



HAL
open science

Production de cellulose pure à partir de bois par un procédé d'épuration et de blanchiment propre à base d'ozone, en vue d'une valorisation textile ou chimique

Jordan Perrin

► To cite this version:

Jordan Perrin. Production de cellulose pure à partir de bois par un procédé d'épuration et de blanchiment propre à base d'ozone, en vue d'une valorisation textile ou chimique. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI088 . tel-01689744

HAL Id: tel-01689744

<https://theses.hal.science/tel-01689744>

Submitted on 22 Jan 2018

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Jordan PERRIN

Thèse dirigée par **Dominique LACHENAL** et
co-dirigée par **Christine CHIRAT**

préparée au sein du **Laboratoire Génie des Procédés Papetiers**
dans l'**École Doctorale IMEP2 : Ingénierie-Matériaux**
Mécanique Energétique Environnement Procédés Production

Production de cellulose pure à partir de bois par un procédé d'épuration et de blanchiment propre à base d'ozone, en vue d'une valorisation textile ou chimique

Thèse soutenue publiquement le **14 Décembre 2016**
devant le jury composé de :

M. Yves QUENEAU

Directeur de recherche à l'ICBMS, Président, Rapporteur

M. Carlos PASCOAL NETO

Professeur, Université d'Aveiro, Portugal, Rapporteur

Mme. Ute HENNIGES

Maître de conférences, Université Boku, Vienne, Autriche, Examinatrice

M. Dominique LACHENAL

Professeur, Grenoble INP, Directeur de Thèse

Mme Christine CHIRAT

Maître de Conférences, Grenoble INP, Co-directrice de Thèse



Remerciements

Toi qui lit cette thèse, ou même juste ces remerciements (ce qui est, je dois l'avouer, l'option la plus probable), sache que même si je ne te connais pas, je tiens à te remercier chaleureusement.

Merci à M. Yves Queneau d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et d'avoir accepté de présider mon jury. Merci à M. Carlos Pascoal Neto d'avoir pris le temps d'être rapporteur de ce travail. Mme Ute Henniges, merci d'avoir accepté de relire ce manuscrit bien que le français ne soit pas votre langue de prédilection.

Merci à vous trois d'avoir composé un excellent jury de thèse.

Dominique, merci pour tout ! Les raisons de te remercier sont tellement nombreuses que je ne vais pas toutes les énumérer. Mais merci de m'avoir accepté comme thésard tout d'abord, de m'avoir permis de tant voyager, de rencontrer autant de gens, d'avoir cru en moi. Et surtout, prend vite ta retraite il est temps d'arriver au bout de ton désert des Tartare. Christine, merci pour vos précieux conseils, j'espère pouvoir les mettre en application.

Merci à l'ADEME, Xylem Inc. et Suez d'avoir accepté de financer cette thèse. J'ai beaucoup aimé travailler avec vous Alexis, Jean-Christophe et Serge.

J'ai eu beaucoup de chance de travailler dans cet environnement, avec des personnes toujours prêtes à nous aider. Karine et David au laboratoire, mais aussi Isabelle, Anne-Marie, Olivier, Chu, Philippe, Mohammed et les autres... Merci à vous !

Comment ne pas vous remercier, Fanny et Jennifer qui m'avez soutenu, supporté, réconforté pendant ces trois années. Elsa, même à distance tu étais disponible pour moi et je ne pourrai jamais assez te remercier ! Johanna, tu es arrivé après la guerre, mais tu auras aussi eu ton lot. Fleur, Hélène, les pauses avec vous me manquent déjà. Frédéric sans ton soutien indéfectible, je ne serais sûrement jamais allé aussi loin, et je n'aurais sûrement jamais commencé cette thèse d'ailleurs. Bon courage aux prochains, n'est-ce pas, Charlène, Erwan, Vincent et Vivien. Tous les gens avec qui j'ai passé de bons moments, Benoit, Fanny, Fanny, Claire, Valentin, Flavien et tous ceux que j'oublie...

Merci à toutes les personnes que j'aurai pu rencontrer et qui m'auront aidé à réaliser cette thèse : Andri, Hasan, Nicholas, Tiago, Antje, Kuyjin, Sonja, Carla, Ghazaleh, Florian.

Merci à tous ceux grâce à qui je suis ce que je suis, je vais continuer d'essayer de m'améliorer.

Table des matières

GLOSSAIRE	5
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I. QU'EST-CE QU'UNE PATE A DISSOUDRE ?	11
I.1. DOIT-ON PARLER DE « PATE A DISSOUDRE » OU DE « PATES A DISSOUDRE » ?	11
I.2. COMMENT PRODUIRE UNE PATE A DISSOUDRE ?	12
I.3. PROPRIETES PERMETTANT DE DEFINIR LE GRADE DE LA PATE PRODUITE	21
I.4. LIGNES DE PRODUCTION DE PATE A DISSOUDRE INDUSTRIELLES	22
II. PROCEDES DE TRANSFORMATION DES PATES A DISSOUDRE	23
II.1. PRODUCTION DE FIBRES TEXTILES	23
II.2. PRODUCTION DE DERIVES DE CELLULOSE	25
III. BLANCHIMENT DES PATES A DISSOUDRE	25
III.1. REACTIFS ET SEQUENCES DE BLANCHIMENTS	25
III.2. SEQUENCES ECF	27
III.3. SEQUENCES TCF	30
IV. PROPRIETES SPECIFIQUES DES PATES A DISSOUDRE	33
IV.1. PROPRIETES PEU IMPACTEES PAR LE BLANCHIMENT	33
IV.2. PROPRIETES SUR LESQUELLES LE BLANCHIMENT PEUT JOUER	34
IV.3. REACTIVITE	38
V. POURQUOI PASSER D'ECF A TCF ?	38
V.1. FREINS A L'ADOPTION DU BLANCHIMENT TCF	38
V.2. AVANTAGES DU BLANCHIMENT TCF	39
VI. CONCLUSION	40
CHAPITRE 2 AMELIORATION DES SEQUENCES DE BLANCHIMENT TCF POUR LES PATES A DISSOUDRE OBTENUES PAR LE PROCEDE PREHYDROLYSE-KRAFT (PHK)	43

I. SEQUENCE AVEC UN STADE Z UNIQUE	43
I.1. FAIBLESSE DES « SEQUENCES COURTES » POUR LE BLANCHIMENT DES PATES A DISSOUDRE	43
I.2. TENTATIVES D'AMELIORATION	44
II. AMELIORATIONS DUES A L'OZONE MULTISTADE	45
II.1. SEPARATION DE LA CHARGE D'OZONE	45
II.2. UTILISATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE	46
III. MODIFICATIONS POUR UNE MEILLEURE INTEGRATION EN USINE	47
III.1. LAVAGE DE LA PATE APRES LES STADES OXYDANTS	47
III.2. UTILISATION D'OXYGENE POUR RENFORCER LES EXTRACTIONS ALCALINES	49
IV. COMPARAISON AVEC UNE SEQUENCE ECF CLASSIQUE	50
IV.1. PROPRIETES USUELLES DES PATES	51
IV.2. DIFFERENCE DE REACTIVITE ENTRE PATE TCF ET ECF	53
IV.3. NIVEAU D'OXYDATION DES PATES ET DISTRIBUTION DES MASSES MOLECULAIRES DE LA CELLULOSE	54
V. COUT DES SEQUENCES DE BLANCHIMENT	56
V.1. ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT POUR LES SEQUENCES DE BLANCHIMENT	56
V.2. ESTIMATION DES COUTS EN REACTIFS	58
VI. CONCLUSION	60
CHAPITRE 3 EFFET DE L'OXYDATION DES PATES SUR LEUR JAUNISSEMENT	61
I. OXYDATION D'UNE PATE BLANCHIE	62
I.1. OXYDATION PAR L'OZONE	62
I.2. OXYDATION PAR L'HYPOCHLORITE DE SODIUM	63
I.3. EFFET DE L'OXYDATION DE LA CELLULOSE SUR SA STABILITE	66
II. ETUDE DU JAUNISSEMENT SUR DES COMPOSES MODELES DE CELLULOSE	72
II.1. JAUNISSEMENT DES MODELES DANS LES CONDITIONS DE MERCERISATION	73
II.2. JAUNISSEMENT DES MODELES DANS LES CONDITIONS D'UNE EXTRACTION ALCALINE	76
III. PREVENTION DU JAUNISSEMENT DES PATES	78
III.1. TRAITEMENT REDUCTEUR AU BOROHYDRURE DE SODIUM	78
III.2. TRAITEMENT OXYDANT	79
III.3. EFFET DES STADES DE BLANCHIMENT CLASSIQUES SUR UNE PATE PORTANT DES GROUPEMENTS OXYDES	79
IV. CONCLUSION	84

CHAPITRE 4 EFFET DES CHROMOPHORES SUR LA STABILITE DE BLANCHEUR 85

I. DIFFERENCE DE STABILITE ENTRE LES PATES ECF ET TCF	85
I.1. DIFFERENCE D'IMPACT ENTRE LES STADES D ET Z	85
I.2. OBSERVATION SUR LES PATES COMMERCIALES	88
II. COMPORTEMENT DES COMPOSES DE LA PATE LORS DU BLANCHIMENT	89
II.1. COMPORTEMENT DE LA LIGNINE	89
II.2. COMPORTEMENT DES HYDRATES DE CARBONE	97
III. INTERET DE P PAR RAPPORT A E POUR AMELIORER LA STABILITE DE BLANCHEUR	101
III.1. CAS DES HYDRATES DE CARBONE OXYDEE	101
III.2. COMPARAISON DES SEQUENCES ECF ET TCF POSSEDANT UN STADE P FINAL	102
IV. CONCLUSION	104

CHAPITRE 5 MATERIELS ET METHODES 107

I. PATES UTILISEES	107
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS	108
II.1. BLANCHEUR ET STABILITE	108
II.2. DEGRE DE POLYMERISATION	109
II.3. TAUX DE XYLANES	109
II.4. INDICE KAPPA	109
II.5. TAUX D'ACIDES HEXENURONIQUES	110
II.6. SOLUBILITE DANS DE LA SOUDE CONCENTREE	111
II.7. REACTIVITE FOCK	111
II.8. TAUX DE CARBONYLES	112
II.9. TAUX DE CARBOXYLES	113
II.10. SPECTROSCOPIE RAMAN	114
II.11. SPECTROSCOPIE RPE	116
III. STADES DE BLANCHIMENT	117
III.1. STADES A L'OZONE	117
III.2. STADES DE BLANCHIMENT CLASSIQUES AU BAIN MARIE (E, P, D, H...)	117
III.3. STADES SOUS PRESSION D'OXYGENE (EO, EOP)	118

CONCLUSION GENERALE	119
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	123
ANNEXES I	131
ANNEXES II	143
ANNEXE III	155
LISTE DES COMMUNICATIONS	159

Glossaire

A : Traitement de la pâte en milieu acide

CCOA : Acide Carbazole-9-Carboxylique ; méthode pour dosée les carbonyles de la cellulose

Cl : Traitement au chlorite de sodium

CO : Groupement carbonyle

COOH : Groupement carboxylique

D : Traitement au dioxyde de chlore

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DMAc : Diméthylacétamide

DPv : Degrée de polymérisation viscosimétrique

E : Extraction alcaline

ECF : Elemental Chlorine Free

Eo : Extraction alcaline renforcée avec de l'oxygène

Eop : Extraction alcaline renforcée avec de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène

FDAM : 9H-fluoren-2-yl-diazométhane ; méthode pour dosée les carboxyles de la cellulose

H : Traitement à l'hypochlorite de sodium

HexA : Acide hexénuronique

LiCl : Chlorure de lithium

Mw : Masse moléculaire moyenne pondérée en masse

OXE : Oxidant Equivalent

P : Traitement au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin

PCN : Post Color Number

PHK : Procédé Préhydrolyse Kraft

- R : Traitement au borohydrure de sodium
- Rx : Résistance d'une pâte dans une solution de soude à x% (R10 ou R18 ici)
- TCF : Totally chlorine Free
- Z : Traitement de la pâte à l'ozone
- ZE : Traitement à l'ozone suivi d'une extraction alcaline avec lavage intermédiaire
- (ZE) : Traitement à l'ozone suivi d'une extraction alcaline sans lavage intermédiaire
- ZP : Traitement à l'ozone suivi d'un traitement au peroxyde d'hydrogène avec lavage intermédiaire
- (ZP) : Traitement à l'ozone suivi d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sans lavage intermédiaire

Introduction générale

Le marché des fibres à usage textile, du fait de la croissance démographique internationale, augmente (~6% par an). Les fibres cellulosiques artificielles, fabriquées à partir de cellulose issue du bois (la viscose par exemple) ont longtemps été réservées à des marchés très modestes, tant la concurrence avec le coton et les fibres petro-sourcées était grande et peu en faveur des premières. La situation a changé radicalement il y a une dizaine d'années, du fait de la prise de conscience des problèmes écologiques liés à la culture du coton, d'une succession de mauvaises récoltes et enfin du désir du public de donner la préférence à des fibres issues de matières premières renouvelables. Ainsi les prévisions de croissance des fibres cellulosiques sont aujourd'hui telles (~3-4% par an pour les 10 années à venir) que de nouvelles unités de production de cellulose à usage textile (pâte à dissoudre) ont vu le jour un peu partout dans le monde au cours des dernières années. Si l'utilisation des fibres cellulosiques artificielles conduit à une meilleure empreinte écologique pour les fibres textiles produites, certaines parties du procédé de production et de transformation restent polluantes.

L'extraction de la cellulose du bois, nécessite une étape de blanchiment, qui reste le point critique du procédé de production en termes d'impact environnemental. 90% de la pollution aqueuse d'une usine d'extraction de cellulose est due au blanchiment qui génère des effluents fortement chargés en matière organique et polluants. Des progrès ont été accomplis dans les années 1990 afin de réduire la pollution induite par le blanchiment. La substitution du chlore gazeux par du dioxyde de chlore (procédé ECF pour Elementary Chlorine Free) a permis de supprimer la formation de dioxines et de diminuer fortement la quantité de composés organochlorés rejetés. L'étape suivante serait le bannissement des composés chlorés comme réactifs de blanchiment dans les usines.

Ces procédés alternatifs, dits « TCF » (pour Totally Chlorine Free), utilisent des composés oxygénés pour oxyder la lignine et l'éliminer. Quelques applications ont vu le jour. L'oxygène et le peroxyde d'hydrogène sont les réactifs les plus utilisés. Certaines usines appliquent de l'ozone en complément. A la fin des années 1980, un boom des technologies TCF était attendu, mais celui-ci ne s'est jamais produit. Il existe plusieurs causes à leur faible adoption pour le blanchiment des pâtes de bois. La principale réside dans la présumée moins bonne qualité des pâtes produites (faible stabilité de blancheur, oxydation et dégradation de la cellulose), tant pour les applications textiles que pour les applications papetières. A cela s'ajoute un certain nombre de problèmes techniques liés à une mauvaise maîtrise du procédé de traitement à l'ozone à ses débuts. Enfin, Le blanchiment TCF était onéreux et le

potentiel bénéfique environnemental ne suffisait pas à justifier la hausse des coûts de production, d'autant plus que les contraintes en ce qui concerne les rejets de polluants dans l'environnement ne se sont pas renforcées comme attendu. Tous ces éléments ont poussés les industriels à conserver les procédés utilisant le dioxyde de chlore.

Ces procédés de blanchiment ECF ont peu à peu évolué allant vers une réduction des quantités de dioxyde de chlore utilisées. Non pas tant pour des raisons d'ordre environnemental que pour une diminution des coûts, le dioxyde de chlore étant un réactif cher. L'oxygène et le peroxyde d'hydrogène ont progressivement été intégrés dans les séquences de blanchiment ECF. Finalement, même l'ozone a commencé à être utilisé dans les séquences ECF en complément du dioxyde de chlore.

Dans le domaine des pâtes pour applications textiles, il est possible de trouver encore aujourd'hui en opération de très nombreux procédés de blanchiment différents, allant de séquences utilisant toujours du chlore élémentaire à des séquences TCF. La forte croissance de la production de fibres de cellulose artificielles a incité de nombreux laboratoires à remettre en question les procédés utilisés et à proposer des solutions plus « vertes » pour la fabrication d'un produit qui se veut écologique. Dans le domaine du blanchiment, le champ des améliorations est très vaste compte tenu du peu d'évolution constaté au cours des vingt dernières années, de la marge de manœuvre importante permise par le prix de vente élevé des pâtes à dissoudre et enfin de faible incidence d'une dépolymérisation de la cellulose au cours du blanchiment sur la qualité finale des fibres.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à la mise au point d'un nouveau type de séquence de blanchiment TCF permettant d'obtenir une pâte à dissoudre de bonne qualité. La séquence proposée sera comparée à une séquence ECF classique. Une analyse économique permettra de comparer les coûts (en investissement et opérationnels) de la nouvelle séquence avec ce qui est actuellement proposé.

Le second chapitre traitera du rôle des groupements oxydés potentiellement introduits sur la cellulose lors du blanchiment. Leur impact sur la stabilité de blancheur des pâtes que ce soit lors du stockage des pâtes, par le biais d'un vieillissement accéléré en étuve, mais aussi lors de la mercerisation en milieu alcalin, première étape de transformation de la pâte en fibres textiles, sera évalué. L'effet de différents stades de blanchiment sur les groupements oxydés sera suivi.

Le dernier chapitre de cette thèse portera sur le rôle des chromophores résiduels dans les phénomènes de réversion de blancheur. Leur structure sera approchée par l'emploi de différentes techniques d'analyse suffisamment sensibles pour détecter ces chromophores dans une pâte

complètement blanchie. Les différences de structure dues au type de séquence de blanchiment utilisée sur la pâte seront mises en évidence.

Ces résultats permettront de conclure sur l'intérêt d'utiliser une séquence de blanchiment TCF à base d'ozone pour le blanchiment des pâtes à dissoudre.

Chapitre 1 Revue bibliographique

I. Qu'est-ce qu'une pâte à dissoudre ?

I.1. Doit-on parler de « pâte à dissoudre » ou de « pâtes à dissoudre » ?

« Pâte à dissoudre » est avant tout un nom d'usage pour désigner toute pâte dont une étape de transformation consiste à dissoudre les chaînes de cellulose dans un solvant donné. On parlera donc de pâtes à dissoudre au pluriel, car il y a autant de types de pâtes que d'applications, et leurs propriétés sont très variées. Les pâtes sont classées par « grades » en fonctions de leurs propriétés et de leur utilisation.

On distingue 3 types d'applications principales pour les celluloses (décrites plus en détails par la suite) :

- les fibres textiles : viscose, Lyocell et acétate de cellulose

- les additifs alimentaires et pharmaceutiques : éther de cellulose et cellulose micro cristalline (MCC)

- les filtres de cigarette : acétate de cellulose

Un grand nombre d'autres produits peut être obtenu grâce à la cellulose ou ses dérivés (plastiques, éponges végétales, vernis...).

Depuis 2011, lorsque –suite à une pénurie de fibre de coton – le prix de vente de la pâte pour viscose a explosé, un fort engouement des industriels de la pâte a mené à un grand nombre de projets de conversion d'usines de production de pâte à papier vers la production de pâte à dissoudre (Young 2012). Certains de ces projets ont été reportés voire annulés, car la croissance du marché n'était pas assez grande pour absorber une telle quantité de pâte. Cependant (Hämmerle 2011) prévoit une croissance d'environ 3% par an dans les 15 années à venir. Le marché des seules fibres viscose présentant actuellement une croissance de 7% par an (McCubbin; Liu et al. 2016), les producteurs de pâtes sont confiants quant à leur avenir, et le marché des pâtes doit rester dynamique (Liu et al. 2016).

La Figure 1 représente la répartition du marché des pâtes à dissoudre et la croissance prévue après 2012.

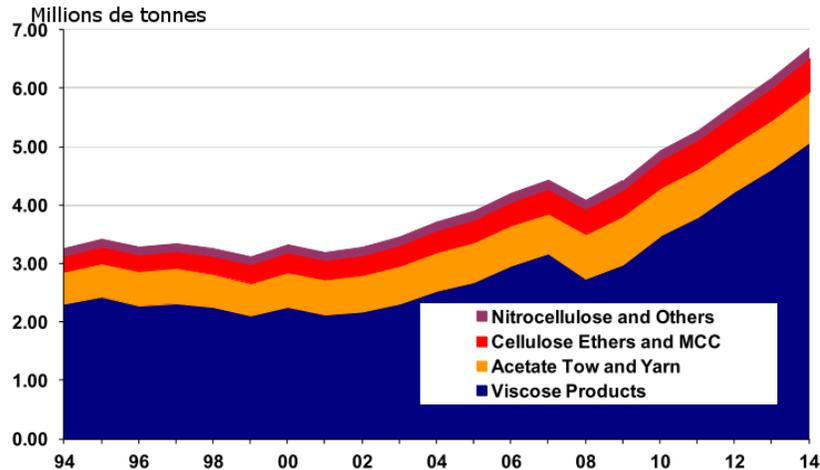


Figure 1 Marché des pâtes à dissoudre de 1994 à 2012 et prévisions jusqu'à 2014 (Young 2012)

1.2. Comment produire une pâte à dissoudre ?

Les pâtes à dissoudre proviennent majoritairement de la cellulose du bois. Celui-ci étant principalement constitué de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine, différents procédés permettant de dégrader et d'extraire ces derniers composants sont utilisés pour obtenir et purifier la cellulose. Contrairement à la production de pâte à papier, dont l'objectif est uniquement d'éliminer la lignine afin d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques et optiques ainsi qu'un rendement maximal, le procédé de production de la pâte à dissoudre doit permettre de retirer la lignine mais aussi un maximum d'hémicelluloses. Le produit final contient donc en général de 95 à 98% de cellulose et de 2 à 5% d'hémicelluloses.

La Figure 2 représente une chaîne de cellulose, constituant principal de la pâte à dissoudre. La cellulose est un polymère de glucose dont les unités sont liées par des liaisons 1-4-glycosidiques. Cette chaîne possède une extrémité réductrice hémiacétale en équilibre avec l'aldéhyde correspondant. Les chaînes sont disposées parallèlement dans une structure cristalline et la cohésion des fibres est due à la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes. La cellulose d'une pâte à dissoudre possède en général un degré de polymérisation plus faible que celle d'une pâte à papier en raison des plus grandes exigences mises sur les traitements de purification. Comme on le verra ultérieurement ceci ne constitue pas un handicap, dans la mesure où la dissolution des petites chaînes de celluloses est plus aisée.

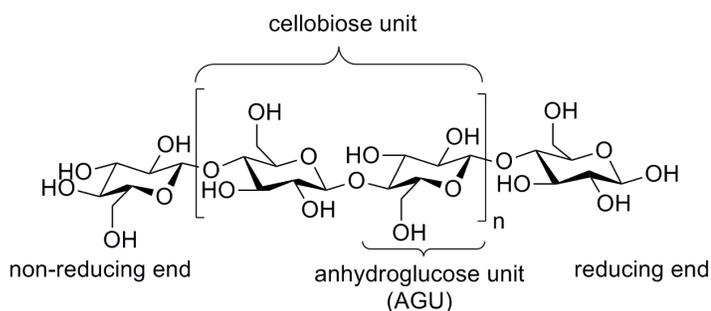


Figure 2 Molécule de cellulose avec ses deux unités terminales, un alcool et un hémicétal réducteur

1.2.a. Extraction de la lignine

La lignine est un polymère d'unités phénylpropanes (Figure 3) désordonné et amorphe. Les unités phénylpropanes sont dites gaiacyles quand le noyau phénolique ne porte qu'un seul groupement méthoxyle (cas de la lignine de bois résineux) et syringyles quand il porte 2 groupements méthoxyles (cas de la lignine de bois feuillus). Elles sont liées entre elles majoritairement par des liaisons éther et dans une moindre mesure par des liaisons carbone-carbone de différents types. Plusieurs paramètres vont jouer sur la facilité à éliminer la lignine : sa masse moléculaire, le taux de groupement phénoliques libres (augmente la réactivité lors de certaines étapes), le taux de groupements syringyles (plus réactifs que les unités gaiacyles) et le taux de liaisons éthers (qui sont les seules liaisons pouvant être coupées chimiquement dans les procédés de délignification industriels).

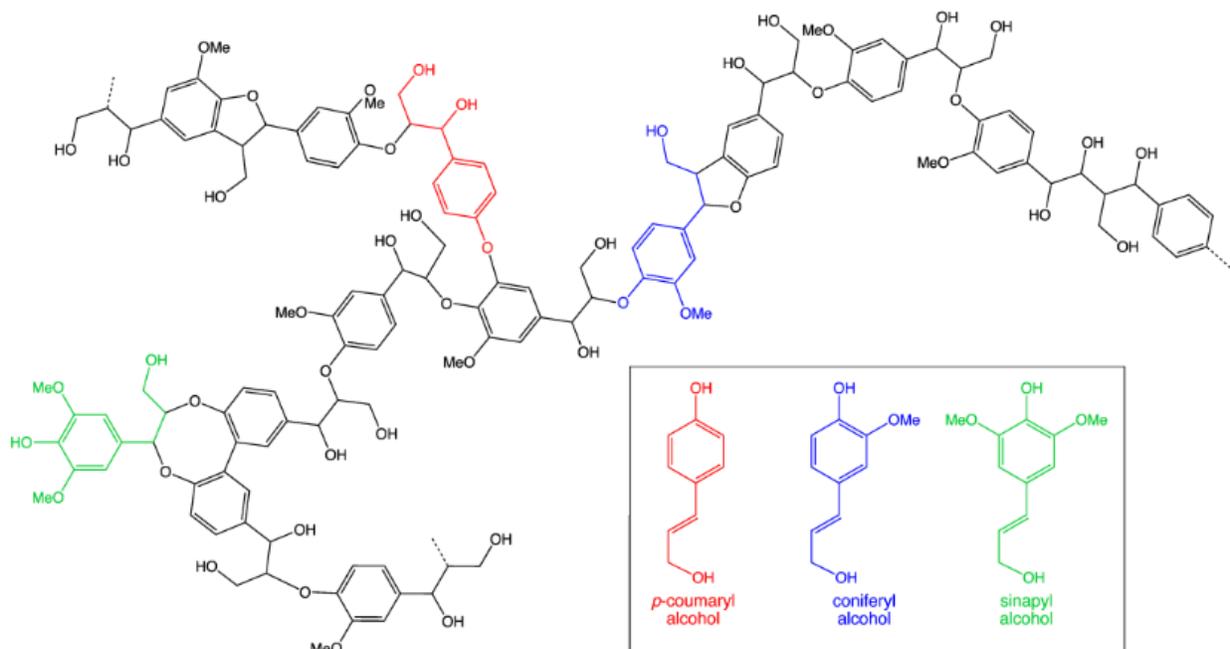


Figure 3 Exemple de molécule de lignine et les monomères phénylpropane impliqués dans la polymérisation (radicalaire) (Wertz 2010)

Afin d'extraire la lignine, deux procédés majoritaires sont actuellement utilisés au niveau industriel :

- La cuisson au bisulfite acide (dite cuisson sulfite)

Les copeaux de bois sont mis en contact avec une liqueur de cuisson contenant un mélange de bisulfite et de dioxyde de soufre. Les conditions appliquées pour la cuisson sont fortement dépendantes du cation utilisé (Mg^{2+} , Na^+ ou NH_4^+). Généralement, la cuisson est conduite à un pH de 2-3 à une température de 140°C pour une durée totale de 6 à 10h dans des réacteurs batch.

Deux types de réactions vont permettre d'éliminer la lignine lors d'une cuisson sulfite. D'une part, l'hydrolyse acide des liaisons éthers va diminuer la masse moléculaire des fragments de lignine. D'autre part, les ions bisulfites vont s'additionner sur les carbocations électrophiles (Figure 4) formés ce qui aura pour effet d'augmenter leur solubilité. Les lignosulfonates obtenus peuvent être extraits de la liqueur de cuisson pour être revendus comme coproduits.

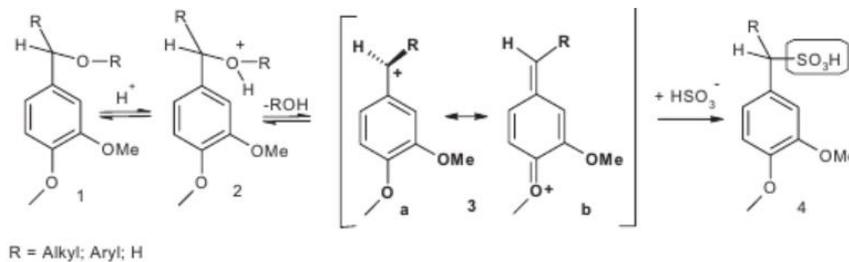


Figure 4 Réaction de sulfonation de la lignine lors de la cuisson sulfite (Sixta 2006)

L'effet de ce type de traitement sur les hydrates de carbones se limite à une dépolymérisation par hydrolyse acide. Néanmoins les fibres obtenues sont très dégradées, car le milieu acide aura tendance à contracter les fibres diminuant fortement la diffusion des réactifs dans celles-ci. Les réactions se produiront donc principalement sur les points faibles des fibres (ponctuations, coudes...), parties les plus accessibles. La dégradation est donc localisée et importante (Luce 1964).

La pâte obtenue par cuisson sulfite peut avoir un taux de lignine résiduelle faible et une cellulose de masse moléculaire assez élevée, néanmoins les fibres sont endommagées de façon très hétérogène leur conférant de piètres propriétés mécaniques. La majorité des usines qui produisaient de la pâte papetière de ce type se sont converties pour produire des pâtes à dissoudre.

- La cuisson kraft

Les copeaux de bois sont ici traités avec une liqueur contenant de la soude et du sulfure de sodium à une température comprise entre 150 et 170°C pendant environ 2 à 3h (montée en température

comprise) en fonction de l'essence de bois utilisée. La technologie développée pour délignifier par le procédé Kraft permet de produire de la pâte en continu.

Si dans le cas de la cuisson sulfite, l'élimination de la lignine passe par l'addition de groupements augmentant sa solubilité ($-\text{SO}_3^-$), la cuisson Kraft vise à diminuer la masse moléculaire de la lignine pour la rendre plus soluble. Plusieurs types de réactions vont donc permettre la délignification de la pâte. La rupture des liaisons éthers (qui représentent 60 à 80% des liaisons entre monomères de la lignine (Wertz 2010)) est la principale. Celle-ci se produit essentiellement au-delà de 130°C . Elle implique l'ionisation du groupement alcool porté par le carbone situé en α du noyau aromatique, puis l'attaque nucléophile de l'anion alcoolate sur le carbone β , libérant la liaison éther présente sur ce carbone, sous la forme d'un phénol. La macromolécule de lignine est ainsi coupée (Figure 5a). Le rôle du nucléophile HS^- est de limiter les réactions de recondensation des fragments phénoliques de la lignine. En plus de ces réactions principales, un grand nombre de réactions annexes va intervenir lors de la cuisson, menant par exemple à la formation de quinones (chromophores) sur la lignine (Figure 5b) et de mercaptans (responsables de la mauvaise odeur à proximité des anciennes usines de pâtes, les usines récentes utilisent des filtres permettant de capter ces composés). La cuisson ne permet pas d'éliminer toute la lignine. De la lignine résiduelle est présente dans la cellulose récupérée à un taux de 2 à 3% dans le cas des bois feuillus et du double dans le cas des bois résineux. Elle est de masse moléculaire assez faible, mais très colorée. Elle serait en partie liée aux hémicelluloses de la pâte. Son élimination interviendra au cours des étapes de blanchiment ultérieures.

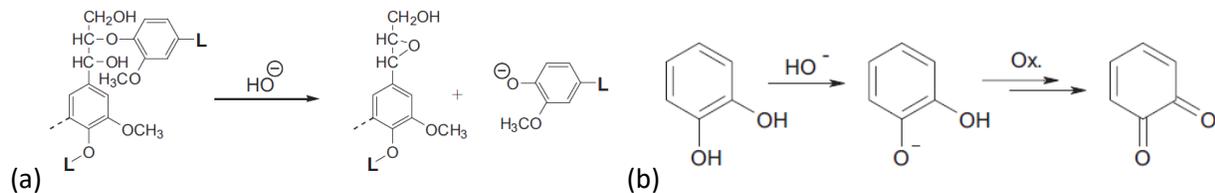


Figure 5 (a) Une voie de dépolymérisation de la lignine possible lors de la cuisson Kraft / (b) Oxydation des structures phénoliques de la lignine lors de la cuisson kraft en présence d'air (Sixta 2006)

Les polysaccharides (hydrates de carbone) du bois sont de plusieurs types. Hormis la cellulose dont il a été question précédemment et qui représente environ 40% du bois, les hémicelluloses sont présentes sous la forme de xylanes et de glucomannanes principalement (Figure 6).

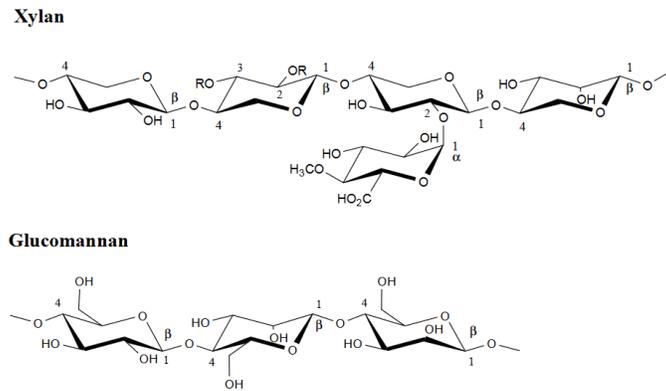


Figure 6 Exemple de structures des hémicelluloses Xylanes et Glucomannanes de feuillus (Laine 2005)

Tous ces polysaccharides possèdent une unité terminale hémiacétal dont le comportement chimique est donc celui d'un aldéhyde. Ils sont dégradés par deux mécanismes principaux lors de la cuisson Kraft. Le premier, la réaction de peeling, intervient dès 70°C. Elle consiste en l'élimination de l'unité terminale réductrice par le mécanisme de la Figure 7 formant une nouvelle unité réductrice entraînant ainsi la poursuite de la réaction. Une réaction concurrente conduit à la formation d'un groupement acide saccharinique stable en conditions alcalines (arrêt du peeling). La majorité des chaînes des polysaccharides finissent donc par se stabiliser vis-à-vis du peeling, en général après l'élimination d'une cinquantaine d'unités. Il est à noter qu'en raison de la présence des groupements O-méthylglucuroniques sur les xylanes, ceux-ci résistent au peeling bien mieux que les glucomannanes. Le second mécanisme, une hydrolyse alcaline qui n'apparaît qu'à partir de 130°C, peut intervenir sur n'importe quelle liaison osidique d'une chaîne. Cette réaction conduit à la formation d'une nouvelle unité réductrice sur l'un des fragments de chaîne. Cette dernière va permettre au peeling de reprendre.

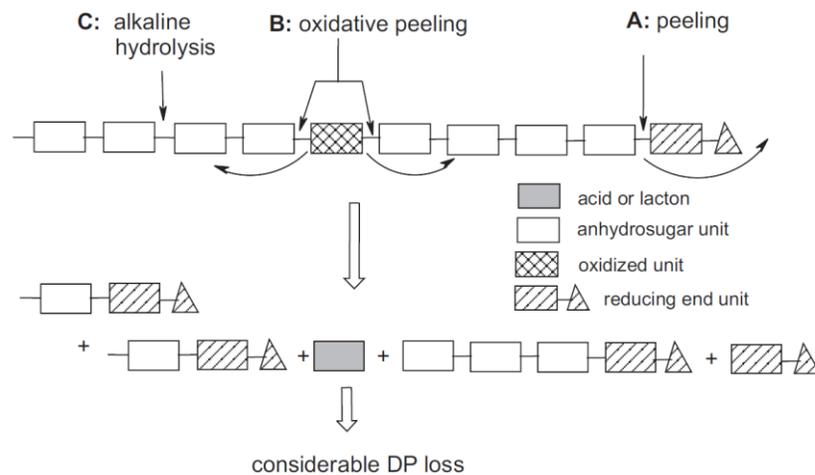


Figure 7 Différents mécanismes de dégradation des chaînes d'hydrates de carbone (Sixta 2006)

- Délicnification à l'oxygène (stade O)

Le traitement de la pâte par de l'oxygène sous pression a été déterminant pour la production de pâte et ce pour des raisons économiques et environnementales. Il permet d'éliminer 40 à 75% de la lignine résiduelle après cuisson. La délicnification à l'oxygène apporte donc de multiples bénéfices, le principal étant la diminution du taux de lignine résiduelle par réaction de l'oxygène avec les noyaux phénoliques de la lignine. Elle permet une économie substantielle en réactifs de blanchiment, notamment du dioxyde de chlore, très coûteux. Les effluents alcalins du stade O peuvent être recyclés dans une usine Kraft ou sulfite de sodium et la matière organique brûlée. Ce dernier point permet une intégration complète en particulier dans le procédé Kraft, puisque de la liqueur blanche – préalablement oxydée – peut-être utilisée pour éviter l'ajout de soude. La combustion des effluents du stade O dans la chaudière de régénération de l'usine Kraft assure une augmentation de la production d'énergie, mais surtout une diminution de la charge en polluants des effluents finaux – provenant majoritairement du blanchiment (Anonymous 2013). Un autre intérêt est qu'il peut permettre d'arrêter la cuisson à plus haut indice kappa, et donc de remplacer une fin de cuisson kraft. Cette dernière étant très peu sélective il est préférable pour le rendement final en pâte et la viscosité (DP) de la cellulose d'appliquer l'oxygène pour effectuer ce travail. A qualité de pâte équivalente, le rendement en pâte peut être accru de 1 à 2% (Figure 8).

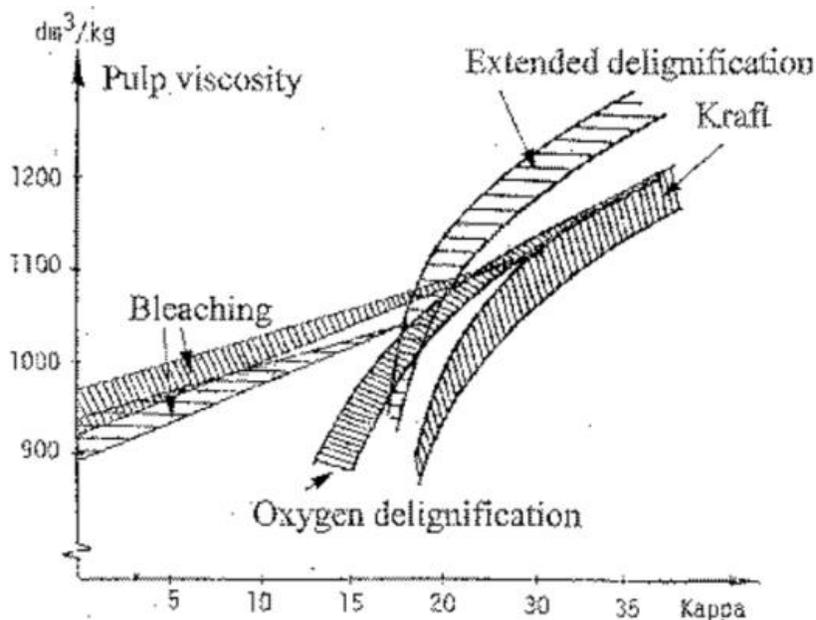


Figure 8 Sélectivité de différents traitements de délicnification

Les réactions survenant lors de la délicnification à l'oxygène sont : l'attaque des groupements phénoliques libres de la lignine (Asgari and Argyropoulos 1998) puis la solubilisation des fragments de

lignine oxydés. Une dégradation des hydrates de carbones est aussi observée. Celle-ci est due aux radicaux formés principalement par décomposition du peroxyde d'hydrogène produit in-situ (Sinkey 1973; Guay et al. 2001). L'utilisation de sulfate de magnésium lors de ce traitement permet de fortement diminuer la dégradation de la cellulose et donc d'augmenter la sélectivité (Robert and Viallet 1971; Bouchard et al. 2011), cette découverte a été le point clef de son développement à échelle industrielle. Le traitement à l'oxygène peut théoriquement être répété plusieurs fois (Martikainen et al. 1994; Leroy et al. 2004). Dans la pratique il est aujourd'hui réalisé en deux étapes successives. Bien que le traitement à l'oxygène soit appelé blanchiment à l'oxygène, il est considéré comme partie intégrante de la délignification kraft. Le blanchiment de la pâte à proprement parler intervient après.

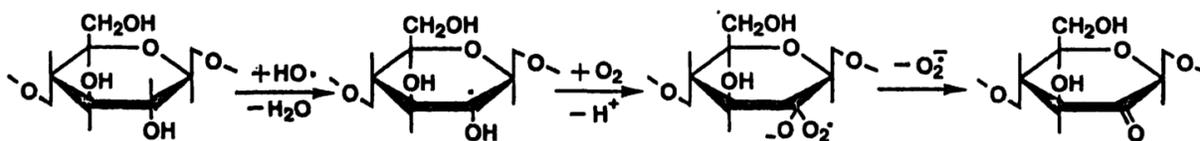


Figure 9 Oxydation de la cellulose par le radical HO° sur un carbone C2 (Gierer 1997)

- Blanchiment

La pâte obtenue après une cuisson et éventuellement délignifiée à l'oxygène, qu'elle soit Kraft ou sulfite, est dite « écrue » à cause de sa couleur. Ces pâtes contiennent encore une faible partie de lignine. Cette lignine résiduelle est éliminée par des procédés de blanchiment qui seront décrits à la partie III de ce chapitre.

1.2.b. Extraction des hémicelluloses

Tout comme il existe différents procédés pour éliminer la lignine, les hémicelluloses peuvent être séparées de la cellulose de différentes manières, plus ou moins sélectives. Cette opération est indispensable pour obtenir des pâtes à dissoudre pour lesquelles les exigences de pureté de la cellulose sont très élevées (95 à 98%). Ceci constitue une différence essentielle avec les celluloses papetières qui contiennent couramment 20% d'hémicelluloses.

La sélectivité d'extraction des chaînes hémicellulosiques est ici un point clef. Celles-ci étant très semblables à la cellulose, leur réactivité chimique est très similaire. Les réactions dégradant et solubilisant les hémicelluloses risquent donc aussi d'abimer la cellulose. Néanmoins, la structure amorphe des hémicelluloses les rend plus accessible que la cellulose et donc plus promptes à participer à d'éventuelles réactions chimiques.

Trois stades principaux peuvent être utilisés industriellement, seuls ou en association :

-la préhydrolyse

Celle-ci s'applique sur les copeaux avant une cuisson Kraft. L'utilisation de vapeur ou d'eau à haute température (~180°C) permet la libération d'acide acétique provenant des groupements acétyles substitués sur les chaînes d'hémicelluloses acidifiant ainsi le milieu. Arrivé à un pH de 3-4, l'hydrolyse des polysaccharides intervient de façon importante (Borrega et al. 2013). Les hémicelluloses tout comme la cellulose sont partiellement dépolymérisées. La diminution du DP des hémicelluloses permet la solubilisation d'une partie des xylanes et des glucomannanes de basse masse moléculaire, mais facilite aussi leur élimination par peeling lors de la cuisson qui suit cette préhydrolyse (Boiron 2012). Cette étape de purification a aussi un impact sur la lignine du bois et il a été montré qu'elle faciliterait la délignification lors d'une cuisson alcaline ultérieure (Monot 2015). Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'impact positif de la préhydrolyse sur la délignification lors de la cuisson :

- certaines liaisons éthers de la lignine sont facilement coupées en milieu acide, ce qui aurait pour effet de diminuer la masse moléculaire de la lignine augmentant alors sa solubilité (Yokoyama and Matsumoto 2008).

