveau d'énergie : il y a « dégénérescence » des niveaux d'énergie.

Sous l'influence d'un champ magnétique non nul B_0 , celui-ci lève la dégénérescence des niveaux d'énergie. En raison de la nature quantique du spin, ses niveaux d'énergie sont discrets et correspondent aux différentes orientations bien définies que le spin peut prendre. Le spin occupe alors le niveau d'énergie le plus stable, l'état dit « fondamental ».

L'écart entre deux niveaux d'énergie, ΔE , qui caractéristique du noyau considéré et du champ B_0 , est défini par l'Equation 5.29.

$$\Delta E_0 = h \times \nu_0 \quad \text{Equation 5.29}$$

Avec $\nu_0 = \gamma \times B_0$ où h est la constante de Planck, γ est le facteur gyromagnétique caractéristique de l'isotope

Chaque fréquence ν mesurée est caractéristique du noyau étudié et de son environnement chimique.

Sous l'action du champ magnétique B_1 , l'émission d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_1 sur le système étudié, va modifier l'orientation du spin si l'énergie de la

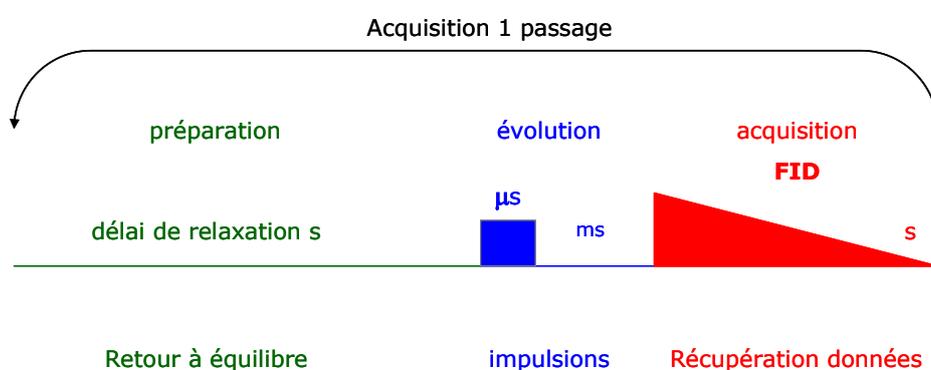
radiation correspond exactement à la différence entre les états d'énergie du spin, c'est-à-dire si $\nu_1 = \nu_0$: il est excité. Le système entre alors en résonance.

A l'arrêt du champ magnétique imposé, le spin retourne à son état d'énergie fondamental : le retour à l'équilibre est alors détecté grâce à un champ magnétique B_2 .

Un signal appelé signal de précession libre en décroissance exponentielle en fonction du temps ou FID (Free Induction Decay) est alors obtenu.

Un passage est donc constitué de :

- la phase de *préparation* où le système est laissé revenir à l'équilibre
- la phase d'*évolution* où le système est laissé évoluer sous l'influence des impulsions mises en place avec le champ B_1
- la phase d'*acquisition* pendant laquelle les données sont collectées à l'aide du champ B_2 .



Un spin n'est pas isolé dans la nature. Tous les spins nucléaires d'une molécule sont excités en même temps sous l'influence du champ B_1 . Plusieurs passages sont effectués pour accumuler le signal. Une fois l'acquisition terminée, un traitement mathématique du signal par transformée de Fourier (FT) permet alors de convertir le signal FID (fonction du temps), en fréquences de résonance, et d'extraire chacune des fréquences des noyaux excités. Chaque fréquence ν mesurée est caractéristique du noyau étudié, et de son environnement chimique. (Figure 5.1).

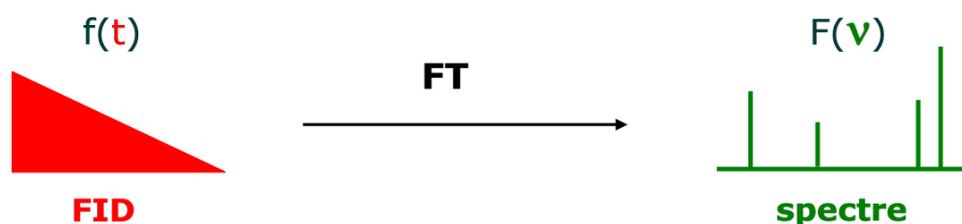


Figure 5.1 : Passage du signal FID (fonction du temps) au spectre (fonction des fréquences) par transformée de Fourier [149]

La résonance magnétique nucléaire en milieu liquide est l'une des techniques spectroscopique couramment utilisée pour l'analyse des structures chimiques de nombreuses molécules.

Dans la pratique, les atomes les plus faciles à étudier sont ceux possédant un moment de spin $I=1/2$ (exemple : ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ,...).

Trois types d'information peuvent être extraits des spectres de RMN : le déplacement chimique, noté δ , l'intégrale et la constante de couplage.

Le déplacement chimique est caractéristique d'un groupement chimique : un atome n'étant pas isolé, il est entouré par d'autres atomes plus ou moins électronégatifs qui créent un champ magnétique supplémentaire qui se superpose au champ initial B_0 . L'écart entre les états d'énergie est modifié, par conséquent la fréquence de résonance ν aussi. Celle-ci est caractéristique d'un groupement chimique. Il s'exprime en ppm. Il est lié à la fréquence de résonance par l'Equation 5.30.

$$\delta = \frac{10^6 \times (\nu - \nu_{\text{réf}})}{\nu_0} \quad \text{Equation 5.30}$$

Où δ est le déplacement chimique en ppm, ν est la fréquence de résonance en Hz, $\nu_{\text{réf}}$ est la fréquence de résonance du composé de référence en Hz (souvent définie comme étant égale à 0) et ν_0 est la fréquence de résonance de l'isotope soumis au champ B_0 en Hz.

Cela permet de comparer les spectres obtenus sur différents spectromètres en s'affranchissant de la puissance magnétique déployée. Le composé de référence dépend de l'isotope étudié : le plus commun pour la RMN ^{13}C et ^1H est le tétraméthylsilane (TMS), dont la fréquence a été définie à zéro.

L'intégrale représente l'aire sous la courbe des pics obtenus. Si la RMN a été effectuée de façon quantitative, les intégrales sont alors proportionnelles aux nombres de noyaux constituant le signal. Les temps de relaxation sont plus longs pour ce type d'analyse car il faut que le système puisse revenir à l'équilibre entre chaque impulsion. La durée de l'expérience est donc plus longue que pour les analyses qualitatives.

Enfin la constante de couplage est due à l'interaction entre les noyaux. Si les noyaux possèdent un spin non nul, les structures hyperfines sont obtenues lorsque le champ magnétique subit des modifications. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur le nombre et la nature des voisins du noyau.

4.3.b. Choix du solvant

Le solvant utilisé en RMN du liquide est un élément important. Il faut en effet que l'élément à analyser soit parfaitement dissous dans le solvant sans quoi il ne sera pas détecté par le dispositif. Toute particule en suspension, ou déposée au fond du tube ne conduira à aucun signal. Il faut aussi choisir un solvant dont les signaux n'entrent pas en interaction avec ceux de l'élément à analyser. C'est pour cela que les solvants utilisés sont deutérés, la fréquence du deutérium (^2D ou ^2H) étant différente de celle du proton (^1H) puisque leur γ est différent. Les fréquences doivent être stabilisées pendant toute la durée de l'analyse pour contrebalancer l'effet de la dérive du champ B_0 . Pour cela, toutes les fréquences sont verrouillées sur celle du deutérium du solvant. Ici, pour l'étude de la lignine ou des LCC, le solvant choisi est le DMSO- d_6 , celui-ci répondant à tous les critères ci-dessus.

4.3.c. RMN ^{13}C de la lignine

Dispositif

La lignine est une macromolécule naturelle complexe composée d'énormément de C et de H, où il n'y a pas de motif monomère régulier.

L'analyse de la RMN ^1H de la lignine serait trop compliquée du fait de la complexité et du grand nombre d'environnements chimiques existants. De plus chaque signal présente une structure hyperfine due aux couplages ^1H - ^1H . Le spectre ^1H présente donc une enveloppe avec des massifs très larges se recouvrant les uns les autres. L'autre possibilité est donc l'analyse du ^{13}C possédant une abondance naturelle plus faible que le proton, soit de 1,1%. La faible abondance du ^{13}C mais aussi sa faible sensibilité (100 fois plus faible que celle du proton) impose de travailler avec les solutions les plus concentrées possibles. Il nécessite donc des conditions d'acquisition bien différentes de celles du proton.

L'abondance du ^{13}C étant très faible, les couplages C-C ne sont pas détectés (probabilité de trouver deux ^{13}C voisins : $1\% \times 1\% = 1\%00$), mais il faut néanmoins supprimer les couplages C-H pour ne pas perdre en sensibilité et pour obtenir un spectre plus lisible de telle façon à ce qu'un carbone corresponde à un seul pic. En effet, la surface de la somme des signaux représentant le noyau est proportionnelle au nombre de noyaux, et sans cette suppression le spectre serait difficile à interpréter. La suppression des couplages se fait grâce à une bobine de découplage à large bande (BB Broad Band) qui maintient les protons dans un état d'excitation permanent. Ainsi, de l'énergie supplémentaire est apportée au système ce qui provoque des gains d'intensité des carbones. Plus le carbone est protonné, plus le gain d'intensité le sera également : c'est le nOe (nuclear Overhauser effect).

Pour une mesure quantitative, le découplage ^1H est maintenu pour conserver l'unicité des pics mais le gain d'intensité (le nOe) est lui supprimé : les protons sont alors découplés uniquement pendant la durée de l'acquisition et non pendant toute la séquence. Les temps de retour à l'équilibre (temps de relaxation) sont beaucoup plus longs pour les carbones que pour les protons en particulier ceux des carbones quaternaires, donc chaque passage nécessite des délais de relaxation plus importants et donc une durée d'expérience beaucoup plus longue.

En plus, de travailler avec des solutions concentrées en produit, il faut augmenter le plus possible le nombre de passages pour obtenir un rapport S/N le meilleur possible. Le travail se fera donc en sonde de 10 mm. Pour l'obtention d'un spectre quantitatif, il faut donc découpler les protons uniquement pendant l'acquisition, et laisser des délais de relaxation suffisants. Ces expériences carbone quantitatif nécessitent toujours un temps d'accès machine beaucoup plus important.