- des liaisons entre de la lignine et des hydrates de carbone (LCC) – principalement de type éther seraient hydrolysées (Monot 2015). Puisque moins liée à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine serait plus facilement éliminée lors des étapes suivantes de cuisson et blanchiment.

-la Hot Caustic Extraction (HCE) ou Extraction alcaline à chaud

Utilisée uniquement pour purifier les pâtes sulfites écruées, la HCE (4-12% NaOH, 90-120°C, 60-120 min) permet d'éliminer les hémicelluloses de la pâte principalement par les mécanismes de peeling. Ceux-ci interviennent tant sur la cellulose que sur les hémicelluloses. Ces dernières, de masse moléculaire faible, seront solubilisées de façon relativement sélective. Une perte de rendement d'environ 3% par % d'hémicellulose éliminé de la pâte est généralement observée (Sixta 2006) jusqu'à un taux d'hémicelluloses résiduelles de 4% ; au-delà la sélectivité se dégrade fortement. La HCE peut être renforcée en opérant sous pression d'oxygène de manière à éliminer une partie de la lignine résiduelle par oxydation.

-la Cold Caustic Extraction (CCE) ou Extraction alcaline à froid

Procédé le plus sélectif pour purifier la cellulose, l'extraction alcaline à froid (6-18% NaOH, 25-40°C, 10-60 min) permet d'atteindre des puretés élevées (jusqu'à 98% de cellulose). L'utilisation de soude

concentrée (de 6 à 18% par rapport à la pâte dans la solution) va permettre de provoquer le gonflement des fibres en cassant les liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose. Une grande partie des hémicelluloses est alors solubilisée très sélectivement – principalement les xylanes plus solubles car possédant des groupements carboxyles. L'utilisation de ce procédé a néanmoins plusieurs inconvénients :

- La CCE doit se dérouler à une température aussi faible que possible (40°C maximum (Rydholm 1965)). Or, les étapes de cuisson, purification et blanchiment appliquées avant et après la CCE se déroulent à haute température. Cette étape de purification va donc nécessiter une grande quantité d'énergie pour refroidir puis réchauffer la pâte.
- Le phénomène de gonflement utilisé pour faciliter la solubilisation des hémicelluloses est le même que celui utilisé pour merceriser la cellulose (première étape du procédé viscosé). Lors du lavage de la pâte après la CCE, les chaînes vont se réorganiser dans une structure macromoléculaire différente (cellulose II) de celle de la cellulose native (cellulose I) (Stipanovic and Sarko 1976; Dinand et al. 2002) (Figure 10). Après séchage, cette cellulose II, très compacte, a une très faible réactivité vis-à-vis des procédés de transformation de la cellulose (Glegg et al. 1968; Schild and Sixta 2011; Arnoul-Jarriault et al. 2016). Un taux de soude compris entre 5 et 7% permet cependant de retirer une faible quantité d'hémicelluloses sans créer de cellulose II de façon significative (Dinand et al. 2002; Porro et al. 2007).

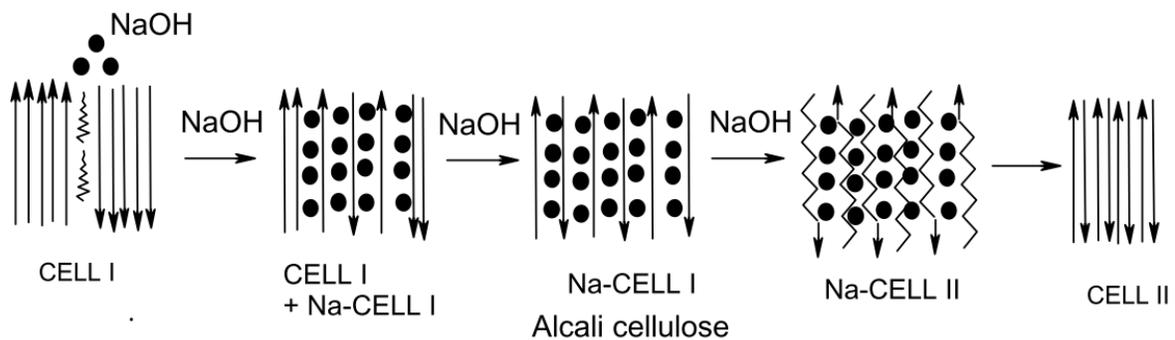


Figure 10 Transformation de cellulose I en cellulose II en milieu alcalin (Le Roux 2003)

- L'utilisation de solution de soude très concentrée peut poser des problèmes de gestion des effluents à l'échelle industrielle. En effet, le fonctionnement des usines sulfite n'est pas prévu pour recycler des effluents alcalins. Dans le cas des usines Kraft, l'apport de grandes quantités de soude pourrait perturber l'équilibre en produit chimique. Des traitements spécifiques de cet effluent alcalin doivent être mis en place pour le purifier et récupérer la soude.

I.3. Propriétés permettant de définir le grade de la pâte produite

Certaines caractéristiques des pâtes produites vont être contrôlées régulièrement.

- La pureté de la cellulose est un facteur important qui participe à déterminer le grade de la pâte produite. Les impuretés potentiellement présentes sont : les hémicelluloses, la lignine, des extractibles et des cations métalliques. Plus le taux de cellulose est important, plus la pâte aura une haute valeur marchande.
- La viscosité de la pâte est le second paramètre permettant de déterminer le grade de la pâte produite. Correspondant à la dégradation des chaînes de cellulose, on cherche usuellement à maintenir une valeur aussi haute que possible, tout du moins, dans le cas des pâtes à papier. Dans le cas des pâtes à dissoudre, à chaque grade correspondra une valeur cible de viscosité. Une viscosité élevée de la pâte permet d'atteindre des grades de plus haute valeur commerciale.
- La teneur en groupements oxydés peut aussi être importante pour une pâte à dissoudre. Ceux-ci peuvent notamment être responsable du jaunissement des pâtes (Sjöström and Eriksson 1968; Zhou et al. 2011), d'une dégradation de celles-ci en milieu alcalin (Lewin 1997), de mauvaises propriétés du produit fini (Figure 11). Il est difficile de donner une valeur limite pour les teneurs en groupements oxydés des pâtes, puisqu'elles dépendent du procédé de production utilisé. Les hydrates de carbones d'une pâte sulfite ont tous une extrémité réductrice alors que ceux d'une pâte kraft sont stabilisés par un groupement carboxyle. L'ordre de grandeur des taux de groupements oxydés sont de quelques micromoles par gramme pour les carbonyles et quelques dizaines de micromoles par gramme pour les carboxyles.

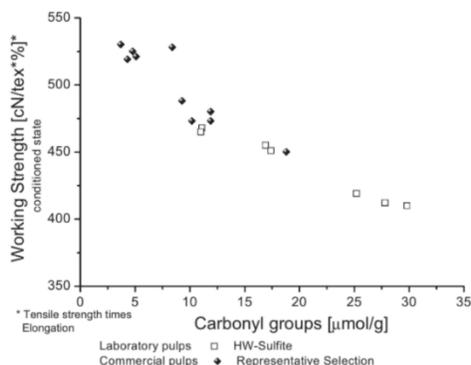


Figure 11 Résistance à la traction des fibres de viscose, en fonction du taux de carbonyles de la pâte à dissoudre (Sixta 2006)

Une pâte qui a à la fois une très haute pureté et une viscosité élevée aura une valeur marchande élevée. Or, les traitements permettant d'augmenter la pureté de la pâte sont généralement dégradants pour la cellulose. Très peu d'usines sont donc capables de produire ces pâtes et leurs procédés ont été optimisés autant que possible.

Tableau 1 Propriétés principales des pâtes papetière, pour viscoses et pour acétate

	Papetière	Viscoses	Acétate
Blancheur (%ISO)	>87	88-93	>92
DPv	1000-2000	550-1000	900-1400
Taux d'hémicellulose (%)	20-30	4-8	0-3

1.4. Lignes de production de pâte à dissoudre industrielles

Les diverses étapes de purification décrites précédemment peuvent être agencées de différentes manières pour obtenir une cellulose la plus pure possible à partir du bois. La Figure 12 représente les différentes lignes de production rencontrées dans l'industrie. Les lignes 1 et 3 utilisent une étape de cuisson (kraft ou sulfite) puis de blanchiment afin d'éliminer la lignine de la pâte ainsi qu'une étape d'extraction des hémicelluloses. Il est à noter que dans le cas de la cuisson kraft l'étape de préhydrolyse est indispensable pour être en mesure d'atteindre des taux d'hémicellulose suffisamment faibles. Ces procédés permettent d'obtenir des pâtes pour viscoses, de pureté moyenne (~95% de cellulose). Les lignes 2 et 4 utilisent quant à elles deux stades visant à extraire les hémicelluloses. Les pâtes produites seront de haute pureté (~98%) pour des applications acétate principalement.

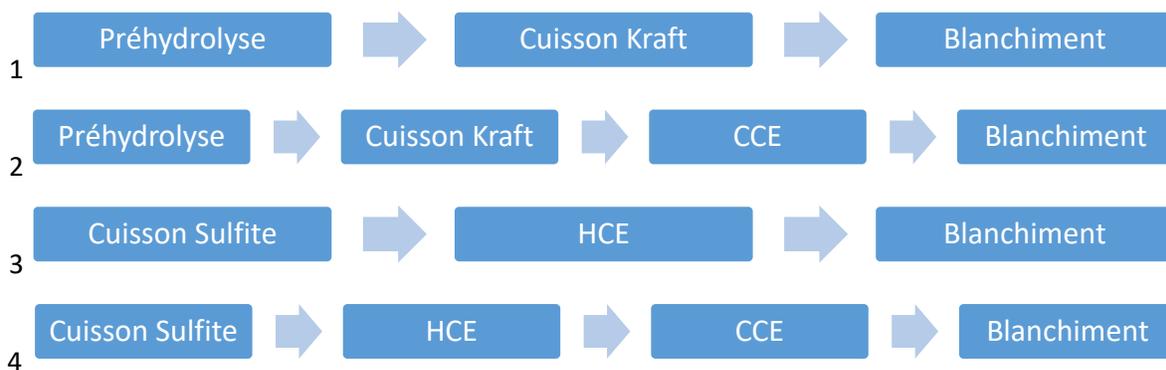


Figure 12 Différents procédés d'obtention de pâte à dissoudre

II. Procédés de transformation des pâtes à dissoudre

II.1. Production de fibres textiles

II.1.a. Procédé viscose

La dissolution de la cellulose est un phénomène encore mal maîtrisé (Olsson and Westman 2013) et met en œuvre des solvants chers et polluants. Les premiers systèmes découverts permettant de mettre en solution la pâte sont des complexes organométalliques (Cupramonium, Cupriéthylènediamine...) brisant les fortes liaisons hydrogènes maintenant la structure des fibres. Il se forme des complexes de cuivre solubles dans le milieu alcalin. L'élimination du cuivre fixé sur la cellulose et la récupération des complexes sont problématiques. Ces procédés sont quasiment abandonnés.

Le procédé mis au point plus tard par Cross et al. (Cross et al. 1893), consiste à dériver la cellulose avec du sulfure de carbone (CS_2) après gonflement dans une solution de soude concentrée.

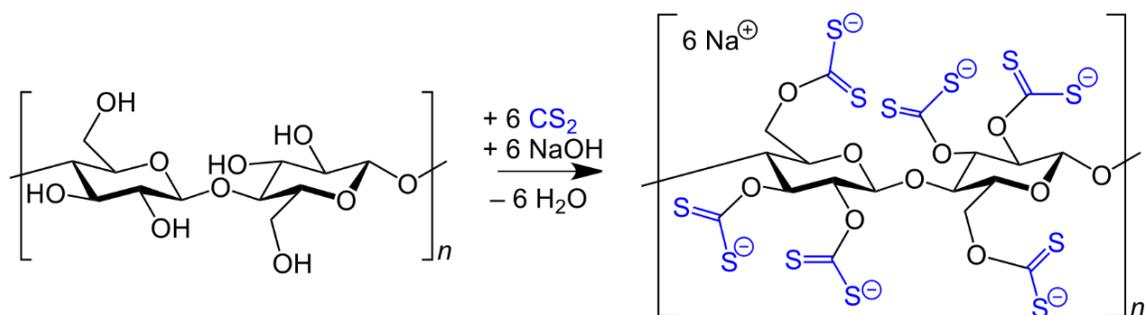


Figure 13 Formation de xanthate de cellulose en milieu alcalin

Le xanthate de cellulose formé (Figure 13) est soluble en milieu alcalin. Cette solution est ensuite passée dans une filière et régénérée dans un bain de mélange d'acide sulfurique et de sulfate de zinc. La finition inclut une étape d'assouplissement de la viscose, puis un blanchiment, généralement à l'hypochlorite (Eriksson 2015). Les fibres de cellulose produites ont des propriétés mécaniques moyennes, mais possèdent un aspect brillant qui leur a permis d'être utilisées comme « soie artificielle ».

Ce procédé autrefois utilisé partout dans le monde a été peu à peu abandonné dans les pays développés car très polluant en raison de la toxicité du CS_2 (Anonymous, Ministry of Environment and India). C'est pourtant encore le procédé de transformation dominant. Une grande partie de la production se fait désormais en Chine, mais la législation environnementale devenant de plus en plus stricte, la recherche de procédés alternatifs plus propres s'est intensifiée ces dernières années (Olsson and Westman 2013). Le procédé Lyocell propose une alternative intéressante et est utilisé à l'échelle

industrielle par Lenzing, alors que les procédés Carbamate, IONCELL et quelques autres sont encore au stade laboratoire ou pilote (Sixta et al. 2015; Li et al. 2015).

II.1.b. Procédé Lyocell

Le procédé Lyocell est la première alternative au procédé viscose à s'être développé industriellement. La cellulose est soluble dans le monohydrate de N-Méthylmorpholine-N-Oxide (NMMO) à l'état fondu (température voisine de 100°C) jusqu'à une concentration de 17% en masse. La quantité d'eau est très critique et au-delà du monohydrate la solubilisation décroît rapidement. La dissolution de la cellulose résulte de l'interaction du dipôle N-O de la NMMO avec les groupements hydroxyles (Figure 14).

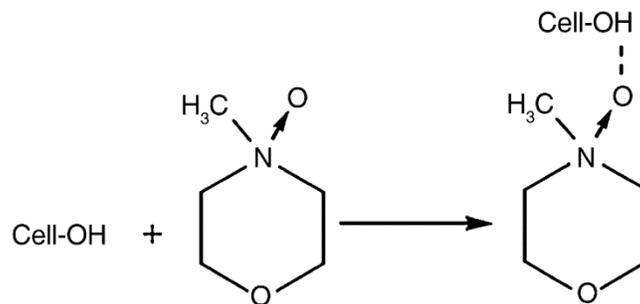


Figure 14 Interaction NMMO-cellulose permettant sa solubilisation (Li et al. 2006)

La solution est chauffée et agitée pour faciliter la dissolution de la cellulose. Une « dope » Lyocell est généralement composée de 76% de NMMO, 10% d'eau et 14% de cellulose (Figure 15). Celle-ci est extrudée et le fil de cellulose est formé par précipitation dans un bain d'eau.

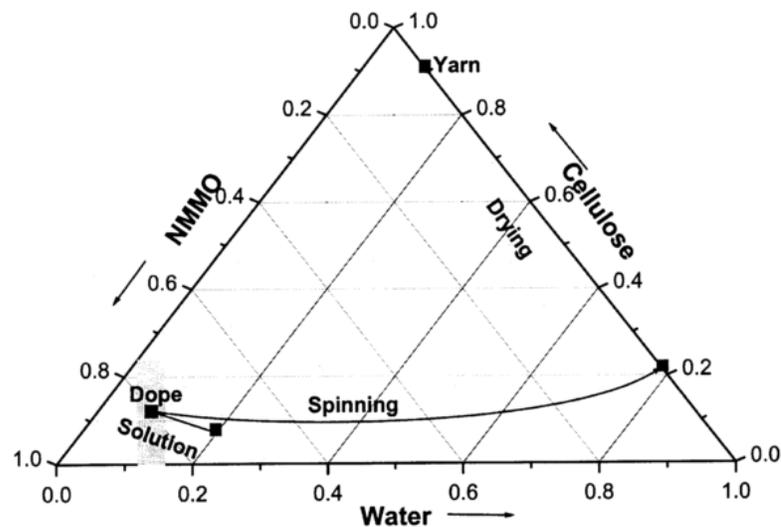


Figure 15 Diagramme de phase du mélange Eau/NMMO/Cellulose (Rosenau et al. 2001)

II.2. Production de dérivés de cellulose

II.2.a. Acétate de cellulose

Le procédé de production d'acétate de cellulose nécessite de traiter la cellulose en milieu très acide. Celle-ci va donc être fortement dégradée.

La cellulose réagit avec de l'anhydride acétique dans un milieu d'acide acétique. De l'acide sulfurique est utilisé comme catalyseur de cette réaction, la réaction est totale et un triacétate de cellulose est formé. Ce dernier est finalement hydrolysé avec de l'acide sulfurique pour atteindre le degré de substitution désiré, celui-ci dépendant principalement de l'application finale (Puls et al. 2010). Il est en général nécessaire pour cette application de partir d'une cellulose de DP élevé.

II.2.b. Nitrate de cellulose

La nitration de la cellulose est elle aussi effectuée en milieu très acide par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

II.2.c. Ethers de cellulose

Les éthers de cellulose, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose sont principalement utilisés comme épaississants et gélifiants dans l'industrie agro-alimentaire ou comme adjuvants pour les peintures. La fonctionnalisation de la cellulose vise à la rendre hydrosoluble, la formation d'éthers permettant de diminuer la cohésion de la fibre par de plus faibles liaisons hydrogène.

L'étherification de la cellulose se fait via des halogénures d'alkyle après gonflement de la cellulose en milieu alcalin.

III. Blanchiment des pâtes à dissoudre

III.1. Réactifs et séquences de blanchiments

Après cuisson préhydrolyse kraft et délignification à l'oxygène, ou sulfite suivie de HCE la pâte contient typiquement 94-95% de cellulose, 5% d'hémicelluloses et 0,5-1% de lignine. Malgré ce très faible taux de lignine, la pâte est très colorée. Le but du blanchiment est d'éliminer la lignine résiduelle.

Alors que la cuisson permet d'éliminer la lignine en diminuant sa masse moléculaire ou en y greffant des groupements sulfonés pour la rendre plus soluble, le blanchiment vise à l'oxyder pour augmenter sa solubilité en milieu alcalin. Une séquence de blanchiment classique est composée d'un

enchaînement de traitement oxydant en milieu acide et d'extraction en milieu alcalin. La Figure 16 représente la réaction majeure prenant place lors des traitements oxydant de blanchiment, l'introduction de groupements carboxyliques permet de rendre la lignine soluble en milieu alcalin.

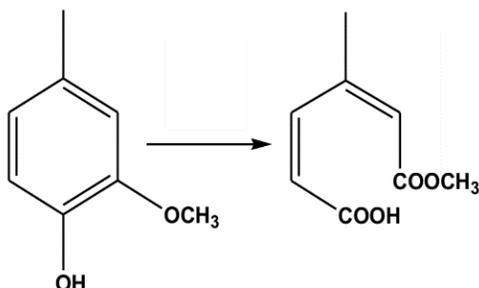


Figure 16 Oxydation d'un noyau phénolique en dérivé d'acide muconique lors du blanchiment

Historiquement, les premiers réactifs de blanchiment utilisés ont été le dichlore et l'hypochlorite de sodium. A la fin des années 80, des études ont prouvé la présence de dioxines et furanes chlorés dans les effluents des usines de pâte canadiennes (Anonymous 1991). L'utilisation de chlore élémentaire en était la cause. Celui-ci fut peu à peu substitué par du dioxyde de chlore, conduisant à une relativement faible formation de produits organochlorés (AOX) et à l'absence de dioxines tétra-substituées, les plus toxiques. Ces séquences utilisant du dioxyde de chlore (D) sont nommées ECF pour Elemental Chlorine Free, alors que celles ayant banni tous les réactifs chlorés sont appelées TCF (Totally Chlorine Free). L'ambition derrière le développement de ces dernières était la possibilité de fermer les circuits d'eau des usines kraft en recyclant et brûlant la matière organique issue du blanchiment. Les premiers essais industriels ont montré la difficulté à atteindre ce résultat. Le recyclage des effluents des différents lavages provoque une accumulation de certains éléments minéraux (métaux principalement) dans les circuits, ce qui peut perturber l'ensemble des étapes du procédé kraft.

Lachenal et Nguyen-Thi ont montré qu'une séquence de blanchiment efficace devait contenir 3 type de réactifs, un nucléophile, un électrophile et un réagissant par mécanisme radicalaire (Lachenal and Nguyen-Thi 1994). Ceci résulte de l'étude des différents mécanismes chimiques à appliquer sur la lignine pour la dégrader complètement et supprimer les chromophores colorés (quinones). Le Tableau 2 donne les réactifs chlorés répondant à ces critères et leur pendant oxygéné.

Tableau 2 Réactifs de blanchiment classés en fonction de leur mécanisme d'action (Lachenal and Muguet 1991)

Réactif	Nucléophile	Radicalaire	Electrophile
Chloré	ClO^-	ClO_2	Cl^+
Oxygéné	HOO^-	O_2	O_3

III.2. Séquences ECF

III.2.a. ECF classique

Si le blanchiment ECF est le procédé de blanchiment le plus utilisé depuis 20 ans, c'est parce qu'il offre de nombreux avantages par rapport aux anciens procédés utilisant du chlore élémentaire. Parmi ceux-ci, on notera une faible formation d'AOX, la possibilité de traiter les effluents, la production d'une pâte de bonne qualité. Le dioxyde de chlore est un oxydant très sélectif vis-à-vis de la lignine et est l'agent de blanchiment principal des séquences ECF. Il est à noter que l'utilisation exclusive du dioxyde de chlore ne répond pas aux critères d'efficacité du Tableau 2 précédent. Ceci suggère que les séquences ECF actuelles ne sont pas optimales, même s'il a été démontré que l'action du dioxyde de chlore sur la lignine génère du chlore in situ qui agit comme électrophile.

La Figure 17 représente les principales réactions intervenant lors d'un traitement au dioxyde de chlore. Les deux mécanismes présentés ici permettent l'ouverture des noyaux phénoliques de la lignine conduisant à la formation d'acides muconiques, augmentant sa solubilité en milieu aqueux. Le traitement au dioxyde de chlore peut aussi être responsable de la formation de quinones (Figure 17). Cette réaction est indésirable puisque ces structures contribuent à la couleur de la pâte.

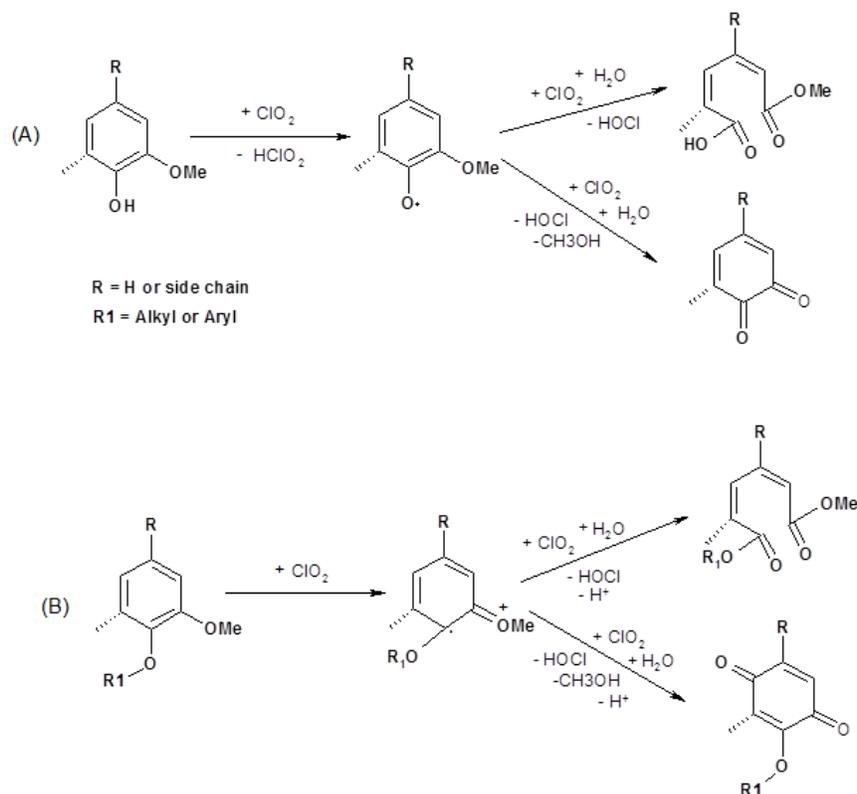


Figure 17 Oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore, formation de quinones, ou d'acides muconiques (Brage et al. 1991a)

Exemples de séquence ECF :

- D(Ep)DD
- DEDED
- DEDH

III.2.b. ECF-light

Le dioxyde de chlore étant un réactif coûteux, les industriels sont à la recherche d'améliorations du procédé permettant de réduire son utilisation. Lorsqu'une séquence de blanchiment ECF utilise ces améliorations afin de diminuer la consommation de ClO_2 (en général $<2\% \text{ClO}_2$ par rapport à la pâte pour tout le blanchiment), elle est dite « ECF-light ».

Dans le cas de la production de pâte à papier par le procédé kraft, l'hydrolyse acide des acides hexénuroniques présents sur les chaînes de xylanes résiduelles fût une révolution (Maréchal 1993; Vuorinen et al. 1996), ceux-ci étant responsables indirectement de la consommation d'une partie du dioxyde de chlore. Dans le cas d'une pâte à dissoudre, la majorité des hémicelluloses ayant été éliminée, cette surconsommation du ClO_2 n'est pas observée.

La substitution du ClO_2 par des réactifs non chlorés est aussi un moyen efficace de réduire la quantité d'AOX formés. L'oxygène (O), le peroxyde d'hydrogène (P) et l'ozone (Z) sont les meilleurs candidats. Toutefois ceux-ci ne s'utilisent pas tous de la même manière. L'oxygène est usuellement utilisé pour renforcer l'efficacité des extractions alcalines (Eo). Le peroxyde d'hydrogène peut également venir en complément lors des extractions alcalines (Ep ou Eop), améliorant fortement la solubilisation de la lignine, mais aussi comme agent de blanchiment final (P) (Figure 18). S'il a peu à peu remplacé le dioxyde de chlore dans ce rôle, c'est avant tout parce qu'il permet une élimination efficace des quinones résiduelles présentes dans la pâte (Suess et al. 2005a; Rosenau et al. 2007a).

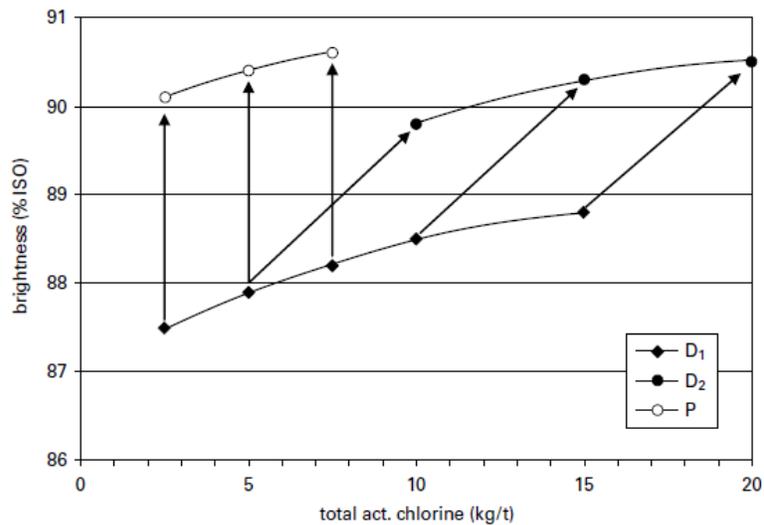


Figure 18 Blancheur en fonction du taux de chlore actif utilisé pour le blanchiment avec une séquence DEopDD ou DEopDP (l'équivalent chlore actif de ClO_2 est la quantité de chlore qui échangerait le même nombre d'électrons que le ClO_2 utilisé) (Suess 2010)

La solution de plus en plus mise en avant afin de réduire l'utilisation de ClO_2 est sa substitution par de l'ozone. Ce dernier permet de réaliser des attaques électrophiles sur la lignine, contrairement au dioxyde de chlore qui agit par voie radicalaire, dégradant ainsi certaines structures stables de la lignine vis-à-vis des autres stades de blanchiment. L'ozonation peut être utilisée pour remplacer complètement un stade D, ou en combinaison (DZ) ou (ZD). Ces deux solutions permettent de ne pas trop dégrader le DP de la cellulose (Chirat and Lachenal 1997a; Toven et al. 2002).

Exemples de séquence ECF-Light :

- DEopDP
- (DZ)EpD
- (ZD)EpD

III.3. Séquences TCF

III.3.a. Séquence TCF sans ozone

De nombreuses séquences TCF utilisant l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène ont été développées. L'utilisation de ces seuls réactifs permet d'obtenir des pâtes de haute blancheur (~90%ISO) (Fuhrmann et al. 1996; Ni and Ooi 1996), néanmoins ce type de blanchiment ne permet pas d'éliminer complètement la lignine. Le peroxyde d'hydrogène permet d'éliminer efficacement les quinones à l'origine de la couleur des pâtes kraft (Figure 19) (Gierer 1982). Ceci peut avoir des inconvénients pour certains types de pâtes. En particulier la stabilité de blancheur est plutôt mauvaise. De plus les traitements au peroxyde d'hydrogène et à l'oxygène étant très peu sélectifs, ces pâtes ont en général un DP faible lorsque de hautes blancheurs sont visées (Gavrilescu and Puitel 2015).

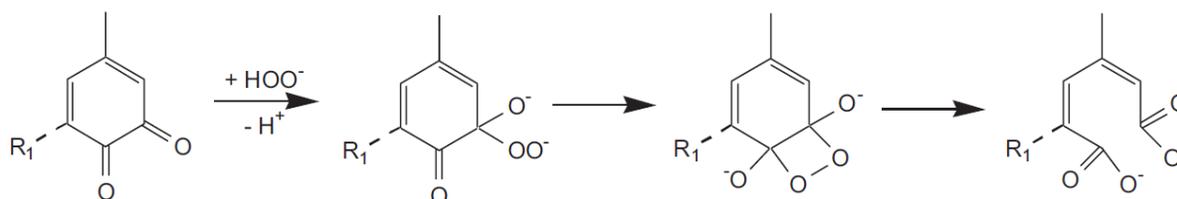


Figure 19 Réaction possible du peroxyde d'hydrogène sur une quinone présente dans la lignine kraft (Sixta 2006)

L'utilisation de traitements chélatants (Q) est souvent indispensable pour ce type de séquence car les cations métalliques naturellement présents dans le bois catalysent la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

L'utilisation de peracides (acide peracétique, acide peroxymonosulfurique...) permet d'obtenir une meilleure délignification de la pâte. Néanmoins, ce sont des réactifs coûteux, instables (acide peracétique distillé), corrosifs (acide peroxymonosulfurique) dont l'utilisation industrielle est restée très marginale.

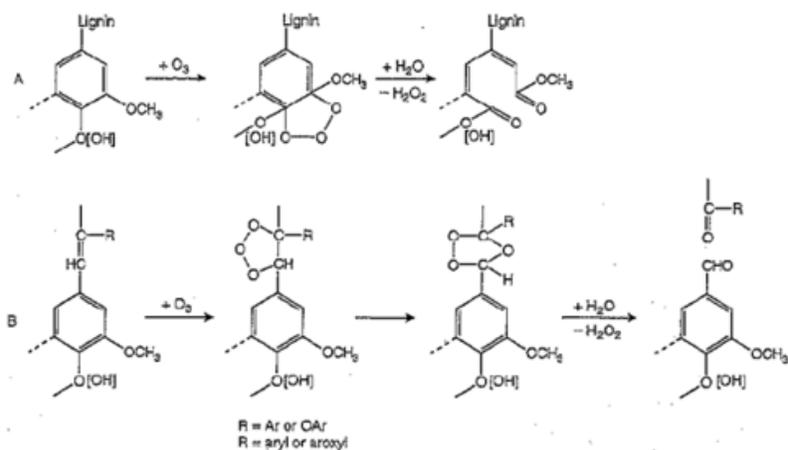


Figure 21 Réactions possibles de l’ozone sur la lignine (Gierer 1986)

Le blanchiment à l’ozone est aussi responsable d’une dépolymérisation notable de la cellulose (Ek et al. 1989; Chirat and Lachenal 1994). Celle-ci peut être le résultat d’une attaque directe de l’ozone sur les hydrates de carbone, ou d’une attaque de radicaux hydroxyles produit in-situ (Figure 9) (Ragnar et al. 1999; Pouyet et al. 2013a). Le traitement à l’ozone est aussi responsable de la formation de groupements carbonyles sur la cellulose (Figure 22). Un stade Z permet d’augmenter la blancheur d’une pâte de façon significative, mais la lignine n’est que très faiblement éliminée lors de ce traitement (Pouyet et al. 2013b). Il est généralement couplé à une extraction alcaline (E) qui permet de solubiliser la lignine oxydée par l’ozone. L’ajout de peroxyde d’hydrogène lors de ce traitement alcalin (ZP), ou dans un stade de blanchiment consécutif (ZEP) permet un gain de blancheur suffisant pour obtenir une pâte totalement blanchie (>89%ISO) avec une séquence courte (Wennerström et al. 2002). Industriellement, un agent chélatant (EDTA ou DTPA) peut être associé à un traitement à l’ozone afin d’éliminer les cations métalliques nuisibles à l’action ultérieure du peroxyde d’hydrogène.

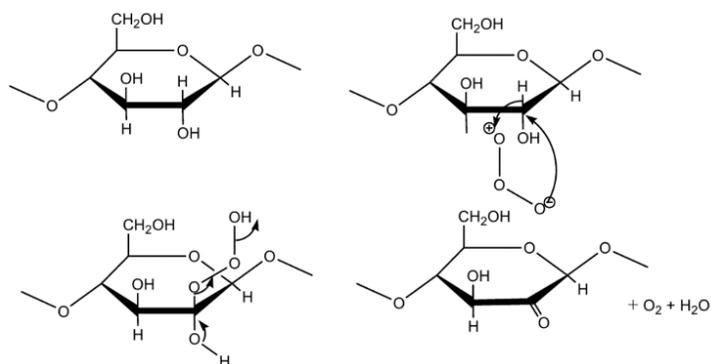


Figure 22 Formation d’un carbonyle en position C2 sur chaîne de cellulose par attaque de l’ozone (Pouyet 2014)

Les dernières études sur l’ozone ont montré le potentiel de l’ozone dans le blanchiment des pâtes à dissoudre (Vehmaa and Ramark 2013).

Exemple de séquence TCF incluant l’ozone :

- ZP
- (ZQ)P
- EopZP (Pour pâte sulfite)

IV. Propriétés spécifiques des pâtes à dissoudre

IV.1. Propriétés peu impactées par le blanchiment

IV.1.a. Taux d’hémicellulose

Le taux d’hémicelluloses dans la pâte est majoritairement contrôlé lors de la préhydrolyse (réalisé avant le procédé kraft) ou des extractions alcalines postérieures à la cuisson (HCE ou CCE). Il n’évolue que très peu lors du blanchiment de la pâte (Testova et al. 2014).

Celui-ci va être un paramètre très important pour définir le type d’application d’une pâte car les procédés de transformations peuvent y être extrêmement sensibles. Dans le cas du procédé viscosé, un taux d’hémicelluloses trop élevé est responsable de mauvaises propriétés mécaniques des fibres textiles et d’une charge en matière organique des effluents élevée. L’acétylation de la cellulose va être très sensible à la présence d’hémicelluloses, les glucomannanes sont responsables d’une mauvaise filtrabilité des solutions (Neal 1965), alors que les xylanes sont responsables de leur jaunissement (Neal 1965).

Le taux d’hémicelluloses d’une pâte peut soit être mesuré directement par chromatographie ionique de la solution de sucres obtenue après hydrolyse totale de la pâte, soit par la solubilité de la pâte dans une solution de soude à 18% (S18). Il a été montré que cette mesure est plutôt bien corrélée au taux de xylanes dans une pâte d’eucalyptus, notamment pour les pâtes de feuillus (Ribeiro et al. 2011).

IV.1.b. Taux de cellulose II

La seule étape du procédé de production de pâte susceptible de former de la cellulose II est l’extraction alcaline à froid (CCE). La présence de cette forme de la cellulose est la cause d’une très faible réactivité de la pâte pour la plupart des procédés de transformation (Arnoul-Jarriault et al. 2016).

IV.2. Propriétés sur lesquelles le blanchiment peut jouer

IV.2.a. Taux de lignine et blancheur

L'objectif du blanchiment de la pâte à dissoudre n'est pas seulement d'obtenir de bonnes propriétés optiques comme c'est le cas pour les pâtes à papier. Dans le cas des pâtes à dissoudre, il vise selon les applications à éliminer la lignine résiduelle présente dans la pâte ou à améliorer les propriétés optiques. Le suivi de la blancheur permet notamment de s'assurer de la bonne délignification là où la sensibilité des techniques de dosage classiques de la lignine (Indice Kappa, lignine Klason) ne permet plus d'obtenir un résultat précis. La présence de lignine résiduelle dans la pâte peut conduire à une mauvaise filtrabilité des solutions de cellulose, ou à une réversion de blancheur des dérivés produits. L'élimination totale de la lignine peut être requise pour certaines applications alors que d'autres favoriseront un très haut degré de polymérisation.

IV.2.b. Degré de polymérisation

- Viscosité

La mesure de la viscosité selon la norme Tappi T230 om-08 permet de calculer le degré de polymérisation moyen des hydrates de carbone (les termes viscosité et DP de la pâte seront indifféremment utilisés dans la suite de ce manuscrit) et est généralement liée aux propriétés mécaniques de la pâte. Concrètement pour une pâte à dissoudre, elle va être un marqueur de grade de pâte. Les pâtes dont la viscosité est élevée sont principalement utilisées pour produire des acétates de cellulose ou des éthers alors que les pâtes pour viscosité ont en général un DP moyen plus faible.

- Distribution de masses moléculaires

La distribution de masses moléculaires est une caractéristique importante pour les pâtes à dissoudre. Une distribution homogène permet une dissolution complète de la pâte lors du procédé de transformation de la cellulose, évitant la formation d'agglomérats pouvant bloquer les fileuses. Les fibres produites à partir de cellulose dont la distribution de masses moléculaire est hétérogène auront aussi des propriétés mécaniques médiocres. Il est donc important de favoriser des traitements de purification permettant de ne pas augmenter la dispersion de masse moléculaire. Dans le cas de la Figure 23, la pâte obtenue par le procédé préhydrolyse-Kraft (PHK) présente une distribution plus resserrée que celle obtenue par le procédé au bisulfite de magnésium (Mg).

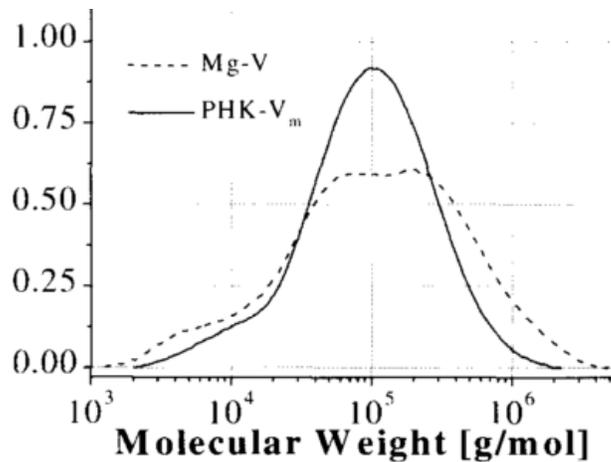


Figure 23 Distribution de masses moléculaires d'une pâte PHK et d'une pâte sulfite pour viscosité repris de (Sixta 2000)

IV.2.c. *Stabilité de blancheur*

La réversion de blancheur des pâtes cellulosiques est encore très mal maîtrisée et de nombreuses études tentent de comprendre quels facteurs l'affectent. De nombreux paramètres ont un impact sur la réversion de blancheur ; ils peuvent être externes ou internes. Différents tests normalisés permettent de simuler un vieillissement accéléré des pâtes ; ceux-ci fixent les paramètres externes (temps, température, humidité et pH de la pâte) ayant une influence sur la stabilité de la pâte (Gellerstedt and Dahlman 2003). Les propriétés de la pâte qui vont influencer sur son jaunissement sont : le taux et la structure de la lignine résiduelle (Jääskeläinen et al. 2009), le taux de cations métalliques, d'acides hexénuroniques (Vuorinen et al. 1999; Silva et al. 2011), d'hémicelluloses (Loureiro et al. 2010) et de groupements oxydés sur les hydrates de carbone (Sjöström and Eriksson 1968; Chirat and De La Chapelle 1999; Suess 2010).

Une pâte à dissoudre ayant des taux d'hémicelluloses, d'acides hexénuroniques et de cations métalliques très faibles, l'influence de ces paramètres ne sera pas étudiée.

La structure de la lignine résiduelle et l'oxydation des chaînes de cellulose pouvant varier selon le type de blanchiment appliqué, leur effet sur la stabilité de blancheur sera étudié plus en détail.

De nombreuses études se sont intéressées à l'impact des groupements oxydés sur le jaunissement des pâtes à papier. Dès 1957, Jullander et Brune ont observé que plus une pâte contient de groupements carbonyles, plus elle sera sujette au jaunissement (Jullander and Brune 1957), cependant cette étude ne prenait en compte que les groupements aldéhydes réducteurs. Depuis, Lewin (1997) a montré que la présence de cétones a un impact très négatif sur la stabilité de blancheur lors du vieillissement des pâtes à haute température ou en milieu alcalin. L'effet des groupements carboxyles est lui moins bien compris

à cause de la confusion qui résulte de la non prise en compte dans les études, de la différence entre un simple groupement COOH et un acide hexénuronique qui est, lui, insaturé (Sjöström and Eriksson 1968). Les groupements carboxyles semblent néanmoins renforcer le jaunissement lorsque la pâte contient par ailleurs des groupements carbonyles (Chirat and De La Chapelle 1999; Mishra et al. 2012).

L'effet des différents stades de blanchiment sur le jaunissement a été étudié. De nombreux auteurs (Suess et al. 2005b; Rosenau et al. 2007b; Loureiro et al. 2012) ont montré qu'un stade de blanchiment final au peroxyde d'hydrogène est non seulement aussi efficace qu'un stade au dioxyde de chlore pour atteindre une haute blancheur, mais il permet en plus d'obtenir une meilleure stabilité de blancheur (Figure 24).

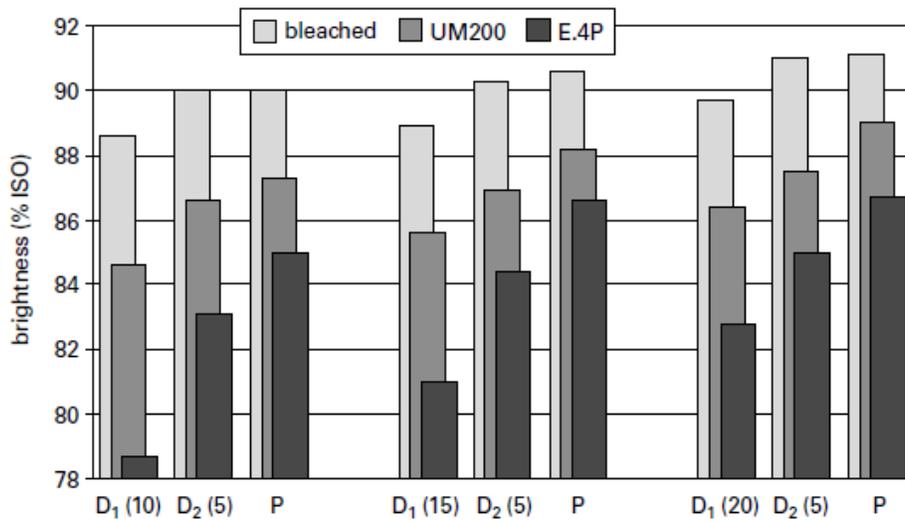


Figure 24 Comparaison de la stabilité de blancheur d'une pâte en fonction du dernier stade de blanchiment (D ou P) repris de (Suess et al. 2005b) (UM200 : vieillissement accéléré à 105°C pendant 4h ; E.4P : vieillissement accéléré à 100°C, 100% d'humidité pendant 1h)

Parmi les hypothèses retenues pour expliquer la plus grande efficacité du stade P, on notera la destruction des quinones résiduelles, notamment le 2,5-dihydroxy-[1,4]-benzoquinone (DHBQ) (Figure 25-1), détecté dans les pâtes et très résistant aux stades de blanchiment classiques (Hosoya et al. 2013).

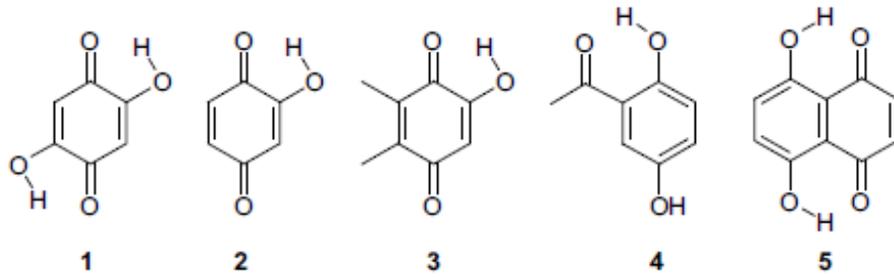


Figure 25 Principaux chromophores résiduels observés dans des pâtes blanchies repris de (Rosenau et al. 2007c)

Pour mieux comprendre son impact sur le jaunissement, de la pâte a été imprégnée de ce composé (Rosenau et al. 2007b). Le blanchiment par Z-P s'est révélé plus efficace que par D-P pour améliorer la stabilité de blancheur de la pâte, bien que le stade Z seul induise un très fort jaunissement de la pâte (Figure 26). Ceci peut être dû soit aux produits de dégradation générés par l'ozone et non éliminés par le stade Z (acides organique peu solubles en milieu neutre) (Mateo et al. 2005; Krainz et al. 2009), soit à l'oxydation de la cellulose lors de l'ozonation (Gierer 1997; Chirat and Lachenal 1997b; Röhrling et al. 2002a; Pouyet et al. 2014).

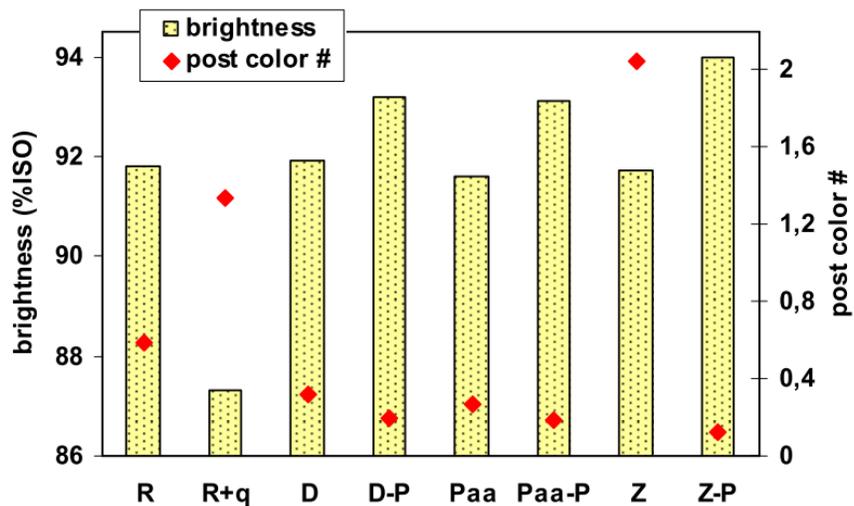


Figure 26 Comparaison de l'efficacité de différents stades de blanchiment à éliminer la DHBQ imprégnée (R+q) sur une pâte blanchie (R)(le post color # mesure la stabilité de blancheur et sera défini ultérieurement, plus il est faible, plus la pâte est stable) repris de (Rosenau et al. 2007b)

Si ces dernières études s'intéressent à la stabilité de blancheur des pâtes dans le temps – et à la chaleur –, d'autres sont consacrées au jaunissement des pâtes lors de leur transformation. Il a été observé que lorsque de la cellulose oxydée est traitée en milieu alcalin, la solution jaunit (Lewin 1997). Forsskahl et al. avaient déjà montré que le glucose, porteur d'un groupement aldéhyde, jaunissait en milieu alcalin

et des composés phénoliques étaient formés (Forsskahl et al. 1976). De plus le fait d'introduire des groupements carbonyles sur les hydrates de carbones diminuait leur stabilité en milieu alcalin (Theander 1965). Korntner et al. (2015) ont très récemment étudié les chromophores se trouvant dans les fibres viscoses. Les molécules retrouvées sont très semblables à celles décrites dans les pâtes blanchies de la Figure 25.

IV.3. Réactivité

La réactivité d'une pâte est une propriété difficile à mesurer étant donné qu'elle dépend fortement de la réaction considérée. Dans le cas des pâtes pour viscoses, deux procédures sont majoritairement utilisées, le Fock et la filtrabilité.

Le test Fock, basé sur la réaction de la cellulose avec un excès de sulfure de carbone en milieu alcalin offre une première estimation de la réactivité des pâtes pour des applications viscoses. Lors de la mesure, la solution de xanthate de cellulose préparée est régénérée dans de l'acide sulfurique et la cellulose reprécipitée. La quantité de cellulose régénérée est quantifiée par dosage au dichromate de potassium. Elle serait fonction de la plus ou moins bonne réactivité de la cellulose vis-à-vis du sulfure de carbone. Cette mesure souffre néanmoins d'une forte variabilité (Tian et al. 2015).

La mesure de la filtrabilité de la solution de xanthate de cellulose (viscoses) (Hüpfl and Zauner 1966) est aussi souvent utilisée par les producteurs de viscoses car plus représentative du procédé industriel. Cette mesure nécessite un équipement spécifique et génère une grande quantité de xanthate de cellulose qu'il faut récupérer et retraiter.

V. Pourquoi passer d'ECF à TCF ?

V.1. Freins à l'adoption du blanchiment TCF

Si à partir du début des années 90, le blanchiment sans réactifs chlorés a suscité beaucoup d'enthousiasme, c'est avant tout pour des raisons écologiques. La croissance annoncée ne s'est pourtant jamais produite et le blanchiment TCF n'a jamais représenté plus de 8% du marché (Pryke 2000).

Les principaux freins à l'adoption du blanchiment TCF par les industriels sont les coûts plus élevés de production des pâtes (Lancaster et al. 1988; Govers et al. 1995) et les plus faibles propriétés mécaniques supposées des pâtes produites – dans le cas des pâtes papetières. Dans le cas de la production de pâte à dissoudre, les raisons ne sont pas claires et le faible développement du blanchiment TCF dans

le secteur des pâtes papetières a certainement contribué à une certaine méfiance des industriels (qui sont les mêmes). Le problème serait plutôt lié à la chute du DP de la cellulose lors du blanchiment TCF, principalement pour des applications acétate requérant un DP élevé. Dans le cas des usines pour viscose, secteur le plus important, ce problème ne se pose pas.

Une clef pour améliorer la performance environnementale d'une usine – qu'elle soit ECF ou TCF – est de diminuer au maximum le rejet d'effluent en sortie d'usine. Le lavage de la pâte lors du blanchiment étant la principale source d'effluents en sortie d'usine, des efforts ont été réalisés afin d'en recycler le maximum. Ceci entraîne quelques inconvénients, dont une accumulation de matière organique dans les effluents, ce qui réduit l'efficacité des lavages, et donc, accroît la consommation en réactifs de blanchiments (Fiskari et al. 1998). Un autre point négatif pouvant apparaître avec la recirculation des effluents dans une usine TCF serait la formation de « pitch » dans les circuits, composés en grande partie d'acides gras du bois et peu solubles en milieux aqueux (Del Río et al. 2000) et surtout de dépôts minéraux. En effet lors du blanchiment de la pâte, de l'acide oxalique est formé (Elsander et al. 2000), celui-ci, en se liant aux cations métalliques présents dans les effluents – principalement du calcium et du magnésium – précipite et encrasse les circuits. La formation d'acide oxalique étant beaucoup plus élevée avec l'ozone qu'avec le dioxyde de chlore, le risque de dépôts est d'autant plus grand pour le blanchiment TCF.

Un autre argument en défaveur de l'utilisation de l'ozone dans l'industrie est la gestion des pannes du générateur d'ozone. Si ce dernier ne fonctionne plus, la production doit être stoppée immédiatement jusqu'à remise en marche du générateur, l'ozone ne pouvant être stocké pour pallier à cet éventuel problème. Une solution est l'installation d'un générateur de secours, ce qui augmente fortement l'investissement de base. L'utilisation de dioxyde de chlore ne pose pas ce problème puisqu'il peut être stocké en solution dans l'eau.

Enfin, la souplesse du procédé ECF, induite par la faible dépolymérisation de la cellulose, permet dans une usine de pâte à dissoudre de produire à la fois des pâtes de haute viscosité et des pâtes de faible viscosité. Le DP de la cellulose peut être contrôlé lors du stade O réalisé après la cuisson ou éventuellement par l'application d'un stade régulateur final à l'hypochlorite de sodium ou de calcium, solution adoptée dans plusieurs usines.

V.2. Avantages du blanchiment TCF

L'argument de la faible viscosité des pâtes TCF est de moins en moins justifié puisque des améliorations du procédé permettent d'augmenter la sélectivité de l'ozone (Pouyet et al. 2013b), sans

égaliser encore celles des séquences ECF. De plus, pour la production de pâte pour viscosité, le DP requis est plus faible que dans le cas d'une pâte papetière (pour une plus grande facilité de dissolution). Utiliser une séquence TCF à base d'ozone peut au contraire être un moyen efficace pour contrôler la viscosité de la cellulose, ce qui est fait en particulier aujourd'hui par l'hypochlorite.

Puisque le procédé TCF n'introduit pas de chlore dans le procédé, les effluents alcalins pourraient être brûlés en chaudière de régénération sans risque de corrosion. Il en résulterait une diminution drastique de la charge polluante des effluents.

L'ozone est capable d'oxyder une partie des acides gras de la pâte (Freire et al. 2006), ce qui permettrait d'éviter la formation de pitch et contribuerait à la purification de la pâte.

La répartition de la charge d'ozone sur plusieurs stades – solution qui permet d'augmenter la sélectivité d'une séquence TCF, en diminuant la quantité d'ozone réagissant sur les acides muconiques générés lors de l'oxydation des noyaux phénoliques de la lignine (Pouyet et al. 2013b) – permettrait aussi de diminuer la quantité d'acide oxalique formés (Elsander et al. 2000).

VI. Conclusion

De nombreux travaux ont eu pour but de diminuer la quantité de réactifs chlorés, voire de les éliminer, du procédé de blanchiment. Les procédés TCF devraient permettre une meilleure performance environnementale, néanmoins, ils ne doivent pas induire des coûts de production plus élevés que les procédés classiques ECF. La majorité des études portent sur le blanchiment des pâtes à papier, mais les améliorations proposées dans la littérature devraient être transposables au cas des pâtes à dissoudre. Le blanchiment a un impact sur de nombreuses propriétés des pâtes. Parmi celles-ci, la stabilité de blancheurs est très dépendante du procédé utilisé.

Les études portant sur la stabilité de blancheur ont montré que de nombreux paramètres internes et externes influencent le jaunissement. Parmi les propriétés de la pâte, les plus importants sont la présence de groupements oxydés sur la cellulose, de chromophores résiduels, de cations métalliques... Les facteurs externes qui influencent la réversion de blancheur sont la température, le pH ou encore le taux d'humidité lors du stockage ou du traitement de la pâte.

Les procédés de blanchiment TCF développés pour les pâtes à papier seront mis en œuvre sur des pâtes à dissoudre, afin d'obtenir le procédé le plus efficace et le plus pertinent possible lors du Chapitre 2. La formation et l'élimination de groupements oxydés durant le blanchiment de même que leur impact

sur le jaunissement sont au cœur du Chapitre 3 alors que le Chapitre 4 tente d'apporter une meilleure compréhension de la formation de chromophore au cours du blanchiment.

Chapitre 2 Amélioration des séquences de blanchiment TCF pour les pâtes à dissoudre obtenues par le procédé Préhydrolyse-Kraft (PHK)

Très peu utilisés pour la production de la pâte à papier à cause de la surdépolymérisation induite lors du blanchiment, les procédés de blanchiment TCF peuvent être appliqués plus facilement pour le blanchiment des pâtes à dissoudre. Quoiqu'il en soit, le dioxyde de chlore reste l'agent de blanchiment le plus utilisé, notamment à cause des coûts de production qui peuvent être plus élevés en employant l'ozone et pour des raisons techniques dont il a été fait mention dans le chapitre précédent (meilleure viscosité pour certaines applications, possibilité de stocker le réactif...). L'objectif de ce chapitre est d'utiliser les avancées qui ont été faites dans le blanchiment TCF des pâtes à papier et en particulier dans la mise en œuvre de l'ozone (Pouyet et al. 2013b), pour proposer la meilleure séquence possible pour blanchir des pâtes à dissoudre. Cette séquence sera comparée à une séquence de blanchiment ECF conventionnelle en ce qui concerne les propriétés de la pâte et les aspects technico-économiques.

I. Séquence avec un stade Z unique

I.1. Faiblesse des « séquences courtes » pour le blanchiment des pâtes à dissoudre

La tendance actuelle dans le domaine du blanchiment des pâtes étant à la réduction du nombre de stades, un premier essai a été réalisé en utilisant une séquence TCF courte déjà utilisée industriellement. Le procédé mis en œuvre pour obtenir cette pâte écrue n'ayant pas été optimisé pour maximiser le DP de la cellulose, nous aurons un point de comparaison réaliste de la différence de qualité d'une pâte blanchie par une séquence ECF ou TCF.

La première séquence appliquée sur une pâte est donc une séquence de type ZP où P est un stade au peroxyde d'hydrogène appliqué suite au stade à l'ozone après un lavage intermédiaire. La pâte non blanchie utilisée est produite industriellement à partir d'eucalyptus dans une usine brésilienne par le procédé PHK suivi d'une délignification à l'oxygène. Les conditions de blanchiment sont données dans le Tableau 3, ainsi que quelques propriétés importantes de la pâte obtenue. On peut observer que le stade

Z permet un gain de blancheur élevé (22,1%ISO) néanmoins il provoque une diminution du degré de polymérisation de la cellulose. On observe de plus lors du stade P qui suit une forte diminution de DP. Celui-ci atteint une valeur très faible de 455. La pâte finalement obtenue dans les conditions employées a des caractéristiques très inférieures aux valeurs requises pour une pâte visqueuse. Il apparaît donc que cette courte séquence ne permettra pas d'atteindre à la fois un haut niveau de blancheur et un DPv acceptable en partant de la pâte que nous avons choisie.

Tableau 3 Conditions de blanchiment et propriétés d'une pâte blanchie par une séquence ZP

	Z	P
Conditions (°C/min)	Amb/-	80/230
Charges réactifs	H ₂ SO ₄ (pH2,5)/0,4%O ₃	0,8%NaOH/0,6%H ₂ O ₂
Blancheur (%ISO)	79,3	84,8
DPv	580	455

1.2. Tentatives d'amélioration

Différentes solutions issues de la littérature permettant d'améliorer la sélectivité d'un stade à l'ozone ont été testées sur la pâte à dissoudre précédente.

1.2.a. Utilisation d'un stade A pour diminuer le taux de cations métalliques

Chirat et Lachenal ont montré que la présence de cations métalliques, notamment Fe²⁺ et Cu²⁺, dans la pâte a un effet négatif sur la sélectivité des traitements à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène (Chirat and Lachenal 1994). Un stade acide permet généralement de retirer ces métaux de manière efficace.

Le Tableau 4 montre que sur cette pâte, le stade A réalisé dans les conditions d'un lavage acide efficace (pH 3, 60°C, 60min) ne permet pas de gain significatif de la sélectivité. On observe même ici un degré de polymérisation beaucoup plus faible pour la pâte traitée par A. Cette diminution ne peut s'expliquer par une dégradation de la cellulose dans A, car les conditions utilisées ici sont relativement douce. Une explication pourrait être l'élimination par A de cations bénéfiques pour la sélectivité du traitement P (Mg⁺⁺...). Ce point n'a pas été approfondi dans le cadre de cette thèse. Simplement, ce résultat montre l'inutilité d'un lavage acide pour améliorer la sélectivité du blanchiment. Les résultats positifs décrits dans la littérature concernaient les pâtes papetières qui, obtenues par le procédé kraft sans préhydrolyse, sont plus riches en cations de métaux de transition que les pâtes PHK (Sanglard 2013).

Tableau 4 Comparaison des propriétés d'une pâte blanchie par ZP et AZP

	ZP	AZP
Blancheur (%ISO)	84,8	85,5
DPv	455	350

1.2.b. Utilisation d'un capteur de radicaux dans Z

Colodette et al. ont testé l'effet de l'ajout de diverses substances lors de l'ozonation d'une pâte dans l'optique d'améliorer la sélectivité du traitement (Colodette et al. 1993). Ils ont observé que l'utilisation de séquestrant de radicaux lors d'un traitement à l'ozone permettrait d'augmenter la sélectivité en préservant le DP de la cellulose. Le DMSO est le composé qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats dans cette étude. L'utilisation d'une quantité de DMSO de 2% par rapport à la pâte avant la centrifugation pour monter à la consistance de 35% utilisée pour le stade ozone DMSO (soit une quantité résiduelle de DMSO au minimum de l'ordre de 0,04% lors de l'ozonation) n'a pas permis d'améliorer les résultats, comme observé au Tableau 5. Deux hypothèses peuvent expliquer l'absence d'effet du DMSO : une mauvaise rétention du composé lors de la mise à consistance de la pâte, ou le faible effet des radicaux dans la dépolymérisation (Chirat and Lachenal 1997b). Cette dernière hypothèse ne fait cependant pas consensus puisque certains auteurs considèrent les radicaux comme la source principale de la dégradation lors de l'ozonation (Kang et al. 1995; Pouyet et al. 2013a). La solution d'utiliser du DMSO comme protecteur de la cellulose n'a pas été étudiée plus en profondeur puisque difficilement industrialisable.

Tableau 5 Degré de polymérisation d'une pâte blanchie par ZP, avant et après le stade P, avec et sans DMSO dans le stade Z

	Z	Z _{DMSO}
DPv avant P	580	595
DPv après P	455	420

II. Améliorations dues à l'ozone multistade

II.1. Séparation de la charge d'ozone

Bien que connue depuis longtemps dans le cas du blanchiment de pâte à papier, la solution de la séparation de la charge de l'ozone en plusieurs stades ne semble pas avoir été appliquée pour la production de pâte à dissoudre.

Le Tableau 6 montre que la séparation de la charge d’ozone (charge totale de 0,6% d’ozone) en deux stades séparés permet de fortement améliorer la sélectivité. On observe tant une amélioration de la blancheur que de la viscosité. En comparant ces résultats à la littérature (Allison 1982; Pouyet et al. 2013b), il est possible de constater que les gains de blancheur observés pour les pâtes papetières sont plus élevés que la valeur obtenue ici.

Dans les études précédentes, le stade ozone étant considéré comme un stade à part entière, et incluant un lavage consécutif au traitement, les séquences du type ZEZEZE (répartissant la charge d’ozone en plus de deux fois) n’ont pas été testées car elles nécessiteraient 6 lavages, ce qui est inenvisageable à l’échelle industrielle et limite donc l’intérêt de le faire au laboratoire. Cependant l’intérêt d’un lavage entre Z et E a été discuté dans notre laboratoire par Pouyet (Pouyet 2014). Ainsi si la pâte n’est pas lavée après le traitement à l’ozone, la séquence (ZE)(ZE)(ZE) n’a que 3 stades, ce qui est acceptable industriellement. Le Tableau 6 donne les résultats obtenus sur la pâte à dissoudre précédente. Il est montré qu’en répartissant la charge d’ozone en 3 fois 0,2%, on améliore nettement l’efficacité de blanchiment, à tel point que la pâte est complètement blanchie en appliquant l’ozone comme seul agent oxydant. Le DPv est lui aussi globalement amélioré par la séparation de la charge. Le résultat est alors bien supérieur à celui obtenu par la séquence ZP précédente. Une autre façon de le présenter est de dire que l’utilisation d’un double ou triple stade Z va permettre de diminuer la charge d’ozone pour une efficacité de blanchiment donnée, réduisant ainsi le coût des séquences TCF et améliorant également la qualité de la pâte.

Tableau 6 Propriétés d'une pâte blanchie par (ZE), (ZE)(ZE) et (ZE)(ZE)(ZE) (charge total d'ozone 0,6%, 1%NaOH dans chaque E)

	(ZE)	(ZE)(ZE)	(ZE)(ZE)(ZE)
Blancheur (%ISO)	85,2	86,6	89,2
DPv	545	625	585

II.2. Utilisation de peroxyde d’hydrogène

L’utilisation d’un deuxième oxydant présentant une chimie complémentaire de celle de l’ozone doit permettre d’améliorer l’efficacité de blanchiment. Ainsi dans les essais du Tableau 7, 0,15% d’ozone sont introduits dans chaque stade Z au lieu de 0,2% précédemment et 0,1% de peroxyde d’hydrogène a été ajouté dans chaque stade E (Ep). La blancheur finale est supérieure à celle obtenue au Tableau 6 ce qui montre qu’on aurait pu, à blancheur égale réduire encore davantage la charge en ozone. L’utilisation du peroxyde d’hydrogène n’a qu’un très faible impact sur le couple Blancheur/DPv. Par contre, la pâte obtenue par la séquence (ZEp)(ZEp)(ZEp) présente une meilleure stabilité de blancheur. Cette dernière

caractéristique est importante. Ce sujet sera étudié et discuté ultérieurement et les raisons du plus faible jaunissement des pâtes blanchies par des séquences comportant des stades au peroxyde d'hydrogène seront expliquées (Chapitre 4).

L'OXE – Oxidation Equivalent – qui représente la quantité d'électrons théoriquement échangés par les oxydants d'une séquence de blanchiment, a été calculé selon la méthode de Grundelius (Grundelius 1993) pour les deux séquences. Il est possible de constater que pour une valeur légèrement plus faible d'OXE, la séquence utilisant du peroxyde d'hydrogène permet d'atteindre un meilleur résultat en termes de blanchiment. Ceci est en accord avec la théorie de Lachenal et Nguyen-Thi, expliquant que pour être la plus efficace, une séquence doit utiliser les trois types d'agents de blanchiment (radicalaire, électrophile et nucléophile) (Lachenal and Nguyen-Thi 1994). Ainsi par exemple les groupements quinoniques en grande partie responsables de la couleur des pâtes sont décolorés par l'action de l'anion perhydroxyle qui les transforme par exemple en dérivés de l'acide muconique, ce qui correspond à un échange d'électrons moins important que ne le serait l'oxydation des doubles liaisons des quinones par l'ozone.

Tableau 7 Propriétés d'une pâte blanchie par (ZE)(ZE)(ZE) et (ZEp)(ZEp)(ZEp)

	(ZE)(ZE)(ZE)	(ZEp)(ZEp)(ZEp)
Blancheur (%ISO)	89,2	90,5
Blancheur vieillie (%ISO)	85,6	88,3
DPv	585	600
OXE/Tonne_{pâte}	750	738

III. Modifications pour une meilleure intégration en usine

III.1. Lavage de la pâte après les stades oxydants

Le blanchiment des pâtes chimiques (kraft et bisulfite acide) consiste à éliminer la lignine résiduelle. La chimie utilisée est l'oxydation des noyaux aromatiques de la lignine. Cette oxydation ouvre ces noyaux et les transforme en dérivés d'acide muconique. Le réactif oxydant universel dans cette application est le dioxyde de chlore, remplacé dans les séquences TCF étudiées ici principalement par l'ozone. Ces deux réactifs opèrent en milieu acide, milieu dans lequel les dérivés de l'acide muconique sont peu solubles. Il est donc nécessaire de solubiliser ces acides dans un stade alcalin ultérieur, ce qui justifie la réalisation d'un stade E éventuellement renforcé par de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène. Il est alors logique de laver la pâte après le stade d'oxydation acide avant d'entrer dans le stade alcalin

d'extraction des produits d'oxydation, ce qui est la pratique courante dans l'industrie avec les séquences conventionnelles. Une séquence du type ZEZEZE ou ZEpZEpZEp est cependant compliquée à mettre en œuvre industriellement car elle nécessiterait classiquement 6 lavages. Cela entraînerait une forte consommation d'eau ainsi que l'emploi de 6 laveurs, qui sont extrêmement chers. Une stratégie à développer ici serait de ne pas laver la pâte entre le stade Z et le stade E. Un inconvénient peut apparaître avec ce procédé : une plus forte consommation de soude pour atteindre un pH suffisant pour solubiliser la lignine oxydée, ou à charge de soude égale une moins bonne élimination de la lignine.

La quantité de lignine dans ces pâtes étant extrêmement faible (κ de la pâte écrue de 3,0, ce qui correspond à un taux de lignine de l'ordre de 0,4% avant tout traitement), il n'existe pas de méthode chimique simple et suffisamment précise pour déterminer des variations du taux de lignine. L'efficacité de délignification du stade E avec et sans lavage préalable a été étudiée par spectroscopie Raman. Cette technique analytique permet d'observer la lignine même en très faible quantité dans la pâte (Loureiro et al. 2010; Afsahi et al. 2015). Sur un spectre Raman classique de pâte (voir Chapitre 5), il est possible de distinguer trois régions, de 1000 à 1200 cm^{-1} , région représentative de la cellulose, de 1200 à 1500 cm^{-1} représentatif des hydrates de carbone et de la lignine, et celle de 1500 à 1800 cm^{-1} où apparaissent les structures aromatiques et conjuguées (aromatiques 1600 cm^{-1} , quinones 1650 cm^{-1} , acides hexénuroniques 1650 cm^{-1} ou encore acides muconiques à 1650 cm^{-1} probablement) qui nous intéressent.

Les spectres Raman réalisés après le stade E suivant une ozonation, avec ou sans lavage intermédiaire (Z : 0,3% O_3 ; E : 1%NaOH) (Figure 27) montrent que l'utilisation d'une extraction alcaline permet de diminuer la quantité de lignine dans la pâte (bande de 1600 à 1700 cm^{-1}) par solubilisation des fragments précédemment oxydés par l'ozone. Que la pâte ait été lavée ou non avant le stade E, l'intensité du pic principal à 1600 cm^{-1} , dû aux structures aromatiques, n'est pas changée.

Le lavage de la pâte n'est donc pas indispensable pour obtenir une extraction efficace de la lignine oxydée. Dans la suite de ce chapitre, les essais seront faits sans lavage intermédiaire entre le stade d'ozone et l'extraction alcaline consécutive.

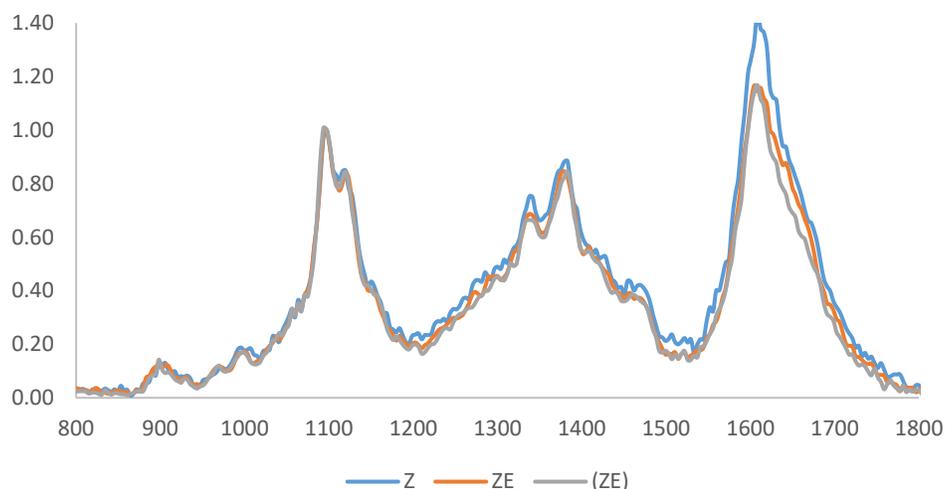


Figure 27 Spectre Raman d'une pâte écrue ozonée Z, après lavage et extraction alcaline ZE, après extraction alcaline sans lavage préliminaire (ZE)

III.2. Utilisation d'oxygène pour renforcer les extractions alcalines

Si, comme observé en II.2, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène permet de réduire la consommation d'ozone, la séquence proposée a comme inconvénient majeur la forte consommation de soude (3% de soude par rapport à la pâte).

Une solution à ce problème pourrait être d'utiliser de la liqueur blanche oxydée comme source d'alcali. La liqueur blanche est la solution servant à la cuisson kraft du bois. Elle contient principalement de la soude et du sulfure de sodium. Elle peut donc en théorie être une source bon marché de soude pour le blanchiment. Le problème est la présence de sulfure de sodium, agent réducteur réactif avec le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène et donc qui sera oxydé lors de stades Ep ou Eo. La solution trouvée lors des stades O ou Eo est d'oxyder préalablement la liqueur blanche. Le sulfure est oxydé en thiosulfate inerte en présence d'oxygène mais malheureusement oxydé par le peroxyde d'hydrogène.

Suess et Davies ont montré l'intérêt de renforcer une extraction alcaline par de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène afin d'améliorer la délignification (Suess and Davies 2007).

La spectroscopie Raman a été utilisée pour comparer la délignification dans un stade E renforcé avec de l'oxygène (Eo, 2bars O₂) ou avec du peroxyde d'hydrogène (Ep, 0,1%H₂O₂). L'oxygène étant peu réactif, la température lors du stade Eo a été augmentée à 80°C contre 70°C pour E et Ep. Les signaux étant propres et peu bruités, la Figure 28 représente les différences des spectres obtenus après et avant extraction alcaline dans les trois cas ZE (ZE-Z), ZEO (ZEO-Z) et ZEP (ZEP-Z). Si E permet de retirer des structures phénoliques (1600cm⁻¹), Eo et Ep sont légèrement plus efficace et retirent également et surtout

une plus grande quantité de structures visibles à 1650cm^{-1} , position des chromophores trouvés dans les pâtes (groupements quinoniques vraisemblablement). Ceci est conforme à ce qui est attendu de l'action du peroxyde d'hydrogène sur les quinones. L'effet quasi équivalent observé avec l'oxygène résulterait de la formation de peroxyde d'hydrogène in situ lors de la réaction de l'oxygène avec la lignine.

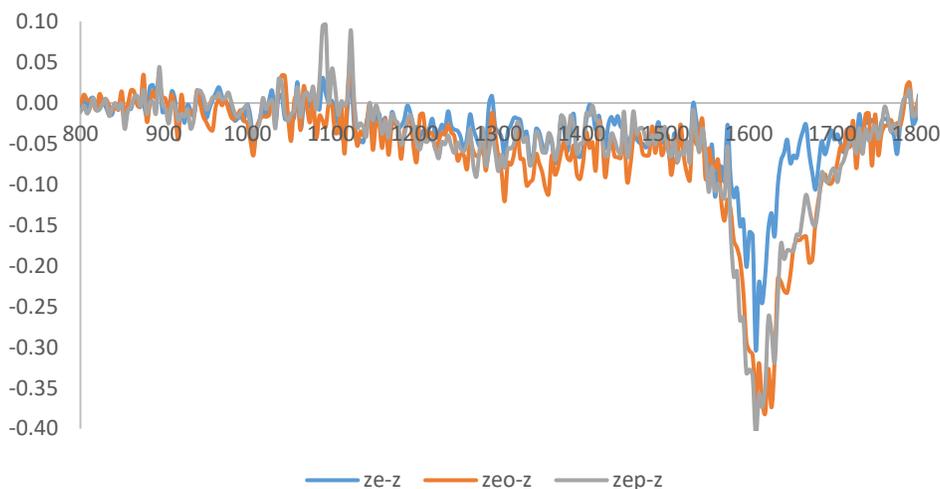


Figure 28 Différence des spectres Raman après et avant extraction alcaline dans le cas de ZE (ZE-Z), ZEO (ZEO – Z), et ZEP (ZEP-Z)

IV. Comparaison avec une séquence ECF classique

Compte-tenu des résultats observés précédemment et de la littérature, la séquence de blanchiment devra répondre à plusieurs critères :

- Utilisation de l'ozone multi-stade
- Utilisation d'oxygène plutôt que du peroxyde d'hydrogène dans les extractions alcalines renforcées (de façon à pouvoir utiliser de la liqueur blanche oxydée)
- Utilisation de peroxyde d'hydrogène (en raison de son action efficace sur les chromophores quinoniques et, ce qui sera étudié plus loin, son effet bénéfique sur la stabilité de blancheur)

La séquence de blanchiment TCF qui sera retenue pour la suite est (ZEO)(ZEO)(ZP), en 3 stades. Les charges de réactifs appliquées sont répertoriées dans le Tableau 8. Les pâtes écrues (voir les caractéristiques de la pâte écrue d'eucalyptus et de bouleau au Chapitre 5) sont aussi blanchies par une séquence ECF classique, du type DEopDP (voir Chapitre 5). Ces séquences ont été testées avec différentes

charges de réactifs, celles retenues ici sont celles qui ont permis d'arriver au niveau de blancheur souhaité pour deux types de pâte : pâtes PHK eucalyptus et bouleau (voisin de 90%ISO).

Les OXE des séquences ECF et TCF calculés Tableau 8 montrent que la séquence de blanchiment TCF oxyde de façon plus efficace la lignine et les chromophores de la pâte. Ainsi à degré de blancheur finale égal la séquence TCF aura échangé moins d'électrons que la séquence ECF. Ceci est au moins en partie dû à l'utilisation d'un triple stade ozone, qui, comme indiqué par Pouyet et al. (Pouyet et al. 2013b), minimise la réaction de l'ozone avec les premiers produits d'oxydation de la lignine solubilisés (acides muconiques), réaction sans intérêt pour la délignification et le blanchiment de la pâte.

Tableau 8 Charges en réactifs utilisées pour les séquences ECF et TCF appliquées à la pâte d'Eucalyptus

	ClO ₂ charge (%)	O ₃ charge (%)	NaOH charge (%)	H ₂ O ₂ charge (%)	OXE/T*
DEopDP	0,40+0,45	/	1,0+0,5	0,1+0,1	747
(ZEO)(ZEO)(ZP)	/	0,1+0,1+0,1	1,0+1,0+1,0	0,2	492

Le Tableau 9 montre l'évolution du couple Blancheur/DPv au cours de la séquence de blanchiment. On peut constater que l'utilisation de dioxyde de chlore induit une très faible diminution de degré de polymérisation de la cellulose. Ceci va constituer une différence importante avec le cas de l'utilisation de l'ozone dont l'action de dépolymérisation de la cellulose est bien connue.

Tableau 9 Evolution du couple Blancheur/DP le long de la séquence de blanchiment ECF

	D	Eop	D	P
Blancheur (%ISO)	73,7	80,1	85,4	89,6
DPv	870	870	830	745

IV.1. Propriétés usuelles des pâtes

La pâte PHK d'eucalyptus a donc été blanchie avec les deux séquences évoquées précédemment jusqu'à des niveaux de blancheur de l'ordre de 90%ISO.

Le Tableau 10 répertorie les caractéristiques mesurées pour les pâtes blanchies. Dans un premier temps, on peut observer que la pâte TCF a effectivement un DPv légèrement plus faible que celui de la pâte ECF. Malgré les différentes améliorations apportées à la séquence TCF pour la rendre plus efficace et plus sélective et en particulier la répartition de l'ozone sur 3 stades, il n'a pas été possible d'atteindre le résultat de la séquence ECF au niveau de la sélectivité. Néanmoins, le degré de polymérisation reste tout à fait acceptable pour une pâte visqueuse, la limite basse étant de l'ordre de 500.

Un résultat intéressant que l'on observe ici est la meilleure stabilité de la blancheur de la pâte dans les conditions usuelles de vieillissement à la chaleur. Ce résultat n'était pas attendu car, comme décrit au paragraphe IV.2.c de la bibliographie, les pâtes TCF sont généralement considérées comme jaunissant plus vite que les pâtes ECF. De la même manière, lorsque les pâtes ont été soumises aux conditions de mercerisation (action de concentrations élevées de soude semblables à celles qui sont appliquées dans la première étape du procédé viscosé), le résultat obtenu est similaire.

Les mesures de la pureté de la cellulose montrent que le type de blanchiment n'a aucun impact sur l'élimination des hémicelluloses. Les valeurs du R18 et du taux de xylanes ne changent pas avec le blanchiment. On comprend facilement que la pâte TCF, qui a un DPv plus faible et donc contient une plus grande quantité de chaînes de faible masse, a une valeur de R10 (voir Chapitre 5) plus faible. La réactivité Fock (voir Chapitre 5) est ici à l'avantage de la pâte TCF.

Tableau 10 Comparaison des propriétés des pâtes ECF et TCF d'eucalyptus

	DEopDP	(ZEO)(ZEO)(ZP)
Blancheur (%ISO)	89,6	89,8
PCN	0,38	0,28
Blancheur après mercerisation (%ISO)	86,9	88,6
DPv	745	620
R10 (%)	96,1	95,2
R18 (%)	98,0	98,0
Taux de xylanes (%)	3,2	3,1
Réactivité Fock (%)	57	70

La pâte de bouleau a aussi été blanchie par ces séquences avec des conditions légèrement différentes de celles présentées au Tableau 8 (charge d'ozone de 0,15% dans chaque stade Z, charge de dioxyde de chlore de 0,60 et 0,67% dans les stades D). Les résultats donnés dans le Tableau 11 permettent d'arriver aux mêmes conclusions que dans le cas de la pâte d'eucalyptus. La séquence TCF conduit à une pâte avec une stabilité à la chaleur plus élevée, mais le DPv obtenu est plus faible. Pour cette pâte, la blancheur après mercerisation est sensiblement la même quelle que soit la séquence de blanchiment. La réactivité est ici sensiblement identique dans les deux cas.

Puisque la pâte blanchie par la séquence DEopDP ne répond pas totalement au cahier des charges d'une pâte pour viscosé – à cause d'un DPv trop élevé notamment – la pâte TCF produite est aussi comparée avec la cible produite en usine – normalement blanchie par le même type de séquence DEopDP.

Tableau 11 Comparaison des propriétés des pâtes ECF et TCF de bouleau

	DEopDP	(ZEO)(ZEO)(ZP)
Blancheur (%ISO)	90,2	90,2
PCN	0,36	0,30
Blancheur après mercerisation (%ISO)	89,0	88,4
DPv	840	770
CO ($\mu\text{mol/g}$)	/	6,0
COOH_{Mb} ($\mu\text{mol/g}$)	/	22
Réactivité Fock (%)	47	50

IV.2. Différence de réactivité entre pâte TCF et ECF

Si le Tableau 10 montre une différence importante de réactivité entre les pâtes d'eucalyptus blanchies par les séquences ECF et TCF, le Tableau 11 ne permet pas d'observer d'avantage pour la séquence TCF. Les pâtes d'eucalyptus et de bouleau ont été blanchies par différentes séquences ECF et TCF dont les résultats n'ont pas tous été présentés dans cette partie. La réactivité des différentes pâtes en fonction de leur viscosité est représentée sur la Figure 29. Pour l'ensemble des pâtes produites, la valeur de réactivité Fock semble fortement liée à la viscosité de la pâte. Plus la viscosité de la pâte est élevée, plus la réactivité de la pâte est faible.

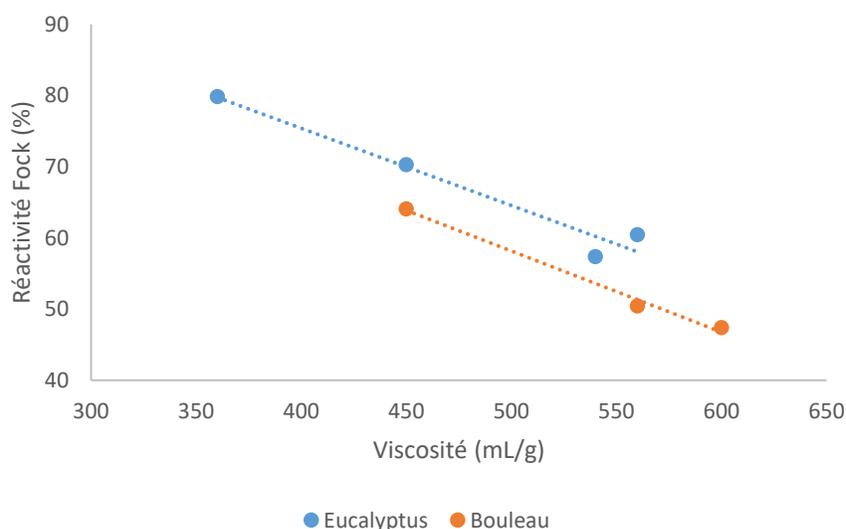


Figure 29 Réactivité des pâtes d'eucalyptus et de bouleau en fonction de leur DPv exprimé en termes de viscosité

IV.3. Niveau d'oxydation des pâtes et distribution des masses moléculaires de la cellulose

Les réactifs utilisés dans les séquences ECF et TCF peuvent modifier l'état d'oxydation des hydrates de carbone. Celui-ci peut être caractérisé par les taux de groupements carbonyles (CO) et carboxyles (COOH). Ces groupements peuvent modifier le comportement de la pâte et des matériaux fabriqués à partir de cette pâte (stabilité de blancheur (Zhou et al. 2011), dégradation en milieu alcalin (Lewin 1997), caractère hydrophile...). Il est donc important de les mesurer. Le taux de carbonyles (CO) des pâtes a été déterminé par la méthode CCOA qui consiste à fixer un groupement fluorescent sur les CO et à analyser la fluorescence (Röhring et al. 2002b). Cette technique a été développée par l'université Boku (Vienne, Autriche). Elle est couplée à une analyse de la distribution de la masse moléculaire des hydrates de carbone par GPC, de sorte qu'il est également possible de déterminer la localisation des CO en fonction de la taille des molécules et par exemple de distinguer les CO situés sur les hémicelluloses de ceux qui sont fixés sur la cellulose. Elle est décrite plus précisément au Chapitre 5. La Figure 30 représente à la fois la distribution de masse moléculaire et le profil de carbonyles pour les hydrates de carbone de la pâte d'eucalyptus. La distribution de masse moléculaire est sensiblement décalée vers les basses masses pour la pâte blanchie à l'ozone, ce qui est en accord avec les DP mesurés. Le blanchiment TCF semble créer légèrement plus de carbonyles que la séquence ECF, essentiellement sur les hémicelluloses. Ceci se retrouve sur la valeur globale du taux de CO donnée dans le Tableau 12.