Les analyses RMN ^{13}C ont été effectuées à l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC) au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian UNITY400 équipé d'une sonde de 10 mm large bande BB (Broad Band) résonnant à 100,580 MHz pour le ^{13}C . Les spectres quantitatifs du ^{13}C ont été réalisés dans le DMSO- d_6 à 50 °C, avec un temps d'acquisition de 0,48 seconde, un délai de relaxation de 11 secondes, une impulsion à 45° et un découplage

proton large bande uniquement pendant le temps d'acquisition sur une largeur spectrale de 25000 Hz. Le logiciel VNMR version 6.1b sur station SUN sous exploitation Solaris a permis l'acquisition et le traitement des données. Avant la transformée de Fourier, un zéro-filling à 64 K suivi d'une apodisation avec une exponentielle de 10 Hz ont été appliqués. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (tétraméthylsilane, $\delta = 0$ ppm), le DMSO- d_6 possédant un signal à $\delta = 39,5$ ppm. Pour obtenir un spectre de RMN ^{13}C exploitable une durée minimum de 24 heures est nécessaire.

Acétylation de la lignine

L'acétylation de la lignine permet de dériver les alcools aliphatiques ainsi que les groupements phénoliques libres (Figure 5.2).

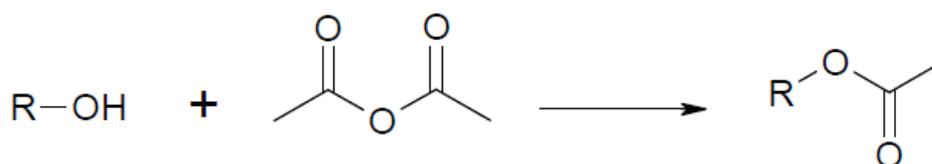


Figure 5.2 : Acétylation d'un alcool

Cela consiste à remplacer les groupements hydroxyles par des groupements acétyle. Les phénols ne peuvent en effet pas être détectés directement par ^{13}C RMN, c'est pourquoi ils sont dérivés pour former un ester. En effet, les déplacements chimiques des phénols sont très étalés et se recouvrent avec d'autres fonctions. Le groupement carboxylate formé est plus facilement détectable en RMN ^{13}C car dans cette zone il y a beaucoup moins de signaux pour la lignine. Les signaux obtenus pour les carboxylates provenant d'alcools primaires, d'alcools secondaires et de phénols sont différents et donc distinguables (Figure 5.3).

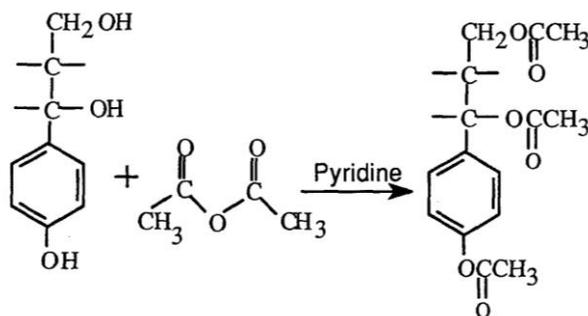


Figure 5.3 : Acétylation des fonctions hydroxyles de la lignine par l'anhydride acétique

600 mg de la lignine isolée comme décrit précédemment en Partie 3.1 est ajoutée à 9 mL d'un mélange de pyridine et anhydride acétique (V/V : 1/1) dans un ballon de 1 L. Après la solubilisation de la lignine et l'homogénéisation de l'ensemble, la solution est laissée à réagir à température ambiante pendant 24 heures. Au bout des 24 heures, 200 mL d'éthanol commercial sont ajoutés à la solution de lignine. L'ensemble est laissé à agiter pendant 30 minutes. La solution est concentrée à sec par évaporation grâce à l'évaporateur rotatif. L'opération d'ajout d'éthanol et d'évaporation est répétée une dizaine de fois pour être certain

d'avoir éliminé tous les solvants. La lignine est ensuite lyophilisée puis solubilisée dans 9 mL de chloroforme. Un mélange d'éther éthylique et d'éther de pétrole (V/V : 1/1) est ajouté pour faire précipiter la lignine. Cette dernière est alors filtrée et de nouveau lyophilisée. La lignine est ensuite conservée en étuve à 40 °C.

La dérivation peut être vérifiée par spectroscopie infrarouge. Si l'acétylation est effective, une réduction considérable des bandes vers 3400 cm⁻¹ (bande caractéristique des hydroxyles) ainsi que l'apparition d'une bande vers 1745 cm⁻¹ (bande caractéristique des carboxylates, qui viennent d'être formés) doivent être constatées.

Préparation des échantillons

300 mg de lignine sont mis à dissoudre dans 3,5 mL de DMSO-*d*₆ dans un flacon hermétiquement fermé sous agitation magnétique, en chauffant à 50 °C si besoin. Lorsque la lignine est parfaitement solubilisée, la solution est transférée dans un tube RMN de 10 mm. Ce tube doit être minutieusement lavé et séché avant tout emploi pour ne pas fausser les mesures.

4.3.d. RMN 2D

En incrémentant le temps d'évolution par pas réguliers de temps Δt_1 une série de spectres est obtenue dans le domaine des fréquences F_2 après une première transformation de Fourier par rapport à t_2 . Les fréquences F_2 présentent une modulation de l'amplitude de leur signal ou de la phase de leur signal. Une seconde transformée de Fourier, cette fois-ci par rapport à t_1 est appliquée et les fréquences F_1 sont alors obtenues. Cela permet d'obtenir des cartes 2D dont les pics de corrélations sont fonctions de la séquence d'impulsions.

L'analyse des produits a été réalisée à l'aide des séquences classiques de la RMN à 2 dimensions hétéronucléaires : HSQC (Hetero Single Quantum Coherence) et HMBC (Hetero Multiple Bond Correlation). Ces méthodes dites de détection inverse sont de plus en plus utilisées car le proton est détecté et non plus le ¹³C. La détection du noyau peu sensible se fait donc *via* un noyau qui l'est beaucoup plus par transfert d'aimantation. Des tâches de corrélation de coordonnées $\delta(^{13}\text{C}) / \delta(^1\text{H})$ qui permettent de déterminer si tel carbone est lié à tel proton et réciproquement sont obtenues. Elles donnent les corrélations entre le proton et le carbone, *via* 1 liaison pour la HSQC (¹J_{CH}) et *via* 2 à 4 liaisons pour la HMBC (ⁿJ_{CH} avec n=2 à 4 suivant la conjugaison du système).

Ces 2 types de cartes 2D ont été utilisés : l'étude s'est portée sur l'existence des couplages C-H, l'objectif étant initialement de déterminer les types de liaisons présents entre la lignine et les saccharides du bois. Tout d'abord, la HSQC permet de connaître les interactions entre carbones et protons voisins, puisqu'il s'agit d'analyser les couplages ¹J_{CH}. Cela permet une attribution des différents signaux carbones protons de la partie lignines et carbones protons de la partie sucres. La HMBC permet quant à elle d'analyser les couplages à plus longue distance ⁿJ_{CH} et donc d'observer les interactions entre carbones et protons lignine-sucres.

Les analyses RMN ¹³C ont été effectuées à l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC) au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE400 équipé d'une sonde de 5 mm BB/19F-1H/d Z-GRD résonnant à 100,612 MHz pour le ^{13}C et 400.130 MHz pour le ^1H . Le logiciel TopSpin 3.2 sous LINUX a permis l'acquisition et le traitement des données. Les séquences utilisées sont les séquences Bruker, *hsqcetgpsi2* pour les HSQC et *hmbcgpplndqf* pour les HMBC. Les enregistrements ont été réalisés dans le DMSO- d_6 à 323 K, avec un temps d'acquisition de 0,21 sec, un délai de relaxation de 1,5 sec, les fenêtres d'acquisition de 10 ppm pour le ^1H et 220 ppm pour le ^{13}C , 2048 points pour l'acquisition, 128 fid et les délais correspondants aux constantes de couplage $^1J_{\text{CH}} = 145$ Hz, et $^nJ_{\text{CH}} = 5$ Hz. Avant la transformée de Fourier, un zéro-filling à 2 K dans chaque dimension suivi d'une apodisation avec des fonctions sinus ont été appliqués.

Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés de la même manière que ceux pour la RMN ^{13}C , à l'exception que des tubes RMN de 5 mm sont cette fois-ci utilisés. Le maximum de matière est mis à dissoudre tout en s'assurant que celle-ci soit bien dissoute dans le DMSO- d_6 . Le volume de solvant utilisé est ici de 0,7 mL.

4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge consiste à faire passer un rayon d'infrarouge au travers de l'échantillon placé au sein de la machine. Le spectromètre utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La lumière passe donc dans un interféromètre. Le signal obtenu (l'interférogramme) subit une transformée de Fourier ce qui nous donne le spectre final. Le spectre IR représente en quelque sorte, « l'empreinte digitale » de la molécule et peut ainsi permettre son identification. La présence ou, au contraire, l'absence de bandes caractéristiques permet d'établir la présence ou l'absence de groupements chimiques. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles de KBr. Le KBr étant très hygroscopique, celui-ci est conservé à l'étude à 40 °C. Avant son utilisation, il est placé au dessiccateur. 0,196 g de KBr et 0,004 g de l'échantillon à analyser (sec) sont pesés précisément puis broyé à l'aide d'un mortier et pilon en agate. La poudre est ensuite versée dans une presse pour former la pastille. La poudre est soumise à une masse de 10 T pendant 10 secondes. Un blanc est également effectué. La méthode est la même, à l'exception que la pastille ne contient que du KBr (0,200 g). Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 65. La résolution utilisée est de 4 avec une accumulation de 32 passages. Le spectre est tracé entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le blanc est tout d'abord passé pour permettre au spectromètre de déduire le spectre du KBr aux échantillons analysés.

4.5. Chromatographie à Exclusion Stérique ou à Perméation de Gel (SEC ou GPC)

La Chromatographie à Exclusion Stérique (SEC) permet de séparer les molécules en fonction de leur masse moléculaire. Il s'agit d'un type de chromatographie liquide dont la phase stationnaire est composée de billes de gel réticulé poreux. Les molécules les plus petites peuvent ainsi pénétrer dans les pores des billes alors que les plus grosses n'y parvenant pas

sont éluées plus rapidement. Les molécules vont donc être séparées en fonction de leur taille, les plus grosses sortant en premier et les plus petites en dernier. Il est donc possible d'obtenir l'abondance relative des molécules en fonction de leur volume d'éluion, voire de leur masse moléculaire.