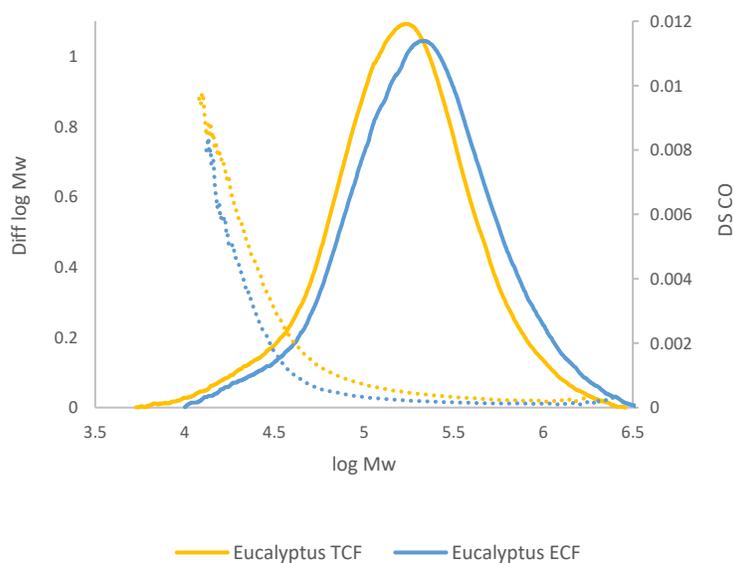


Figure 30 (A gauche) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carbonyles par CCOA (pointillés)

Le Tableau 12 donne également le taux de groupements carboxyles de la pâte, mesuré par titrage au bleu de méthylène. Les résultats obtenus ne montrent pas de différence significative entre les deux pâtes ECF et TCF d'eucalyptus.

Tableau 12 Masse moléculaire et taux de carbonyles mesurés par méthode CCOA et taux de carboxyles mesuré au bleu de méthylène pour les pâtes d'eucalyptus ECF et TCF

	Mw (kg/mol)	CO_{CCOA} (μmol/g)	COOH_{Mb} (μmol/g)
DEopDP	311,5	4,2	33
(ZEo)(ZEo)(ZP)	259,1	6,5	35

Les mêmes résultats sont observés pour la pâte de bouleau. La pâte contient peu de carbonyles, (et les quantités mesurées sont plus faibles que les valeurs théoriques des seuls groupements aldéhydes terminaux estimés à partir des masses moléculaires moyennes).

Tableau 13 Masse moléculaire et taux de carbonyles mesurés par méthode CCOA pour les pâtes de bouleau ECF et TCF

	Mw (kg/mol)	CO_{CCOA} (μmol/g)
DEopDP_{usine}	263,9	7,2
(ZEo)(ZEo)(ZP)	336,6	5,7

La courbe de distribution de carbonyles de la pâte de bouleau montre une très faible différence entre les pâtes ECF et TCF. La distribution de masses moléculaires permet aussi d'observer l'épaulement dû aux hémicelluloses, plus important que pour la pâte d'eucalyptus, ce qui est conforme aux valeurs des taux d'hémicelluloses mesurées précédemment sur ces pâtes (voir Chapitre 5). Les carbonyles seraient situés principalement sur les chaînes de faible masse moléculaire.

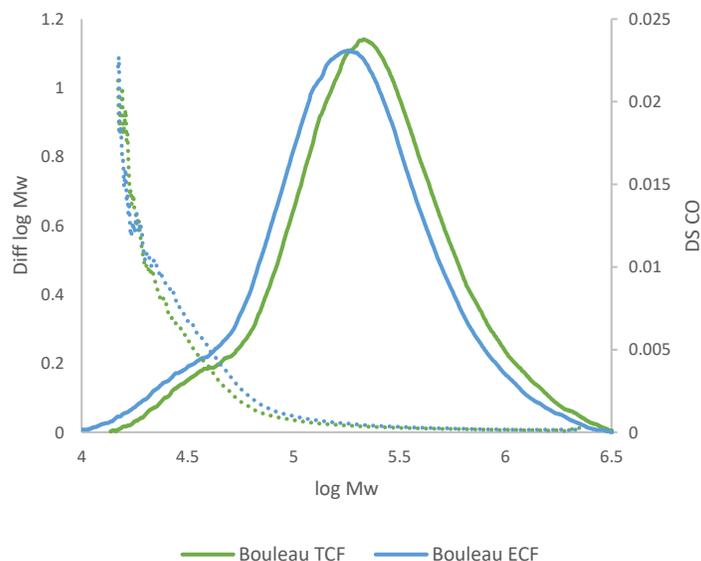


Figure 31 (A gauche) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carbonyles par CCOA (pointillés)

V. Coût des séquences de blanchiment

Etant donné que les propriétés des pâtes ECF et TCF sont semblables, le facteur déterminant permettant de pousser à l'adoption d'une séquence de blanchiment sans chlore sera le coût, tant le prix à l'installation que les coûts de production. Les données économiques étant relativement compliquées à obtenir, et variant d'un pays à l'autre, les calculs seront faits en prenant des hypothèses sur les coûts en réactifs et pour le matériel.

La première hypothèse formulée ici va être celle de la taille d'usine considérée, celle-ci va être quelque peu déraisonnable compte tenu du fait que l'on considère une usine produisant de la pâte à dissoudre et non de la pâte à papier. On considérera ici une production annuelle de 1MT pour laquelle nous possédons les coûts des équipements, car cette taille est devenue classique dans le cas de la production de pâte à papier. Aucune usine de pâte à dissoudre n'atteint aujourd'hui cette taille, mais on peut penser qu'à l'avenir de telles capacités pourraient être installées.

V.1. Estimation de l'investissement pour les séquences de blanchiment

V.1.a. Séquence ECF

La Figure 32 représente le flowsheet de la séquence ECF utilisée pour blanchir la pâte. Ce flowsheet correspond bien à ce qui est pratiqué industriellement aujourd'hui. Ainsi, la pâte est lavée avec

deux flux d'eau fraîche à contre-courant, l'un servant au lavage des stades acides (D) et l'autre pour les stades alcalins (Eop, P). Les effluents finaux sont ensuite retraités en station d'épuration.

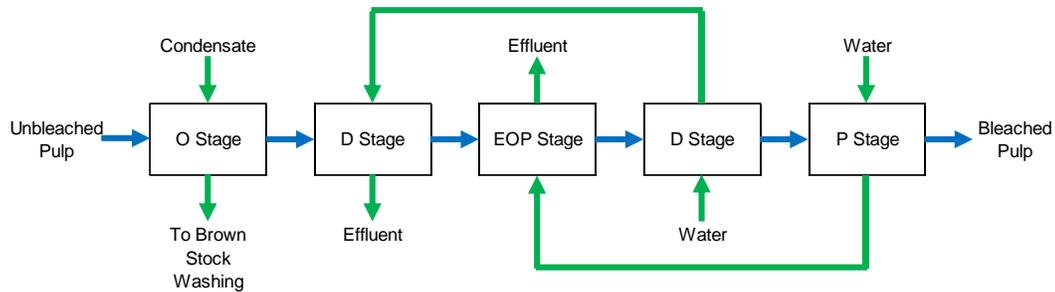


Figure 32 Flowsheet d'une séquence de blanchiment ECF classique

Le Tableau 14 recense les différents équipements nécessaires pour cette ligne de blanchiment et leurs coûts d'achat (installation incluse). Les laveurs sont de loin les équipements les plus onéreux, puis viennent les tours de blanchiment, notamment celles utilisées pour les stades D, ceci est dû à la corrosivité du dioxyde de chlore, qui va donc nécessiter un traitement spécifique des métaux utilisés.

Ce tableau permet de comprendre la volonté des industriels de diminuer au maximum le nombre d'étapes de lavage de la pâte (Wennerström et al. 2002), les laveurs représentant ici 85% de l'investissement total.

Tableau 14 Liste des équipements nécessaires pour la séquence de blanchiment DEopDP et leur coût

	D	Eop	D	P	Total	Prix unitaire (k€)
Mixeur	1		1		2	130
Pompe	2	1	1	1	5	150
Tour ClO2	1		1		2	1100
Tour		1		1	2	950
Laveur	1	1	1	1	4	7500
	Prix total (k€)					35 110

V.1.b. Séquence TCF

Pour la séquence (ZEO)(ZEO)(ZP) présentée en Figure 33, le recyclage complet des effluents de lavage est proposé. Ceci représente un des avantages essentiels du procédé TCF dont les effluents ne contiennent pas de chlorures et peuvent ainsi être recyclés jusqu'à la chaudière et être finalement brûlés. Néanmoins, l'impact de ce recyclage sur le blanchiment n'a pas été évalué pendant la thèse et fera l'objet d'études ultérieures.

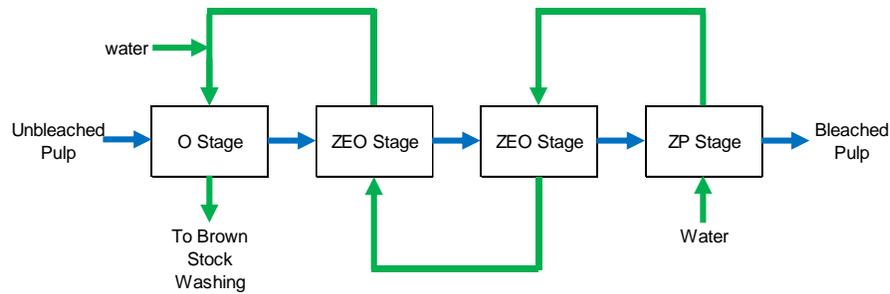


Figure 33 Flowsheet proposé pour la séquence (ZEO)(ZEO)(ZP) mise au point, avec recirculation des effluents de lavage

La liste des équipements nécessaires pour cette ligne de blanchiment est donnée dans le Tableau 15. Les mixeurs ozone sont beaucoup plus chers que les mixeurs ClO_2 , car beaucoup plus puissants, leur fort cisaillement permet de former des bulles d’ozone très petites réagissant plus facilement avec la lignine des fibres.

Tableau 15 Liste des équipements nécessaires pour la séquence de blanchiment (ZEO)(ZEO)(ZP) et leur coût

	Z	Eo	Z	Eo	Z	P	Total	Prix unitaire (k€)
Mixeur O_3	1		1		1		3	500
Pompe	1	1	1	1	1	1	6	150
Tour		1		1		1	3	950
Laveur		1		1		1	3	7500
							Prix total (k€)	27 750

Si le coût de la séquence TCF est 20% plus bas que celui de la séquence ECF, c’est avant tout grâce aux économies faites sur l’utilisation d’un laveur de moins.

La séquence TCF développée au laboratoire semble donc tout à fait compétitive en termes de coût d’investissement par rapport à une séquence classique.

V.2. Estimation des coûts en réactifs

Les coûts en réactifs de blanchiment ont été calculés pour deux cas différents : C1 en prenant les prix classiques pour des usines brésiliennes (en €) et C2 pour des prix des réactifs sur le marché nord-américain (en €). Les principales différences entre ces régions sont le coût de la soude, faible au Brésil, et celui de l’acide sulfurique, beaucoup plus élevé au Brésil qu’en Amérique du Nord.

Les charges en réactifs utilisées dans chaque stade de blanchiment de la séquence ECF sont résumées dans le Tableau 16. Les coûts en réactifs sont beaucoup plus faibles pour une usine brésilienne, principalement en raison du plus faible prix de la soude.

Tableau 16 Charges en réactifs de blanchiment pour la séquence DEopDP et leur coût

	D	Eop	D	P	Total (kg/t)	C1(€/kg)	C2(€/kg)
ClO2	4		4,5		8.5	1,267	1,26
H2SO4	2,5		2,5		5	0,43	0,094
NaOH		10		5	15	0,14	0,595
H2O2		1		1	2	0,55	0,687
<i>Coût total de la séquence (€/T)</i>						16,12	21,48

Le coût estimé de la séquence TCF (Tableau 17) est sensiblement le même que celui de la séquence ECF dans le cas C1 (16,85€/T contre 16,12€/T), alors qu'il est un peu plus élevé pour l'hypothèse C2 (23,93€/T contre 21,48€/T). Le procédé mis au point serait donc relativement compétitif par rapport aux séquences classiques.

Tableau 17 Charges en réactifs de blanchiment pour la séquence (ZEO)(ZEO)(ZP) et leur coût

	Z	Eo	Z	Eo	Z	P	Total (kg/t)	C1(€/kg)	C2(€/kg)
O3	1		1		1		3	1,7	1,1
H2SO4	5		5		5		15	0,43	0,094
NaOH		10		10		10	30	0,14	0,595
H2O2						2	2	0,55	0,687
<i>Coût total de la séquence (€/T)</i>								16,85	23,93

Une hypothèse abordée au paragraphe III.2 est l'utilisation de liqueur blanche oxydée comme source d'alcali lors des stades Eo (ceci n'est intéressant que si l'effluent du stade revient à la chaudière et ne convient donc pas pour les séquences ECF). Ceci permettrait de réduire fortement le coût de la séquence de blanchiment. En prenant un prix de 0,06€/kg de soude en liqueur blanche oxydée (Wennerström et al. 2002) le coût total en réactifs de la séquence TCF atteindrait respectivement 15,25€ et 13,23€ par tonne de pâte pour les cas C1 et C2.

Une usine brésilienne utilisant la séquence TCF pourrait donc avoir des coûts de production semblables à ceux d'une usine classique ECF alors que dans le cas d'une usine nord-américaine le gain peut être très important – potentiellement jusqu'à 8€ par tonne de pâte (soit 40% du coût).

Cette étude économique est basée sur un travail plus complet mené en collaboration avec l'université de Caroline du Nord (NCSU). L'annexe I compare les procédés ECF et TCF dans le cas d'une usine de pâte à papier et inclus la recirculation des effluents proposée ici.

VI. Conclusion

L'objet de ce chapitre était de mettre au point une nouvelle séquence de blanchiment TCF à base d'ozone, plus performante que les séquences courtes utilisées (dans une ou deux usines) pour le blanchiment des pâtes à dissoudre. Ces dernières font fortement chuter la viscosité de la cellulose au cours du blanchiment ce qui nécessite donc une adaptation du procédé en amont (lors de la délignification du bois). La séquence développée, (ZEO)(ZEO)(ZP) permet de limiter cette dépolymérisation de la cellulose et utilise les réactifs de blanchiment de façon plus efficace. Elle est basée sur le fractionnement de la charge d'ozone en plusieurs charges appliquées dans plusieurs stades.

Deux pâtes différentes ont été blanchies à la fois par la séquence développée au laboratoire et une séquence classique au dioxyde de chlore (ECF). L'ensemble des propriétés spécifiques aux pâtes à dissoudre ont été étudiées. Il a été trouvé que les propriétés des pâtes ECF et TCF produites au laboratoire sont très similaires. On notera quelques différences en faveur des pâtes TCF, notamment la stabilité de blancheur et la réactivité au cours du procédé viscosité (réactivité Fock). Des différences plus importantes ou même inverses étaient attendues, en particulier du fait de l'utilisation de l'ozone réputé pour oxyder la cellulose et nuire à sa stabilité de blancheur. Les études qui suivront tenteront d'expliquer pourquoi ce type de séquence TCF conduit à ces résultats intéressants et parfois inattendus.

Une étude économique a permis de comparer à la fois l'investissement nécessaire à la mise en place du nouveau procédé ainsi que les coûts en réactifs de blanchiment –représentatif du coût total du blanchiment. Dans les deux cas, la séquence TCF s'est montrée compétitive.

Outre la diminution de l'impact environnemental – qui permettrait aussi une meilleure acceptation sociale d'une usine de pâte –, le blanchiment sans chlore permet maintenant d'obtenir des pâtes de bonne qualité à des coûts identiques aux pâtes ECF.

Chapitre 3 Effet de l'oxydation des pâtes sur leur jaunissement

Dans le chapitre précédent il a été vu qu'une pâte à dissoudre préparée par le procédé préhydrolyse-kraft pouvait être blanchie dans des conditions économiquement intéressantes par un nouveau type de procédé TCF à base d'ozone. Les principales propriétés de ces pâtes TCF sont globalement similaires à celles des pâtes blanchies conventionnellement par un procédé ECF. Il existe cependant quelques différences. En particulier il a été trouvé que les pâtes TCF obtenues avaient une blancheur plus stable à la chaleur que dans le cas des pâtes ECF. Les résultats sont moins constants en ce qui concerne le jaunissement sous l'effet des alcalis, en ce sens que certaines pâtes TCF (celles d'eucalyptus) jaunissent moins que les pâtes correspondantes ECF, alors que pour les pâtes de bouleau sensiblement plus riches en hémicelluloses résiduelles, l'inverse est observé.

Le problème du jaunissement de ces pâtes étant une question importante, il a été jugé utile de chercher à comprendre son origine dans le cas particulier des pâtes à dissoudre qui, contrairement aux pâtes papetières, sont très pauvres en hémicelluloses et groupements acides hexénuroniques et possèdent une cellulose dont le DPv est souvent considérablement plus faible.

Pour ce type de substrat constitué essentiellement de cellulose il est attendu que l'état d'oxydation de la cellulose ait un impact important sur la stabilité de blancheur de la pâte (Sjöström and Eriksson 1968; De La Chapelle 1999; Zhou et al. 2011; Mishra et al. 2012). Le procédé de blanchiment faisant intervenir des agents oxydants, il est naturel de se demander comment les différents traitements vont affecter l'état d'oxydation et donc la stabilité de la cellulose (Röhrling et al. 2002a).

L'impact des différents stades de blanchiment sur la stabilité de blancheur des hydrates de carbone de la pâte (essentiellement la cellulose) est compliqué à évaluer tout au long de la séquence étant donné que le taux de lignine diminue et que le taux de groupements oxydés peut augmenter ou diminuer comme on le verra plus loin. Il est donc plus simple dans un premier temps de travailler sur une pâte blanchie, comme modèle de cellulose, pour observer son jaunissement en fonction des modifications chimiques susceptibles d'être apportées par les divers réactifs utilisés au blanchiment.

I. Oxydation d'une pâte blanchie

L'impact des groupements oxydés sur la stabilité de blancheur des pâtes pouvant être masqué par la lignine, comme indiqué précédemment, des pâtes totalement blanchies ont été oxydées afin d'introduire artificiellement des groupements carbonyles et carboxyles sur la cellulose et comprendre leur rôle dans le jaunissement. Différentes pâtes blanchie ont été utilisées.

I.1. Oxydation par l'ozone

Comme décrit au chapitre 1, le blanchiment à l'ozone est susceptible d'oxyder la cellulose par le biais des radicaux formés, lorsque l'ozone attaque la lignine résiduelle, même à de faibles charges d'ozone (Pouyet et al. 2014). Dans cette même publication, il est montré que l'ozonation d'une pâte papetière totalement blanchie mène aussi à la formation de carbonyles sur les hydrates de carbone, si les charges en ozone sont suffisamment importantes.

La pâte à dissoudre retenue ici est une pâte pour acétate en raison de sa grande pureté. Elle a été traitée dans les conditions d'un stade de blanchiment à l'ozone mais avec des taux de réactif plus élevés. Le Tableau 18 montre effectivement que plus la charge d'ozone appliquée est élevée, moins la stabilité de blancheur est bonne (PCN plus grand), ce qui illustre que l'ozone peut avoir un effet négatif sur la stabilité de blancheur de la pâte du fait de l'oxydation des hydrates de carbone. On peut remarquer que dans un blanchiment TCF tel que développé dans ce travail l'ozone est appliqué à de plus faibles doses (0,2%), et donc dans une zone où l'oxydation de la cellulose par l'ozone est marginale (Tableau 18). Cependant comme indiqué précédemment, la présence de lignine au cours du blanchiment va fortement contribuer à l'oxydation de la cellulose en générant des radicaux hydroxyles.

En conséquence la réalisation d'un stade à l'ozone a bien la capacité d'oxyder les hydrates de carbone d'une pâte à dissoudre et donc, en générant des groupements carbonyles (Röhrling et al. 2002a; Pouyet et al. 2014), de nuire à la stabilité de blancheur de la pâte.

Tableau 18 Blancheur et Post Color Number (PCN) de la pâte de pin pour acétate avant et après traitement avec 0,5, 1 et 1,5% d'ozone

	Pâte pin	Z _{0,5%}	Z _{1%}	Z _{1,5%}
Blancheur (%ISO)	93,1	94,3	94,7	94,9
PCN	0,22	0,29	0,42	0,48

1.2. Oxydation par l'hypochlorite de sodium

Un moyen efficace d'introduire des groupements carbonyles (CO) sur de la cellulose pure est l'utilisation d'hypochlorite de sodium en milieu acide (pH 5). Epstein and Lewin (1962) ont montré que dans ces conditions une grande quantité de carbonyles, tant des aldéhydes que des cétones, sont formés sans augmentation significative des groupements carboxyles (COOH). Une partie importante des réactions responsables de cette oxydation est due à la présence de radicaux dans le milieu, dont le radical hydroxyle. Cette méthode a été utilisée ici pour simuler l'oxydation de la cellulose par l'ozone en présence de lignine. Plusieurs pâtes commerciales blanchies ont été oxydées par l'hypochlorite :

- Pâte à papier blanchie ECF d'eucalyptus
- Pâte à dissoudre blanchie ECF d'eucalyptus
- Pâte à dissoudre blanchie TCF d'eucalyptus
- Pâte à dissoudre blanchie ECF de bouleau
- Pâte à dissoudre blanchie ECF de pin

Le Tableau 19 montre le taux de groupements oxydés avant et après traitement à l'hypochlorite pour la pâte à dissoudre ECF d'eucalyptus par comparaison avec ceux obtenus sur une pâte papetière du même bois blanchie également par une séquence ECF. Les mesures de taux de carbonyles ont été effectuées par dosage au cyanure de sodium (Tableau 19).

Cette méthode de dosage donne des valeurs élevées et souffrirait d'un biais qui n'a jamais été réellement étudié (Potthast et al. 2006). Cependant les études ayant utilisé cette méthode ont conclu à la cohérence des évolutions observées (Lewin 1997; De La Chapelle 1999). Il est donc préférable de considérer les valeurs obtenues comme de simples indices de carbonyle. Une seconde méthode, beaucoup plus récente et moins controversée, a également été utilisée dans ces travaux, la méthode CCOA (décrite au Chapitre 5).

Le Tableau 20 donne les valeurs des taux de carbonyle avant et après traitement à l'hypochlorite obtenues par la méthode CCOA et la méthode au cyanure pour la pâte de bouleau blanchie ECF. Il apparaît dans ces deux tableaux (Tableau 19 et Tableau 20) que le traitement à l'hypochlorite crée effectivement des groupements CO sur les hydrates de carbone d'une pâte à dissoudre. On remarque que les quantités initiales et créées sont toutefois inférieures à ce qui est observé pour une pâte papetière, plus riche en hémicellulose. Ceci serait dû à plusieurs facteurs. Le premier résulte du fait que les deux méthodes utilisées (cyanure et CCOA) dosent aussi les fonctions aldéhyde (hémiacétal) des extrémités des chaînes. La pâte papetière ayant davantage d'hémicelluloses possède davantage d'extrémités aldéhyde. Le

deuxième serait lié à la plus grande réactivité des hémicelluloses qui contrairement à la cellulose ont des chaînes courtes et une structure amorphe. Ceci est confirmé sur la Figure 34. En effet la méthode CCOA couplée à la GPC permet d'avoir le taux de CO en fonction de la masse moléculaire des chaînes d'hydrate de carbone. On voit ici que la majorité des groupements CO sont créés sur les chaînes les plus courtes, notamment les hémicelluloses.

Sur les mêmes Tableaux 19 et 20 et sur la Figure 34 sont donnés les taux de groupements carboxyles. A nouveau deux méthodes ont été utilisées : la méthode dite au bleu de méthylène (Davidson 1948) et la méthode FDAM, semblable dans son principe à la méthode CCOA (fixation sur le groupement à doser d'une sonde fluorescente et mesure de la fluorescence (voir Chapitre 5)). Contrairement au cas de la mesure des CO, la mesure des COOH par ces deux méthodes donne des résultats voisins. Ceci dit, il a été montré récemment que la méthode FDAM ne mesurerait que les COOH des groupements uroniques (Bohrn et al. 2006). Comme observé par Lewin (1997), le taux de carboxyles varie peu lors du traitement par l'hypochlorite, ce qui permettra d'étudier plus spécifiquement la contribution des CO au jaunissement. Par contre la différence entre pâte papetière et pâte à dissoudre est importante. Les groupements COOH étant essentiellement localisés sur les hémicelluloses (acides hexénuroniques et glucuroniques) ce résultat était attendu.

Tableau 19 Taux de carbonyles (méthode au cyanure), de carboxyles (méthode au bleu de méthylène), PCN et DPv de pâte à papier et de pâte à dissoudre (Eucalyptus ECF) avant et après traitement à l'hypochlorite (1%NaOCl)

	Indice CO	COOH _{Mb} (μmol/g)	PCN	DPv
Pâte à papier	108	52	0,26	1130
Traitée H_{1%}	218	68	0,81	620
Pâte à dissoudre eucalyptus ECF	29	30	0,19	730
Traitée H_{1%}	66	26	0,39	455

Tableau 20 Taux de carbonyles (méthodes CCOA et au cyanure), de carboxyles (méthode au bleu de méthylène), PCN et DPv de pâte à dissoudre (Bouleau ECF) avant et après traitement à l'hypochlorite

	CO _{CCOA} (μmol/g)	Indice CO	COOH _{Mb} (μmol/g)	PCN	DPv
Bouleau	7,2	95	14,2	0,25	630
Traitée H_{1%}	17,4	120	15,5	0,44	500

Enfin, les traitements à l'hypochlorite induisent une dépolymérisation importante de la cellulose. Ceci résulte de la présence de radicaux lors du traitement par l'hypochlorite.

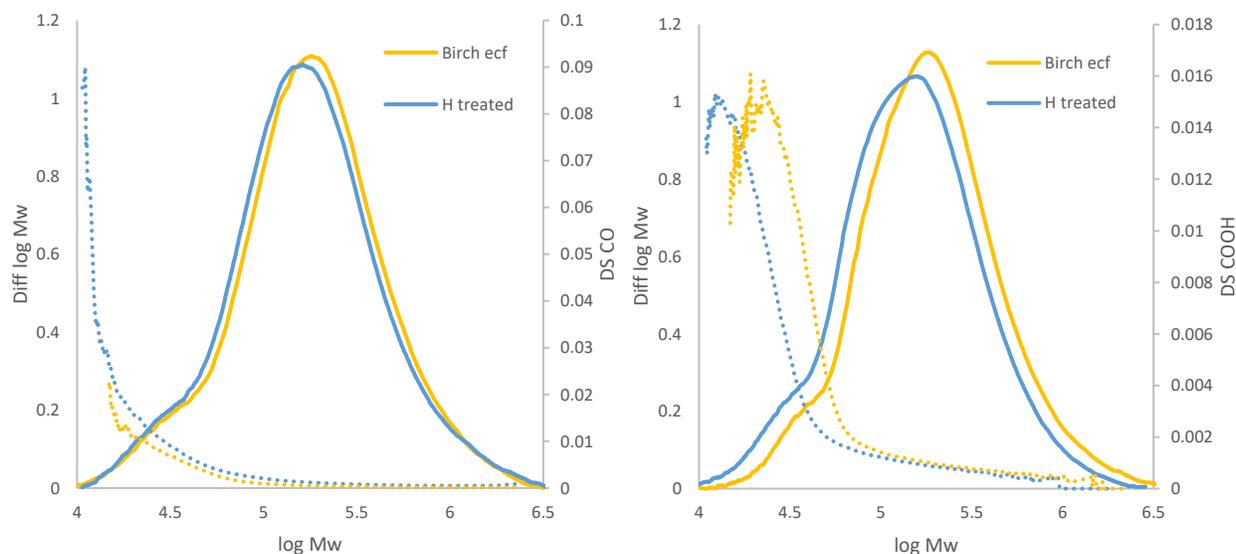


Figure 34 (A gauche) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carbonyles par CCOA (pointillés)/ (A droite) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carboxyles par FDAM (pointillés) pour la pâte de bouleau blanche ECF avant et après traitement à l'hypochlorite

La pâte d'eucalyptus blanche TCF a aussi été oxydée à l'hypochlorite de sodium. Des résultats similaires ont été obtenus. Le Tableau 21 donne les taux de groupements oxydés de la pâte avant et après les traitements. Plus la charge d'hypochlorite est élevée, plus le taux de carbonyles formés est élevé. Lorsque qu'une faible charge d'hypochlorite est utilisée, le taux de carboxyles n'est que peu affecté, conformément à ce qui a été vu précédemment. Par contre une charge élevée (2% par rapport à la pâte) va pouvoir former des carboxyles en quantité significative.

Tableau 21 Taux de carbonyles (méthode CCOA), de carboxyles (méthode FDAM), PCN et DP de pâte à dissoudre (Eucalyptus TCF) avant et après traitement avec 0,5 et 2% d'hypochlorite (H_{0,5%} et H_{2%})

	CO _{CCOA} (μmol/g)	COOH _{FDAM} (μmol/g)	PCN	DPv
Eucalyptus TCF	5,5	13,6	0,18	690
Traitée H_{0,5%}	16,2	13,0	0,50	560
Traitée H_{2%}	67,6	22,4	1,34	230

Sur la pâte d'Eucalyptus (Figure 35), les carbonyles sont toujours formés préférentiellement sur les chaînes de faible masse moléculaire. Cependant, ici, les longues chaînes sont aussi oxydées de façon importante.

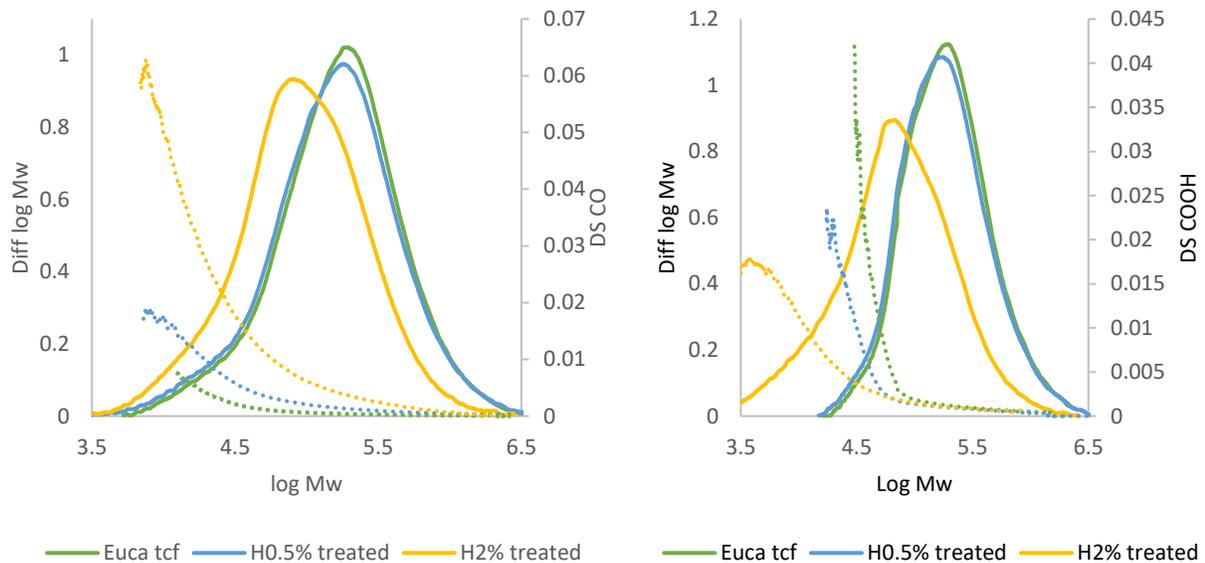


Figure 35 (A gauche) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carbonyles par CCOA (pointillés)/ (A droite) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carboxyles par FDAM (pointillés) pour la pâte d’eucalyptus TCF avant et après traitement à l’hypochlorite (0,5 et 2% NaOCl)

Dans les différents tableaux présentés les valeurs du Post Color Number ont été données. Elles montrent que l’oxydation s’accompagne en général d’un accroissement du jaunissement des pâtes à la chaleur. Ce point est discuté ci-après.

1.3. Effet de l’oxydation de la cellulose sur sa stabilité

Le jaunissement des pâtes est un problème industriel important. Il peut se produire lors du stockage des balles de pâte ou ultérieurement lors de la vie des textiles ou matériaux produits à partir de cette pâte. Ce type de jaunissement peut être prédit par un test de vieillissement accéléré à la chaleur (voir Chapitre 5). Il peut aussi intervenir lors de la solubilisation de la pâte, étape précédant l’obtention de fils, films ou autres matériaux. Ainsi dans le procédé viscose, la cellulose subit une étape dite de mercerisation au cours de laquelle elle est soumise à un fort gonflement par l’action d’une solution de soude concentrée. La cellulose va plus ou moins jaunir au cours de ce traitement. Ce type de jaunissement peut être prédit par un test de mercerisation (voir Chapitre 5). Enfin, plus généralement, il est connu que la cellulose peut jaunir dans tout environnement alcalin, selon les traitements qu’elle a subi préalablement (Lindberg and Theander 1968; Lewin 1997). Il est essentiel de comprendre quels facteurs vont influencer la sensibilité au jaunissement de la cellulose dans ces différentes situations.

1.3.a. Détermination de la blancheur et du PCN des pâtes oxydées et jaunissement à la chaleur

La détermination du Post Color Number (PCN) consiste à mesurer la blancheur de la pâte avant et après vieillissement accéléré à l'étuve. Ainsi une pâte papetière a été utilisée pour observer l'effet du pH lors de la production de la feuille sur la blancheur et la stabilité de blancheur de la pâte. La Figure 36 montre que pour une pâte dont le taux de groupements oxydés est faible, le pH n'a pas d'effet sur la blancheur, mais si celle-ci est oxydée avec de l'hypochlorite, alors la blancheur y est très sensible. Au pH habituel de formation de formette (~5,5) la blancheur est élevée (92,5%ISO), alors qu'elle décroît avec le pH et peut perdre jusqu'à 1 point de blancheur en montant à un pH de 11.

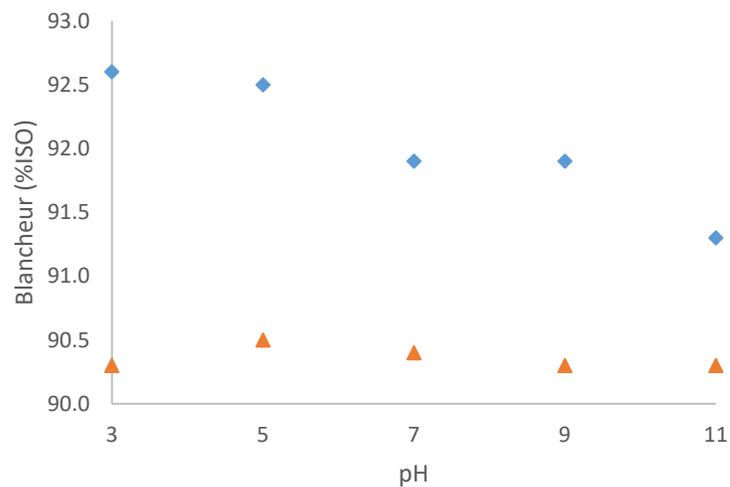


Figure 36 Blancheur en fonction du pH de formation de la feuille pour une pâte à papier avant (▲) et après (◆) traitement à l'hypochlorite

La stabilité de la pâte en fonction du pH de la formette a aussi été étudiée. Pour une pâte papetière blanchie le pH n'affecte pas le jaunissement de la formette dans le temps (Figure 37). En revanche, après oxydation, on constate que plus le pH est alcalin, plus la réversion de blancheur est grande. Lors de certains essais, du sulfate de magnésium a été ajouté lors de la préparation de la formette. Celui-ci réduit sensiblement le jaunissement. Ceci pourrait résulter d'une interaction entre les groupements oxydés des hydrates de carbones et les cations magnésium. Defaye et Gadel ont supposé que le cation magnésium est susceptible de se lier à la cellulose oxydée (au niveau de ses groupes carbonyles) pour former un complexe métal-hydrate de carbone relativement stable (Figure 38). Cette stabilisation de la cellulose oxydée permettrait de ralentir le jaunissement de la cellulose en milieu alcalin. Cette première étude montre que dans le cas d'une pâte oxydée les mesures de la blancheur et du PCN vont être affectées par le pH de la cellulose. La raison en est le chauffage de la formette lors de sa

fabrication qui en fait soumet la cellulose à l'action de la chaleur en milieu plus ou moins alcalin. L'expérience en présence de magnésium révèle le rôle clé des groupements carbonyles.

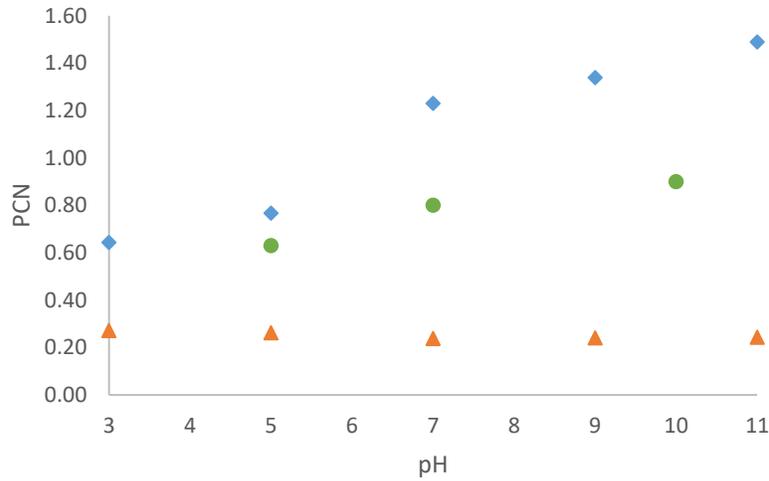


Figure 37 Effet du pH de la formette sur le jaunissement (PCN) d'une pâte à papier non-traitée (▲), oxydée à l'hypochlorite (◆), oxydée puis imprégnée avec du sulfate de magnésium (●)

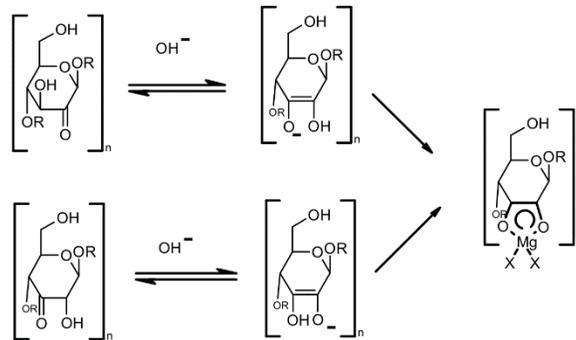


Figure 38 Formation d'un complexe hydrate de carbone oxydé-magnésium en milieu alcalin (Defaye and Gadelle 1974)

En conséquence, sauf indication contraire, toutes les mesures de PCN des pâtes à dissoudre sont faites à partir de cellulose ramenée à pH voisin de 6.

Le Tableau 22, dont les valeurs sont reprises des tableaux précédents, montre bien que les différentes pâtes oxydées, ayant des taux de carbonyles élevés, sont extrêmement sensibles au jaunissement.

Tableau 22 Taux de carbonyles et PCN des pâtes de bouleau et d'eucalyptus blanchies avant et après traitement à l'hypochlorite

	CO ($\mu\text{mol/g}$)	PCN
Bouleau	95	0,25
Traitée H₁%	120	0,44
Eucalyptus TCF	5,5	0,18
Traitée H_{0,5}%	16,2	0,50
Traitée H₂%	67,6	1,34

Les données de jaunissement (PCN) et taux de carbonyles (CO_{CCOA}) obtenues pour les différentes pâtes testées ont été compilées. La Figure 39 indique que le jaunissement est bien corrélé avec le taux de carbonyles dans la pâte.

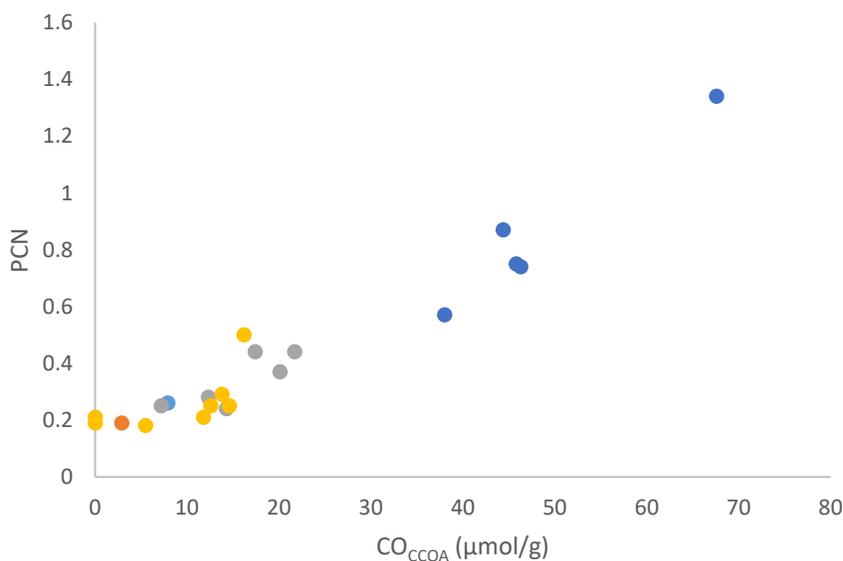


Figure 39 PCN en fonction du taux de carbonyles pour l'ensemble des pâtes présentées précédemment

1.3.b. Jaunissement lors de la mercerisation

L'une des premières étapes auxquelles sont soumises les pâtes lors de leur utilisation dans le procédé viscosé est la mercerisation. En contact avec une solution de soude à 18%, la pâte a tendance à jaunir. Le Tableau 23 montre que quel que soit le type de pâte soumis à ce traitement, la blancheur diminue. La pâte papetière est ajoutée pour comparaison.

Les résultats de ce test montrent bien que les pâtes jaunissent davantage après oxydation, mais contrairement à ceux du jaunissement à la chaleur (Figure 39) ils ne font pas apparaître de corrélation

entre les taux de CO de différentes pâtes et leur jaunissement. Ainsi la pâte à papier devrait jaunir davantage que les pâtes à dissoudre. Ceci résulte du fait que ce test opère en solution et que les produits qui se colorent peuvent se solubiliser. Ainsi on observe en général (et en particulier pour la pâte à papier) le jaunissement de la solution de soude qui peut être caractérisé par spectroscopie UV/Visible (Figure 40). Ainsi, le jaunissement de la pâte en cours de mercerisation va dépendre du taux de CO quand les produits colorés (issus de ces groupements CO) restent en grande partie dans la pâte. C'est ce qui est observé pour les pâtes à dissoudre. Ainsi la pâte de pin maritime, de qualité acétate, jaunit davantage durant une mercerisation que la pâte d'eucalyptus ECF parce qu'elle possède davantage de groupements carbonyle. Dans le cas de la pâte papetière, riche en xylanes porteurs des CO, la solubilisation de ces dernières (et de leurs dérivés colorés) dans la solution de soude (proche de celle d'une CCE) limite le jaunissement de la pâte.

Tableau 23 Blancheur avant et après traitement de mercerisation et taux de carbonyles pour la pâte à papier, la pâte à dissoudre d'eucalyptus ECF, et la pâte à dissoudre de pin maritime, avant et après oxydation à l'hypochlorite

	Blancheur (%ISO)	Blancheur pâte mercerisée (%ISO)	Indice CO	PCN
Pâte à papier	90,5	89,9	108	0,26
Traitée H₁%	92,5	89,3	218	0,81
Pâte d'eucalyptus ECF	90,3	89,1	29	0,19
Traitée H₁%	92,0	87,1	66	0,39
Pâte de pin	93,2	90,5	61	0,22
Traitée H₁%	93,7	86,4	120	0,38

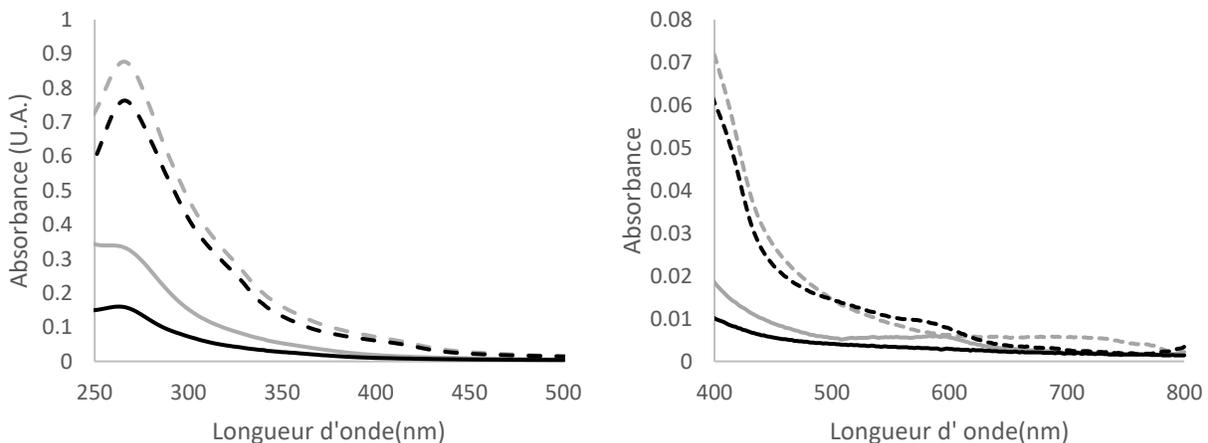


Figure 40 (A gauche) Spectre UV/Vis des filtrats de mercerisation de la pâte à papier (gris) et de la pâte de pin (noir) avant (ligne pleine) et après (pointillés) oxydation à l'hypochlorite / (A droite) zoom sur la partie du spectre correspondant à la partie du spectre du visible

Outre le traitement de mercerisation qu'une pâte pour viscosité va subir pour sa transformation, la cellulose est aussi soumise à des traitements alcalins lors de son blanchiment. Après les traitements oxydants (Z ou D) les pâtes sont soumises à des extractions alcalines. Lors d'une extraction alcaline, l'élimination de la lignine pourrait masquer le phénomène de jaunissement des hydrates de carbone.

1.3.c. Jaunissement lors d'une extraction alcaline

Le Tableau 24 montre que toutes les pâtes ayant subi un traitement oxydant perdent en blancheur lors d'une extraction alcaline en conditions douces (70°C, 1%NaOH, pH ~11), alors que les pâtes blanchies non traitées, ne montrent pas de diminution de blancheur, voire même une augmentation de blancheur. Cette dernière pourrait être due à la solubilisation de chromophores formés au cours du temps sur ces pâtes non oxydées. Le Tableau 24 montre aussi qu'une pâte ayant subi une hydrolyse acide ne jaunit pas plus que la pâte témoin bien que de nouvelles extrémités réductrices (carbonyles) soient introduites par hydrolyse des chaînes de cellulose.

Tableau 24 Blancheur avant et après extraction alcaline et taux de carbonyles pour la pâte à papier, la pâte à dissoudre de bouleau, avant et après oxydation à l'hypochlorite

	Blancheur (%ISO)	Blancheur extraction alcaline (%ISO)	Indice CO ($\mu\text{mol/g}$)
Pâte à papier	90,5	91,1	108
Traitée H₁%	92,5	89,1	218
Traitée A	90,2	91,5	/
Pâte de bouleau	90,7	91,1	95
Traitée H₁%	92,2	91,0	120

Les effluents de ces traitements alcalins ont été analysés par spectroscopie UV/Vis et les spectres relevés (Figure 41) montrent que lorsque la pâte oxydée à l'hypochlorite est traitée par une extraction alcaline, l'absorbance de la solution alcaline dans la zone du visible est plus forte que pour la pâte non oxydée. La solution devient jaune-orangé. Une partie des chromophores formés lors du traitement alcalin est soluble dans le milieu ou, autre possibilité, des produits de dégradation des hydrates de carbone passent en solution et se colorent en solution. Si la pâte traitée par une hydrolyse acide ne jaunit pas lors d'une extraction alcaline, l'absorbance de la solution alcaline correspondante est légèrement plus intense que pour la pâte non traitée. L'hydrolyse acide, en formant de nouvelles extrémités réductrices, accentuerait le peeling des hydrates de carbone et donc le passage en solution de composés pouvant se colorer.

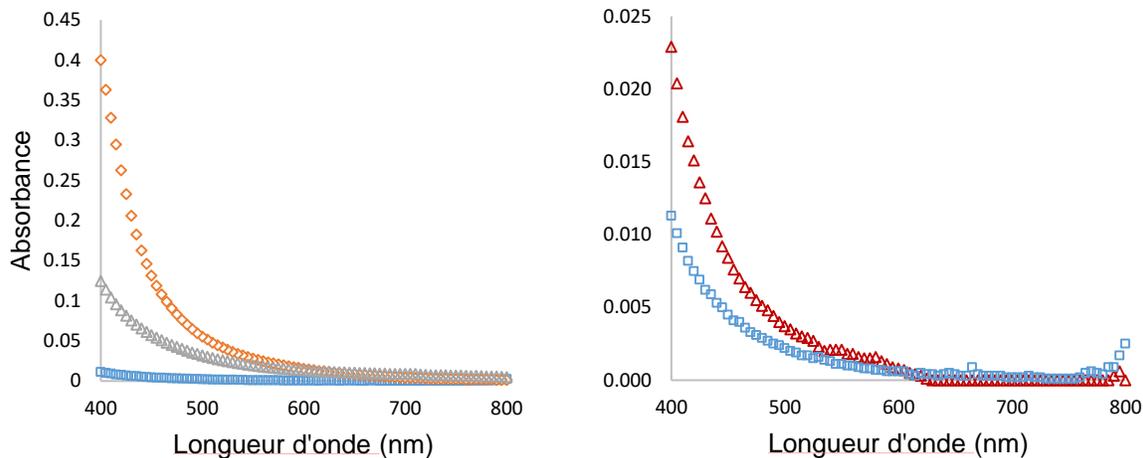


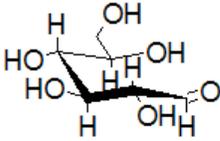
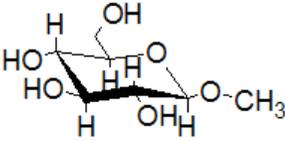
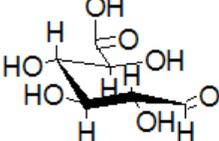
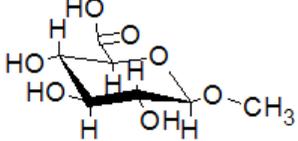
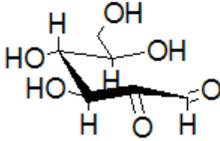
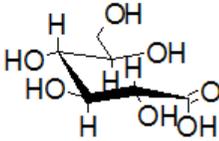
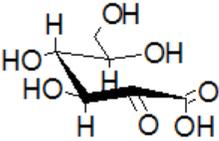
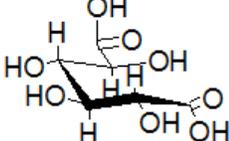
Figure 41 Spectre UV/Vis des effluents d'extraction alcaline pour (à gauche) la pâte à papier d'eucalyptus oxydée (◇) ou non (□), (à droite) ayant subi une hydrolyse acide (△) ou non (□)

II. Etude du jaunissement sur des composés modèles de cellulose

Pour appréhender d'une autre façon la nature des groupements chimiques responsables du jaunissement des sucres modèles des unités de cellulose oxydée ont été utilisés. Les traitements de jaunissement retenus ici sont la mercerisation et l'extraction alcaline qui présentent l'avantage de réaliser un jaunissement des sucres en solution, facilement observable par spectroscopie UV/visible.

Le Tableau 25 rassemble les composés qui ont été soumis à ces traitements. Ils contiennent les différents groupements possiblement présents sur la cellulose

Tableau 25 Composés modèles dérivés du glucose utilisés dans cette étude

Glucose	1-O-Méthylglucose	Acide glucuronique	Acide 1-O-méthyl-glucuronique
			
2-cétoglucose	Acide gluconique	Acide 2-cétogluconique	Acide galactarique
			

II.1. Jaunissement des modèles dans les conditions de mercerisation

Les différents composés ont été traités à une concentration de 50mmol/L dans une solution de soude à 18%. Les échantillons ont été chauffés à 40°C pendant 1h. Les solutions ont été diluées 100 fois avant analyse. Les spectres d'absorption UV des solutions ont été mesurés avant et après addition de soude. Les solutions aqueuses des composés étudiés ne présentent pas de bandes d'absorption dans la région du spectre retenue (au-delà de 300nm). Toute apparition de bandes dans les conditions de mercerisation sera le résultat de la formation de composés de dégradation.

Pour le composé le plus simple, le glucose, la solution jaunit et la Figure 42 montre l'apparition d'une bande à 300 nm et d'une seconde à 410 nm, cette dernière étant caractéristique des chromophores jaunes. Le glucose est un modèle d'unité terminale réductrice de chaîne de cellulose. Par contre dans le cas du 1-O-méthyl glucose, qui représente une unité intermédiaire d'une chaîne de cellulose, aucun nouveau pic n'est observé. Ces deux observations permettent de penser que même une cellulose pure aura un potentiel de jaunissement. Le mécanisme n'est pas connu mais passerait par la dégradation des unités réductrices.

L'introduction d'un carbonyle sur le glucose (2-céto glucose) entraîne une très forte augmentation de l'absorbance dans le visible, ce qui traduit le plus fort jaunissement observé (Figure 42). La bande d'absorption est décalé à 480 nm, montre que les produits de dégradation du 2-céto glucose sont plus

conjugués que ceux du glucose. De plus, l'intensité plus élevée des deux pics fait penser que l'addition d'un groupement cétone sur le glucose le rend très instable en milieu alcalin.

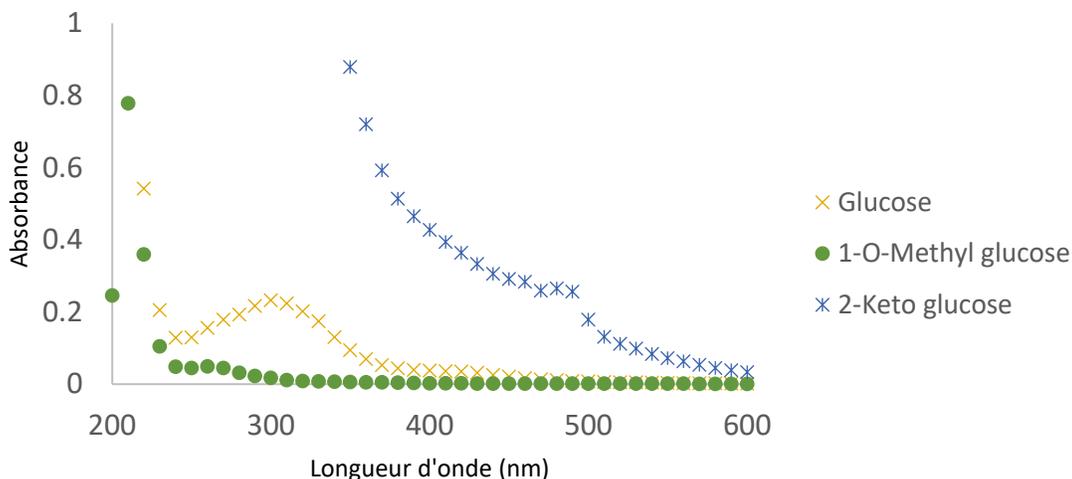


Figure 42 Spectre UV/Vis du glucose, du 1-O-méthyl glucose et du 2-céto glucose après traitement de mercerisation (dilution 100*)

Lorsque le carbonyle terminal est oxydé en carboxyle, on obtient un acide gluconique. La Figure 43, relative à l'acide gluconique, montre que la molécule est fortement stabilisée. Une très faible bande est observée à 260nm et une seconde, d'intensité encore plus faible à 310nm. Aucune bande n'est observée dans la partie visible du spectre, ce qui signifie que l'oxydation des unités terminales de la cellulose (ou des hémicelluloses) en dérivés carboxylés réduit leur jaunissement en milieu alcalin. Une façon de stabiliser la pâte contre le jaunissement pourrait donc être une oxydation sélective de la cellulose au niveau des extrémités réductrices. Ceci est réalisable par de l'acide chloreux (oxydation de Pinnick). Cependant, dans le cas de la présence d'un groupement cétone en position C2, l'oxydation de l'extrémité réductrice réduit le jaunissement mais ne le supprime pas, ce qui confirme le rôle clé joué par ce groupement carbonyle dans le jaunissement.

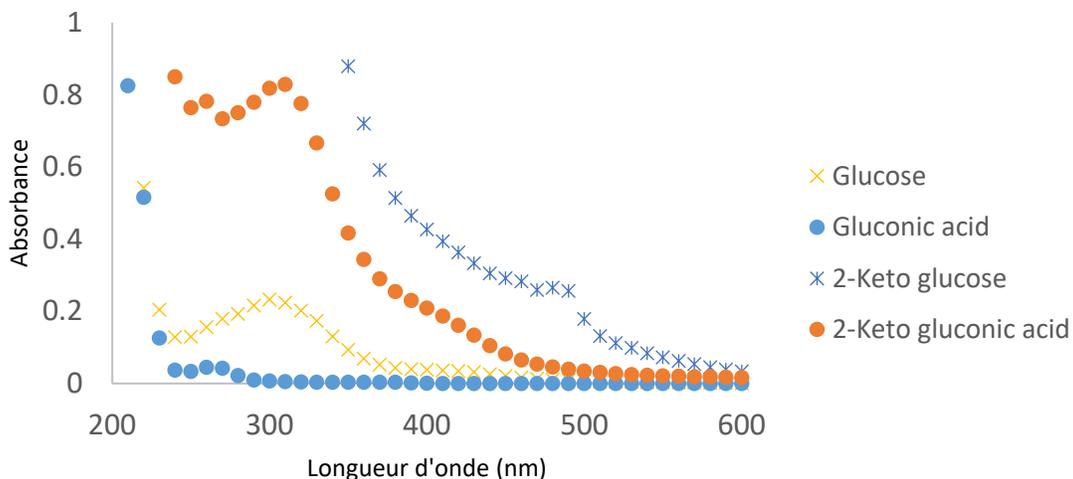


Figure 43 Spectre UV/Vis du glucose, de l'acide gluconique, du 2-céto glucose et de l'acide 2-céto gluconique après traitement de mercerisation (dilution 100*)

L'ajout d'un carboxyle en C6 d'un glucose rend la molécule beaucoup plus sensible au jaunissement alcalin (Figure 44). En effet, après traitement, l'acide glucuronique donne une bande très intense dans les UV (~300nm) et une seconde plus faible vers 410nm responsable de la coloration de la solution. Cette dernière est de plus forte intensité que dans le cas du glucose. L'élimination du carbonyle en C1, que ce soit par oxydation (acide glucarique) ou par acétalisation (acide 1-O-méthylglucuronique), augmente fortement la stabilité de la molécule. Aucun jaunissement n'est perceptible.

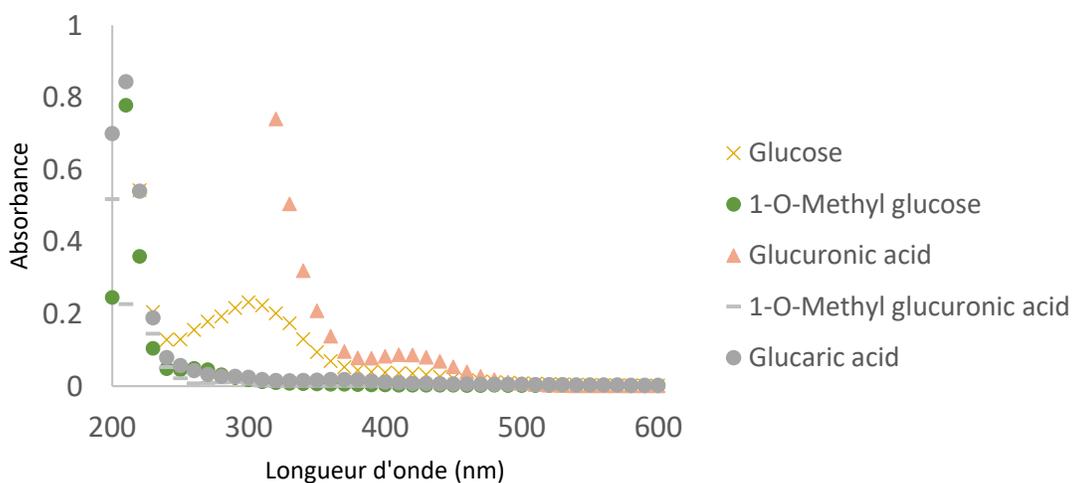


Figure 44 Spectre UV/Vis du glucose, du 1-O-méthyl glucose, de l'acide glucuronique, de l'acide 1-O-méthyl glucuronique et de l'acide glucarique après traitement de mercerisation (dilution 100*)

II.2. Jaunissement des modèles dans les conditions d'une extraction alcaline

Dans les conditions d'une extraction alcaline (70°C, pH 11 maintenu grâce à un tampon phosphate, 1h, 0,05mol/L de modèle), les mêmes tendances sont observées (Figure 45). Les composés ne contenant pas de carbonyles ne jaunissent pas. Les composés avec un aldéhyde en C1 (hémiacétal), jaunissent davantage s'ils possèdent un carboxyle en C6. Les composés possédant un carbonyle en C2 sont ceux qui jaunissent le plus. Contrairement à ce qui est observé dans des conditions de mercerisation, lors d'une extraction alcaline, la présence conjointe d'un carbonyle en C2 et d'un carbonyle en C1 (aldéhyde hémiacétal) est moins favorable au jaunissement que la combinaison avec un carboxyle en C1. Cette différence, qui ne masque pas les grandes tendances n'est pas surprenante compte tenu de la différence importante entre les conditions des deux types de traitement alcalin.

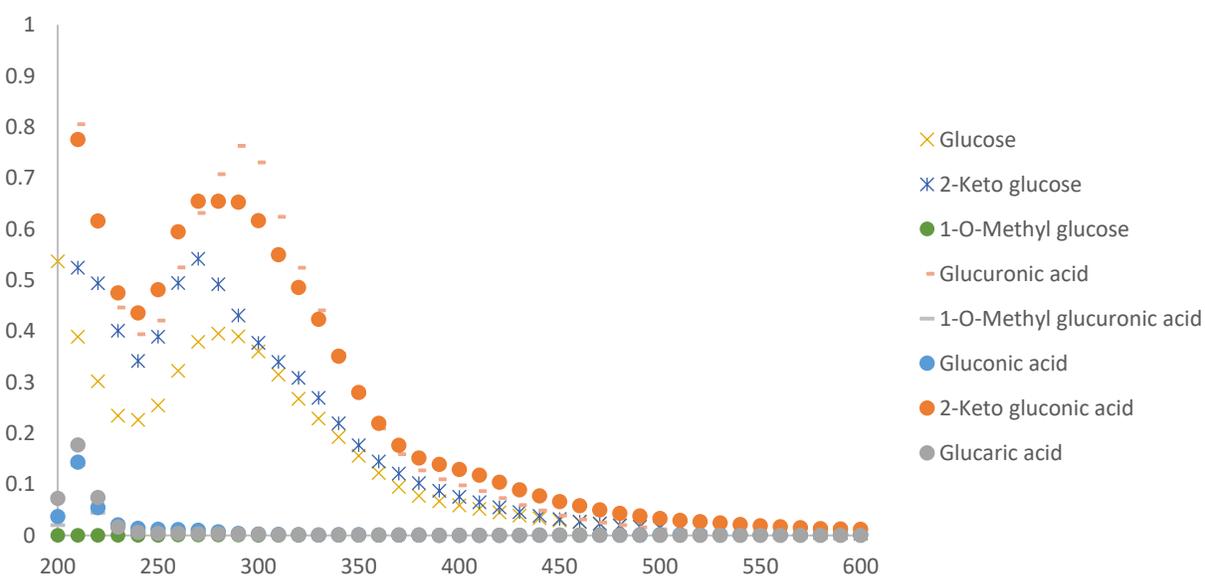


Figure 45 Spectre UV/Vis des composés modèles du glucose présentés Tableau 25, dans les conditions d'une extraction alcaline

Cette étude du comportement des modèles en milieu alcalin confirme le rôle prépondérant des groupements carbonyles et plus particulièrement des groupes cétones dans le jaunissement des pâtes à dissoudre au cours des extractions alcalines et de la mercerisation. La présence de groupes carboxyles n'a un effet que si par ailleurs un groupement carbonyle est présent. Dans ce cas les groupes carboxyles accroissent le jaunissement dû au groupe carbonyle. Lors d'une séquence de blanchiment, la cellulose peut être partiellement oxydée et porter des groupes carbonyles et carboxyles puisque les réactifs de blanchiment sont tous des oxydants. Compte tenu du grand pouvoir oxydant de l'ozone, supérieur à celui des réactifs chlorés, une séquence TCF pourrait laisser sur la pâte davantage de ces groupes et donc

conduire à des pâtes moins stables. Ce n'est pourtant pas ce qui a été observé au Chapitre 2. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Ces résultats, obtenus dans le cadre d'un jaunissement en milieu alcalin, permettent d'aboutir à la même conclusion que celle obtenue par Rosenau et al. (Rosenau et al. 2007a). Dans cette étude, les composés modèles ne jaunissent à la chaleur que s'ils contiennent des carbonyles. Il est possible que les mécanismes de jaunissement de la cellulose à la chaleur et en milieu alcalin soient semblables. Ces résultats ne sont pas totalement en accord avec les observations faites par le groupe de Lewin (Albeck et al. 1965; Lewin 1965). Ceux-ci postulant que les groupements cétoniques de la cellulose n'ont qu'une très faible contribution au jaunissement.

La Figure 46 représente un mécanisme possible permettant la formation de quinones à partir de groupement oxydé de la cellulose par déshydratation successives et cyclisation. Celui-ci permet d'obtenir le chromophore #2 observé par Rosenau et al. (Rosenau et al. 2007c) présenté Figure 25.

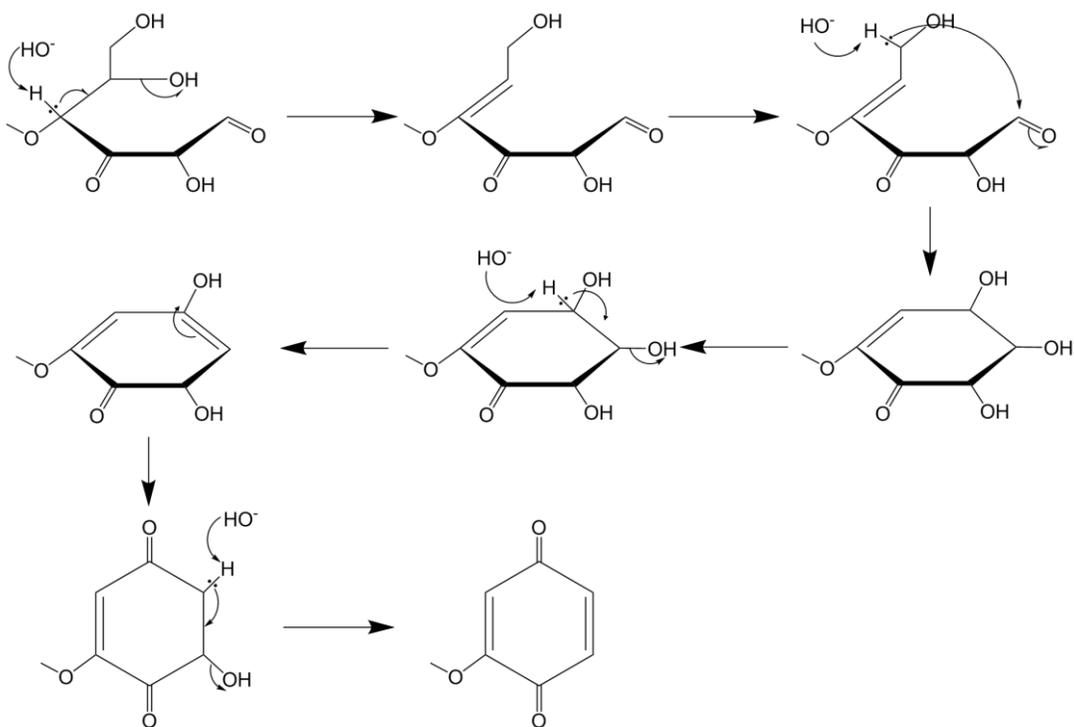


Figure 46 Mécanisme possible de formation de chromophores sur un groupement oxydé (ici le 3-céto glucose)

Ce mécanisme nécessite néanmoins la présence d'une cétone sur le carbone 3 d'une unité glucose. Ce composé n'a pas été utilisé lors de cette étude, mais il peut néanmoins être obtenu à partir du 2-Céto glucose par le mécanisme présenté à la Figure 47.

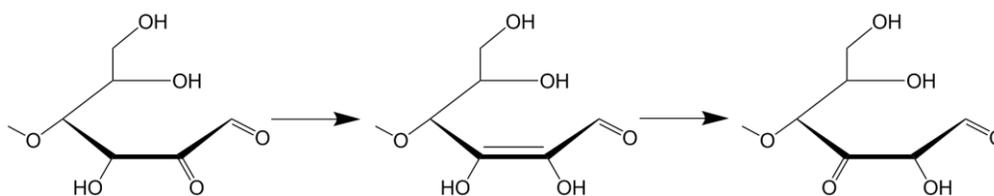


Figure 47 Equilibre céto-énolique entre le 2-Céto glucose et le 3-Céto glucose

III. Prévention du jaunissement des pâtes

Le jaunissement étant provoqué par la présence de groupes carbonyles, la prévention du jaunissement doit passer par la destruction de ces groupes.

III.1. Traitement réducteur au borohydrure de sodium

Le borohydrure de sodium, bien connu pour la réduction des carbonyles en hydroxyles, est l'un des rares agents réducteurs suffisamment fort qui puisse être utilisé en milieu aqueux. Du fait de sa décomposition en milieux acide, le traitement au borohydrure de sodium (5%NaBH₄) est réalisé en milieu légèrement alcalin (pH ~10, ici un tampon carbonate à pH 10,3) à température ambiante pendant 30 minutes. Henniges et al. ont observé que la réaction est suffisamment rapide pour que la β-élimination ne puisse avoir lieu (Henniges et al. 2014). La cellulose oxydée est donc très peu dépolymérisée par ce traitement.

Le Tableau 26 montre que le traitement réducteur est très efficace pour réduire le jaunissement des pâtes oxydées. On note cependant que certaines pâtes restent à un niveau relativement élevé de jaunissement (PCN > 0,3).

Tableau 26 Blancheur et Post Color Number (PCN) de différentes pâte oxydées à l'hypochlorite avant et après traitement au borohydrure de sodium

	Pâte à papier		Pâte de bouleau		Pâte eucalyptus (H _{0,5%})		Pâte eucalyptus (H _{2%})	
	∅	H	∅	H	∅	H	∅	H
Blancheur (%ISO)	92,8	93,4	92,2	93,3	91,2	93,1	92,1	93,0
PCN	0,97	0,40	0,44	0,20	0,5	0,19	1,34	0,44

III.2. Traitement oxydant

Une autre manière d'éliminer les carbonyles est de les oxyder. Le chlorite de sodium est connu pour oxyder les aldéhydes en carboxyles. De fait, après ce traitement, les cétones sont toujours présentes. Un traitement réducteur est utilisé consécutivement afin d'éliminer les carbonyles résiduels.

Le Tableau 27 donne la blancheur et le PCN de la pâte à papier après oxydation à l'hypochlorite puis après traitement chlorite et borohydrure. L'oxydation des aldéhydes permet de nettement réduire le jaunissement de la cellulose, bien qu'il soit moins efficace que le traitement réducteur seul (Tableau 26). Après le traitement réducteur (Tableau 27), le PCN de la pâte – 0,38 - retombe à un niveau équivalent à la pâte traitée par le borohydrure uniquement – 0,40 - (Tableau 26).

Tableau 27 Blancheur et Post Color Number (PCN) de la pâte à papier après oxydation à l'hypochlorite, puis au chlorite et d'un traitement réducteur final

	H	H-Cl	H-Cl-R
Blancheur	92,8	93,1	93,4
PCN	0,97	0,55	0,38

Ce dernier résultat est un nouvel indice du faible effet des carboxyles dans le développement du phénomène de jaunissement. En effet, la pâte traitée avec un traitement réducteur seulement – qui ne contient donc plus de carbonyles et peu de carboxyles -, a le même jaunissement que la pâte traitée au chlorite puis au borohydrure – qui ne contient pas de carbonyles et plus de carboxyles (Tableau 28).

Tableau 28 Post Color Number (PCN), taux de CO (méthode au cyanure) et COOH (méthode au bleu de méthylène) de la pâte à papier après oxydation à l'hypochlorite suivi soit d'un traitement au borohydrure de sodium soit traitement au chlorite suivi d'un traitement au borohydrure de sodium

	H	H-R	H-Cl-R
PCN	0,97	0,40	0,38
Indice CO	22,0	~0	~0
COOH_{Mb} (μmol/g)	5,7	5,7	13,7

III.3. Effet des stades de blanchiment classiques sur une pâte portant des groupements oxydés

Dans la pratique des stades d'extraction alcaline (en présence ou non de peroxyde d'hydrogène) succèdent aux stades oxydants au cours desquels des groupes oxydés sont susceptibles de se former. Il est intéressant de connaître l'effet de ce traitement alcalin sur la quantité de groupes CO (et COOH) qui restera.

III.3.a. Extraction alcaline

Comme observé au paragraphe I.3.c de ce chapitre, lors d'une extraction alcaline, la cellulose, si elle est oxydée, est susceptible de jaunir. Le Tableau 29 permet aussi de voir comment évolue l'état d'oxydation de la cellulose lors de ces extractions alcalines. La cellulose faiblement oxydée, dont la blancheur varie peu, va voir son taux de carbonyles diminuer légèrement, améliorant la stabilité de blancheur. Pour la pâte fortement oxydée, le traitement alcalin entraîne une diminution de la blancheur (tout comme observé au paragraphe I.3.c. La stabilité de blancheur est sensiblement améliorée grâce à l'élimination de carbonyles.

Tableau 29 Blancheur, PCN, taux de carbonyles (méthode CCOA), de carboxyles (méthode FDAM) et DP de pâte à dissoudre (Eucalyptus TCF) oxydée à l'hypochlorite (0,5% et 2%) avant et après extraction alcaline

	Blancheur (%ISO)	PCN	CO _{CCOA} (μmol/g)	COOH _{FDAM} (μmol/g)	DPv
H_{0,5%}	91,2	0,50	16,2	13,0	560
-Traitée E	90,6	0,29	13,8	14,1	485
H_{2%}	92,1	1,34	67,6	22,4	230
-Traitée E	90,9	0,87	44,4	25,1	190

La voie classiquement considérée pour la dégradation des carbonyles de la cellulose en milieu alcalin est la β-élimination (Figure 48). En fonction de la position du carbonyle sur l'unité glucose (C2, C3 ou C6), une nouvelle unité réductrice peut être formée (C2 ou C6) ou non (C3). Cependant, ces mêmes mécanismes devraient aussi mener à l'augmentation du nombre de carboxyles de la pâte.

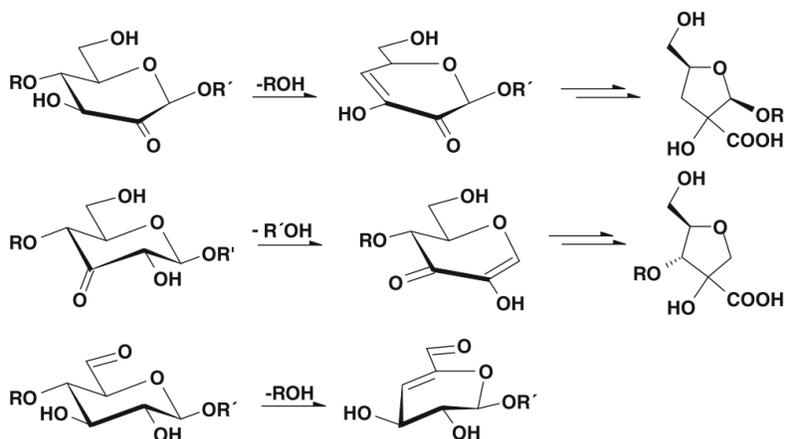


Figure 48 Réaction de β-élimination d'une cellulose oxydée en fonction de la position du carbonyle, C2, C3 ou C6 (Lewin 1997) (Repris de Ahn et al. (2012))

Le Tableau 30 montre les résultats obtenus pour la pâte à dissoudre de bouleau oxydée. Le stade E fait encore une fois diminuer la blancheur de la pâte, des chromophores sont donc formés, mais la stabilité de blancheur de la pâte est améliorée grâce à l'élimination des carbonyles de la cellulose. Si par la mesure FDAM, qui ne mesurerait que les acides glucuroniques (Bohrn et al. 2006), aucune augmentation du taux de carboxyles n'est observée, la mesure au bleu de méthylène utilisée également ici indique la formation de COOH lors de l'extraction alcaline, en accord avec les mécanismes de la Figure 48.

Tableau 30 Blancheur, PCN, taux de carbonyles (méthode CCOA), de carboxyles (méthode FDAM) et DP de pâte à dissoudre (Bouleau ECF) oxydée à l'hypochlorite (1%) avant et après extraction alcaline

	Blancheur (%ISO)	PCN	CO_{CCOA} (μmol/g)	COOH_{FDAM} (μmol/g)	COOH_{Mb} (μmol/g)	DP_v
H_{1%}	92,2	0,44	17,4	15,5	29	500
-Traitée E	90,9	0,28	12,3	16,2	36	450

III.3.b. Stade d'extraction alcaline en présence de peroxyde d'hydrogène (Stades Ep ou P)

L'utilisation d'un stade au peroxyde d'hydrogène est bien connue pour améliorer la stabilité de blancheur des pâtes ECF en éliminant les quinones résiduelles formées par le dioxyde de chlore (Suess and Filho 2003). Lors d'une séquence de blanchiment TCF, l'addition de peroxyde lors des extractions alcalines s'est montrée efficace pour réduire le jaunissement par rapport à une séquence ne contenant que de l'ozone et de la soude (II.2 du Chapitre 2).

Comme vu au paragraphe précédent, un stade E permet d'améliorer la stabilité de blancheur en éliminant une partie des carbonyles de la cellulose. Par contre, la blancheur de la pâte diminue sensiblement. L'addition de peroxyde d'hydrogène permet à la fois d'améliorer la blancheur et sa stabilité sans diminution supplémentaire du taux de carbonyles (Tableau 31). La Figure 49 fournit une illustration de ce résultat. De plus, la distribution des masses moléculaires confirme la légère dépolymérisation de la cellulose sous l'effet de ces stades. Les distributions relatives aux traitements E et P se superposent, indiquant que le traitement P n'apporte pas plus de dégradation qu'un simple traitement E.

Tableau 31 Blancheur, PCN, taux de carbonyles (méthode CCOA), de carboxyles (méthode FDAM) et DP de pâte à dissoudre (Eucalyptus TCF) oxydée à l'hypochlorite (0,5%) avant et après extraction alcaline ou stade P

	CO ($\mu\text{mol/g}$)	COOH ($\mu\text{mol/g}$)	Blancheur (%ISO)	PCN	DPv
H_{0,5%}	16,2	13,0	91,2	0,50	560
-Traitée E	13,8	14,1	90,6	0,29	485
-Traitée P	12,6	15,1	92,8	0,25	480

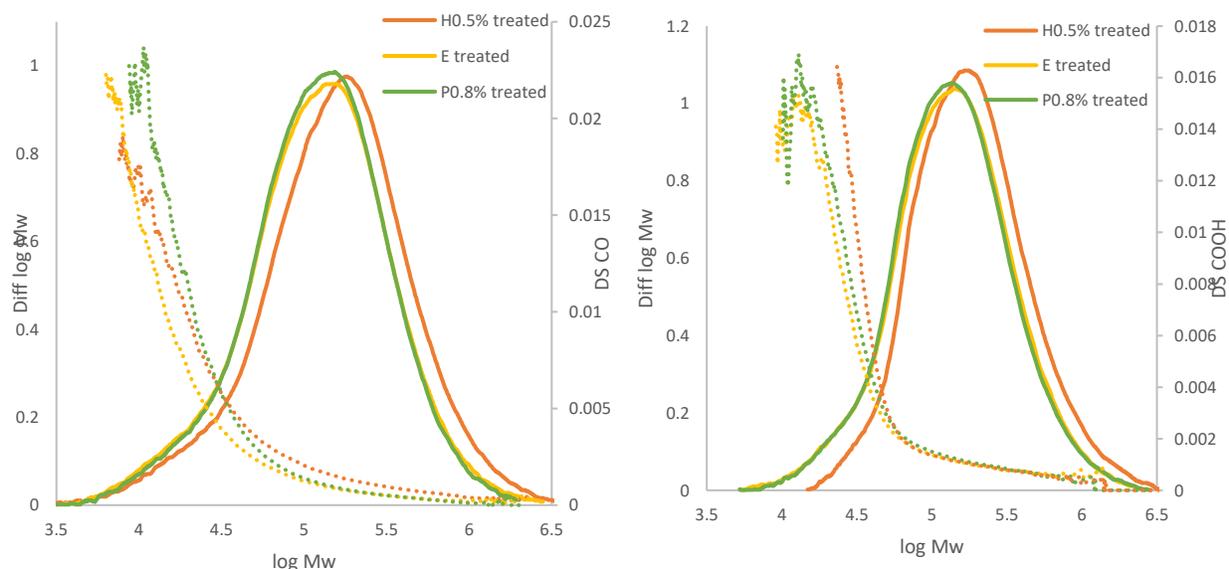


Figure 49 (A gauche) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carbonyles par CCOA (pointillés)/ (A droite) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carboxyles par FDAM (pointillés) pour la pâte d'eucalyptus oxydée à l'hypochlorite (H_{0,5%}) suivi d'une extraction alcaline (E) ou d'un stade au peroxyde d'hydrogène (P)

De la même façon, pour la pâte fortement oxydée, le stade P permet à la fois un gain en blancheur et en stabilité par rapport à E. Comme précédemment, l'amélioration de la stabilité de blancheur grâce à P (Tableau 32 et Figure 50) n'est pas due à l'élimination supplémentaire de carbonyles puisque le taux mesuré par CCOA est le même. L'hypothèse proposée par Pouyet (Pouyet et al. 2014) de l'effet nucléophile de H₂O₂ ne semble donc pas se confirmer ici.

Tableau 32 Taux de carbonyles (méthode CCOA), de carboxyles (méthode FDAM), blancheur, PCN et DP de pâte à dissoudre (Eucalyptus TCF) oxydée à l'hypochlorite (2%) avant et après extraction alcaline ou stade P

	CO ($\mu\text{mol/g}$)	COOH ($\mu\text{mol/g}$)	Blancheur (%ISO)	PCN	DPv
H_{2%}	67,6	22,4	92,1	1,34	230
-Traitée E	44,4	25,1	90,9	0,87	190
-Traitée P	45,9	27,9	93,2	0,75	170

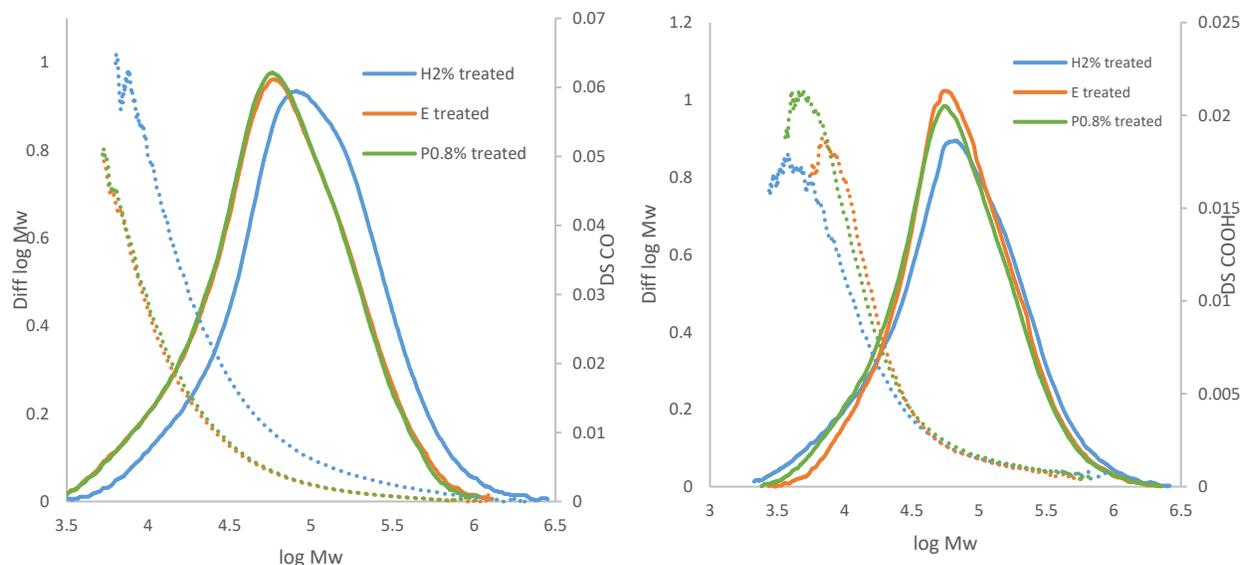


Figure 50 (A gauche) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carbonyles par CCOA (pointillés)/ (A droite) Distribution de masses moléculaires (en lignes pleines) et profil de carboxyles par FDAM (pointillés) pour la pâte d'eucalyptus oxydée à l'hypochlorite (H2%) suivi d'une extraction alcaline (E) ou d'un stade au peroxyde d'hydrogène (P)

Enfin, la pâte de bouleau blanchie par la séquence (ZEO)(ZEO)Z qui a un très faible taux de carbonyles (Tableau 33) et une stabilité de blancheur relativement bonne a été traitée par E. Ce stade E final réduit légèrement le taux de carbonyles de la pâte, mais permet néanmoins une importante amélioration de la stabilité accompagnée comme précédemment d'une baisse de la blancheur. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans ce stade final aboutit à une pâte dont à la fois la blancheur et la stabilité sont meilleures, sans élimination de carbonyles notable. Dans ce cas de pâte possédant peu de carbonyles, on voit que l'effet bénéfique de E et de P sur la stabilité de blancheur n'est pas uniquement liée à des variations de teneur en CO. Ceci sera considéré dans le chapitre suivant.