La préparation de l'échantillon consiste en la dissolution de 20 mg de lignine ou de LCC dans 10 mL de solution de DMAc-LiCl (0,5%) (mélange diméthylsulfoxyde-chlorure de lithium). L'échantillon est laissé à agiter pendant trois semaines dans le solvant pour favoriser sa dissolution puis est filtré à l'aide d'un filtre en PTFE de pores de 0,45 μm . L'étalon externe utilisé est le polystyrène. Il s'agit de l'étalon disponible se rapprochant le plus de la lignine par sa structure. L'analyse est ici effectuée sur un chromatographe Viscotek GPCmax VE2001 GPC solvent/sample module. Le détecteur utilisé est un détecteur infrarouge Viscotek VE3580 RI Detector à 35 °C et la colonne est une PolarGel-M utilisée à 75 °C.

Références bibliographiques

- [1] P. Rochette, *Le bois : sa structure, ses propriétés, ses utilisations*. Paris: Dunod, 1964.
- [2] P. Stenius et T. Joyce, *Papermaking science and technology*, vol. 3. Helsinki: Fapet Oy, 2000.
- [3] B. L. Browning, *The chemistry of wood : edited by B. L. Browning*. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [4] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., vol. Volume 1, 2 vol. 2006.
- [5] D. Fengel et G. Wegener, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin New York: W. de Gruyter, 1984.
- [6] A. J. Ragauskas, M. Nagy, D. H. Kim, C. A. Eckert, J. P. Hallett, et C. L. Liotta, « From wood to fuels: Integrating biofuels and pulp production », *Industrial Biotechnology*, vol. 2, n° 1, p. 55-65, mars 2006.
- [7] J. Boucher, « Etude des possibilités de production d'éthanol hémicellulosique dans le cadre d'une bioraffinerie papetière. », Thèse, Université de Grenoble, Grenoble, 2014.
- [8] N. Bénattar, « Contribution à l'étude du blanchiment des pâtes papetières obtenues par des procédés sans soufre », Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers), Grenoble, 2005.
- [9] M. Sanglard, « Production simultanée de fibres celluloses blanchies et de polyxylosides d'alkyle dans le cadre d'une bioraffinerie papetière », Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers), Grenoble, 2013.
- [10] S. A. Rydholm, *Pulping processes*. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [11] J. Ralph, G. Brunow, et W. Boerjan, « Lignins », in *Lignins*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [12] K. Snajberk et E. Zavarin, « Mono- and sesqui-terpenoid differentiation of Pseudotsuga of the United States and Canada », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 4, n° 3, p. 159-163, sept. 1976.
- [13] H. Ważny et J. Ważny, « On the occurrence of trace elements in wood », *Holz als Heft und Werkstoff*, vol. 22, p. 299-304, 1964.
- [14] W. E. Hillis et D. Silva, « Inorganic Extraneous Constituents of Wood », *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, vol. 33, n° 2, p. 47-53, 2009.
- [15] É. Boureau et R. Heim, *Anatomie végétale : l'appareil végétatif des phanérogames*. Paris: Presses universitaires de France, 1954.
- [16] M. Marklund, R. Tegman, et R. Gebart, « CFD modelling of black liquor gasification: Identification of important model parameters », *Fuel*, vol. 86, n° 12-13, p. 1918-1926, août 2007.
- [17] A. Roubaud, C. Chirat, M. Huet, C. Monot, et D. Lachenal, « Development of a New Pulp Production Process and Black Liquor Gasification », présenté à 14ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Lyon, France, 2013.
- [18] H.-M. Yang et P.-H. Liao, « Preparation and activity of Cu/ZnO-CNTs nano-catalyst on steam reforming of methanol », *Applied Catalysis A: General*, vol. 317, n° 2, p. 226-233, févr. 2007.

- [19] J. He et W. Zhang, « Research on ethanol synthesis from syngas », *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 9, n° 5, p. 714-719, mars 2008.
- [20] M. J. A. Tijmensen, A. P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, et M. R. M. van Hardeveld, « Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification », *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, n° 2, p. 129-152, août 2002.
- [21] A. V. Bridgwater, « Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, n° 1-2, p. 3-22, juill. 1999.
- [22] M. Pach, R. A. Zanzi, et E. Björnbom, « Torrefied Biomass a Substitute for Wood and Charcoal », présenté à 6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, Kuala Lumpur, 2002, p. 20-22.
- [23] T. N. Adams, W. J. Frederick, T. M. Grace, M. Hupa, K. Lisa, A. K. Jones, et H. Tran, *Kraft recovery boilers*, TAPPI. Atlanta, Ga., 1997.
- [24] R. Fakhrai, « Black Liquor Combustion in Kraft Recovery Boilers - Numerical Modelling », Thèse, KTH, Stockholm, Sweden, 2002.
- [25] C. Chirat, D. Lachenal, et A. Dufresne, « Biorefinery in a Kraft Pulp Mill: From Bioethanol to Cellulose Nanocrystals », *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 44, n° 1-3, p. 59-64, 2010.
- [26] A. Dufresne, *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Berlin Boston, Mass: De Gruyter, 2012.
- [27] A. Baylis, « Les Sohettes: A model for integrated biorefineries », *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 4, n° 2, p. 115-117, mars 2010.
- [28] T. Werpy et G. Petersen, « Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas », National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), DOE/GO-102004-1992, août 2004.
- [29] J. J. Bozell et G. R. Petersen, « Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited », *Green Chem.*, vol. 12, n° 4, p. 539-554, avr. 2010.
- [30] « Renewable Fuels Association », *Renewable Fuels Association*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ethanolrfa.org/>. [Consulté le: 19-oct-2015].
- [31] H. Jørgensen, J. B. Kristensen, et C. Felby, « Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities », *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 1, n° 2, p. 119-134, oct. 2007.
- [32] M. J. Taherzadeh et K. Karimi, « Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review », *BioResources*, vol. 2, n° 4, p. 707-738, nov. 2007.
- [33] B. C. Saha, « Hemicellulose bioconversion », *J IND MICROBIOL BIOTECHNOL*, vol. 30, n° 5, p. 279-291, avr. 2003.
- [34] F. M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques, et R. Bogel-Lukasik, « Hemicelluloses for fuel ethanol: A review », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 13, p. 4775-4800, juill. 2010.
- [35] « Statistiques | FAO | Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.fao.org/statistics/fr/>. [Consulté le: 19-oct-2015].
- [36] E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Gulf Professional Publishing, 1993.

- [37] S. Luňák et P. Sedlák, « Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 68, n° 1, p. 1-33, août 1992.
- [38] J. Michels et K. Wagemann, « The German Lignocellulose Feedstock Biorefinery Project », *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 4, n° 3, p. 263-267, mai 2010.
- [39] M. Yamamoto, M. Iakovlev, et A. van Heiningen, « Kinetics of SO₂-ethanol-water (SEW) fractionation of hardwood and softwood biomass », *Bioresource Technology*, vol. 155, p. 307-313, mars 2014.
- [40] W. J. J. Huijgen, A. T. Smit, J. H. Reith, et H. den Uil, « Catalytic organosolv fractionation of willow wood and wheat straw as pretreatment for enzymatic cellulose hydrolysis », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, n° 11, p. 1428-1438, nov. 2011.
- [41] C. Martín, J. Puls, B. Saake, et A. Schreiber, « Effect of glycerol pretreatment on component recovery and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse », *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 45, n° 7, p. 487, 2011.
- [42] F. Schuett, B. Saake, A. Schreiber, et J. Puls, « Two approaches for a hardwood biorefinery », présenté à The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference, Helsinki, Finlande, 2009.
- [43] N. Chacha, K. Toven, G. Mtui, J. Katima, et G. Mrema, « Steam pretreatment of pine (*Pinus patula*) for fuel ethanol production in Tanzania », présenté à Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, 2011.
- [44] K. Toven et K. Øyaas, « Pretreatment strategies in the wood based biorefinery », présenté à The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference, Helsinki, Finlande, 2009.
- [45] R. Janson, N. P. Haas, F. Schütt, B. Saake, et J. Puls, « Optimization of steam pretreatment conditions for subsequent enzymatic hydrolysis of forest residues containing different hardwood to softwood portions », présenté à Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, 2011.
- [46] K. Nyman, J. Uusitalo, J. Inkinen, M. Siika-Aho, et T. M. Kakari-Setälä, « Enzymatic hydrolysis and ethanol production of hot water extracted spruce bark », présenté à Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, 2011.
- [47] J. McDonald-Wharry, « Characterisation of watersoluble polysaccharides produced during prehydrolysis of *pinus radiata* », Master thesis, The University of Waikato, 2010.
- [48] H. Sixta et G. Schild, « New generation Kraft process », présenté à Nordic Wood Biorefinery Conference, Helsinki, Finlande, 2009, vol. 87, p. pp 26-37.
- [49] P. Vallette et C. de Choudens, *Le bois, la pâte, le papier*, 3e éd. rev. et augm. Grenoble: Centre technique de l'industrie des papiers, cartons et cellulose, 1992.
- [50] G. A. Smook, *Handbook for pulp & paper technologists*. Atlanta (Ga.) Montréal (Canada): TAPPI Press CPPA Association, 1982.
- [51] S. Ates, Y. Ni, M. Akgul, et A. Tozluoglu, « Characterization and evaluation of *Paulownia elongata* as a raw material for paper production », *African Journal of Biotechnology*, vol. 7, n° 22, p. 4153-4158, 2008.
- [52] R. Patt et O. Kordsachia, « Demands on modern pulping processes », Institute of Wood Chemistry, Hamburg, Allemagne.
- [53] J. Gominho, C. Lopes, A. Lourenço, R. Simões, et H. Pereira, « Eucalyptus globulus Stump wood as a Raw Material for Pulping », *BioResources*, vol. 9, n° 3, p. 4038-4049, 2014.
- [54] « Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry », Commission Européenne, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), déc. 2001.