Tableau 33 Taux de carbonyles (méthode CCOA), de carboxyles (méthode FDAM), blancheur et PCN de pâte à dissoudre (Bouleau) blanchie par (ZEO)(ZEO)Z avant et après extraction alcaline (E) ou stade P

	CO _{CCOA} (μmol/g)	COOH (μmol/g)	Blancheur (%ISO)	PCN
(ZEO)(ZEO)Z	5,4	11,4	88,7	0,51
-Traitée E	4,9	12,7	87,5	0,34
-Traitée P	5,7	12,6	90,2	0,30

IV. Conclusion

Ce chapitre a permis d'approfondir les connaissances sur le rôle des groupements oxydés dans le jaunissement des pâtes à dissoudre. Celles-ci étant soumise à des oxydants très puissants tels que l'ozone lors de leur blanchiment, la formation de carbonyles (CO) et de carboxyles (COOH) n'est pas à négliger. Ainsi il a été montré que l'ozone pouvait effectivement créer des groupes CO sur la cellulose. Cette réaction est d'autant plus plausible au cours d'un blanchiment que de la lignine est présente et que la réaction de l'ozone sur la lignine génère des radicaux hydroxyles extrêmement réactifs. Pour comprendre le rôle de ces groupements, des pâtes totalement blanchies ont été oxydées avec de l'hypochlorite de sodium afin d'introduire des groupements CO en quantité importante sur les hydrates de carbone. La stabilité de la pâte ainsi oxydée a été étudiée lors d'une exposition à la chaleur et à un milieu alcalin. Ces groupements sont responsables d'un très fort jaunissement de la cellulose tant lors d'une mercerisation (action d'une solution de soude concentrée) que lors d'un vieillissement accéléré à la chaleur.

Des essais sur des composés modèles, dérivés du glucose, ont permis de montrer que les carbonyles (aldéhydes en bout de chaîne et cétones) sont responsables du jaunissement alors que les carboxyles seuls sont sans effet mais peuvent accroître le jaunissement si un carbonyle est déjà présent.

Différents traitements chimiques permettent d'éliminer les carbonyles, entraînant une amélioration de la stabilité de blancheur. Parmi ceux-ci, l'extraction alcaline qui est subie par toutes les pâtes lors de leur blanchiment provoque un jaunissement de la pâte (qui sera corrigé dans les stades de blanchiment ultérieurs), et parallèlement une élimination partielle des carbonyles. L'addition du peroxyde d'hydrogène dans l'extraction alcaline permet d'obtenir de meilleurs résultats en termes de stabilité des pâtes, sans élimination supplémentaire de carbonyles. Ceci montre que si les carbonyles peuvent être la cause principale du jaunissement des pâtes à dissoudre, d'autres groupements, réagissant avec le peroxyde d'hydrogène doivent aussi y contribuer. Ceci sera discuté au chapitre suivant.

Une partie de ces résultats, ceux traitant de la pâte à papier, ont été publiés et se trouvent en annexe II.

Chapitre 4 Effet des chromophores sur la stabilité de blancheur

Outre l'état d'oxydation de la cellulose, d'autres paramètres peuvent avoir une influence sur le jaunissement des pâtes à dissoudre. Ainsi nous avons montré au Chapitre 2 que les pâtes à dissoudre blanchies par les séquences TCF développées jaunissaient moins que les pâtes correspondantes blanchies par une séquence ECF. Pourtant les premières contiennent légèrement plus de groupements carbonyle. De même au chapitre précédent il a été constaté que l'addition de peroxyde d'hydrogène dans des traitements alcalins améliorerait notablement la stabilité de blancheur des pâtes par rapport aux mêmes traitements sans ajout de peroxyde d'hydrogène alors que pourtant le taux de carbonyles ne varie pas entre ces deux types de traitement. En fait plusieurs études de la littérature ont montré que la présence et la structure de certains chromophores résiduels d'une pâte vont fortement influencer sur la réversion de blancheur (Rosenau et al. 2007c). Dès lors, les chimies de l'ozone et du dioxyde de chlore étant très différentes, il est probable que les chromophores résiduels soient différents en fonction du type de blanchiment appliqué. L'objet de ce chapitre est donc de comprendre l'origine de ces chromophores et leur effet sur le vieillissement de la pâte.

I. Différence de stabilité entre les pâtes ECF et TCF

I.1. Différence d'impact entre les stades D et Z

La littérature a montré que lors d'un traitement au dioxyde de chlore, des quinones sont formées (Pipon et al. 2007) et que ce réactif est incapable de les éliminer (Pipon et al. 2007; Suess 2010). Or ces chromophores sont connus pour contribuer au jaunissement des pâtes contenant de la lignine oxydée ou auxquelles on a ajouté intentionnellement des composées quinoniques (Krainz et al. 2009). Le problème est que ce type de chromophores ne peut être présent dans les pâtes à dissoudre blanchies qu'en très faibles quantités. De plus, on ne sait pas si ces quantités peuvent expliquer les différences de stabilité de blancheur observées par exemple dans le Tableau 34, où à blancheur égale, la pâte ECF jaunit beaucoup plus que la pâte TCF. Notre démarche sera de collecter des indications suggérant que ces chromophores sont impliqués dans le jaunissement des pâtes à dissoudre, au même titre que les groupements carbonyles présents sur les hydrates de carbone.

Tableau 34 Blancheur, PCN et DP de la pâte d'eucalyptus blanchie par les séquences (ZEO)(ZEO)Z et DEopD

	(ZEO)(ZEO)Z	DEopD
Blancheur (%ISO)	88,5	88,8
PCN	0,46	0,71
DPv	660	770

Puisque les pâtes sont presque complètement blanchies, il est pratiquement impossible d'extraire la lignine ou toute autre molécule portant ces chromophores, et de l'étudier par exemple par RMN. D'autres moyens doivent être utilisés pour les analyser. La RPE a déjà montré son efficacité pour observer les structures radicalaires attribuées à la lignine dans les pâtes écruées et blanchies (Cardona-Barrau et al. 2003). Ces radicaux identifiés comme étant des semi-quinones (Bährle et al. 2015) (Figure 51), peuvent être observés même s'ils se trouvent en très faible quantité dans la pâte blanchie.

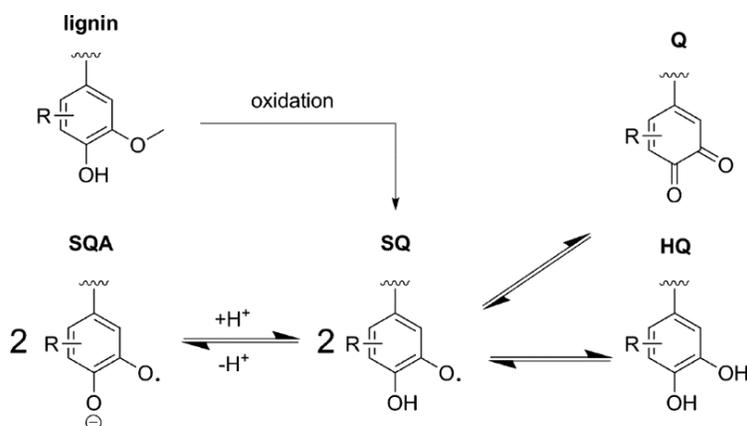


Figure 51 Formation de semiquinone (SQ) sur une unité de lignine et équilibre avec les formes déprotonées (SQA), quinone (Q) et hydroquinone (HQ) (Bährle et al. 2015)

La Figure 52 représente les spectres RPE de la pâte à dissoudre d'eucalyptus partiellement blanchie par les séquences (ZEO)(ZEO)Z ou DEopD. Le spectre de la pâte blanchie par un traitement TCF a une intensité plus grande et donc une plus grande densité de radicaux semiquinones, que celui de la pâte ECF, ce qui n'était pas attendu à priori puisque c'est cette dernière qui a le plus fort jaunissement. Un paramètre intéressant de la spectroscopie RPE est le facteur g, celui-ci donne une indication sur le radical observé. Plus le facteur g est grand plus l'électron libre est délocalisé et donc le radical, conjugué. Ici, les deux pâtes ont pratiquement le même facteur g (2,0045 pour la pâte DEopD et 2.0046 pour la pâte blanchie ZEOZEOZ), les radicaux auraient donc des structures relativement similaires.

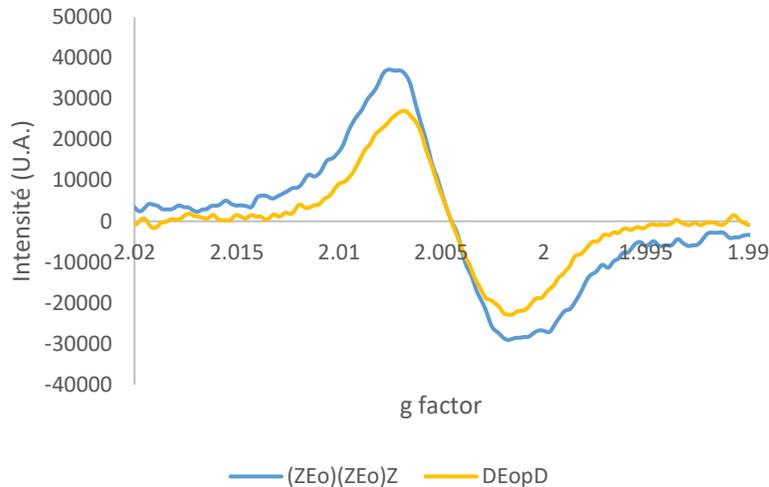


Figure 52 Spectre RPE de la pâte d'eucalyptus blanchie par (ZEO)(ZEO)Z ou DEopD

Une autre manière d'observer la lignine résiduelle d'une pâte blanchie est la spectroscopie Raman (Jääskeläinen et al. 2005; Loureiro et al. 2010; Afsahi et al. 2015). La Figure 53 montre les spectres Raman des pâtes blanchies par DEopD et (ZEO)(ZEO)Z. La bande de 1600 à 1800cm^{-1} , qui est représentative de la lignine et des structures insaturées (voir Chapitre 5), est presque deux fois ($0,98$ contre $0,55$ pour le pic des structures aromatiques) plus intense pour la pâte ECF. Celle-ci contiendrait donc plus de lignine résiduelle et de structures conjuguées (quinones, acides muconiques...). La plus faible quantité de structures conjuguées observée dans la pâte TCF pourrait être la cause de sa plus faible réversion de blancheur. La contradiction apparente avec le résultat de l'analyse RPE pourrait suggérer que la lignine de la pâte TCF, bien qu'étant en quantité inférieure, possède davantage de groupes phénoliques libres. Ce sont ces derniers qui sont à l'origine de la formation de radicaux semiquinones.

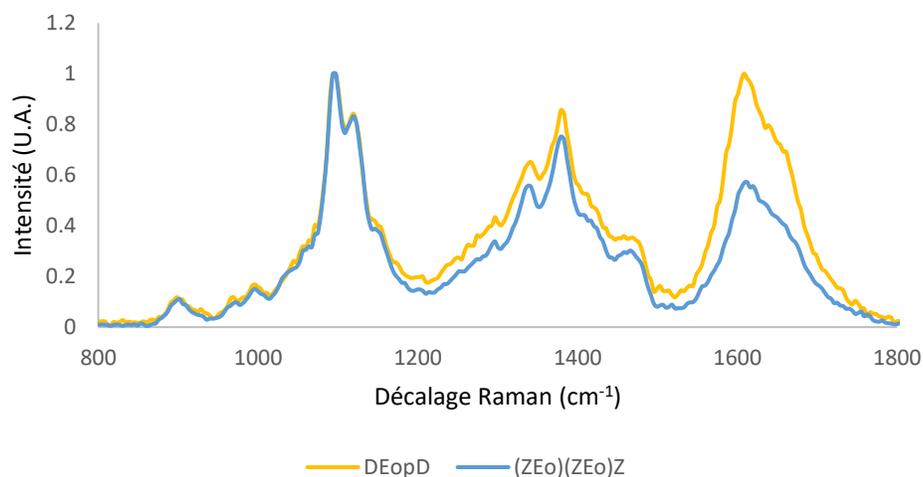


Figure 53 Spectre Raman de la pâte d'eucalyptus blanchie par (ZEO)(ZEO)Z ou DEopD

I.2. Observation sur les pâtes commerciales

Les pâtes commerciales ECF et TCF d'eucalyptus ont aussi été analysées par spectroscopie Raman, le Figure 54 montre que même pour les pâtes commerciales, qui ont pourtant le même PCN (TCF 0,18, ECF 0,19), la bande (1600 à 1800 cm^{-1}) représentant les chromophores résiduels est plus intense pour la pâte ECF. Le pic des structures aromatiques (1600 cm^{-1}) est beaucoup plus intense que celui des structures insaturées (1650 cm^{-1}) pour cette pâte.

Les observations précédentes en I.1 suggèrent que les structures conjuguées bien visible en spectroscopie Raman pourraient être impliquées dans le jaunissement des pâtes à dissoudre blanchies.

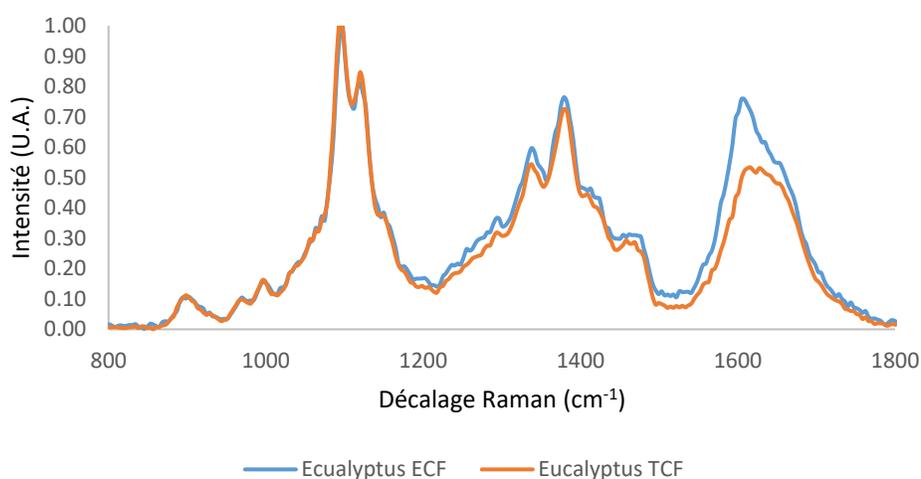


Figure 54 Spectre Raman des pâtes d'eucalyptus ECF et TCF commerciales

II. Comportement des composés de la pâte lors du blanchiment

Si les différences observées précédemment entre la stabilité de blancheur d'une pâte TCF et celle d'une pâte ECF sont en partie due à des structures conjuguées présentes en quantités différentes dans les deux types de pâte il est intéressant d'essayer de relier la présence de ces structures à la chimie du blanchiment. Nous avons choisi d'utiliser les spectroscopies Raman et la RPE pour détecter le comportement de la lignine et de la cellulose au cours du blanchiment et la formation éventuelle de structures conjuguées à partir de ces composés.

II.1. Comportement de la lignine

II.1.a. Composés modèles de lignine

Des composés modèles de la lignine d'une pâte écrue entrant au blanchiment ont été retenus dans une première approche. Trois types de structures représentés par la vanilline, la p-benzoquinone et le catéchol ont été sélectionnés. La vanilline est un bon modèle de structure de lignine après délignification à l'oxygène, responsable de l'introduction de groupe carbonyle en position α du noyau phénolique (Gierer 1997). Le catéchol est le type de structure issu de la déméthoxylation des groupes gäiacyl ou syringyl de la lignine lors de la cuisson kraft et la p-benzoquinone est un modèle des groupes donnant à la lignine de la pâte sa coloration brune. Ces composés modèles ont été introduits dans de la pâte à dissoudre blanchie (ici la pâte de pin blanchie ECF) de façon à reconstituer une pâte écrue modèle. Pour se faire, la pâte est imprégnée avec une solution à 10g/L à une consistance de 10%, pendant 60min à 60°C. Les pâtes sont ensuite filtrées et lavées à l'eau distillée.

Ces pâtes imprégnées ont été traitées par le dioxyde de chlore et par l'ozone dans les conditions utilisées au blanchiment pour simuler ce qui peut se produire lors d'un blanchiment ECF et TCF, respectivement.

- P-Benzoquinone

La quinone est un bon modèle de chromophore potentiellement présent dans la pâte. Matéo (2002) a analysé le p-benzoquinone par RPE, un signal était observé. Elle suppose que ce signal est dû à des impuretés, notamment de l'hydroquinone, aussi observé par spectroscopie Raman. Lors de cette étude, un premier essai a permis d'observer le même type de signal, cependant, le produit avait fortement vieilli (Figure 55), une couleur violacé apparaît dans la poudre. Un échantillon neuf de benzoquinone n'a pas permis de voir de radicaux.

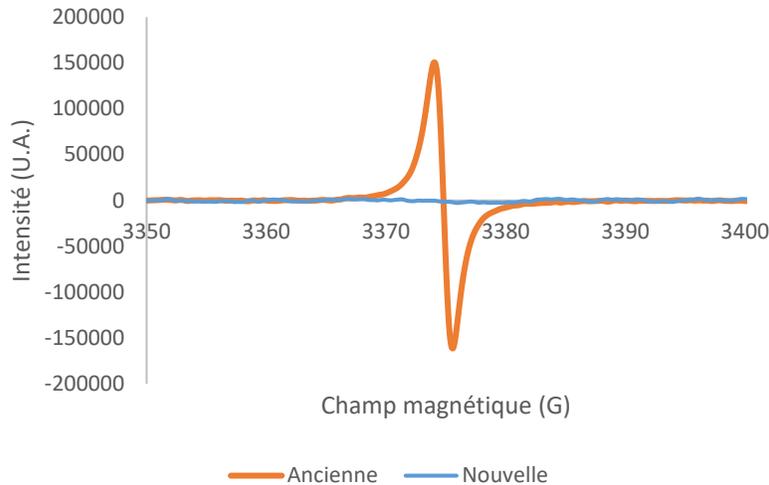


Figure 55 Spectre RPE de poudre de benzoquinone provenant d'un ancien pot et d'un nouveau

- Vanilline

La vanilline est généralement considérée comme un bon composé modèle de lignine de pâte en début de blanchiment (Ragnar 2000; Pipon et al. 2007). La Figure 56 montre bien l'augmentation de l'intensité du signal de la pâte après imprégnation par la vanilline. Le facteur g du signal après imprégnation n'est pas changé (2,0045). La lignine résiduelle de la pâte et la vanilline donneraient naissance au même type de radical semiquinone.

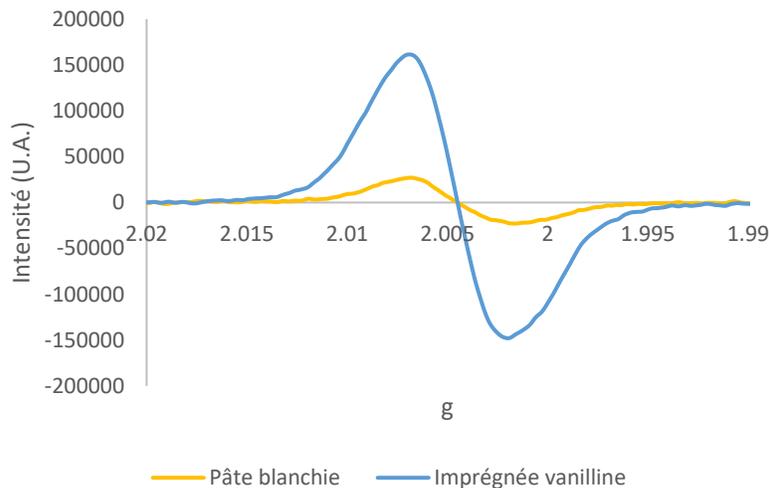


Figure 56 Spectre RPE de la pâte de pin avant et après imprégnation avec de la vanilline

Après imprégnation, la pâte subit une légère diminution de sa blancheur (Tableau 35), mais le jaunissement (PCN), reste très faible. La pâte a ensuite été traitée soit par l'ozone, soit par du dioxyde de

chlore. Ce dernier est responsable d'une diminution de la blancheur, vraisemblablement du fait de la formation de quinones lors de la réaction du ClO_2 sur la vanilline. Le traitement à l'ozone améliore très légèrement la blancheur.

Ces résultats illustrent donc également le fait que s'il reste des composés phénoliques dans la pâte blanchie, ce qui est montré par son spectre RPE, un blanchiment final par l'ozone sera plus favorable à la blancheur, qu'un traitement par le dioxyde de chlore. Ceci remet en question la pratique courante qui consiste à terminer le blanchiment ECF par un stade au dioxyde de chlore. Le PCN n'est pratiquement pas affecté, ni par l'addition de vanilline, ni par la présence de ses produits d'oxydation par le dioxyde de chlore ou l'ozone. En particulier les quinones simples susceptibles de se former avec le dioxyde de chlore ne seraient pas ici précurseurs de jaunissement.

Tableau 35 Blancheur et PCN de la pâte à dissoudre blanchie, après imprégnation de vanilline puis après stade D ou Z (Z : 0,2% O_3 ; D : 0,2% ClO_2)

	Pâte blanchie	Vanilline	Traitée D	Traitée Z
Blancheur (%ISO)	92,2	91,1	89,5	91,6
PCN	0,15	0,14	0,16	0,17

La Figure 57 représente les spectres RPE enregistrés pour ces pâtes. Après traitement au dioxyde de chlore, la forme globale du spectre est modifiée, la largeur du pic principal est plus faible et son facteur g plus élevé (~2,005) et un second pic légèrement décalé apparaît. Celui-ci correspond probablement à des produits de dégradation de la vanilline, le facteur g du deuxième signal étant plus faible, il correspond à un électron plus délocalisé que dans le radical initial et donc à des structures plus conjuguées. Ces structures conjuguées formées seraient responsables de la diminution de blancheur observée au Tableau 35. Le stade à l'ozone, lui, fait disparaître le signal de la vanilline et conduit à un signal résiduel de très faible intensité dont le facteur g est voisin de celui de la vanilline (2,0047 contre 2,0045). Le radical observé est presque entièrement éliminé. Ces résultats illustrent la supériorité de l'ozone vis-à-vis de l'élimination des structures phénoliques de la pâte lors du blanchiment.

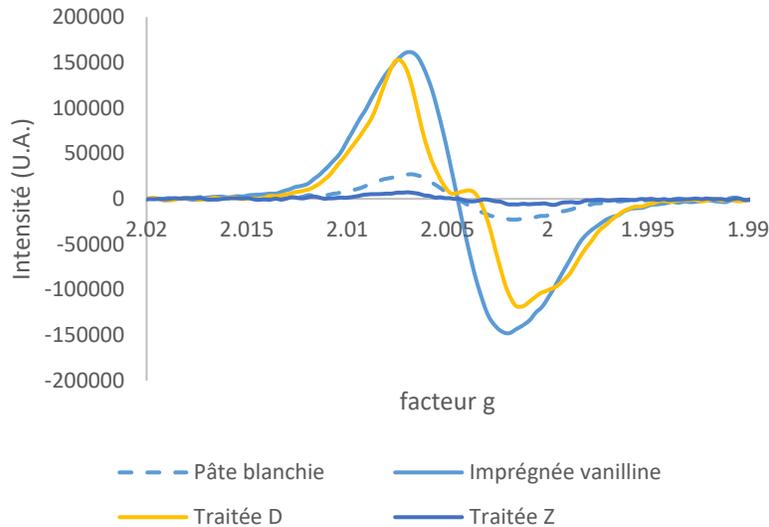


Figure 57 Spectre RPE de la pâte à dissoudre blanchie avec de la vanilline, avant et après traitement par un stade D ou un stade Z

L'effet des traitements D et Z sur la pâte imprégnée de vanilline a été observé par spectroscopie Raman. La Figure 58 qui représente la différence après-avant ne permet pas d'observer d'impact significatif du stade D, confirmant ainsi la permanence de structures phénoliques après l'oxydation par le dioxyde de chlore vue par RPE. Par contre le traitement à l'ozone est responsable de la diminution de la bande à 1600cm^{-1} et d'une faible diminution des structures conjuguées initialement présentes dans la pâte (bande à 1650cm^{-1}).

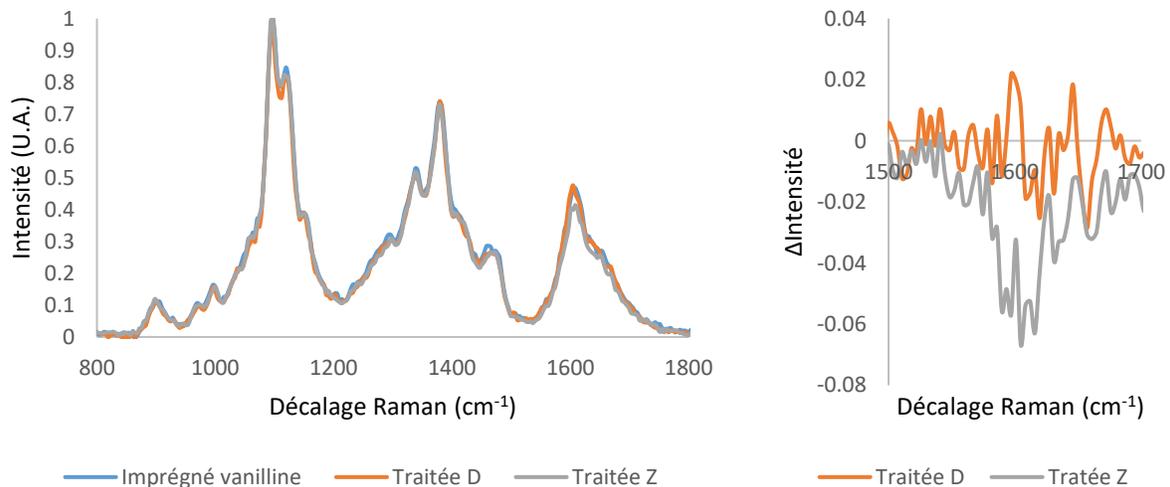


Figure 58 (A gauche) Spectre Raman de la pâte à dissoudre blanchie imprégnée avec de la vanilline, avant et après traitement par un stade D ou un stade Z/(A droite) Différence d'intensité des spectres Raman après – avant traitement pour les stades D et Z

- Catéchol

Lorsque la pâte est imprégnée de catéchol (Figure 59), un pic très intense dont le facteur g semble être proche de 2,005 apparaît. Un second pic moins intense dont le facteur g est plus faible s'ajoute au premier et un épaulement sur le pic principal peut être observé. Les bandes observables sur ce spectre RPE montrent que différents produits de dégradation du catéchol sont présents. Ceci illustre la facilité avec laquelle le catéchol peut s'oxyder en radical semiquinone et autres produits.

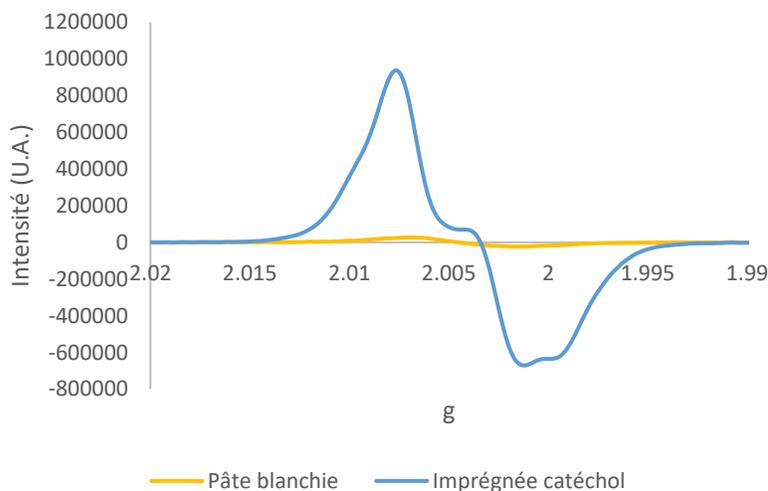


Figure 59 Spectre RPE de la pâte à dissoudre blanchie avant et après imprégnation avec du catéchol

L'imprégnation de la pâte par le catéchol est responsable d'une diminution de sa blancheur (Tableau 36). Des quinones formées par oxydation du catéchol à l'air libre peuvent être responsables de cette perte de blancheur. De la même façon, le catéchol étant facilement oxydable à l'air libre, le jaunissement de la pâte à la chaleur est augmenté. D'autres composés observés par RPE peuvent aussi être responsables de la formation de couleur.

Le stade D induit une très forte baisse de la blancheur, bien qu'une partie des chromophores soit solubilisée (coloration de l'effluent), ce qui s'explique par la facile formation de quinone par réaction du dioxyde de chlore. Ces quinones sont également susceptibles de se condenser. Parallèlement, une légère augmentation du PCN est aussi observée, ce qui n'avait pas été le cas avec la vanilline. Il est possible que cette différence soit due à la plus grande quantité de quinones formées. Le traitement à l'ozone permet un léger gain de blancheur et surtout de stabilité. L'ozone détruit donc les produits responsables de la coloration et du jaunissement. Ceci est conforme au fait que l'ozone dégrade les quinones (Rosenau et al. 2007b) et les structures phénoliques.

Tableau 36 Blancheur et PCN de la pâte à dissoudre blanchie, après imprégnation de catéchol puis après stade D ou Z (Z : 0,2%O₃ ; D : 0,2%ClO₂)

	Pâte blanchie	Catéchol	Traitée D	Traitée Z
Blancheur (%ISO)	92,2	90,3	81,6	90,7
PCN	0,15	0,20	0,23	0,16

Les observations des spectres RPE après traitement au dioxyde de chlore et à l’ozone conduisent aux mêmes conclusions. Lorsque la pâte imprégnée de catéchol a été traitée par le dioxyde de chlore, l’amplitude du pic principal observé sur le spectre RPE (Figure 60) est diminuée d’environ 30%. Ce dernier est lié à des structures phénoliques plus conjuguées (l’électron célibataire est plus délocalisé), qui résulteraient donc de l’oxydation du catéchol. Le stade à l’ozone entraîne une très forte diminution de l’intensité du pic principal et du second pic. Celle-ci résulte de la dégradation importante (pas totale ici dans les conditions d’ozonation appliquées) du catéchol et de ses produits de condensation phénoliques.

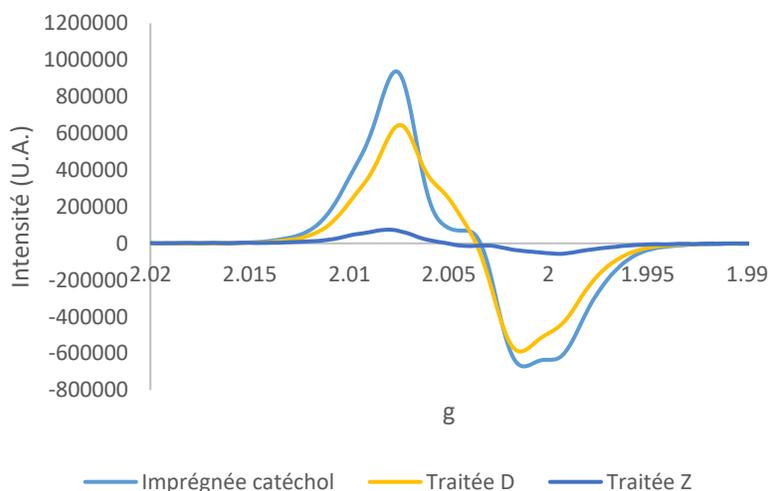


Figure 60 Spectre RPE de la pâte à dissoudre blanchie imprégnée avec du catéchol, avant et après traitement par un stade D ou un stade Z

II.1.b. Lignine kraft

Une lignine kraft a été mise en suspension dans l’eau et traitée par de l’eau ozonée (0,36%/m d’ozone) ou par du dioxyde de chlore (0,72%/m). Après réaction, la lignine est filtrée et lavée à l’eau distillée avant d’être séchée. Une partie de la lignine est solubilisée tant lors du traitement à l’ozone que lors de celui au dioxyde de chlore. Ne sont considérées et analysées que les fractions de lignine ayant été en contact avec les réactifs mais pas suffisamment pour passer en solution.

Les analyses RPE de la lignine kraft avant et après traitement montrent que la lignine brute a un signal unique de facteur g 2,0034 (Figure 61). Après traitement au dioxyde de chlore, le signal obtenu a une intensité plus faible que la lignine initiale indiquant une oxydation des groupes phénoliques en acides muconiques et quinone (Brage et al. 1991a; Brage et al. 1991b). Ceci est conforme au fait que le dioxyde de chlore réagit exclusivement sur les unités de lignine possédant un OH phénolique libre.

L'ozone, lui, réagit sur toutes les unités aromatiques de la lignine avec des cinétiques différentes mais semblables (Eriksson and Gierer 1985). En conséquence après attaque de l'ozone il n'y a pas de raison pour que la quantité d'unités phénoliques ait varié. Ceci peut expliquer le fait qu'on n'observe pas de diminution de l'intensité du signal observé par RPE sur la lignine traitée à l'ozone (Figure 61).

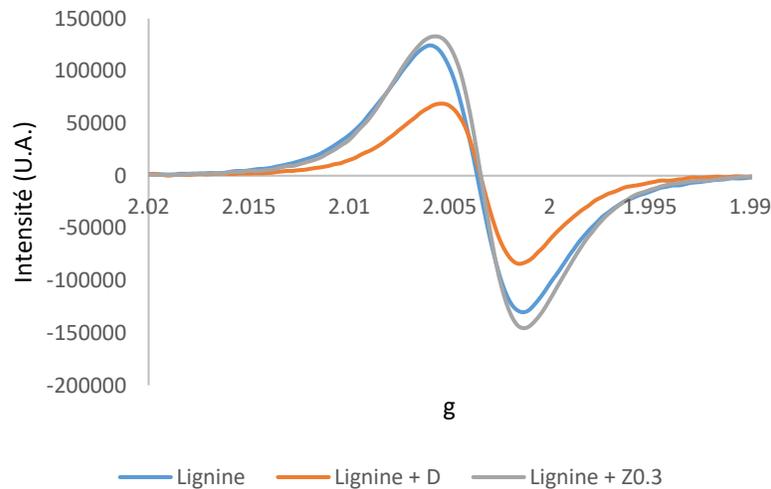


Figure 61 Spectre RPE d'une lignine extraite (Indulin) avant et après traitement par un stade D ou un stade Z

II.1.c. Pâte écru

La pâte à dissoudre écru d'eucalyptus a été traitée par le dioxyde de chlore et l'ozone dans les conditions (les conditions sont détaillées au Chapitre 5, la charge d'ozone et de dioxyde de chlore sont de 0,3% et 0,45% en masse respectivement)

L'analyse RPE d'une pâte écru permet d'observer (Figure 62) un signal très intense dont le facteur g est de 2,0041. Après un stade au dioxyde de chlore, qui permet d'éliminer une partie de la lignine, le signal est effectivement fortement diminué (diminution de 2/3). Lorsque la pâte est blanchie par de l'ozone, l'intensité du signal est encore plus faible, ce qui traduit ici une meilleure délignification.

Dans les deux cas le facteur g est augmenté par rapport à sa valeur pour les radicaux de la pâte écrue (déplacement vers la gauche des spectres sur la Figure 62). Ceci traduit une diminution de la délocalisation des électrons célibataires et donc vraisemblablement une diminution de la taille des molécules de lignine. L'écart des facteurs g après traitement D et Z (2,0046 et 2,0043 respectivement) est à la limite d'une valeur significative. Il indiquerait que la lignine résiduelle après un stade à l'ozone est de taille plus importante qu'après un stade au dioxyde de chlore.

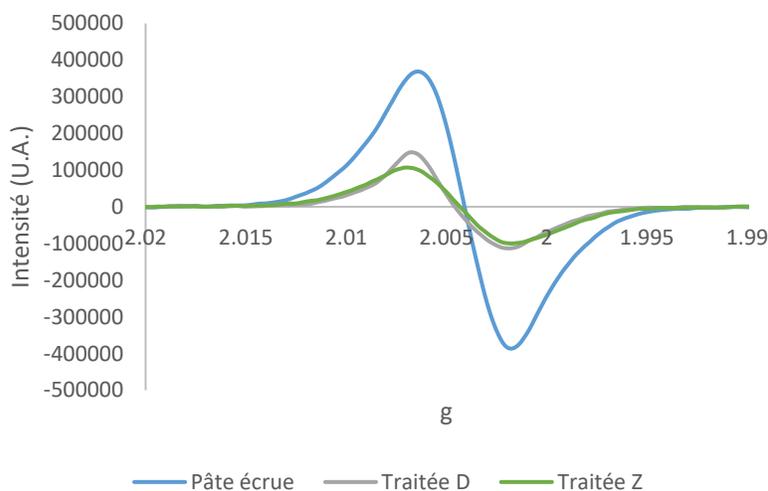


Figure 62 Spectre RPE de la pâte écrue d'eucalyptus avant et après traitement par un stade D ou un stade Z

Après les traitements à l'ozone ou au dioxyde de chlore, les pâtes sont soumises à une extraction alcaline. Pour observer l'effet de ces extractions sur la lignine, la spectroscopie Raman a été utilisée (Figure 63).

Il est d'abord observé que la pâte traitée par un stade Z conduit à un spectre dont la bande à 1600 cm^{-1} (bande des groupements phénoliques) a une intensité plus faible que dans le cas d'un traitement D, ce qui correspond bien à ce qui a été trouvé par analyse RPE. Une autre observation intéressante sur le spectre Raman est la présence de structures insaturées (probablement des quinones) dans la pâte traitée au dioxyde de chlore contrairement à celle traitée à l'ozone. Ceci confirme à nouveau la formation de quinones par le ClO_2 .

Dans les deux cas, l'utilisation d'une extraction alcaline consécutive à un traitement oxydant permet de diminuer le taux de groupement phénoliques sans changer significativement le taux de quinones, ce qui correspond à la délignification supplémentaire apportée par l'extraction alcaline.

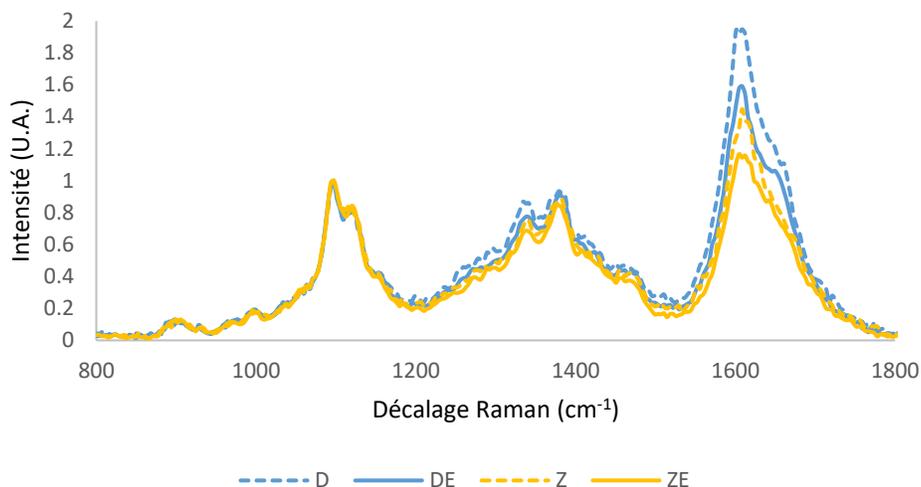


Figure 63 Spectre Raman de la pâte écrue d’eucalyptus blanchie par un stade D ou un stade Z avant (pointillés) et après (lignes pleines) extraction alcaline

L’ensemble des résultats obtenus sur le comportement de la lignine lors de traitements de type ECF (traitements D et DE) et TCF (traitements Z et ZE) convergent sur le fait que la différence essentielle entre ces deux traitements est la formation de structures conjuguées de type quinone en quantité plus importante dans le cas d’un traitement au dioxyde de chlore comparé à l’ozone.

Avec les composés modèles étudiés, il a été vu par RPE que des structures conjuguées plus étendues se formaient, résultant vraisemblablement en partie de réactions de condensation de ces quinones. Les composés quinoniques formés par D ne sont pas dégradés dans les stades d’extraction alcaline ultérieurs. Ils se retrouvent donc naturellement en quantité plus importante en fin de blanchiment. Ces chromophores seraient responsables du plus fort jaunissement de la pâte ECF.

II.2. Comportement des hydrates de carbone

Il a été vu précédemment que la lignine, en réagissant avec les réactifs du blanchiment pouvait être source de chromophores, en particulier de quinones, dont la présence en quantité plus ou moins élevée peut expliquer des différences de stabilité de blancheur en fin de blanchiment selon les séquences utilisées. Cependant Cardonna-barrau et al. (Cardona-Barrau et al. 2003) ont montré que dans les conditions d’une cuisson kraft les hydrates de carbone seuls sont en mesure de conduire à des composés phénoliques détectables par spectroscopie RPE et Raman. En particulier l’examen du spectre RPE montre que les radicaux détectables sont de type semiquinone et de même nature que ceux donnés par la lignine. Il est donc vraisemblable qu’une partie des structures phénoliques d’une pâte écrue a pour origine les hydrates de carbone.

Par ailleurs nous avons montré au Chapitre 3 que les hydrates de carbone oxydés (portant des groupes CO) étaient prompts à jaunir sous l'effet de traitements alcalins aussi doux que des extractions alcalines conventionnelles. Lors d'un blanchiment oxydant et contenant des extractions alcalines les hydrates de carbone conduisent à des structures chromophores qui peuvent subsister en fin de blanchiment et être responsables du jaunissement des pâtes blanchies.

L'objectif des travaux qui suivent est d'approcher la structure de ces chromophores issus des hydrates de carbone oxydés. Si la lignine est la source principale de chromophores dans la pâte, il a été observé dans le Chapitre 3 que de nouveaux chromophores peuvent être formés à partir de la cellulose lors du blanchiment.

II.2.a. Comportement de la cellulose oxydée

La pâte à dissoudre TCF blanchie présente un spectre Raman (Figure 64) qui indique qu'elle contient toujours des structures phénoliques et des structures conjuguées (zone de 1600 à 1700 cm^{-1}).

Lorsqu'elle est oxydée par l'hypochlorite (ici avec 0,5% d'hypochlorite de sodium), on constate que la quantité de ces structures diminue. Donc l'hypochlorite non seulement créé des groupements carbonyles sur la cellulose et les hémicelluloses résiduelles comme vu au Chapitre 3 mais également dégrade partiellement les structures phénoliques et conjuguées présentes. Nous avons vu que ceci s'accompagnait d'une amélioration de la blancheur ce qui est donc logique.

Lorsque la pâte ainsi oxydée est traitée en milieu alcalin dans les conditions d'une extraction alcalines (70°C, 1h, 1%NaOH), sa blancheur diminue comme déjà vu (de 92%ISO à 90,9%ISO) ce qui signifie que des chromophores sont créés. Par contre si le même traitement alcalin est réalisé directement sur la pâte non oxydée, la blancheur ne baisse pas (89,5 contre 89,0). L'examen des spectres Raman fournit des informations complémentaires.