- [55] AET, « Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990-2010 », Alliance for Environmental Technology, Rapport économique.
- [56] C. Coste, « Procédé de blanchiment de pâtes à papier par l'ozone », EP0712453 A1, 1996.
- [57] S. Larsson, E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi, et N.-O. Nilvebrant, « The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood », *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 24, n° 3-4, p. 151-159, févr. 1999.
- [58] R. E. Lapointe, *Précis de chimie de la cellulose*. Trois-Rivières, Québec: Cégep de Trois-Rivières, 1989.
- [59] A. Van Heiningen, « Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery », *Pulp and Paper Canada*, vol. 107, n° 6, p. 38-43, 2006.
- [60] C. V. T. Mendes, M. G. V. S. Carvalho, C. M. S. G. Baptista, J. M. S. Rocha, B. I. G. Soares, et G. D. A. Sousa, « Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept », *Food and Bioprocess Technology*, vol. 87, n° 3, p. 197-207, sept. 2009.
- [61] J. González, J. M. Cruz, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Production of antioxidants from Eucalyptus globulus wood by solvent extraction of hemicellulose hydrolysates », *Food Chemistry*, vol. 84, n° 2, p. 243-251, févr. 2004.
- [62] T. Ichikawa et Y. Mitsumura, « Effects of the Addition of New Saccharide Sweeteners on the Properties of Sponge Cakes », *Journal of Home Economics of Japan*, vol. 47, n° 5, p. 445-452, 1996.
- [63] M. Aoyama, « Steaming treatment of bamboo grass. II. Characterization of solubilized hemicellulose and enzymatic digestibility of water-extracted residue », *Cellulose chemistry and technology*, vol. 30, n° 5-6, p. 385-393, 1996.
- [64] K. Imaizumi, Y. Nakatsu, M. Sato, Y. Sedarnawati, et M. Sugano, « Effects of Xylooligosaccharides on Blood Glucose, Serum and Liver Lipids and Cecum Short-chain Fatty Acids in Diabetic Rats », *Agricultural and Biological Chemistry*, vol. 55, n° 1, p. 199-205, janv. 1991.
- [65] Y. Toyoda, Y. Hatanaka, et Y. Suwa, « Effect of xylooligosaccharides on calcium absorption », in *Proceedings of the 47th Annual Meeting of Japan Society of Nutrition and Food Science*, Tokyo, 1993.
- [66] M. Okazaki, S. Fujikawa, et N. Matsumoto, « Effect of Xylooligosaccharide on the Growth of Bifidobacteria », *Bifidobacteria and Microflora*, vol. 9, n° 2, p. 77-86, 1990.
- [67] T. May, R. I. Mackie, et K. A. Garleb, « Effect of dietary oligosaccharides on intestinal growth of and tissue damage by *Clostridium difficile* », *Mikroökologie und Therapie*, n° 23, p. 158-170, 1995.
- [68] J.-L. Wertz, « La lignine », ValBiom - Gembloux Agro-Bio Tech, Gembloux, Belgique, Note de synthèse de la Filière Agriculture et Ressources Renouvelables en Wallonie, nov. 2010.
- [69] I. Brodin, « Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins », Thèse, KTH, Stockholm.
- [70] N. Eisenreich, « BIOCOMP Report (New Classes of Engineering Composite Materials from Renewable Resources) », Rapport de la Commission Européenne.
- [71] A. Duval, « Contribution à l'étude du gluten comme matériau : apport de lignines de différentes natures. », Thèse, Université de Grenoble, Grenoble, 2013.
- [72] T. Q. Hu, Éd., *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. Boston, MA: Springer US, 2002.

- [73] B. Danielson et R. Simonson, « Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 12, n° 9, p. 923-939, janv. 1998.
- [74] M. Huet, A. Roubaud, et D. Lachenal, « Valorization of Sulfur Free Black Liquor through Hydrothermal Liquefaction », présenté à 23rd European Biomass Conference and Exhibition, Vienne, Autriche, 2015.
- [75] M. Rushton, « High Yield, High Value Biorefining for Cellulosic Ethanol », in *Lignol Energy Corp Vancouver, TAPPI International Conference on renewable Energy (Mai 2007)*, 2007.
- [76] P. Tomani, « The lignoboost process », *Cellulose Chemistry & Technology*, vol. 44, n° 1, p. 53, 2010.
- [77] G.-H. Delmas, « La BiolignineTM : Structure et Application à l'élaboration de résines époxy », Thèse, Université de Toulouse, 2011.
- [78] E. D. Larson et D. R. Raymond, « Commercializing black liquor and biomass gasifier/gas turbine technology », *Tappi journal*, vol. 80, n° 12, p. 50-57.
- [79] E. D. Larson et S. Consonni, « Performance of black liquor gasifier/gas turbine combined cycle cogeneration in the kraft pulp and paper industry », présenté à Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers and Materials, Proceedings of the Biomass Conference of the Americas, 3rd, Montreal, 1997, vol. 2, p. 1495-1512.
- [80] L. Stigsson et N. Berglin, « Black Liquor Gasification », présenté à 6th International Conference on New Available Technologies, Stockholm, Sweden, 1999.
- [81] E. D. Larson, S. Consonni, et T. G. Kreutz, « Preliminary Economics of Black Liquor Gasifier/Gas Turbine Cogeneration at Pulp and Paper Mills », *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 122, n° 2, p. 255-261, janv. 2000.
- [82] S. Consonni, E. D. Larson, T. G. Kreutz, et N. Berglin, « Black Liquor Gasifier/Gas Turbine Cogeneration », *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 120, n° 3, p. 442-449, juill. 1998.
- [83] V. Sricharoenchaikul, « Assessment of black liquor gasification in supercritical water », *Bioresource Technology*, vol. 100, n° 2, p. 638-643, janv. 2009.
- [84] A. Björkman, « Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents », *Svensk papperstidning*, vol. 59, n° 13, p. 477-485, juill. 1956.
- [85] A. Björkman, « Studies on finely divided wood Part 3. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents », *Svensk papperstidning*, vol. 60, n° 7, p. 243-251, 1957.
- [86] R. Kesraoui, « Aspects chimiques et biochimiques des complexes lignine-hydrates de carbone », Thèse, Université Joseph Fourier (Grenoble), Grenoble, 1983.
- [87] A. Payen, « Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux », *Comptes rendus*, vol. 7, p. 1052-1056, 1838.
- [88] J. Erdmann, « Ueber die Concretionen in den Birnen », *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 138, n° 1, p. 1-19, 1866.
- [89] B. O. Lindgren, L. H. Andersson, I. Lindqvist, M. Zackrisson, L. Ernster, et E. Diczfalusy, « The Lignin-Carbohydrate Linkage. », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 12, p. 447-452, 1958.
- [90] A. Hayashi et I. Tachi, « Studies on the Chemical Combination between Lignin and Carbohydrate: Part I. Relation of Wheat Straw Lignin and Pentosan on Alkali Extraction », *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, vol. 8, n° 30, p. 442-445, 1956.

- [91] A. Hayashi et I. Tachi, « Studies on the Chemical Combination between Lignin and Carbohydrate: Part VII. Constitution of Lignin-Carbohydrate Complex and Determination Method of Oxidation Products with Nitrobenzene », *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, vol. 6, n° 34, p. 462-465, 1960.
- [92] A. Hayashi et I. Tachi, « Studies on the Chemical Combination between Lignin and Carbohydrate: Part VIII. Successive Extraction of Lignin-Carbohydrate Complex from Straw », *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, vol. 6, n° 34, p. 466-468, 1960.
- [93] J. J. Lindberg, « Solubility and hydrogen-bond formation of lignins », *Paperi ja Puu*, n° 42, p. 193, 1960.
- [94] J. C. Pew, « Properties of Powdered Wood and Isolation of Lignin by Cellulytic Enzymes », *Tappi*, vol. 40, n° 7, p. 553-558, juill. 1957.
- [95] J. C. Pew et P. Weyna, « Fine Grinding, Enzyme Digestion, and the Lignin-Cellulose Bond in Wood », *Tappi*, vol. 45, n° 3, p. 247-256, mars 1962.
- [96] C. Hietner, D. R. Dimmel, et J. A. Schmidt, *Lignin and lignans : advances in chemistry*. Boca Raton: CRC, 2010.
- [97] O. P. Grushnikov et N. N. Shorygina, « The Present State of the Problem of Lignin-Carbohydrate Bonds in Plant Tissues », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 39, n° 8, p. 684, août 1970.
- [98] M. I. Chudakov, « Lignin », *Uspekhi Khimii - Russian Chemical Reviews*, n° 30, p. 184-219, 1961.
- [99] G. Lange, « Zur Kenntniss des Lignins. I. Mittheilung », *Zeitschrift für physiologische Chemie*, n° 14, p. 19, 1890.
- [100] Y. S. Pilipchuk, R. Z. Pen, et A. V. Finkel'shtein, « The nature of the bond between lignin and other wood components », *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*, vol. 3, n° 8, p. 151, 1965.
- [101] K. Freudenberg, J. M. Harkin, et H.-K. Werner, « Das Vorkommen von Benzylaryläthern im Lignin », *Naturwissenschaften*, vol. 50, n° 13, p. 476-477, janv. 1963.
- [102] K. Freudenberg, « Contributions à l'étude de la chimie et de la biogenèse de la lignine », in *Chimie et biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses : actes du Symposium international de Grenoble, juillet 1964*, Grenoble, France, 1964, p. 39-50.
- [103] K. Freudenberg, « Lignin: Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohols Lignin is duplicated by dehydrogenation of these alcohols; intermediates explain formation and structure », *Science*, vol. 148, n° 3670, p. 595-600, avr. 1965.
- [104] A. Hayashi et I. Tachi, « Studies on the Chemical Combination Between Lignin and Carbohydrate: The Existence of Phenolglycosidic Bond in Wheat Straw Lignin », *Tappi*, vol. 41, n° 9, p. 173A-178A, sept. 1958.
- [105] H. I. Bolker, « A Lignin Carbohydrate Bond as revealed by Infra-red Spectroscopy », *Nature*, vol. 197, n° 4866, p. 489-490, févr. 1963.
- [106] H. I. Bolker et N. G. Somerville, « Infrared spectroscopy of lignins. II. Lignins in unbleached pulps », *Pulp&Paper Magazine of Canada*, n° 64, p. T187-T193, 1963.
- [107] H. I. Bolker et N. Terashima, « Infrared Spectroscopy of Lignins IV. Isolation of Lignins by Solvolysis in Acetals », in *Lignin Structure and Reactions (Advances in Chemistry Series, No. 59)*, Washington D.C.: American Chemical Society, 1966, p. 110-124.
- [108] D. C. C. Smith, « p-Hydroxybenzoate groups in the lignin of aspen (populus tremula) », *J. Chem. Soc.*, n° 0, p. 2347-2351, janv. 1955.

- [109] D. C. C. Smith, « Contribution of Residues containing Carbonyl to the Ultra-Violet Absorption of Lignins », *Nature*, vol. 176, n° 4489, p. 927-928, nov. 1955.
- [110] E. Adler, J. M. Pepper, et E. Eriksoo, « Action of Mineral Acid on Lignin and Model Substances of Guaiacylglycerol- β -aryl Ether Type », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 49, n° 9, p. 1391-1392, sept. 1957.
- [111] E. Adler, K. Lundquist, et G. Miksche, « The Structure and Reactivity of Lignin », in *Lignin Structure and Reactions (Advances in Chemistry Series, No. 59)*, Washington D.C.: American Chemical Society, 1966, p. 22-35.
- [112] M. Balakshin, E. A. Capanema, H. Chang, et H. Jameel, « Comprehensive evaluation of traditional and modified methods for isolation of lignin and LCC preparations ».
- [113] G. Gellerstedt, J. Pranda, et E.-L. Lindfors, « Structural and Molecular Properties of Residual Birch Kraft Lignins », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 14, n° 4, p. 467-482, nov. 1994.
- [114] M. Lawoko, G. Henriksson, et G. Gellerstedt, « New Method for Quantitative Preparation of Lignin- Carbohydrate Complex from Unbleached Softwood Kraft Pulp: Lignin-Polysaccharide Networks I », *Holzforschung*, vol. 57, n° 1, p. 69-74, janv. 2003.
- [115] M. Balakshin, E. Capanema, H. Gracz, H. Chang, et H. Jameel, « Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy », *Planta*, vol. 233, n° 6, p. 1097-1110, févr. 2011.
- [116] I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, et D. S. Argyropoulos, « Dissolution of Wood in Ionic Liquids », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, n° 22, p. 9142-9148, oct. 2007.
- [117] B. Li, J. Asikkala, I. Filpponen, et D. S. Argyropoulos, « Factors Affecting Wood Dissolution and Regeneration of Ionic Liquids », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 5, p. 2477-2484, mars 2010.
- [118] M. Lawoko et A. R. P. van Heiningen, « Fractionation and Characterization of Completely Dissolved Ball Milled Hardwood », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 31, n° 3, p. 183-203, 2011.
- [119] J. Li, R. Martin-Sampedro, C. Pedrazzi, et G. Gellerstedt, « Fractionation and characterization of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) from eucalyptus fibers », *hfsj*, vol. 65, n° 1, p. 43-50, 2010.
- [120] F. Lu et J. Ralph, « Non-degradative dissolution and acetylation of ball-milled plant cell walls: high-resolution solution-state NMR », *The Plant Journal*, vol. 35, n° 4, p. 535-544, août 2003.
- [121] H. Meier, L. Nykänen, A. Norrby, L. Svennerholm, L. Ernster, et E. Diczfalusy, « Barium Hydroxide as a Selective Precipitating Agent for Hemicelluloses. », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 12, p. 144-146, 1958.
- [122] X. Du, G. Gellerstedt, et J. Li, « Universal fractionation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) from lignocellulosic biomass: an example using spruce wood », *The Plant Journal*, vol. 74, n° 2, p. 328-338, 2013.
- [123] J. Gierer et S. Wännström, « Formation of Alkali-Stable C-C-Bonds Between Lignin and Carbohydrate Fragments During Kraft Pulping », *Holzforschung*, vol. 38, n° 4, p. 181-184, janv. 1984.
- [124] J. Gierer et S. Wännström, « Formation of Ether Bonds between Lignins and Carbohydrates during Alkaline Pulping Processes », *Holzforschung*, vol. 40, n° 6, p. 347-352, janv. 1986.

- [125] J. L. Minor, « Chemical Linkage of Polysaccharides to Residual Lignin in Loblolly Pine Kraft Pulps », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 6, n° 2, p. 185-201, janv. 1986.
- [126] G. Henriksson, M. Lawoko, M. E. E. Martin, et G. Gellerstedt, « Lignin-carbohydrate network in wood and pulps: A determinant for reactivity », *Holzforschung*, vol. 61, n° 6, p. 668-674, nov. 2007.
- [127] M. Lawoko, R. Berggren, F. Berthold, G. Henriksson, et G. Gellerstedt, « Changes in the lignin-carbohydrate complex in softwood kraft pulp during kraft and oxygen delignification », *hfs*, vol. 58, n° 6, p. 603-610, 2005.
- [128] O. Karlsson et U. Westermark, « Evidence for chemical bonds between lignin and cellulose in kraft pulps », *Journal of pulp and paper science*, vol. 22, n° 10, p. J397-J401, 1996.
- [129] O. Karlsson et U. Westermark, « Condensation reactions between wood polymers during kraft pulping », in *Proceedings of Tappi Pulping Conference*, San Diego, 1994, vol. 1, p. 1-4.
- [130] M. Tenkanen, T. Tamminen, et B. Hortling, « Investigation of lignin-carbohydrate complexes in kraft pulps by selective enzymatic treatments », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 51, n° 2, p. 241-248, févr. 1999.
- [131] H. Chen, *Biotechnology of lignocellulose: theory and practice*. Springer, 2014.
- [132] D. J. Nicholson, G. V. Duarte, E. F. Alves, D. J. Kiemle, et R. C. Francis, « Preliminary Results on an Approach for the Quantification of Lignin-Carbohydrate Complexes (LCC) in Hardwood Pulps », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 32, n° 3, p. 238-252, juill. 2012.
- [133] M. Lawoko, G. Henriksson, et G. Gellerstedt, « Characterization of lignin-carbohydrate complexes from spruce sulfite pulp », *Holzforschung*, vol. 60, n° 2, p. 162-165, mars 2006.
- [134] M. Lawoko, G. Henriksson, et G. Gellerstedt, « Structural Differences between the Lignin-Carbohydrate Complexes Present in Wood and in Chemical Pulps », *Biomacromolecules*, vol. 6, n° 6, p. 3467-3473, nov. 2005.
- [135] V. L. Silva, H. Jameel, et J. L. Colodette, « Effects of Lignin Carbohydrates Complexes of Hardwoods Hybrids on Kraft Pulping Process », présenté à 6th International Colloquium on Eucalyptus Pulp, Colonia del Sacramento, Uruguay, 2013.
- [136] M. S. Tunc et A. R. P. van Heiningen, « Hydrothermal dissolution of mixed southern hardwoods », *hfs*, vol. 62, n° 5, p. 539-545, 2008.
- [137] M. S. Tunc et A. R. P. van Heiningen, « Hemicellulose Extraction of Mixed Southern Hardwood with Water at 150 °C: Effect of Time », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n° 18, p. 7031-7037, sept. 2008.
- [138] Y.-Z. Lai, « Chemical degradation », in *Wood and Cellulosic Chemistry, second edition, revised and expanded*, 2^e éd., CRC Press, 2000, p. pp 443-512.
- [139] M. J. Taherzadeh et K. Karimi, « Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review », *BioResources*, vol. 2, n° 3, p. 472-499, août 2007.
- [140] J. R. M. Almeida, M. Bertilsson, M. F. Gorwa-Grauslund, S. Gorsich, et G. Lidén, « Metabolic effects of furaldehydes and impacts on biotechnological processes », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 82, n° 4, p. 625-638, janv. 2009.
- [141] M. Leschinsky, G. Zuckerstätter, H. K. Weber, R. Patt, et H. Sixta, « Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 1: Comparison of different lignin fractions formed during water prehydrolysis », *Holzforschung*, vol. 62, n° 6, janv. 2008.

- [142] J. Lora et M. Wayman, « Delignification of hardwoods by autohydrolysis and extraction », *Tappi*, vol. 6, n° 61, p. 47-50, 1978.
- [143] T. Ikeda, Y. Tomimura, K. Magara, M. Ishihara, et S. Hosoya, « Sulfuric acid bleaching of kraft pulp III: reactivity of kraft pulping-resistant structures under acidic conditions », *J Wood Sci*, vol. 45, n° 5, p. 417-424, oct. 1999.
- [144] T. Yokoyama et Y. Matsumoto, « Revisiting the mechanism of β -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin. Part 1: Kinetics of the formation of enol ether from non-phenolic C6-C2 type model compounds », *Holzforschung*, vol. 62, n° 2, p. 164-168, 2008.
- [145] D. V. Evtuguin, C. P. Neto, A. M. S. Silva, P. M. Domingues, F. M. L. Amado, D. Robert, et O. Faix, « Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation Eucalyptus globulus Wood », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, n° 9, p. 4252-4261, sept. 2001.
- [146] S. Li, K. Lundquist, et U. Westermark, « Cleavage of arylglycerol β -aryl ethers under neutral and acid conditions », *Nordic Pulp&Paper Research Journal*, vol. 4, n° 15, p. 292-299, 2000.
- [147] M. Leschinsky, H. K. Weber, R. Patt, et H. Sixta, « Formation of insoluble components during autohydrolysis of Eucalyptus globulus », *Lenzinger Berichte*, vol. 87, p. 16-25, 2009.
- [148] G. Garrote, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Generation of xylose solutions from Eucalyptus globulus wood by autohydrolysis–posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics », *Bioresource Technology*, vol. 79, n° 2, p. 155-164, sept. 2001.
- [149] L. Boiron, « Etude de l'impact de l'extraction des hémicelluloses du bois sur les procédés d'obtention de cellulose et d'éthanol dans le cadre d'une bioraffinerie lignocellulosique », Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers), Grenoble, 2012.
- [150] M. Leschinsky, G. Zuckerstätter, H. K. Weber, R. Patt, et H. Sixta, « Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 2: Influence of autohydrolysis intensity », *Holzforschung*, vol. 62, n° 6, p. 653-658, nov. 2008.
- [151] T. Song, A. Pranovich, I. Sumerskiy, et B. Holmbom, « Extraction of galactoglucomannan from spruce wood with pressurised hot water », *Holzforschung*, vol. 62, n° 6, p. 659-666, nov. 2008.
- [152] R. L. Casebier, J. K. Hamilton, et H. L. Hergert, « Chemistry and mechanism of water prehydrolysis of southern pine wood », vol. 52, p. pp. 2369-2377, déc. 1969.
- [153] J. Li, K. Kisara, S. Danielsson, M. E. Lindström, et G. Gellerstedt, « An improved methodology for the quantification of uronic acid units in xylans and other polysaccharides », *Carbohydrate Research*, vol. 342, n° 11, p. 1442-1449, août 2007.
- [154] J. George, « Délignification prolongée en milieu alcalin à l'aide d'un réacteur à lit fixe et à faible temps de passage : application à la fabrication de la pâte à papier », Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers), Grenoble, 1998.
- [155] P. Tikka, *Papermaking science and technology*, 2e éd. Helsinki (Finlande): Fapet Oy, 2011.
- [156] T. Iversen et S. Wännström, « Lignin-Carbohydrate Bonds in a Residual Lignin Isolated from Pine Kraft Pulp », *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, vol. 40, n° 1, p. 19-22, 2009.
- [157] « Chemistry of Kraft Pulp_technical review ». [En ligne]. Disponible sur: http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/ragauskas_tech_reviews.html#Biomass_Lignin. [Consulté le: 22-oct-2015].