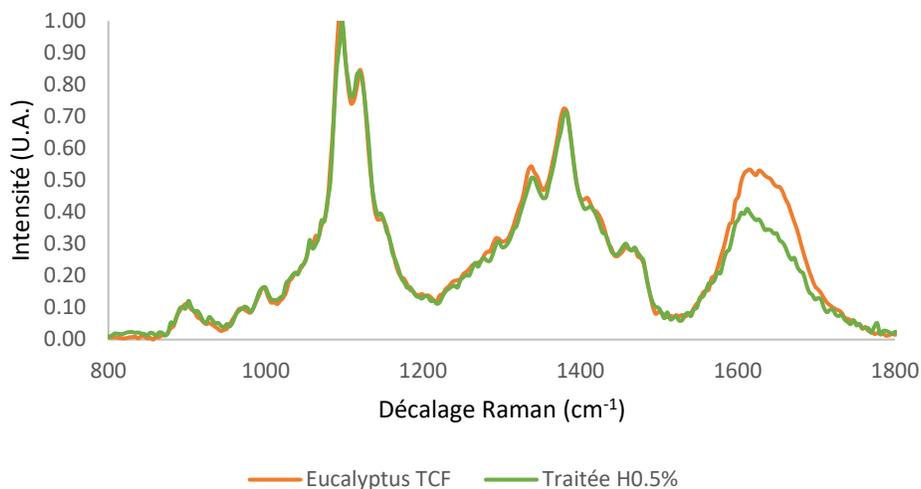


Figure 64 Spectre Raman de la pâte d'eucalyptus TCF avant et après traitement à l'hypochlorite (0,5% NaOCl)

Lorsque la pâte blanchie non oxydée est soumise à une extraction alcaline (Figure 65), il est possible de noter l'augmentation du taux de composés aromatiques (1600cm^{-1}) dans la pâte. Ceux-ci proviennent de la dégradation des hydrates de carbones. Aucun composé contenant des doubles liaisons ou des carbonyles (1650cm^{-1}) n'est créé sur cette pâte, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour la blancheur. Dans le cas de la pâte oxydée, l'extraction alcaline est responsable à la fois d'une augmentation de la quantité de composés aromatiques (1600cm^{-1}), mais aussi de composés insaturés (1650cm^{-1}) vraisemblablement quinoniques. Le spectre Raman permet donc bien d'observer la formation par traitement alcalin de composés colorés à partir d'hydrates de carbone oxydés et confirme la formation de structures phénoliques à partir des hydrates de carbone, même s'ils ne sont pas oxydés ou très faiblement.

Les mécanismes de formation de composés phénoliques et des chromophores n'ont pas été étudiés lors de cette étude, différentes hypothèses ont été proposées. L'un passe par la condensation de produits de dégradation de faibles masses moléculaires (Popoff and Theander 1976), ou par la cyclisation de molécules d'hydrates de carbones (Vikkula et al. 2006).

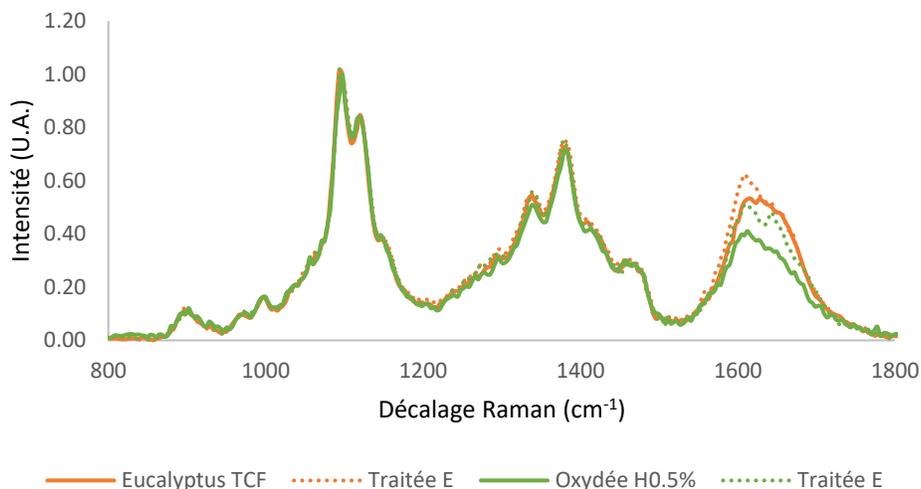


Figure 65 Spectre Raman de la pâte d'eucalyptus TCF avant et après traitement à l'hypochlorite (0,5% NaOCl) avant (lignes pleines) et après extraction alcaline (pointillés)

En parallèle l'analyse des spectres RPE a été faite. La pâte oxydée présente un radical de faible intensité et de facteur g 2,0052 (Figure 66). La spectroscopie RPE a permis d'observer la formation de radicaux lors de l'extraction alcaline appliquée à la cellulose oxydée. La formation de structures phénoliques est donc confirmée. Le radical observé a le même facteur g après extraction alcaline qu'avant (2,0052). On ne peut donc pas conclure que des structures phénoliques conjuguées sont créés. Les structures conjuguées visibles en spectroscopie Raman ne seraient donc pas elles-mêmes conjuguées avec les noyaux phénoliques mais certainement indépendantes.

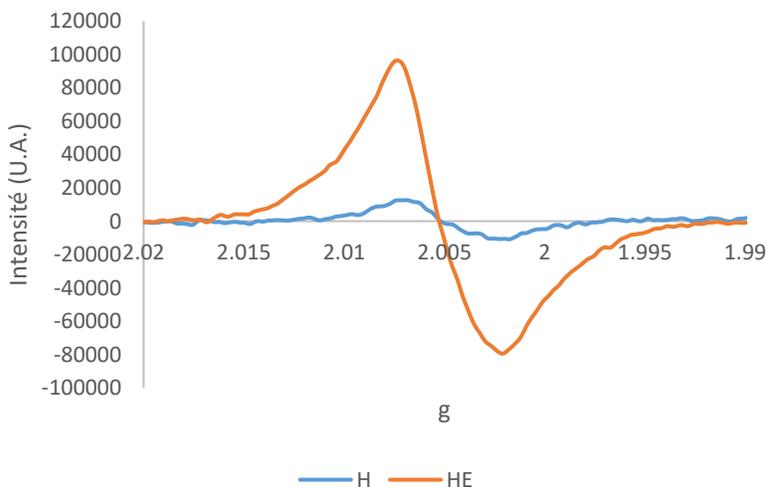


Figure 66 Spectre RPE de la pâte d'eucalyptus TCF traitée à l'hypochlorite (0,5% NaOCl) avant (H) et après extraction alcaline (HE)

En conclusion, La dégradation alcaline des hydrates de carbone oxydés (cellulose et hémicelluloses résiduelles d'une pâte à dissoudre) peut aussi être une source de chromophores résiduels dans la pâte blanchie. La spectroscopie Raman, tout comme la spectroscopie RPE ont permis de montrer que les chromophores formés à partir de ces hydrates de carbone ont des structures semblables à ceux observés par oxydation de la lignine au cours du blanchiment.

III. Intérêt de P par rapport à E pour améliorer la stabilité de blancheur

III.1. Cas des hydrates de carbone oxydée

Comme observé au chapitre précédent, lorsqu'une cellulose contenant des carbonyles est traitée par une extraction alcaline, le jaunissement est diminué grâce à l'élimination de carbonyles. Par contre, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène lors de l'extraction alcaline permet de réduire encore davantage le PCN mais sans diminution du taux de carbonyles (Tableau 37, déjà vu au Chapitre 3). L'action du peroxyde d'hydrogène pour améliorer la stabilité des pâtes blanchies peut venir d'une élimination des chromophores de la lignine, mais aussi de l'élimination des chromophores formés par la dégradation alcaline des hydrates de carbone.

Tableau 37 Blancheur, PCN et taux de CO de la pâte d'eucalyptus oxydée (0,5% NaOCl) avant et après traitement E, P ou E puis P

	Pâte oxydée H _{0,5%}	Traitée E	Traitée P	Traitée EP
Blancheur (%ISO)	91,2	90,6	92,8	92,4
PCN	0,50	0,29	0,25	0,21
CO_{COA} (μmol/g)	16,2	13,8	12,6	11,8

Pour étudier ce phénomène la pâte à dissoudre d'eucalyptus blanchie TCF et oxydée par l'hypochlorite a été traitée par E ou par P et les modifications apportées aux chromophores ont été suivies par spectroscopie Raman (Figure 67). La spectroscopie Raman montre que l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans l'extraction alcaline (stade P) permet de détruire les chromophores formés par dégradation des hydrates de carbone (Figure 67). Les deux pics à 1600cm⁻¹ et 1650cm⁻¹ restent à leur niveau initial alors que E les faisait augmenter.

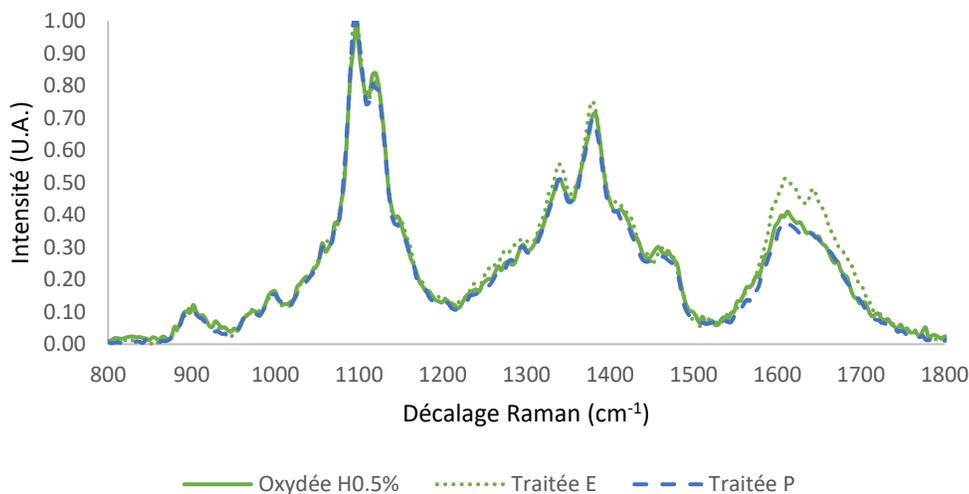


Figure 67 Spectre Raman de la pâte d'eucalyptus TCF traitée à l'hypochlorite (0,5% NaOCl) avant (lignes pleines), après extraction alcaline (pointillés) ou avec un stade au peroxyde d'hydrogène (tirets)

Ce résultat s'explique facilement pour ce qui est de l'élimination des structures conjuguées quinoniques puisque le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est connu pour oxyder efficacement les quinones. La stabilité de blancheur est de ce fait améliorée. Par contre l'élimination des structures phénoliques est plus inattendue puisque la réactivité du peroxyde d'hydrogène sur ces structures est faible. Il se pourrait donc aussi que l'addition de peroxyde d'hydrogène inhibe la transformation des hydrates de carbone oxydés en structures phénoliques.

III.2. Comparaison des séquences ECF et TCF possédant un stade P final

Il a été montré que les pâtes ECF utilisant du dioxyde de chlore et de la soude possédaient plus de structures conjuguées que les pâtes TCF à base d'ozone et de soude. Ceci s'explique par le fait qu'en oxydant des structures phénoliques (issus de la lignine mais aussi possiblement des hydrates de carbone), le dioxyde de chlore forme des quinones qui ne sont pas dégradées par l'hydrolyse alcaline. Ceci peut expliquer que leur jaunissement soit plus important.

Ces quinones étant en grande partie dégradées par le peroxyde d'hydrogène, se pose la question de la stabilité de blancheur respective des pâtes obtenues après ce stade P final.

La pâte d'eucalyptus écrue a été blanchie soit par une séquence TCF (ZEoZEoZ) soit par une séquence ECF (DEopD). Ces deux pâtes partiellement blanchies ont des stabilités de blancheur très différentes. Comme déjà observé, la pâte TCF jaunit moins que la pâte ECF. Lorsque le stade P final est appliqué sur la pâte (Tableau 38), la stabilité des deux pâtes est améliorée. Bien que le gain soit plus grand

pour la pâte ECF, c'est la pâte TCF qui a la meilleure stabilité bien qu'elle ait un taux de carbonyles plus élevé.

Tableau 38 Blancheur, PCN, taux de CO (mesuré par CCOA) de la pâte d'eucalyptus blanchie par DEopD et (ZEo)(ZEo)Z avant et après stade P final

	DEopD	DEopDP	(ZEo)(ZEo)Z	(ZEo)(ZEo)(ZP)
Blancheur (%ISO)	88,8	89,6	88,5	89,8
PCN	0,71	0,38	0,46	0,30
CO_{CCOA} (μmol/g)	/	4,2	/	6,5

L'effet du blanchiment P final a été suivi par RPE et spectroscopie Raman. La Figure 68 montre que la pâte blanchie par DEopD qui contient moins de structures phénoliques libres que la pâte (ZEo)(ZEo)Z présente un signal qui n'est pas augmenté par le traitement P. Celui-ci ne créerait donc pas de nouvelles structures phénoliques. Lorsque la pâte TCF subit le stade P final, des radicaux seraient formés puisque l'intensité du signal RPE est augmentée. La formation de nouvelles structures phénoliques pourrait provenir des hydrates de carbone et suggérer que ceux-ci sont davantage oxydés dans la pâte TCF.

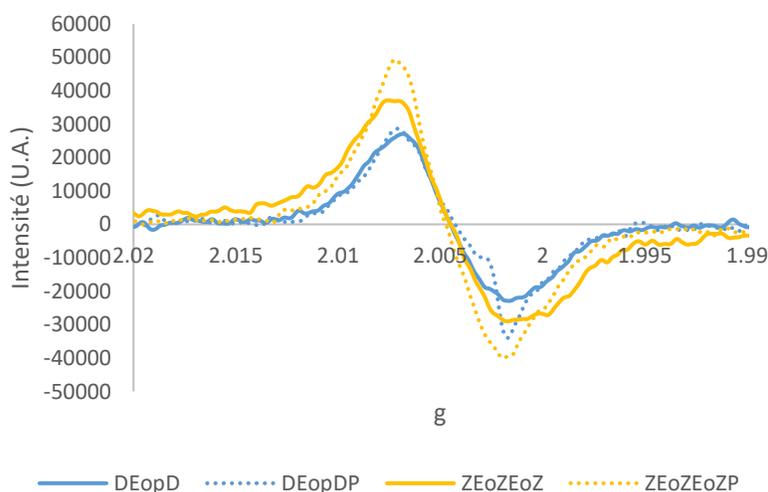


Figure 68 Spectre RPE de la pâte d'eucalyptus blanchie par DEopD et (ZEo)(ZEo)Z avant et après stade P final

La Figure 69 donne les spectres Raman correspondants. Il apparaît que la bande spécifique aux structures phénoliques de la lignine (1600cm^{-1}) a une intensité beaucoup plus élevée pour la pâte ECF traitée P que pour la pâte TCF traitée P. Elle contiendrait donc globalement moins de lignine résiduelle (Jääskeläinen et al. 2005) (comme déjà discuté celle-ci contiendrait davantage de groupements

phénoliques libres, comme le montre la RPE). De plus, le pic correspondant aux composés aromatiques (1600cm^{-1}) est plus intense pour la pâte ECF traitée P que celui des doubles liaisons (1650cm^{-1}), alors que pour la pâte TCF traitée P, les deux pics sont d'intensités similaires. La pâte TCF traitée P, bien que de même blancheur que la pâte ECF traitée P, contiendrait donc moins de structures insaturées (structures quinoniques) que cette dernière malgré la réalisation d'un stade P, ce qui expliquerait sa meilleure stabilité de blancheur.

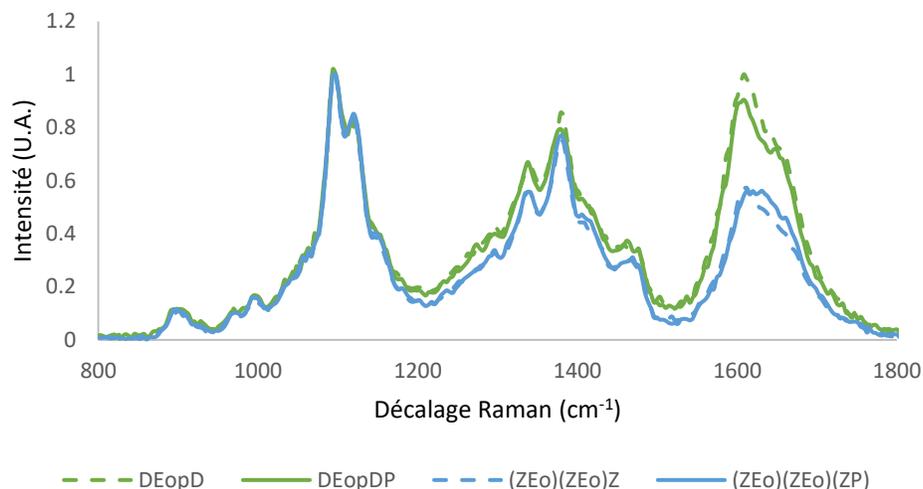


Figure 69 Spectre Raman de la pâte d'eucalyptus blanchie par DEopD et (ZEo)(ZEo)Z avant et après le stade P final

La meilleure stabilité de blancheur de la pâte TCF pourrait être due à la plus faible quantité de structures insaturées résiduelles, comparé à la pâte ECF.

IV. Conclusion

Ce chapitre approfondit l'origine du jaunissement des pâtes à dissoudre blanchies. Le chapitre précédent avait clairement montré que l'état d'oxydation des hydrates de carbone de la pâte avait une influence sur sa stabilité de blancheur. Ainsi, une bonne corrélation avait été trouvée entre le taux de carbonyles des hydrates de carbone et les valeurs de PCN. Toutefois les différences entre les taux de carbonyles ne suffisent pas toujours à expliquer les différences de jaunissement observées, en particulier quand la pâte a subi un traitement par le peroxyde d'hydrogène. De même la meilleure stabilité de blancheur d'une pâte TCF par rapport à une pâte ECF est inattendue, d'autant plus que les hydrates de carbone de la pâte TCF sont sensiblement plus oxydés.

La présence dans la pâte de chromophores particuliers susceptibles d'agir aussi sur le jaunissement a été recherchée en nous aidant de deux techniques capables de détecter des traces de ces composés potentiellement présents : la RPE, qui permet de détecter la présence de structures phénoliques libres et la spectroscopie Raman qui est très sensible à la présence de structures aromatiques (phénoliques libres et liés) et de structures insaturées (doubles liaisons C=C et C=O conjuguées par exemple, comme dans les quinones).

Ces chromophores peuvent avoir pour origine la dégradation de la lignine ou des hydrates de carbone au cours de la cuisson et du blanchiment.

Des essais avec composés modèles de lignine (vanilline en particulier) imprégnés sur une pâte blanchie ont montré qu'un traitement par le dioxyde de chlore (D) formait des structures conjuguées, contrairement à un traitement par l'ozone. Lorsque de la lignine kraft est utilisée comme modèle, il apparaît que cette lignine après traitement est plus phénolique après Z qu'après D, confirmant que le dioxyde de chlore réagit sélectivement avec les groupements phénoliques libres ce qui suggère que les restes de lignine en fin de blanchiment TCF seront davantage des structures à phénols libres.

Le suivi des transformations subies par une pâte écrue traitée par D ou Z confirme que le stade D conduit à davantage de structures conjuguées, vraisemblablement de type quinone ou acide muconique. Le fait que ces groupements ne soient pas éliminés par extraction alcaline suggère qu'ils sont principalement de type quinone.

Le comportement des hydrates de carbone a également été étudié. Il a été montré que les hydrates de carbone peuvent conduire à des structures phénoliques et des structures conjuguées semblables à ce qu'on a décrit précédemment avec la lignine quand ils sont traités successivement par un oxydant puis par une extraction alcaline. L'oxydant choisi pour le démontrer est l'hypochlorite de sodium. Cette transformation est donc relativement facile quand les hydrates de carbone portent des carbonyles. Lors des blanchiments TCF les hydrates de carbone de la pâte sont partiellement oxydés par l'ozone et les radicaux qui en sont issus. Ceci n'est pas le cas lors des blanchiments ECF, le dioxyde de chlore étant sans action sur les hydrates de carbone. Il est montré qu'une extraction alcaline crée des structures phénoliques dans la pâte mais pas de structures conjuguées vraisemblablement parce que la quantité de CO dans la pâte est trop faible.

En conséquence il a été confirmé que des chromophores différents étaient présents dans les pâtes blanchies. Ces chromophores sont de deux types : structures phénoliques et structures conjuguées

quinoniques. Ils peuvent être issus soit de la lignine soit des hydrates de carbone lors des traitements alcalins.

Les pâtes ECF contiennent davantage de chromophores quinoniques que les pâtes TCF, du fait de l'action particulière de D sur les composés à phénols libres. Les résultats obtenus indiquent que ces chromophores seraient principalement issus des groupes phénoliques libres de la lignine. Les quinones étant connues pour favoriser le jaunissement des pâtes, ceci expliquerait que les pâtes ECF jaunissent davantage que les pâtes TCF.

Le peroxyde d'hydrogène (P) réagit sur les quinones. Il est effectivement observé que lorsque qu'un traitement P est effectué sur les pâtes blanchies, les structures conjuguées sont partiellement éliminées. La stabilité de blancheur s'en trouve améliorée. Après ce traitement P final la différence de stabilité entre les pâtes ECF et TCF s'atténue.

Chapitre 5 Matériels et méthodes

I. Pâtes utilisées

Les pâtes utilisées pour ces études ont toutes été fournies par des industriels, producteurs ou utilisateurs finaux. Après réception, les pâtes à l'état humides ont été lavées trois fois à l'eau distillée, par dilutions (à 1%) et centrifugations (jusqu'à une concentration de 40%) successives, après lavage la pâte est gardée à une concentration d'environ 30-35%. Ces pâtes sont ensuite stockées au congélateur dans des sacs scellés. Avant utilisation, la pâte est décongelée à l'air libre pendant 12 à 24h puis entreposée au réfrigérateur.

Les pâtes commerciales ont été caractérisées pour avoir un bon aperçu des propriétés requises pour celles qui seront les cibles à atteindre dans notre travail de mise au point de nouveaux procédés de blanchiment, ou utilisées comme modèles de cellulose (Tableau 39). Les trois premières pâtes sont vendues pour des applications viscoses. La pâte de pin est une pâte pour acétate, de grande pureté, qui ne sert pas de cible mais représente un échantillon de cellulose, presque dépourvue d'hémicellulose. La dernière pâte est une pâte papetière, plus riche en hémicelluloses.

Tableau 39 Propriétés des pâtes commerciales utilisées pendant cette thèse

	Procédé	Blancheur (%ISO)	PCN	DPv	Taux de xylanes (%)
Eucalyptus	PHK-TCF	89,0	0,18	690	4,5
Eucalyptus	PHK-ECF-light	89,6	0,19	730	3,2
Bouleau	PHK-ECF-light	90,0	0,25	630	6,7
Pin	Sulfite-ECF	93,2	0,22	1670	1,5
Eucalyptus	Kraft-ECF-light	90,5	0,26	1130	13,0

Deux pâtes dites écruées ont été prélevées après délignification à l'oxygène et fournies par des industriels. Leurs propriétés sont données au Tableau 40. La pâte écruée d'eucalyptus est à l'origine de la pâte industrielle blanchie par une séquence ECF (PHK-ECF-light).

Les indices kappa ont été mesurés selon la norme afnor T12-019, et les acides hexénuroniques selon la méthode décrite par Chai & al (Chai et al. 2001).

Tableau 40 Propriétés des pâtes écruées utilisées pour cette thèse

	Blancheur (%ISO)	Indice Kappa	HexA ($\mu\text{mol/g}$)	DPv	Taux de xylanes (%)
Eucalyptus	57,2	3,0	7,6	920	3,3
Bouleau	65,8	3,1	4,6	1050	6,8

Différents composés modèles ont été utilisés pour représenter les groupements oxydés que l'on peut trouver dans la pâte. La structure de ces composés est donnée au Chapitre 3, leur provenance est donnée au Tableau 41.

Tableau 41 Nom IUPAC, désignation utilisée lors de cette thèse, fournisseur et pureté des différents composés modèles utilisés

Nom IUPAC	Désignation	Fournisseur	Pureté
Glucose	Glucose	Sigma-Aldrich	99%
Glucuronic acid	Acide glucuronique	Sigma-Aldrich	98%
Gluconic acid	Acide gluconique	Sigma-Aldrich	99%
1-O-methyl-D-glucuronic acid	Acide 1-O-Méthylglucuronique	Santa Cruz Biotechnology	99%
D-fructosonic acid	Acide 2-céto gluconique	Sigma-Aldrich	98%
D-galactaric acid	Acide glucarique	Sigma-Aldrich	98%
Methyl β -D-glucopyranoside	1-O-Méthylglucose	Sigma-Aldrich	99%
D-arabino-hexos-2-ulose	2-Céto glucose	Sigma-Aldrich	98%

II. Techniques de caractérisations

II.1. Blancheur et stabilité

La blancheur des pâtes est mesurée par une série de 8 mesures sur des feuilles avec un appareil de mesure de la réflectance à 457nm (R_{457}) conforme à la norme ISO 3688 :1977 (L&W Elrepho).

Les feuilles sont réalisées sur formette anglaise. Deux grammes secs de pâte sont dilués à 1% de concentration et le pH est ajusté à 5,5 pour une imprégnation d'une heure. La formette est réalisée selon la norme Tappi T 205 sp-02 puis séchée à 85°C pendant 7 minutes.

Le vieillissement accéléré de la pâte est obtenue par stockage des feuilles dans une étuve à 105°C pendant 24h, sans ventilation d'air frais. L'étuve n'est jamais ouverte durant les 24h de séjour.

Après vieillissement des échantillons, une nouvelle mesure de blancheur est effectuée et le Post Color Number (PCN) est calculé selon la formule :

$$PCN = 100 \times \left(\frac{k}{s_{\text{après vieillissement}}} - \frac{k}{s_{\text{avant vieillissement}}} \right)$$

Où

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{457})^2}{2R_{457}}$$

Où k représente le coefficient d'absorption du milieu et s le coefficient de diffusion, selon la fonction de Kubelka-Munk (Kubelka and Munk 1931). Plus la valeur de PCN est élevée, moins la blancheur de la pâte est stable.

II.2. Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation moyen des hydrates des carbones d'une pâte est calculé à partir d'une mesure de la viscosité d'une solution de pâte dissoute dans de la cupriéthylènediamine. Les mesures sont faites en accord avec la norme Tappi T230 om-08, et la valeur du degré de polymérisation est calculé par la relation suivante (Sihtola 1963).

$$DPv = (0,75(954 \log(v) - 325))^{1,105}$$

II.3. Taux de xylanes

Une hydrolyse de la pâte est d'abord réalisée selon la norme Tappi T249cm-00 : 350mg de pâte, de siccité connue, sont pesés précisément dans un tube à essai de 20mL. 3mL d'acide sulfurique à 72% (m/m) sont ajoutés et la pâte. Le tube est placé pendant 1h dans un bain thermostaté à 30°C, et la pâte est régulièrement pilée afin de faciliter la dissolution de la pâte. La solution est ensuite transférée dans une bouteille de 100mL et 84mL d'eau sont utilisés pour rincer le tube à essai et diluer la solution. L'hydrolyse secondaire est réalisée à 120°C dans un autoclave pendant 1h. Une fois que la bouteille est revenu à température ambiante, la solution est filtrée sur creuset.

La solution est diluée 100 fois puis prélevée avec une seringue et filtrée ($\emptyset_{\text{pores}}=0,2\mu\text{m}$) directement dans un vial. Les monosaccharides sont dosés par chromatographie liquide haute performance (HPAEC PAD) avec un appareil Dionex ICS 5000. Les sucres sont séparés dans une colonne CarboPac PA column 10 (250mm×4mm, Dionex). Les taux de cellulose et de xylanes sont calculés selon les formules données par Yoon et al (Yoon et al. 2010).

II.4. Indice kappa

L'indice kappa des pâtes écruées est réalisé selon la norme ISO 302.

Les solutions préparées sont les suivantes :

- Une solution d'acide sulfurique 4N.
- Une solution de permanganate de potassium KMnO_4 N/20.
- Une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/20.
- Une solution d'iodure de potassium KI à 10%.

Une masse m_p de pâte sèche, dont l'indice kappa est estimé et devant consommé environ 50% (entre 40 et 60%) du permanganate, est pesée précisément. Désintégrer la pâte dans 150mL d'eau déionisée dans un erlen de 500mL. La suspension est agitée dans un bain thermostaté à 25°C. 20mL d'acide sulfurique puis 20mL de la solution de permanganate sont ajoutés. Après 10 minutes, la réaction est stoppée par ajout de 10mL de la solution de KI. L'iode résiduel est dosé par le thiosulfate de sodium jusqu'à équivalence avec un volume v_e .

Un blanc est réalisé sans pâte, le volume de thiosulfate utilisé pour doser le permanganate résiduel est noté v_b .

L'indice kappa est calculé selon la formule :

$$IK = C \times \frac{(v_b - v_e) \times 0,05}{0,1 \times m_p}$$

Où C est un facteur de correction dépendant de la quantité de permanganate consommé, trouvable dans la norme.

II.5. Taux d'acides hexénuroniques

Le taux d'acides hexénuroniques d'une pâte est mesuré selon la méthode décrite par Chai & al (Chai et al. 2001).

Dans une bouteille de 25mL, une masse m proche de 50 mg de pâte sont mélangés avec 10mL d'une solution d'hydrolyse (6g/L de HgCl_2 et 11,6g/L de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Après agitation, la bouteille est mise au bain-marie chauffé à 70°C pour 30min. L'échantillon est ensuite laissé à refroidir à température ambiante. La solution est prélevée avec une seringue puis filtrée ($\varnothing_{\text{pores}}=0,2\mu\text{m}$) directement dans une cuve quartz. L'absorbance de la solution est mesurée à 260 et 290nm avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800 avec la solution d'hydrolyse traitée dans les mêmes conditions, comme blanc. Le taux d'acide hexénuroniques est calculé selon la formule :

$$C_{HexA}(\mu\text{mol/g}) = 0,287 \times \frac{(A_{260} - 1,2 \times A_{290}) \times 10}{m}$$

II.6. Solubilité dans de la soude concentrée

Les mesures de S10 et S18 ont été mesuré conformément à la norme ISO 692 :1982. Elles représentent le taux de pâte solubilisé dans une solution de soude à 10 ou 18%. La mesure du S18, est une mesure approchée du taux d'hémicellulose, alors que la mesure du S10 donne une valeur du taux d'hémicellulose et de cellulose dégradée. La solubilisation des chaînes de faibles masses moléculaires est permise par le gonflement les fibres en milieu alcalin. Les valeurs de R10 et R18 correspondent au taux de cellulose résistant à une solution de soude à 10 ou 18%

Les valeurs de R10 et R18 ont été obtenues par la relation :

$$RX(\%) = 100 - SX(\%)$$

II.7. Réactivité Fock

Les mesures ont été réalisées selon une procédure adaptée de Tian & al (Tian et al. 2015).

Environ 0,5g de pâte séchée à l'air sont pesés précisément (m_p). Après introduction dans un erlen (pesé avec son bouchon m_e), 50mL de soude 9% (m/m) sont ajoutés et la suspension est agitée pendant 10min avec un agitateur magnétique à 20° (salle conditionnée), puis 1mL de CS₂ est ajouté et l'erlen est immédiatement bouché. Après 3h de réaction, de l'eau distillée est ajoutée pour atteindre une masse de la suspension le plus proche possible de 100g (l'ensemble est pesé m_s). La solution est centrifugée à 3400tr/min pendant 15min afin de séparer la cellulose n'ayant pas réagi de la solution de xanthate de cellulose. 10 mL du surnageant sont introduits dans un ballon de 100mL et pesés (m_x), la cellulose est régénérée en ajoutant 3mL d'acide sulfurique (H₂SO₄ 20%). Après environ 20h de dégazage et précipitation, la quantité de cellulose est dosée. 20mL d'acide sulfurique à 68% sont ajoutés dans le ballon. Après une heure d'agitation, 10mL d'une solution de dichromate de potassium (K₂CrO₇ 1/6M) sont ajoutés. Le tout est porté à ébullition sous reflux pour une heure supplémentaire. La solution est refroidie à température ambiante puis complété à 100mL. 20mL sont prélevés et introduit dans un erlen de 250mL. Un volume v_1 proche de 5mL d'une solution d'iodure de potassium (KI $c_1=0,1M$) est ajouté, le KI résiduel est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration c_2 . Le volume équivalent est noté v_2 . La réactivité Fock est calculée selon la formule :

$$Fock (\%) = \frac{\left(c_1 v_1 \left(c_2 v_2 \times \frac{100}{20}\right) \times \frac{1}{6} \times M \times \frac{1}{4} \times \frac{m_s - m_e}{m_x}\right)}{m_p} \times 100$$

Où M est la masse moléculaire du glucose : 180,559g/mol.

II.8. Taux de carbonyles

II.8.a. Méthode au cyanure de sodium

La méthode de titration des carbonyles de la cellulose est adaptée de celle détaillée par Lewin et Epstein (Lewin and Epstein 1962). Cette méthode se base sur l'addition des ions cyanate sur les groupements carbonyles, et dosage du cyanure résiduel.

Les solutions préparées sont les suivantes :

- Une solution tampon (pH 9,5) préparée par mélange de 65mL d'une solution de carbonate de sodium à 0,2M et de 185mL d'une solution de bicarbonate de sodium à 0,2M, complétée à 1L avec de l'eau déionisée.
- Une solution à 1g/L de cyanure de sodium.
- Une solution à 3,4g/L de nitrate d'argent, dont le titre est connu précisément C_{Ag} en mmol/L.
- Une solution de soude 2M.
- Une solution de KI à 10%.

Une masse m , proche de 1g, est pesée dans un erlen de 250mL, dans lequel sont ensuite ajoutés 25mL de la solution tampon et 50mL de la solution de cyanure de sodium. L'erlen est bouché et agité régulièrement. Après 18h de réaction à température ambiante, la suspension est filtré sur creuset n°4, le filtrat est récupéré dans une fiole propre et sèche. 50mL du filtrat sont mélangés à 5mL de la solution de soude et 5mL de la solution d'iodure de potassium. La solution est dosée par le nitrate d'argent. L'équivalence correspond au volume V_{eq} où un précipité persistant apparait. Un blanc, sans pâte est aussi réalisé, dont le volume à l'équivalence est noté V_{blanc} . La valeur obtenue par cette méthode est considérée comme un indice de carbonyles.

$$Indice\ CO\ (\mu mol/g) = \frac{2 \times (V_{blanc} - V_{eq}) \times C_{Ag}}{m}$$

II.8.b. Méthode au CCOA

La mesure du taux de carbonyles par CCOA se base sur l'addition sélective des hydroxylamines sur les carbonyles. La molécule sélectionnée pour cette technique est l'Acide Carbazole-9-Carboxylique (CCOA), qui possède à la fois un groupe hydroxylamine et un groupement fluorophore. La méthode a été mise au point par (Röhring et al. 2002a; Röhring et al. 2002b). Le couplage de sonde de fluorescence à une chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet d'obtenir à la fois la distribution des masses

moléculaires des hydrates de carbone, le taux de carbonyle global, mais aussi un profil de distribution des carbonyles en fonction de la masse moléculaire de la cellulose.

Avant l'analyse par SEC, le protocole de marquage est le suivant. Un échantillon d'environ 25mg de fibres est mis en suspension dans une solution tampon d'acétate de zinc, puis la sonde (CCOA) est ajoutée. Les échantillons sont mis à agiter pour 7 jours à 40°C. Après marquage, la pâte est lavée à l'eau distillé puis à l'éthanol afin d'éliminer toute trace de CCOA n'ayant pas réagi sur la cellulose. La pâte est dissoute dans un mélange DMAc/LiCl à 9% (m/V) pendant une nuit. La solution est filtrée puis diluée 4 fois avec du DMAc pur.

Les analyses sont faites grâce à un détecteur de fluorescence (TSP FL2000) pour la détection du marqueur, à un détecteur à diffusion de lumière (MALLS detector Wyatt Dawn DSP ($\lambda_0 = 488\text{nm}$)) et à un réfractomètre (Shodex RI-71) permettant d'obtenir une distribution de masse moléculaire. Quatre colonnes de GPC sont utilisées (Variant/AgilentTM, PL gel mixed-ALS, 20 μm , 7,5x300mm) en série, avec du DMAc/LiCl (0,9% m/V) comme éluant.

II.9. Taux de carboxyles

II.9.a. Méthode au bleu de méthylène

Le taux de carbonyle globale de la pâte a été mesuré par une méthode basée sur celle de Davidson (Davidson 1948).

Trois solutions sont préparées :

- Une solution tampon : 2,75g (15mmol) d'acide 5,5-diméthylbarbiturique sont dissous dans 200 mL d'eau. 5ml de soude 2M sont ajoutés, puis la solution est complétée à 250mL.
- Une solution de dilution : cette solution est préparée par une dilution de 100 fois la solution tampon.
- Une solution de bleu de méthylène : 0,064g (0,2mmol) de bleu de méthylène sont dissous dans 500mL d'eau. 10mL de la solution tampon sont ajoutés puis la solution est complétée à 1L.

La pâte est tout d'abord lavée sur creuset filtrant avec de l'acide chlorhydrique 0,1N (200mL par gramme de pâte). La pâte est ensuite lavée à l'eau distillée puis séchée à l'air.

Une masse m proche de 0,1g de pâte est pesée, puis introduite dans un erlen bouché et entouré d'aluminium contenant un volume V de solution de bleu de méthylène. Après une nuit, la solution est

filtrée sur creuset (n°2), 1mL est prélevé et dilué 25 fois avec de la solution de dilution. L'absorbance à 664nm est mesurée par spectrophotométrie.

Une courbe d'étalonnage est obtenue avec les points : à 8µmol/L (la solution de bleu de méthylène est diluée 25 fois avec la solution de dilution), 4µmol/L (dilution 50 fois), 1,6µmol/L (dilution 125 fois) et 0,8µmol/L (dilution 250 fois), dont les absorbance ont été mesurées à 664nm. Le taux de carboxyles des pâtes est calculé par la relation :

$$COOH (\mu mol/g) = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

La consommation de bleu de méthylène doit être de l'ordre de 50%.

II.9.b. Méthode FDAM

La méthode FDAM repose sur le même principe que la méthode CCOA. La molécule utilisée comme marqueur des carboxyles est le 9H-fluoren-2-yl-diazométhane. 20mg de pâtes sont lavés à l'acide chlorhydrique (0,1M), puis mis en contact avec la sonde dans du DMAc. Le mélange est agité pendant 7 jours à 40°C, puis la cellulose est lavée au DMAc, puis solubilisée dans un mélange DMAc/LiCl à 9% (m/V) pendant une nuit. La solution est filtrée puis diluée 4 fois avec du DMAc pur. L'échantillon de cellulose est ensuite analysé par chromatographie (le même appareil que pour la méthode CCOA est utilisé).

II.10. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet tout comme la spectroscopie infrarouge d'observer l'état vibrationnel des molécules analysées. Cette technique d'analyse utilise l'effet de résonance Raman pour observer les liaisons présentes dans les molécules. La résonance se produit lorsque la longueur d'onde de la radiation utilisée pour exciter l'échantillon est proche de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. L'effet de résonance permet d'augmenter jusqu'à un facteur 10^6 l'intensité des pics correspondant aux vibrations des liaisons présentes par exemple dans les chromophores. Cette méthode offre donc la possibilité d'observer la lignine résiduelle des pâtes blanchies. Contrairement à la spectroscopie infrarouge qui permet une bonne détection des liaisons polaires (COH, CO, COOH, COC...), la spectroscopie Raman est plus sensible aux liaisons peu polarisées (CC, C=C, CH...). L'intensité des pics observés est directement proportionnelle à la concentration du type de liaison dans l'échantillon.

Les hydrates de carbone apparaissent majoritairement dans la région de fréquence de 1000 à 1200cm⁻¹, mais aussi dans la plage de 1200 à 1500cm⁻¹, où ils se superposent avec la lignine. Cette dernière donne un signal propre sur la bande 1550 à 1750cm⁻¹ (Tableau 42). Seuls les acide hexénuroniques

peuvent interférer (liaison C=C) (Halttunen et al. 2001), ce qui n'est pas le cas dans cette étude où seules des pâtes dépourvues d'acides hexénuroniques sont utilisées. Ehrhardt a étudié des composés modèles de la lignine et a permis de classer les principales bandes correspondant aux liaisons de la lignine (Ehrhardt 1984).

Tableau 42 Principales bande de spectroscopie Raman de la lignine (Ehrhardt 1984)

Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution
1654	C=C (C=O?)
1620	C=C
1595	Cycle aromatique
1455	Aliphatique C-H
1396	H-C=O
1375	C-H ou C-C-H
1271	C-O (d'aromatique -C-O-CH ₃)
1139	Aromatique C-H

La spectrométrie Raman est régulièrement utilisée pour détecter la lignine résiduelle dans les pâtes blanchie (Jääskeläinen et al. 2005), les chromophores dus au jaunissement (Jääskeläinen et al. 2009; Loureiro et al. 2012). C'est aussi une méthode propre permettant de mesurer le taux d'acide hexénuroniques (Clavijo et al. 2012; Afsahi et al. 2015), contrairement à les méthodes classiques utilisant des sels de mercure (Chai et al. 2001).

Les mesures sont faites avec un spectromètre UV Raman Renishaw 1000 connecté à un microscope Leica DMLM (objectif x40) et un laser argon double fréquence Innova 90C FreD. La longueur d'onde d'excitation est de 244nm, avec une puissance de 10mW, pour une transmittance est de 25%. Les échantillons sont mis en rotation (~6tr/min) lors de l'analyse pour éviter leur dégradation. Les analyses sont faites sur des échantillons d'environ 1cm² de grammage 100g/m².

Les spectres sont normalisés par rapport au pic à 1098cm⁻¹ de la cellulose. Les pics analysés dans cette étude sont ceux à 1600 (cycles aromatiques) et 1650cm⁻¹ (C=C, C=O).

La Figure 70 représente le spectre Raman d'une pâte blanchie. Les différentes bandes intéressantes sont indiquées.

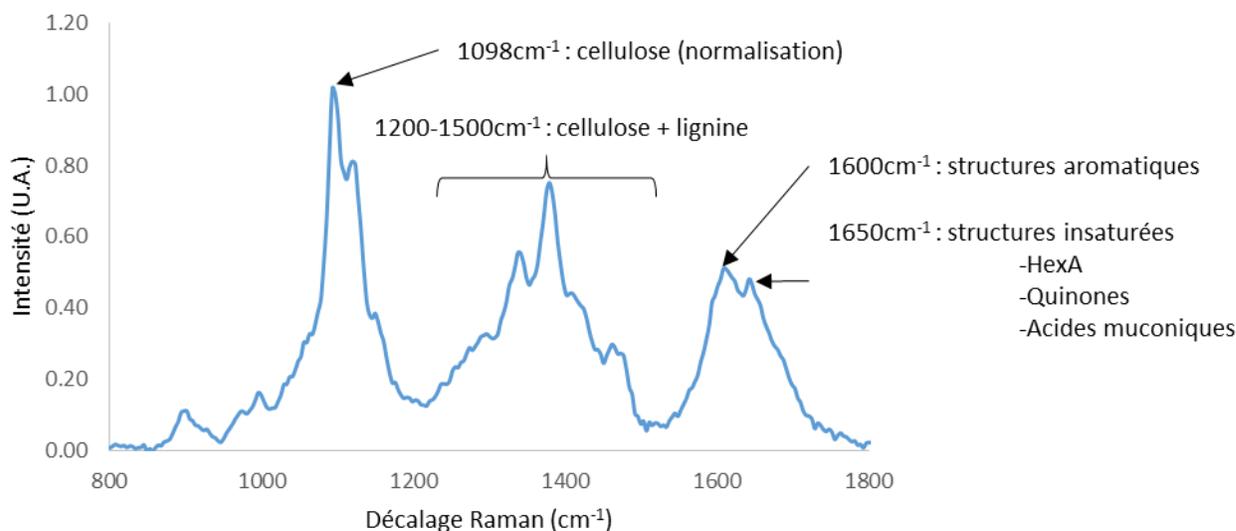


Figure 70 Spectre Raman et les différentes bandes observées

II.11. Spectroscopie RPE

La résonance paramagnétique de l'électron (RPE) est une technique spectroscopique utilisant l'interaction entre un champ magnétique et une charge électrique possédant un moment magnétique. Cette technique permet d'observer tout type de structure possédant un électron non apparié. Les électrons célibataires présents dans les radicaux organiques permettent d'obtenir des signaux lors de l'analyse de lignines (Kamoun et al. 1999; Bährle et al. 2015) et des pâtes (Cardona-Barrau et al. 2003; Zanini et al. 2008). La spectroscopie RPE permet aussi d'observer des cations métalliques présents dans la pâte (Cardona-Barrau et al. 2001).