- [158] C. Chirat, L. Boiron, et F. Pouyet, « Simultaneous production of ethanol and softwood kraft pulp: adapted operating conditions », présenté à 16th ISWFPE, Tianjin, Chine, 2011, p. p778-783.
- [159] R. C. Francis, T. S. Bolton, N. Abdoulmoumine, N. Lavrykova, et S. K. Bose, « Positive and negative aspects of soda/anthraquinone pulping of hardwoods », *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 17, p. 8453-8457, nov. 2008.
- [160] C. Chirat, L. Boiron, et D. Lachenal, « Bleaching ability of pre-hydrolysed pulps in the context of a biorefinery mill », présenté à International Pulp Bleaching Conference, Portland, USA, 2011.
- [161] B. Bach et G. Fiehn, « New possibilities for carbohydrate stabilization in alkaline pulping of wood », *Zellstoff und Papier*, vol. 21, n° 1, p. 3, 1972.
- [162] J. Gratzl, « Redox processes in alkaline pulping in the presence of anthraquinone compounds - an overview », présenté à 7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Beijing, Chine, 1993, vol. 1, p. 1-8.
- [163] G. Brunow et K. Poppius, « A kinetic study on the mechanism of beta-O-4 ether cleavage in soda-anthraquinone pulping », *Paperi ja puu*, n° 12, p. 783-785, 1981.
- [164] P. Hart et A. Rudie, « Anthraquinone - A Review of the Rise and Fall of a Pulping Catalyst », in *Proceedings of the TAPPI PEERS Conference*, Tacoma, WA, 2014.
- [165] « Chemicals Known to the State to Cause Cancer or Reproductive Toxicity », State of California Environmental Protection Agency, juin 2014.
- [166] « BfR removes anthraquinone from its list of recommendations for food packaging », Bundesinstitut für Risikobewertung, 005/2013, févr. 2013.
- [167] M. Sarwar Jahan, M. Shamsuzzaman, M. M. Rahman, S. M. Iqbal Moeiz, et Y. Ni, « Effect of pre-extraction on soda-anthraquinone (AQ) pulping of rice straw », *Industrial Crops and Products*, vol. 37, n° 1, p. 164-169, mai 2012.
- [168] Y. Lei, S. Liu, J. Li, et R. Sun, « Effect of hot-water extraction on alkaline pulping of bagasse », *Biotechnology Advances*, vol. 28, n° 5, p. 609-612, sept. 2010.
- [169] Molin, « Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength », *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 17, n° 01, p. 014-019, mars 2002.
- [170] M. S. Jahan et M. M. Rahman, « Effect of pre-hydrolysis on the soda-anthraquinone pulping of corn stalks and *Saccharum spontaneum* (kash) », *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, n° 2, p. 583-588, avr. 2012.
- [171] J. C. García, M. A. M. Zamudio, A. Perez, M. J. Feria, J. L. Gomide, J. L. Colodette, et F. López, « Soda-AQ Pulping of Paulownia Wood After Hydrolysis Treatment », *BioResources*, vol. 6, n° 2, p. 971-986, févr. 2011.
- [172] O. Kordsachia, S. Roßkopf, et R. Patt, « Production of spruce dissolving pulp with the Prehydrolysis-Alkaline Sulfite process (PH-ASA) », *Lenzinger Berichte*, vol. 83, n° 1, p. 24-34, 2004.
- [173] H. Lu, R. Hu, A. Ward, T. E. Amidon, B. Liang, et S. Liu, « Hot-water extraction and its effect on soda pulping of aspen woodchips », *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, p. 5-13, avr. 2012.
- [174] G. Garrote, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Hydrothermal processing of lignocellulosic materials », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 57, n° 3, p. 191-202, juin 1999.
- [175] A. J. Ragauskas, « High Selectivity Oxygen Delignification Final report DOE », Institute of Paper Science and Technology, Georgia Institute of Technology, Rapport technique, 2005.

- [176] B. Parsad, A. Kirkman, H. Jameel, J. Gratzl, et V. Magnotta, « Mill closure with high-kappa pulping and extended oxygen delignification », in *Tappi journal*, 1996, vol. 79, p. 144-152.
- [177] E. Bergnor, P. Sandström, et K. Sjöblom, « Modified cooking and oxygen bleaching for improved production economy and reduced effluent load », *Nordic Pulp&Paper Research Journal*, vol. 3, n° 3, p. 145-155, 1988.
- [178] T. J. McDonough, « Oxygen bleaching process », *Tappi Journal*, vol. 6, n° 69, p. 46-52, 1986.
- [179] B. N. Brogdon, « Influence of oxidized lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on the kappa number test », *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 27, n° 11, nov. 2001.
- [180] B. N. Brogdon, D. G. Mancosky, et L. A. Lucia, « New Insights into Lignin Modification During Chlorine Dioxide Bleaching Sequences (I): Chlorine Dioxide Delignification », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 24, n° 3, p. 201-219, janv. 2005.
- [181] G. Richter, « Some aspects of prehydrolysis pulping », *Tappi*, vol. 39, p. 193-210, 1956.
- [182] T. Amidon, G. Goyal, C. Yin, et B. Bujanovic, « The impact of hot-water extraction (HWE) of Northern Hardwoods on conventional bleach plant operations and potential chemical savings », in *TAPPI 2011 International Pulp Bleaching Conference Proceedings*, Portland, USA, 2011.
- [183] L. Hakansdotter et L. Olm, « Soda-AQ pulping of softwood, the influence of cooking parameters on fiber properties and bleachability », *Paperi ja puu*, vol. 84, n° 1, p. 43-49, 2002.
- [184] S. Antonsson et M. E. Lindström, « A comparative study of the impact of the cooking process on oxygen delignification », *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 18, n° 04, p. 388-394, déc. 2003.
- [185] C. Chirat, G. Pipon, M. T. Viardin, D. Lachenal, J. A. Lloyd, et I. Suckling, « Hemicelluloses extraction from eucalyptus and softwood wood chips: pulp properties and ethanol production », présenté à 15th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Conference (ISWFPC), Oslo, 2009.
- [186] G. Gellerstedt, « Biorefinery solutions – The future of the forest based industry », in *Proceedings of the European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stockholm, Sweden, 2008, p. 1-4.
- [187] O. Bobleter, « Hydrothermal degradation of polymers derived from plants », *Progress in Polymer Science*, vol. 19, n° 5, p. 797-841, 1994.
- [188] T. E. Amidon et S. Liu, « Water-based woody biorefinery », *Biotechnology Advances*, vol. 27, n° 5, p. 542-550, sept. 2009.
- [189] S.-H. Yoon et A. van Heiningen, « Pre-Extraction of Southern Pine Chips with Hot Water followed by Kraft Cooking », in *TAPPI Engineering, Pulping, & Environmental Conference Proceedings*, 2006.
- [190] S.-H. Yoon, H. T. Cullinan, et G. A. Krishnagopalan, « Reductive Modification of Alkaline Pulping of Southern Pine, Integrated with Hydrothermal Pre-extraction of Hemicelluloses », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n° 13, p. 5969-5976, juill. 2010.
- [191] M. S. Tunc et A. R. P. Van Heiningen, « Autohydrolysis of mixed southern hardwoods: Effect of P-factor », *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 24, n° 01, p. 046-051, mars 2009.

- [192] R. Kämpfi, H. Hörhammer, A. Leponiemi, et A. van Heiningen, « Pre-extraction and PSAQ pulping of Siberian larch | NPPRJ », *Nordic Pulp&Paper*, vol. 25, n° 2, p. 243-248, 2010.
- [193] Y. Pu, « Auto-hydrolysis and Acid-catalyzed Prehydrolysis of Woody Biomass to Produce Fermentable Sugars. », Thèse, North Carolina State University, 2012.
- [194] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2007) T 204 cm-07. Solvent extractives of wood and pulp.* .
- [195] E. Sjöström et R. Alen, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [196] M. G. S. Chua et M. Wayman, « Characterization of autohydrolysis aspen (*P. tremuloides*) lignins. Part 3. Infrared and ultraviolet studies of extracted autohydrolysis lignin », *Can. J. Chem.*, vol. 57, n° 19, p. 2603-2611, oct. 1979.
- [197] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2009) T 249 cm-09. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography.* .
- [198] J. Janson, « Analytik der Polysaccharide in Holz und Zellstoff », *Faserforschung und Textiltechnik*, vol. 25, n° 9, p. 375-382, 1974.
- [199] J. Janson, « Calculation of the polysaccharide composition of wood and pulp. », *Paperi ja Puu*, vol. 52, n° 5, p. 323-9, 1970.
- [200] M. Leschinsky, H. Sixta, et R. Patt, « Detailed Mass Balances Of The Autohydrolysis of Eucalyptus Globulus at 170°C », *BioResources*, vol. 4, n° 2, p. 687-703, avr. 2009.
- [201] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2011) T 222 Om-11. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.* .
- [202] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (1991) um 250 - Acid-soluble lignin in wood and pulp.* 1991.
- [203] B. L. Browning, *The chemistry of wood*. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [204] T. E. Timell, « Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses », *Wood Sci.Technol.*, vol. 1, n° 1, p. 45-70, mars 1967.
- [205] G. Garrote et J. C. Parajó, « Non-isothermal autohydrolysis of Eucalyptus wood », *Wood Science and Technology*, vol. 36, n° 2, p. 111-123, avr. 2002.
- [206] J. Li et G. Gellerstedt, « Improved lignin properties and reactivity by modifications in the autohydrolysis process of aspen wood », *Industrial Crops and Products*, vol. 27, n° 2, p. 175-181, mars 2008.
- [207] S. M. Shevchenko, K. Chang, J. Robinson, et J. N. Saddler, « Optimization of monosaccharide recovery by post-hydrolysis of the water-soluble hemicellulose component after steam explosion of softwood chips », *Bioresource Technology*, vol. 72, n° 3, p. 207-211, mai 2000.
- [208] P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas, et S. J. Miller, « Effects of Two-Stage Dilute Acid Pretreatment on the Structure and Composition of Lignin and Cellulose in Loblolly Pine », *Bioenerg. Res.*, vol. 1, n° 3-4, p. 205-214, sept. 2008.
- [209] S. Baumberger, A. Abaecherli, M. Fasching, G. Gellerstedt, R. Gosselink, B. Hortling, J. Li, B. Saake, et E. de Jong, « Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method », *Holzforschung*, vol. 61, n° 4, p. 459-468, juin 2007.
- [210] O. Ringena, S. Lebioda, R. Lehnen, et B. Saake, « Size-exclusion chromatography of technical lignins in dimethyl sulfoxide/water and dimethylacetamide », *Journal of Chromatography A*, vol. 1102, n° 1-2, p. 154-163, janv. 2006.

- [211] A. Tolbert, H. Akinosho, R. Khunsupat, A. K. Naskar, et A. J. Ragauskas, « Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies », *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 8, n° 6, p. 836–856, 2014.
- [212] S. Y. Lin et C. W. Dence, *Methods in lignin chemistry*. Berlin New York: Springer-Verlag, 1992.
- [213] M. S. Jahan, Z. Liu, H. Wang, A. Saeed, et Y. Ni, « Isolation and characterization of lignin from prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 46, n° 3-4, p. 261–267, 2012.
- [214] J. H. Lora et M. Wayman, « Autohydrolysis of aspen milled wood lignin », *Can. J. Chem.*, vol. 58, n° 7, p. 669-676, avr. 1980.
- [215] G. V. Duarte, B. V. Ramarao, T. E. Amidon, et P. T. Ferreira, « Effect of Hot Water Extraction on Hardwood Kraft Pulp fibers (Acer saccharum, Sugar Maple) », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 17, p. 9949-9959, sept. 2011.
- [216] P. Sannigrahi, D. H. Kim, S. Jung, et A. Ragauskas, « Pseudo-lignin and pretreatment chemistry », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 1306-1310, mars 2011.
- [217] D. Fengel et G. Wegener, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin New York: W. de Gruyter, 1984.
- [218] S.-H. Yoon, K. MacEwan, et A. van Heiningen, « Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery », *Tappi Journal*, vol. 7, n° 6, p. 27-31, juin 2008.
- [219] S.-H. Yoon et A. van Heiningen, « Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery », *Tappi Journal*, vol. 7, n° 7, p. 22-27, juill. 2008.
- [220] N. Benattar, C. Chirat, D. Lachenal, S. Achren, B. Brochier, et C. Kuligowski, « Study of the bleaching ability of the pulps produced by the I.D.E. sulphur-free cooking process », *Paperi ja puu*, vol. 86, n° 6, p. 441-444, 2004.
- [221] T. Vuorinen, P. Fagerström, J. Buchert, M. Tenkanen, et A. Teleman, « Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps », *Journal of pulp and paper science*, vol. 25, n° 5, p. 155-162, 1999.
- [222] A. Törngren et G. Gellerstedt, « The nature of organic bound chlorine from ECF - bleaching found in kraft pulp », présenté à International Symposium Wood and Pulping Chemistry (ISWPC), Montreal, Canada, 1997, vol. 2, p. M2-1 M2-4.
- [223] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2013) T 236 Om-13. Kappa number of pulp*. .
- [224] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2013) T 230 Om-13. Viscosity of pulp (capillary viscometer method)*. .
- [225] ISO, *ISO 2470-1:2009 - Papier, carton et pâtes -- Mesurage du facteur de réflectance diffuse dans le bleu -- Partie 1: Conditions d'éclairage intérieur de jour (degré de blancheur ISO)*. .
- [226] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2002) T 257 cm-02. Sampling And Preparing Wood For Analysis*. .
- [227] W. E. Moore et D. B. Johnson, *Procedures for the Chemical Analysis of Wood and Wood Products (as Used at the U.S. Forest Products Laboratory)*. Forest Products Laboratory, Forest Service, U.S. Department of Agriculture, 1967.
- [228] Technical Association of the Pulp and Paper Industry, *Tappi Standard (2012) T 211 Om-12. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C*. .

Annexe I : Comparatif des deux broyages à billes effectués au LGP2 et à KTH

Le broyeur à billes du KTH est un broyeur métallique, contenant deux kilogrammes de billes, elles aussi en métal. Le broyage est lancé pour 12 heures d'affilées, et l'arrêt se fait à l'aide d'un minuteur. Le broyeur a un volume d'un litre et les billes ont un diamètre d'environ 7 mm.

Le broyeur à billes du LGP2, ainsi que ses billes, sont eux constitués d'agate (Figure AI.1). La résistance à l'abrasion de l'agate est un avantage non négligeable : le broyeur ainsi que les billes ne présentent pas ou très peu de porosité, permettant probablement un meilleur broyage (plus homogène) de la matière. Le broyage se fait ici en 12 fois une heure avec au minimum 15 minutes d'attente entre deux phases de broyage, ceci pour éviter la surchauffe de l'appareil mais également de l'échantillon. La masse totale des billes est également différente : environ 53 g pour l'ensemble. Leur diamètre est d'environ 10 mm. Le volume du bol de broyage est de 500 mL.



Figure AI.1 : Broyeur à billes en agate du LGP2

Une comparaison à l'œil nu de la couleur des bois intact et préhydrolysé broyé à billes dans les deux laboratoires a été effectuée (Figures AI.2 et AI.3). Il est visible que le bois broyé au LGP2 est beaucoup plus foncé que celui broyé à KTH, que ce soit pour le bois intact ou pour le bois préhydrolysé. Il n'est donc pas étrange de trouver des différences de tailles ou de composition entre ces différents bois. Le broyage agit bien de manière différente.

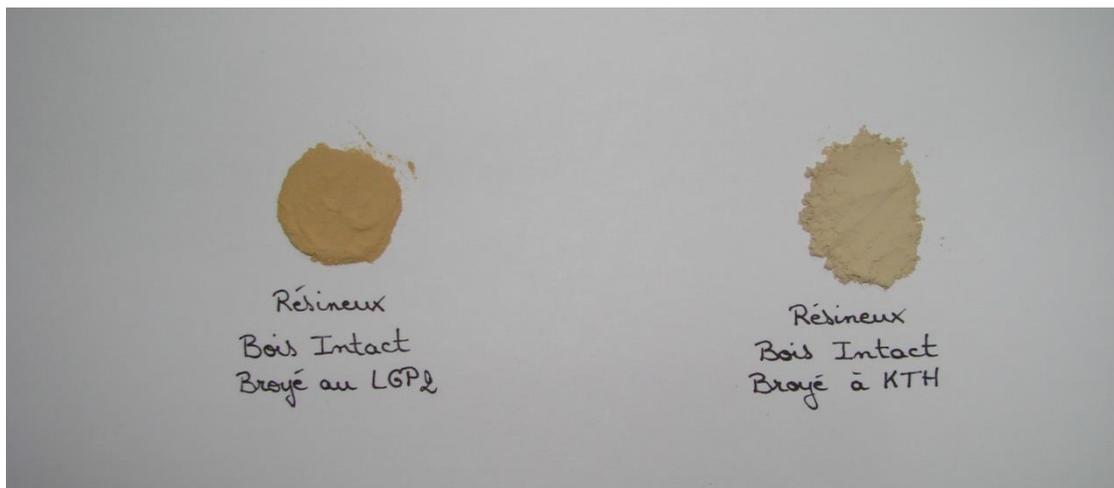


Figure AI.2 : Comparaison de couleur du bois intact broyé au LGP2 et à KTH



Figure AI.3 : Comparaison de couleur du bois préhydrolysé broyé au LGP2 et à KTH

Annexe II : Résultats d'analyse des LCC par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Dissolution des échantillons de LCC du bois dans le DMAc-LiCl (0,5%)

Les Figures AII.1, AII.2 et AII.3 permettent d'observer la dissolution des LCC dans le solvant utilisé pour la chromatographie d'exclusion stérique, à savoir un mélange de diméthylacétamine – chlorure de lithium (0,5%) (DMAc-LiCl). Les échantillons sont mis à dissoudre dans une fiole pendant trois semaines dans le but de dissoudre le maximum de matière. Puis l'échantillon est filtré avec un filtre en PTFE de pores de 0,45 μm . Les échantillons injectés sont ceux contenus dans les vials ci-dessous. Il est observable qu'une partie de l'échantillon a été retenu par le filtre soit à cause d'une mauvaise dissolution, soit à cause de la taille trop importante des molécules.

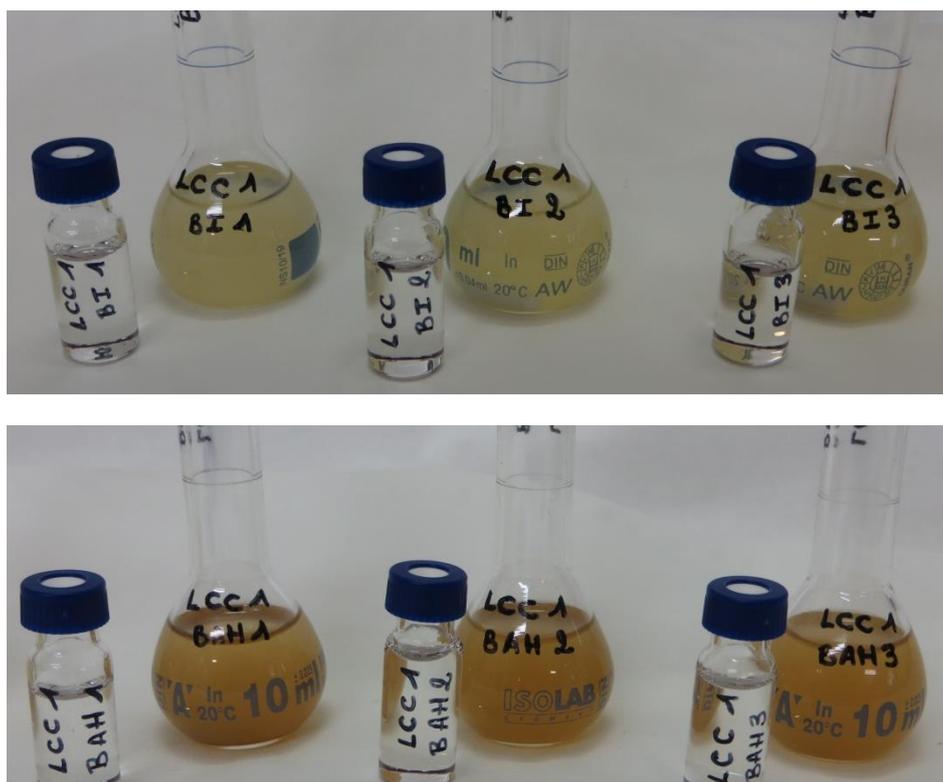


Figure AII.1 : Echantillons de LCC1 de bois intact (en haut) et préhydrolysé (en bas) dans un mélange DMAc-LiCl avant et après filtration



Figure AII.2 : Echantillons de LCC2 de bois intact (en haut) et préhydrolysé (en bas) dans un mélange DMAc-LiCl avant et après filtration



Figure AII.3 : Echantillons de LCC3 de bois intact (en haut) et préhydrolysé (en bas) dans un mélange DMAc-LiCl avant et après filtration

Annexe III : Composition en saccharides des LCC des pâtes

La composition en sucres des LCC1 des pâtes est donnée dans la Figure AIII.1.

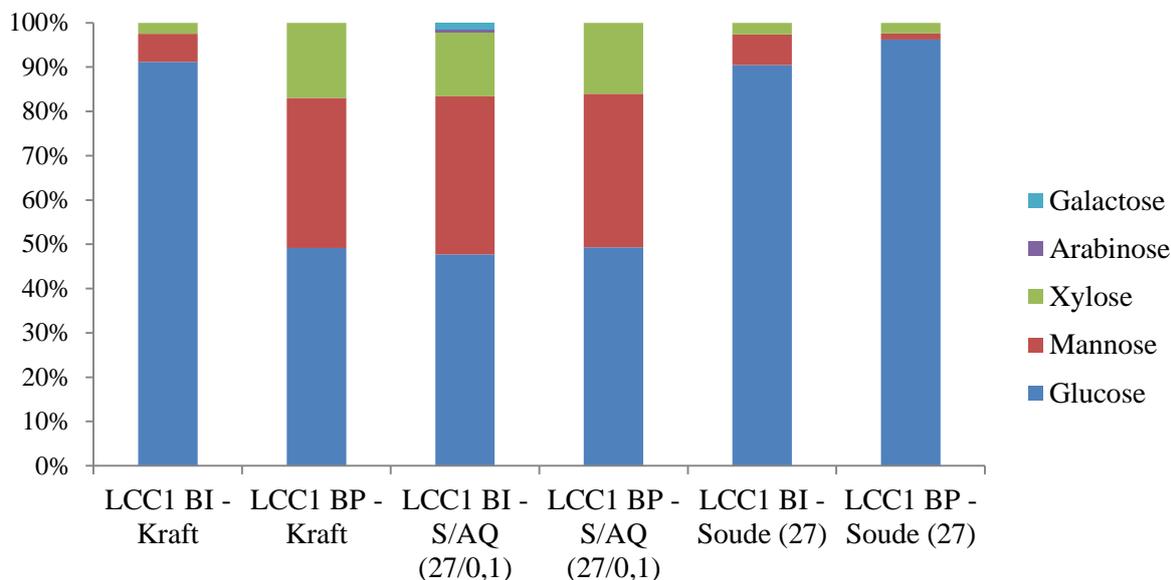


Figure AIII.1 : Composition en saccharides des LCC1 des pâtes

Globalement, la teneur en saccharides des différents LCC1 suit la même évolution : le glucose est le plus présent, suivi par le mannose et le xylose. L'arabinose et le galactose sont absents ou en très faibles concentrations. La plus forte différence impliquée par la préhydrolyse concerne la cuisson kraft, avec une forte diminution de la teneur en cellulose et une augmentation des teneurs en mannose et en xylose. Pour les cuissons soude/AQ et soude, il y a peu de variations de composition en saccharides, seulement une très faible diminution de la teneur en xylose, mannose, galactose et arabinose après préhydrolyse. L'autre différence concerne la pâte BI - S/AQ (27/0,1) qui contient du galactose et de l'arabinose alors que toutes les autres n'en contiennent pas. Des différences sont ensuite observables entre les différentes cuissons. Sur le bois intact, la composition en saccharides des LCC1 des pâtes kraft et soude sont quasiment les mêmes. Seule la cuisson soude/AQ possède des LCC1 avec une composition en saccharides différente. L'AQ pourrait donc éventuellement influencer sur la perte en glucose (donc en cellulose) des LCC, ou bien, elle pourrait préserver les autres sucres lors de la cuisson. Pour la pâte de bois préhydrolysé, une tendance différente est observée : les LCC1 des pâtes kraft et soude/AQ sont quasiment identiques et c'est cette fois, ceux de la pâte soude qui possèdent une composition différente en saccharides.

Les mêmes résultats pour les LCC2 sont représentés dans la Figure AIII.2. L'analyse n'a pu être effectuée sur les LCC2 de la pâte BP – S/AQ (27/0,1) faute de matière suffisante.

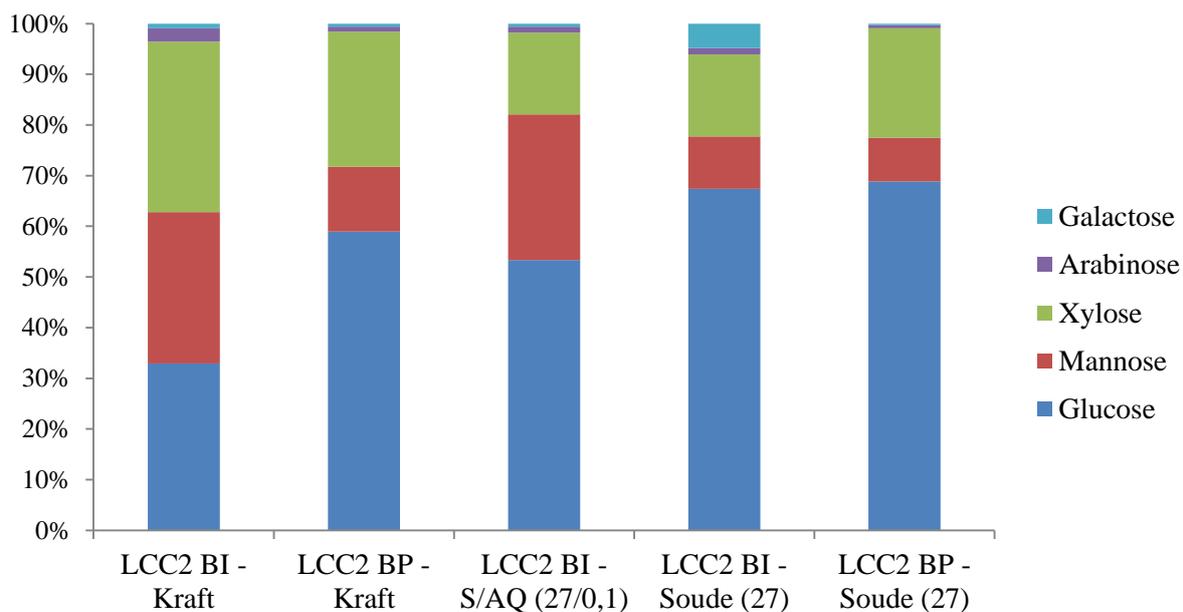


Figure AIII.2 : Composition en saccharides des LCC2 des pâtes

La préhydrolyse provoque une augmentation relative de la composition en cellulose chez les LCC2 des pâtes kraft et soude et donc une diminution relative des autres saccharides, à l'exception du xylose chez la pâte soude qui augmente légèrement. En ce qui concerne les différences entre type de cuisson, les compositions sont relativement identiques chez les pâtes préhydrolysées. De plus d'importantes modifications sont observables sur les pâtes de bois intact avec essentiellement, une forte proportion de xylose et mannose chez les LCC2 de la pâte kraft.

Enfin, pour les LCC3, la composition en saccharides est représentée dans la Figure AIII.3.

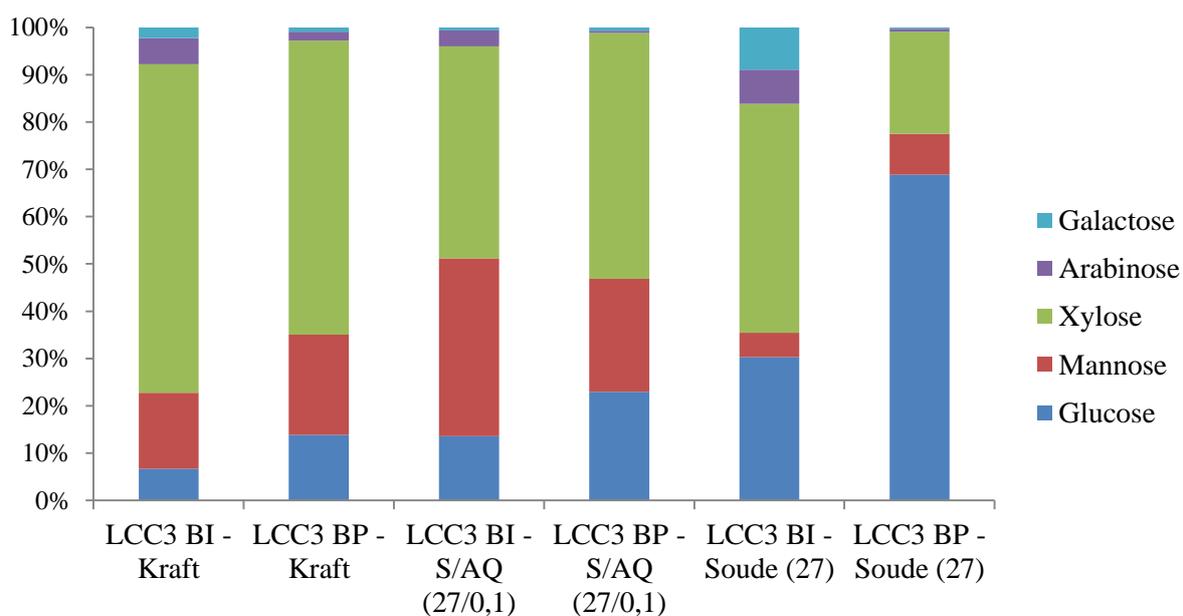


Figure AIII.3 : Composition en saccharides des LCC3 des pâtes

Globalement, chez ce type de LCC, le xylose est plus présent que les autres sucres sauf chez la pâte BP – Soude (27), où le glucose est en plus forte proportion. Les LCC3 sont censés être des complexes entre lignine et xylane, ce qui va dans le sens de ce résultat. Il y a une plus forte proportion de glucose dans les LCC3 des pâtes après préhydrolyse quelle que soit la cuisson. Chez la pâte soude/AQ, une forte quantité de mannose est également présente.

La séparation entre LCC n'est pas optimale surtout entre les LCC2 et les LCC3. Il est probable que plusieurs types de saccharides différents soient liés à une même fraction de lignine, ou même entre eux, ce qui gêne leur séparation.