Les essais de RPE sont réalisés grâce à un spectromètre Bruker EMX Plus, refroidit avec un flux d'azote liquide et une cavité Bruker ER-4102ST. Les mesures sont effectuées à température ambiante. La fréquence du champ magnétique est réglée à 9,4GHz.

Les pâtes analysées sont préalablement réduite en fine poudre par broyage pendant 45 min à 100 tr/min dans un broyeur à billes en agate après 5min de séchage dans une étuve à 105°C.

La masse de poudre pour chaque échantillon est pesé afin de corriger l'intensité des spectres.

III. Stades de blanchiment

III.1. Stades à l’ozone

Avant le blanchiment à l’ozone, la pâte doit être préparée. La pâte est mise en suspension à 1%, puis le pH est ajusté à 2.5 avec de l’acide sulfurique (H_2SO_4 , 4N). La pâte est laissée à imprégnée jusqu’à ce que le pH soit stable sur 2 mesures à 10min d’intervalle. Une fois le pH de la suspension stabilisée à 2,5, la pâte est filtrée sur fritté, puis centrifugée pour atteindre une concentration de $38\pm 1\%$. Une fois à la bonne concentration, la pâte est fluffée par trituration mécanique douce afin d’augmenter la surface de contact gaz/fibres.

La pâte fluffée est introduite dans un réacteur sphérique rotatif en verre (de 20 à 50g). L’ozone est introduit dans le réacteur par une tige en verre à double enveloppe percée. Le gaz sort par cette même tige puis est envoyé dans un piège de KI afin d’éliminer l’ozone résiduel. Après introduction de la bonne quantité d’ozone dans le réacteur, de l’azote est introduit lentement dans le circuit afin d’éliminer toute trace d’ozone. La pâte est retirée du réacteur, le minimum d’eau (déionisée) possible est utilisé pour récupérer les fibres collées à la paroi du réacteur, lorsqu’un traitement consécutif est appliqué sur la pâte sans lavage intermédiaire. Sinon, la pâte est lavée trois fois à l’eau déionisée par dilution et filtration successives.

III.2. Stades de blanchiment classiques au bain marie (E, P, D, H...)

Les stades de blanchiment sont réalisés dans des sacs en polyéthylène, la pâte est introduite, puis mélangé au réactifs (NaOH ou H_2O_2) préparés préalablement, la pâte est ensuite ajustée à 10% de concentration par ajout d’eau déionisée, la préparation est mélangée puis placée au bain marie. Après réaction, la pâte est lavée 3 fois à l’eau déionisée. Les conditions de traitement sont rassemblées dans le Tableau 43. Les quantités de réactifs sont exprimées en poids de réactif pur par rapport au poids de pâte compté en sec.

Tableau 43 Conditions des différents stades de blanchiment utilisés

	Température (°C)	Durée (min)	Réactifs
E	70	60	1%NaOH
P	70	60	1%NaOH, 1% H_2O_2
D	60/75	60/80	X% ClO_2
H	70	60	1% NaOCl, tampon acetate pH4.9

III.3. Stades sous pression d'oxygène (Eo, Eop)

De la même façon que pour les stades au bain marie, la pâte est préalablement mélangée aux réactifs et diluée à 10% de concentration, puis introduite dans des obus en acier inoxydable, eux-mêmes placés dans un réacteur rotatif rempli d'un fluide calorifique. De l'oxygène est introduit dans les obus jusqu'à une pression de 2 bars. La température de traitement est réglée à 80°C dans le réacteur rotatif.

Conclusion générale

Cette étude a permis de montrer que le blanchiment de pâtes à dissoudre par une séquence de blanchiment TCF contenant de l'ozone est possible, sans diminution des propriétés des pâtes.

La première partie de cette thèse est consacrée au blanchiment de pâtes kraft préhydrolysées destinées à la production de pâtes pour dissolution (pâte à dissoudre). Il a d'abord été montré la faiblesse des séquences TCF (Totally Chlorine Free) courtes classiquement utilisées. Les différentes améliorations proposées dans la littérature pour augmenter la sélectivité des séquences TCF ont été appliquées sur une pâte à dissoudre. Ni l'application d'un traitement permettant d'éliminer les cations métalliques, ni l'utilisation d'un capteur de radicaux lors du stade à l'ozone (Z) ne se sont trouvées être intéressantes. Par contre, la séparation de la charge d'ozone en plusieurs stades montre une forte amélioration de la sélectivité du blanchiment. Ainsi une séquence constituée uniquement d'une succession de traitements à l'ozone séparés par des extractions alcalines (E) conduit à des performances acceptables. Toutefois l'ajout d'un stade final au peroxyde d'hydrogène (P) permet d'obtenir une pâte de blancheur élevée et particulièrement stable. Dans un souci d'obtenir un procédé attractif au niveau industriel, c'est-à-dire léger en investissement et offrant la possibilité d'un recyclage intensif des effluents des différents stades, aucun lavage n'a été réalisé après les traitements à l'ozone, et de l'oxygène a été introduit pour renforcer les extractions alcalines (Eo), tout en conservant un stade final au peroxyde d'hydrogène. Les pâtes produites par la séquence originale ainsi construite (ZEo)(ZEo)(ZP) sont comparées à des pâtes blanchies par une séquence ECF (Elemental Chlorine Free) classique à base de dioxyde de chlore (D) et de peroxyde d'hydrogène DEopDP. Les propriétés des pâtes ECF et TCF sont similaires. On note néanmoins un degré de polymérisation (DP) légèrement plus faible pour la pâte TCF. Contrairement à ce qui était attendu, la blancheur de cette pâte est plus stable que celle de la pâte blanchie avec du dioxyde de chlore. Sa réactivité vis-à-vis du disulfure de carbone (test Fock, simulant la production de viscose) est meilleure. Ceci pourrait résulter d'un taux plus élevé de groupements carboxyles en surface des fibres ou plus simplement du plus faible DP des chaînes de cellulose.

Une modélisation et une évaluation technico-économique complète du procédé de blanchiment TCF a été réalisée en collaboration avec l'Université de Caroline du Nord à Raleigh. Parmi les résultats notables il est montré que l'investissement nécessaire pour installer la séquence TCF est plus faible que celui de la séquence ECF. Ceci est dû essentiellement à l'utilisation d'un nombre plus restreint de laveurs et plus marginalement à l'absence de générateur de dioxyde de chlore. Les coûts de production ont

ensuite été estimés sur la base de la consommation en réactifs lors du blanchiment au laboratoire. Dans les conditions utilisées, le blanchiment à l’ozone donne un coût équivalent ou légèrement plus élevé que pour le procédé conventionnel, en raison de l’utilisation de quantités de soude plus importantes. Cependant, le remplacement de la soude utilisée lors des extractions alcalines par de la liqueur blanche oxydée, tout-à fait envisageable dans ce type de séquence TCF mais exclu dans une séquence ECF classique, permettrait de réduire drastiquement les coûts de production. A ces avantages économiques se rajoute l’intérêt environnemental, dû à l’absence de réactifs chlorés (pas de composés organochlorés formés) ainsi qu’aux conséquences positives du recyclage des effluents de blanchiment (moindre consommation d’eau, réduction des charges en DCO et DBO partant à la station d’épuration).

La seconde partie de ce travail vise à mieux comprendre le rôle du procédé de blanchiment sur l’état d’oxydation de la cellulose et sur le jaunissement induit par les groupements oxydés créés sur la cellulose. Des pâtes complètement blanchies ont été utilisées comme matière première. Celles-ci ont été artificiellement oxydées avec un traitement à l’hypochlorite de sodium dont l’effet est essentiellement la création de groupements carbonyles. L’introduction de groupements carbonyles sur la cellulose est alors responsable d’une diminution de la stabilité de blancheur, tant à la chaleur que dans des conditions alcalines. Ces éléments indiquent que les groupes carbonyles susceptibles d’être créés sur les hydrates de carbone lors des traitements de blanchiment oxydants (par exemple une ozonation) doivent avoir été éliminés à la fin de la séquence de blanchiment. Le jaunissement de la cellulose oxydée, lors d’une extraction alcaline consécutive, n’est pas un phénomène visible au cours du blanchiment d’une pâte contenant de la lignine puisque l’élimination de cette dernière peut provoquer un gain de blancheur masquant le phénomène de jaunissement. Le jaunissement des pâtes à dissoudre lors de la mercerisation, où la pâte est soumise à des concentrations élevées de soude, pourrait par contre être responsable d’une diminution des propriétés optiques des fibres de viscose produites.

Des composés modèles de cellulose oxydée (dérivés du glucose) ont été utilisés et traités en milieu alcalin pour étudier l’importance des groupements fonctionnels sur le jaunissement de la cellulose. Les résultats sont semblables dans les conditions de mercerisation et dans les conditions d’une extraction alcaline. Il est montré que la présence d’un groupement carbonyle aldéhyde ou cétone est effectivement essentielle au jaunissement. Ainsi par exemple l’acide gluconique et l’acide glucarique (aucun groupement carbonyle) jaunissent moins que le glucose qui lui-même jaunit beaucoup moins que le 2-cétoglucose. La présence d’un second groupement oxydé (carbonyle ou carboxyle) sur la molécule augmente fortement la coloration.

Pour éviter le jaunissement des pâtes, il suffit donc que les carbonyles soient éliminés. Un traitement réducteur au borohydrure de sodium s'est révélé effectivement très efficace pour stabiliser la blancheur de la pâte. Une oxydation des aldéhydes par le chlorite de sodium diminue également le jaunissement mais dans une moindre mesure que le borohydrure de sodium du fait de la présence de cétones résiduelles. Le fait de traiter une pâte par le chlorite puis au borohydrure permet d'atteindre la même stabilité qu'avec le borohydrure seul, confirmant que la seule présence de carboxyles n'induit pas de jaunissement.

L'effet des extractions alcalines, présentes dans toutes les séquences de blanchiment, est intéressant et inattendu. En effet il est montré que lors de ces extractions la blancheur de la pâte baisse comme attendu mais en même temps le taux de carbonyles sur les hydrates de carbone est réduit, ce qui permet d'augmenter la stabilité des pâtes. Ceci indique qu'une séquence de blanchiment peut tout-à fait se terminer par une simple extraction alcaline, ce qui est contraire à ce qui est considéré comme les bonnes pratiques du blanchiment, mais qui finalement peut être expliqué par les mécanismes connus de réaction de la soude avec des hydrates de carbone oxydés. L'addition de peroxyde d'hydrogène permet non seulement d'éviter la perte de blancheur par réaction avec les chromophores générés par la réaction alcaline mais aussi d'améliorer encore davantage la stabilité de blancheur. Cependant, le taux de carbonyles n'est pas diminué plus que lors d'une extraction alcaline. Ceci suggère que d'autres structures que les carbonyles présents sur les hydrates de carbone doivent intervenir dans le jaunissement des pâtes blanchies.

La troisième partie de cette thèse propose une approche différente du jaunissement, basée sur l'étude des chromophores résiduels de la pâte. La présence dans la pâte blanchie de composés aromatiques et de composés conjugués (acide muconique, quinone...) a été observée par RPE et spectroscopie Raman. L'utilisation de composées modèles de la lignine a montré que ces derniers peuvent résulter de la dégradation de la lignine lors du blanchiment au dioxyde de chlore. Par ailleurs, lorsque de la lignine est traitée par du dioxyde de chlore, il est possible d'observer une diminution significative du taux de radicaux phényles, ce qui n'est pas le cas avec un traitement à l'ozone dans ces conditions. Ceci est conforme au fait que le dioxyde de chlore en tant que tel réagit exclusivement sur les unités phénoliques libres de la lignine. Ainsi une pâte traitée par l'ozone pourrait contenir des résidus de lignine davantage phénoliques et moins de structures conjuguées qu'une pâte traitée par le dioxyde de chlore. Le fait qu'une extraction alcaline ne permette pas d'éliminer ces structures conjuguées conduit à penser qu'elles sont plutôt de type quinoniques.

Cependant certaines de ces structures phénoliques et conjuguées peuvent avoir une autre origine. En effet lorsque des hydrates de carbone oxydés sont traités dans les conditions d'une extraction alcaline, la spectroscopie Raman montre que des composés aromatiques et des structures insaturées sont formés, ce qui est cohérent avec le jaunissement observé. Ceci pourrait se produire en particulier lors des séquences TCF en raison du pouvoir oxydant élevé de l'ozone.

Il est proposé que la présence dans les pâtes à dissoudre blanchies de quinones résiduelles, dont l'aptitude au jaunissement a été démontrée par d'autres, contribue au jaunissement de ces pâtes en milieu alcalin (et à la chaleur). Cet effet se rajouterait à l'effet des groupements carbonyles. Il expliquerait qu'un traitement au peroxyde d'hydrogène permette de nettement améliorer la stabilité de blancheur des pâtes sans toucher au taux de groupements carbonyle, mais en éliminant les quinones. L'effet bénéfique du peroxyde d'hydrogène est plus marqué sur la pâte ECF qui contient davantage de quinones mais au final les pâtes à dissoudre blanchies par le procédé TCF à base d'ozone restent plus stables.

Ce travail aura permis de proposer un procédé « vert » de blanchiment des pâtes à dissoudre, dans des conditions économiques avantageuses et sans dégradation de la qualité. Au contraire certaines propriétés, comme la stabilité de blancheur, sont à l'avantage du nouveau procédé mis au point.

Références bibliographiques

- Afsahi G, Chenna NK, Vuorinen T (2015) Intensified and Short Catalytic Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulp. *Ind Eng Chem Res* 54:8417–8421. doi: 10.1021/acs.iecr.5b01725
- Ahn K, Henniges U, Banik G, Potthast A (2012) Is cellulose degradation due to β -elimination processes a threat in mass deacidification of library books? *Cellulose* 19:1149–1159. doi: 10.1007/s10570-012-9723-3
- Albeck M, Ben-Bassat A, Lewin M (1965) Part II: The Influence of Functional Groups and the Nature of the Yellowing. *Text Res J* 35:935–942. doi: 10.1177/004051756503501011
- Allison RW (1982) Efficient ozone and peroxide bleaching of alkaline pulps from pinus radiata. *Appita* 36:42.
- Anonymous (2013) NCASI Report: Effects of decreased release of BOD/COD & TSS.
- Anonymous (1991) Effluents from Pulp Mills Using Bleaching.
- Anonymous, Ministry of Environment F and CC Risk Assessment and Disaster Management Plan.
- Arnoul-Jarriault B, Passas R, Lachenal D, Chirat C (2016) Characterization of dissolving pulp by fibre swelling in dilute cupriethylenediamine (CUEN) solution in a MorFi analyser. *Holzforschung* 1–7. doi: 10.1515/hf-2015-0167
- Asgari F, Argyropoulos DS (1998) Fundamentals of oxygen delignification . Part II . Functional group formation / elimination in residual kraft lignin. *Can J Chem* 1615:1606–1615.
- Bährle C, Nick TU, Bennati M, et al (2015) High-Field Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory Study of Stable Organic Radicals in Lignin: Influence of the Extraction Process, Botanical Origin, and Protonation Reactions on the Radical g Tensor. *J Phys Chem A* 119:6475–82. doi: 10.1021/acs.jpca.5b02200
- Bohrn R, Potthast A, Schiehser S, et al (2006) The FDAM method: determination of carboxyl profiles in cellulosic materials by combining group-selective fluorescence labeling with GPC. *Biomacromolecules* 7:1743–1750. doi: 10.1021/bm060039h
- Boiron L (2012) 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.
- Borrega M, Tolonen LK, Bardot F, et al (2013) Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping. *Bioresour Technol* 135:665–71. doi: 10.1016/j.biortech.2012.11.107
- Bouchard J, Wang J, Berry R (2011) MgSO₄ vs Mg(OH)₂ as a cellulose protector in oxygen delignification. *Holzforschung* 65:295–301. doi: 10.1515/HF.2011.062
- Brabender GJ, Daily JM (1949) Method of bleaching cellulosic pulp.
- Brage C, Eriksson T, Gierer J (1991a) Reactions of Chlorine Dioxide with Lignins in Unbleached Pulps Part I. *Holzforschung* 45:23–30. doi: 10.1515/hfsg.1991.45.1.23
- Brage C, Eriksson T, Gierer J (1991b) Reactions of Chlorine Dioxide with Lignins in Unbleached Pulps. Part II. *Holzforschung* 45:147–152. doi: 10.1515/hfsg.1991.45.2.147
- Cardona-Barrau D, Lachenal D, Chirat C (2001) Affinity of metal ions for kraft pulps studied by ESR. Inhibition of their catalytic action in oxygen bleaching. *J Wood Chem Technol* 21:247–261. doi:

10.1081/WCT-100105375

- Cardona-Barrau D, Matéo C, Lachenal D, Chirat C (2003) Application of ESR Spectroscopy in Bleaching Studies. *Holzforschung* 57:171–180. doi: 10.1515/HF.2003.026
- Chai X-S, Zhu JY, Li J (2001) A Simple and Rapid Method to Determine Hexeneuronic Acid Groups in Chemical Pulps. *J pulp Pap Sci* 27:165–170.
- Chirat C, De La Chapelle V (1999) Heat-and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps. *J pulp Pap Sci* 25:201–205.
- Chirat C, Lachenal D (1997a) Other ways to use ozone in a bleaching sequence. *Tappi J* 80:209–214.
- Chirat C, Lachenal D (1994) Beneficial and adverse effect of metal ions in ZP bleaching sequences. In: *Tappi Pulping Conference*. pp 1239–1244
- Chirat C, Lachenal D (1997b) Effect of Hydroxyl Radicals on Cellulose and Pulp and their Occurrence During Ozone Bleaching. *Holzforschung* 51:147–154. doi: 10.1515/hfsg.1997.51.2.147
- Clavijo L, Cabrera MN, Kuitunen S, et al (2012) Changes in a eucalyptus kraft pulp during a mild acid treatment at high temperature. *O Pap Rev Mens Tecnol em Celul e Pap* 73:59–64.
- Colodette JL, Singh UP, Ghosh AK, Singh RP (1993) Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp Pap Mag* 139–147.
- Cross CF, Bevan EJ, Beadle C (1893) LIV.—The interaction of alkali-cellulose and carbon bisulphide: cellulose thisulphocarbonates. *J Chem Soc, Trans* 63:837–845. doi: 10.1039/CT8936300837
- Davidson GF (1948) 6—The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycellulose. Part II. The absorption of methylene blue. *J Text Inst Trans* 39:T65–T86. doi: 10.1080/19447024808659403
- De La Chapelle V (1999) Etude du jaunissement a la chaleur des pates papetieres chimiques blanchies par des sequences sans chlore.
- Defaye J, Gadelle A (1974) Magnesium salts in the alkaline-oxygen degradation of cellulose. *Pulp Pap Canada* 50–53.
- Del Río JC, Romero J, Gutiérrez A (2000) Analysis of pitch deposits produced in Kraft pulp mills using a totally chlorine free bleaching sequence. *J Chromatogr A* 874:235–245. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00111-4
- Dinand E, Vignon M, Chanzy H, Heux L (2002) Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. *Cellulose* 9:7–18. doi: 10.1023/A:1015877021688
- Ehrhardt SM (1984) An investigation of the vibrational spectra of lignin model compounds. Lawrence University
- Ek M, Axegård P, Bergnor E, Ekholm U (1994) The role of metal ions in TCF-bleaching of softwood kraft pulps. In: *Tappi Pulping Conference*. San Diego, USA, pp 1161–1167
- Ek M, Gierer J, Jansbo K, Reitberger T (1989) Study on the Selectivity of Bleaching with Oxygen-Containing Species. *Holzforschung* 43:391–396. doi: 10.1515/hfsg.1989.43.6.391
- Elsander A, Ek M, Gellerstedt G (2000) Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi J* 83:73–77.
- Epstein JA, Lewin M (1962) Kinetics of the oxidation of cotton with hypochlorite in the pH range 5–10. *J Polym Sci* 58:991–1008. doi: 10.1002/pol.1962.1205816661
- Eriksson J (2015) Pilot spinning of viscose staple.

- Eriksson T, Gierer J (1985) Studies on the Ozonation of Structural Elements in Residual Kraft Lignins. *J Wood Chem Technol* 5:53–84. doi: 10.1080/02773818508085181
- Fiskari J, Gullichsen J, Lindholm C-A, Vuorinen T (1998) Effluent closure of hardwood pulp TCF bleaching. In: *International pulp bleaching conference*. pp 649–653
- Forsskahl I, Popoff T, Theander O (1976) Reactions of D-xylose and D-glucose in alkaline, aqueous solutions. *Carbohydr Res* 48:13–21. doi: 10.1016/S0008-6215(00)83510-7
- Freire CSR, Silvestre AJD, Neto CP, Evtuguin D V (2006) Effect of oxygen, ozone and hydrogen peroxide bleaching stages on the contents and composition of extractives of Eucalyptus globulus kraft pulps. *97:420–428*. doi: 10.1016/j.biortech.2005.03.006
- Fuhrmann A, Li X-L, Rautonen R (1996) Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp. In: *International pulp bleaching conference*. pp 71–79
- Gavrilescu D, Puitel AC (2015) Bleaching of Softwood Kraft Pulp With Oxygen And Peroxide. *Cellul Chem Technol* 49:341–346.
- Gellerstedt G, Dahlman O (2003) Recent Hypotheses for Brightness Reversion of Hardwood Pulps. In: *ICEP*.
- Gierer J (1986) Chemistry of delignification - Part 2: Reactions of lignins during bleaching. *Wood Sci Technol* 20:1–33. doi: 10.1007/BF00350692
- Gierer J (1997) Formation and Involvement of Superoxide ($O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$) and Hydroxyl (OH^{\cdot}) Radicals in TCF Bleaching Processes: A Review. *Holzforschung* 51:34–46. doi: 10.1515/hfsg.1997.51.1.34
- Gierer J (1982) The Chemistry of Delignification - A General Concept - Part II. *Holzforschung* 36:55–64. doi: 10.1515/hfsg.1982.36.2.55
- Glegg RE, Ingerick D, Parmerter RR, et al (1968) Acetylation of cellulose I and II studied by limiting viscosity and X-ray diffraction. *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* 6:745–773. doi: 10.1002/pol.1968.160060410
- Govers T, Homer G, Scheeff D (1995) The cost of ozone-based ecf and tcf bleaching. In: *AIR LIQUIDE / OZONIA Ozone Symposium*. pp 1–16
- Grundelius NR (1993) Oxidation equivalents, an alternative to active chlorine. *Tappi J* 76:133–135.
- Guay DF, Cole BJW, Fort RC, et al (2001) Mechanisms of oxidative degradation of carbohydrates during oxygen delignification. II. Reaction of photochemically generated hydroxyl radicals with methyl β -cellobioside. *J Wood Chem Technol* 21:67–79. doi: 10.1081/WCT-100102655
- Halttunen M, Vyörykkä J, Hortling B, et al (2001) Study of Residual Lignin in Pulp by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Holzforschung* 55:631–638. doi: 10.1515/HF.2001.103
- Hämmerle FM (2011) The Cellulose Gap (the future of cellulose fibres). *Lenzinger Berichte* 89:12–21.
- Henniges U, Rosenau T, Potthast A (2014) Reductive treatments of cellulosic pulp and paper for better color stability. In: *EWLP*. Sevilla,
- Hosoya T, French AD, Rosenau T (2013) Chemistry of 2,5-dihydroxy-[1,4]-benzoquinone, a Key Chromophore in Aged Cellulosics. *Mini Rev Org Chem* 10:309–315.
- Hüpfel J, Zauner J (1966) Prüfung von Chemiefaserzellstoffen an einer Viskose-Kleinanlage. *Das Pap* 20:125–132.
- Jääskeläinen A-S, Saariaho A-M, Vuorinen T (2005) Quantification of Lignin and Hexenuronic Acid in Bleached Hardwood Kraft Pulps: A New Calibration Method for UVR Spectroscopy and Evaluation of the Conventional Methods. *J Wood Chem Technol* 25:51–65. doi: 10.1081/WCT-200058239

- Jääskeläinen A-S, Toikka K, Lähdetie A, et al (2009) Reactions of aromatic structures in brightness reversion of fully-bleached eucalyptus kraft pulps. *Holzforschung* 63:278–281. doi: 10.1515/HF.2009.047
- Jullander I, Brune K (1957) Study of the Relation between Brightness Reversion and Carbonyl Content in Cellulose Pulp. *Acta Chem Scand* 11:570–571. doi: 10.3891/acta.chem.scand.11-0570
- Kamoun C, Merlin A, Deglise X, et al (1999) Etude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique de la photodégradation des lignines extraites du bois de pin radiata (*Pinus radiata* D. Don). *Ann For Sci* 56:563–578.
- Kang G, Zhang Y, Ni Y, van Heiningen ARP (1995) Influence of Lignins on the Degradation of Cellulose During Ozone Treatment. *J Wood Chem Technol* 15:413–430. doi: 10.1080/02773819508009518
- Korntner P, Hosoya T, Dietz T, et al (2015) Chromophores in lignin-free cellulosic materials belong to three compound classes. *Chromophores in cellulose, XII. Cellulose* 22:1053–1062. doi: 10.1007/s10570-015-0566-6
- Krainz K, Potthast A, Suess U, et al (2009) Effects of selected key chromophores on cellulose integrity upon bleaching. *Holzforschung* 63:647–655. doi: 10.1515/HF.2009.118
- Kubelka P, Munk F (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Tech Phys* 12:593–601.
- Lachenal D, Muguet M (1991) Degradation of residual lignin in kraft pulp with ozone, application to bleaching. In: 6th ISWPC. pp 107–112
- Lachenal D, Nguyen-Thi NB (1994) TCF Bleaching. Which sequence to choose. *Rev ATIP* 48:49–56.
- Laine C (2005) Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp.
- Lancaster LM, Renard JJ, Park T, et al (1988) The effect of alternative pulping and bleaching processes on product performance and environmental concerns. In: EPA International Symposium on Pollution Prevention in the Manufacture of Pulp and Paper. Washington, pp 194–205
- Le Roux J (2003) Modification des fibres cellulosiques Amélioration des propriétés hydrophiles des pâtes bisulfites.
- Leroy N, Chirat C, Lachenal D, et al (2004) Extended oxygen delignification. Part I: effects of multi-stage oxygen bleaching on softwood kraft pulp and residual lignin. Comparison with chlorine dioxide delignification. *Appita J* 57:137–140.
- Lewin M (1997) Oxidation and aging of cellulose. *Macromol Symp* 118:715–724. doi: 10.1002/masy.19971180192
- Lewin M (1965) The Yellowing of Cotton Cellulose - Part III: On the Mechanism of Yellowing Upon Aging and Alkaline Extraction. *Text Res J* 35:979–986. doi: 10.1177/004051756503501103
- Lewin M, Epstein JA (1962) Functional groups and degradation of cotton oxidized by hypochlorite. *J Polym Sci* 58:1023–1037. doi: 10.1002/pol.1962.1205816663
- Li HJ, Cao YM, Qin JJ, et al (2006) Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil-water separation. *J Memb Sci* 279:328–335. doi: 10.1016/j.memsci.2005.12.025
- Li R, Wang S, Lu A, Zhang L (2015) Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature. *Cellulose* 22:339–349. doi: 10.1007/s10570-014-0542-6
- Lindberg B, Theander O (1968) Reactions between D-Glucosone and alkali. *Acta Chem Scand* 22:1782–1786.
- Liu Y, Shi L, Cheng D, He Z (2016) Dissolving Pulp Market and Technologies: Chinese Prospective - A Mini-

- Review. *BioResources* 11:7902–7916.
- Loureiro PEG, Domingues MRM, Fernandes AJS, et al (2012) Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. *Carbohydr Polym* 88:726–733. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.01.024
- Loureiro PEG, Fernandes AJS, Carvalho MGVS, Evtuguin D V. (2010) The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. *Carbohydr Res* 345:1442–1451. doi: 10.1016/j.carres.2010.02.016
- Luce JE (1964) Radial distribution of properties through the cell wall. *Pulp Pap. Mag. Canada* T419–T428.
- Maréchal A (1993) Acid extraction of the alkaline wood pulps (kraft or soda/AQ) before or during bleaching reason and opportunity. *J wood Chem Technol* 13:261–281.
- Martikainen S, Pikka O, Nummenaho M (1994) Reinforced multi-stage oxygen delignification - recent experiences. *Pap Ja Puu* 76:564–567.
- Matéo C (2002) Influence de la structure chimique des pâtes cellulosiques sur leur aptitude au blanchiment. Grenoble, INPG
- Mateo C, Chirat C, Lachenal D (2005) The Chromophores Remaining After Bleaching to Moderate Brightness. *J Wood Chem Technol* 24:279–288. doi: 10.1081/WCT-200038192
- McCubbin N Is the dissolving pulp boom over? <http://www.nipimpressions.com/is-the-dissolving-pulp-boom-over--cms-2368>.
- Métais A, Hostachy J, Van Wyk B, Wyk B Van (2013) Ozone bleaching for dissolving pulp. *Pap.* 360° 38–41.
- Mishra SP (2010) Blanchiment des fibres cellulosiques par l’ozone effet sur les propriétés des fibres. Grenoble INP
- Mishra SP, Manent A-S, Chabot B, Daneault C (2012) The Use of Sodium Chlorite in Post-Oxidation of TEMPO-Oxidized Pulp: Effect on Pulp Characteristics and Nanocellulose Yield. *J Wood Chem Technol* 32:137–148. doi: 10.1080/02773813.2011.624666
- Monot C (2015) Contribution à l’étude des complexes lignine-hydrate de carbone (LCC) dans le bois. Etude de l’impact des différents étapes d’un procédé de bioraffinerie sans soufre sur les LCC.
- Neal JL (1965) Factors affecting the solution properties of cellulose acetate. *J Appl Polym Sci* 9:947–961. doi: 10.1002/app.1965.070090313
- Ni Y, Ooi T (1996) Laboratory study on bleaching softwood kraft pulp by a totally chlorinefree process including the novel ozone bleaching. *Tappi J* 79:167.
- Olsson C, Westman G (2013) Direct Dissolution of Cellulose : Background , Means and Applications. In: *Cellulose - Fundamental aspects*.
- Pipon G, Chirat C, Lachenal D (2007) Comparative effect of ozone, chlorine dioxide, and hydrogen peroxide on lignin: Reactions affecting pulp colour in the final bleaching stage. *Holzforschung* 61:628–633. doi: 10.1515/HF.2007.100
- Popoff T, Theander O (1976) Formation of aromatic compounds from carbohydrates. Part III.* Reaction of D-Glucose and D-Fructose in slightly acidic, aqueous solution. *Acta Chem Scand* 5:397–402.
- Porro F, Bédoué O, Chanzy H, Heux L (2007) Solid-state ¹³C NMR study of na-cellulose complexes. *Biomacromolecules* 8:2586–93. doi: 10.1021/bm0702657
- Potthast A, Rosenau T, Kosma P (2006) Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose. In: Klemm D (ed) *Polysaccharides II*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 1–48

- Pouyet F (2014) Nouvelles conditions d'utilisation de l'ozone dans le blanchiment des pâtes cellulosiques. Application à la mise au point d'un procédé de blanchiment « vert ».
- Pouyet F, Chirat C, Lachenal D (2013a) On the Origin of Cellulose Depolymerization During Ozone Treatment of Hardwood Kraft Pulp. *BioResources* 8:5289–5298.
- Pouyet F, Chirat C, Potthast A, Lachenal D (2014) Formation of carbonyl groups on cellulose during ozone treatment of pulp: Consequences for pulp bleaching. *Carbohydr Polym* 109:85–91. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.02.082
- Pouyet F, Lachenal D, Das S, Chirat C (2013b) Minimizing Viscosity Loss during Totally Chlorine-Free Bleaching of Hardwood Kraft Pulp. *BioResources* 8:238–249.
- Pryke D (2000) Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990 - 2000. http://www.aet.org/reports/market/aet_trends_2000.html.
- Puls J, Wilson S a., Hölter D (2010) Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *J Polym Environ* 19:152–165. doi: 10.1007/s10924-010-0258-0
- Ragnar M (2000) On the Importance of Radical Formation in Ozone Bleaching. KTH
- Ragnar M, Eriksson T, Reitberger T (1999) Radical Formation in Ozone Reactions with Lignin and Carbohydrate Model Compounds. *Holzforschung* 53:292–298. doi: 10.1515/HF.1999.049
- Ribeiro RA, Gomes VJ, Colodette JL (2011) A comparison of methods for quantification of eucalypt pulp xylan content. In: 5th ICEP. Porto Seguro, pp 10–13
- Robert A, Viallet A (1971) Degradation des polyholosides par l'oxygène en présence d'alcali - Rôle protecteur des sels de magnésium et des silicates. *Rev ATIP* 25:237–241.
- Röhring J, Potthast A, Rosenau T, et al (2002a) A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Cellulosics by Fluorescence Labeling. 2. Validation and Applications. *Biomacromolecules* 3:969–975. doi: 10.1021/bm020030p
- Röhring J, Potthast A, Rosenau T, et al (2002b) A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Cellulosics by Fluorescence Labeling. 1. Method Development. *Biomacromolecules* 3:959–968. doi: 10.1021/bm020029q
- Rosenau T, Krainz K, Liebner F, et al (2007a) Synthesis and chromophore formation reactions of hexenuronic acid model compounds. In: IPBC. Quebec,
- Rosenau T, Potthast A, Kosma P, et al (2007b) Chromophores in Aged Hardwood Pulp – Their Structure and Degradation Potential Key words. In: ISWFPC. Durban,
- Rosenau T, Potthast A, Kosma P, et al (2007c) Isolation and identification of residual chromophores from aged bleached pulp samples. *Holzforschung* 61:656–661. doi: 10.1515/HF.2007.108
- Rosenau T, Potthast A, Sixta H, Kosma P (2001) The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Prog Polym Sci* 26:1763–1837. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00023-5
- Rydholm SA (1965) *Pulpin Processes*. Interscience Publishers, Inc.
- Sanglard M (2013) Production simultanée de fibres cellulosiques blanchies et de polyxylosides d'alkyle dans le cadre d'une bioraffinerie papetière.
- Schild G, Sixta H (2011) Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell. *Cellulose* 18:1113–1128. doi: 10.1007/s10570-011-9532-0
- Sihtola H (1963) Comparison and Conversion of Viscosity and DP-values Determinated by Different

Methods. Keskuslaboratorio

- Silva VL, Lino AG, Ribeiro RA, et al (2011) Factors affecting brightness reversion of hardwood kraft pulps. *BioResources* 6:4801–4814.
- Sinkey JD (1973) The function of magnesium compounds in an oxygen-alkali-carbohydrate system.
- Sixta H (2006) *Handbook of Pulp*.
- Sixta H (2000) Comparative evaluation of TCF bleached hardwood dissolving pulps. *Lenzinger Berichte* 119–128.
- Sixta H, Michud A, Hauru L, et al (2015) Ioncell-F : A High-strength regenerated cellulose fibre.
- Sjöström E, Eriksson E (1968) The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. *Tappi J* 51:16.
- Stipanovic AJ, Sarko A (1976) Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. *Macromolecules* 9:851–857. doi: 10.1021/ma60053a027
- Suess HU (2010) *Pulp Bleaching Today*. De Gruyter
- Suess HU, Davies D (2007) ECF bleaching of softwood kraft pulp: Understanding the potential of extraction. *Pulp Pap Canada* 108:139–145.
- Suess HU, Filho CL (2003) How to Improve Brightness Stability of Eucalyptus Kraft Pulp. In: *ABTCP*. pp 1–12
- Suess HU, Lally J, Davies D (2005a) Progress In Bleaching To Top Brightness With Low Reversion. In: *Paptac annual meeting*. pp 413–426
- Suess HU, Lally J, Davies D (2005b) Progress in bleaching to top brightness with low reversion. *Pulp Pap Canada* 10:204–209.
- Testova L, Borrega M, Tolonen LK, et al (2014) Dissolving-grade birch pulps produced under various prehydrolysis intensities: quality, structure and applications. *Cellulose* 21:2007–2021. doi: 10.1007/s10570-014-0182-x
- Theander O (1965) Polysaccharide modifications occurring in bleaching. *Tappi J* 48:105–110.
- Tian C, Zheng L, Miao Q, et al (2015) Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp. *Tappi J* 12:21–26.
- Toven K, Gellerstedt G, Kleppe PJ, Moe ST (2002) Use of Chlorine Dioxide and Ozone in Combination in Prebleaching. *J pulp Pap Sci* 28:305–310.
- Vehmaa J, Ramark H (2013) Manufacturing of dissolving hardwood and softwood pulp with continuous cooking and novel fiberline technology ; Laboratory results and a comparison to mill. In: *6th International Conference on Eucalyptus Pulp*. Colonia del Sacramento, pp 1–14
- Vikkula A, Valkama J, Vuorinen T (2006) Formation of Aromatic and Other Unsaturated End Groups in Carboxymethyl Cellulose During Hot Alkaline Treatment. *Cellulose* 13:593–600. doi: 10.1007/s10570-005-9024-1
- Vuorinen T, Fagerström P, Buchert J, et al (1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: *International pulp bleaching conference*. Pulp and Paper Technical Association of Canada, pp 43–51
- Vuorinen T, Fagerström P, Buchert J, Teleman A (1999) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups

- and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *J pulp Pap Sci* 25:155–162.
- Wennerström M, Dahl M, Nordén S, Näsholm A (2002) The second generation TCF bleaching with HC ozone. In: 3rd ICEP.
- Wertz J (2010) Lignine.
- Yokoyama T, Matsumoto Y (2008) 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* 62:164–168. doi: 10.1515/HF.2008.037
- Yoon S, Cullinan HT, Krishnagopalan GA (2010) Reductive Modification of Alkaline Pulping of Southern Pine, Integrated with Hydrothermal Pre-extraction of Hemicelluloses. *Ind Eng Chem Res* 49:5969–5976. doi: 10.1021/ie100005v
- Young R (2012) Special Focus on the Dissolving Pulp Market.
- Zanini S, Canevali C, Orlandi M, et al (2008) Radical Formation On CTMP Fibers By Argon Plasma Treatments And Related Lignin Chemical Changes. *BioResources* 3:995–1009.
- Zhou Z, Jääskeläinen A-S, Adorjan I, et al (2011) Brightness reversion of eucalyptus kraft pulp: Effect of carbonyl groups generated by hypochlorous acid oxidation. *Holzforschung* 65:289–294. doi: 10.1515/hf.2011.047

Annexes I

Conférence présentée par *Tiago de Assis* à la conférence *Tappi Peers 2016*

Techno-economic Analysis of ECF bleaching and TCF bleaching for An Eucalyptus Kraft Pulp Mill

Tiago de Assis^{a*}, Jordan Perrin^b, Adrianna Kirkman^a, Dominique Lachenal^b, Hasan Jameel^a, Richard Phillips^a, Ronalds Gonzalez^a

^a *Department of Forest Biomaterials, College of Natural Resources, NC State University, Raleigh - USA*

^b *Laboratory of Pulp and Paper Science and Graphic Arts, Grenoble INP-Pagora, St Martin d'Hères - France*

* *Corresponding author: ideassi@ncsu.edu*

ABSTRACT

Due to the implementation of environmental regulations to reduce the discharge of bleached pulp effluents containing harmful levels of COC (chlorinated organic compounds), two bleaching technologies have emerged after 1990: ECF (Elemental Chlorine Free) and TCF (Total Chlorine Free). ECF has become the dominant technology (93% of the world bleached chemical pulp in 2012 - AET, 2016) and modern ECF plants can achieve low levels of COC emissions. On the other hand, TCF is claimed to have a clear environmental advantage because no chlorine based chemicals are used. However, poor efficiency, high costs, low brightness stability and reduction of degree of polymerization are some of the reasons for the low acceptance of TCF. In this context, a TCF sequence [O O A (ZEO) (ZEO) P] has been developed and optimized to minimize ozone usage and to maintain pulp quality (Perrin, Pouyet, & Lachenal, 2015). Therefore, in this work, an early stage techno-economic analysis was performed to compare a traditional ECF sequence [O O D (EOP) D P] with the proposed TCF sequence for a greenfield eucalyptus kraft pulp mill. Similar operating costs (ECF = US\$ 467/AD tonne; TCF = US\$ 470/AD tonne) and similar internal rate of return (ECF = 16.4%; TCF 16.3%) were obtained showing that the proposed TCF can be as competitive as the ECF sequence. Risk analysis has shown that the price volatility of sodium hydroxide, and sodium chlorate have a significant impact on the probability distribution of internal rate of return (IRR). Despite its promising potential, the TCF bleaching has only been tested in laboratory scale and further scale up has to be performed to validate the proposed technology.

Keywords: *techno-economic analysis, eucalyptus kraft pulp, TCF bleaching; ECF bleaching*

INTRODUCTION

During the 1990s, governments developed new regulations in pulp and paper industry due to environmental issues related to high emissions of persistent, bioaccumulative and toxic COC in waterbodies. During that time, two bleaching technologies (ECF and TCF) were developed as alternatives to reduce COC emissions and several techno-economic studies were performed to compare the performance of both options. (Lancaster, Renard, Park, York, & Phillips, 1992) have studied capital cost, operating cost and emissions of chlorinated compounds when an existing mill was retrofitted to replace elemental chlorine with ECF and TCF technologies. Despite the absence of chlorinated compounds emissions, TCF presented lower pulp strength, higher capital and higher operating costs. Later, (Brooks, Edwards, Nepote, & Caldwell, 1994) have evaluated the conversion of an oxygen-delignified softwood bleach plant to TCF bleaching based on hydrogen peroxide. TCF costs were about US\$ 26-29/AD tonne of pulp higher than ECF bleaching. Even the

reductions made in steam consumption, water use and sewer loading were not sufficient to overcome the chemical costs.

On the other hand, (Govers, Homer, & Scheeff, 1995) have shown the economic advantages of using ozone in TCF and ECF bleaching sequences. Considering equal bleaching power, ozone was found to be 1.2 to 1.5 times less expensive than chlorine dioxide. Additionally, the production costs for TCF sequences using ozone and hydrogen peroxide were comparable with ECF sequences using only chlorine dioxide. (Hostachy, 2009) has compared a conventional pulp bleaching with a proprietary Green Bleaching process (an optimized TCF bleaching process) using bagasse as feedstock. Similar capital investment for ECF and TCF options was obtained. Moreover, the cost with chemicals was around 10% lower when the Green Bleaching was considered (peroxide and ozone costs were overcome by chlorine and oxygen costs).

Despite the long discussion in the literature about the economic, environmental and technical aspects of each technology, ECF has become the dominant technology representing 90 - 95% of the actual production of bleached chemical pulp in the world. On the other side, despite its claimed environmental advantages, TCF has remained as a marginal technology. Reasons to justify the low participation in the market of bleached kraft pulp (less than 5%) are diverse: i) poor efficiency of combined oxygen and hydrogen peroxide reactions resulting in high costs and low brightness stability; ii) poor selectivity of ozone bleaching resulting in reduction of degree of polymerization (Perrin et al., 2015); iii) technical issues and inefficiency during the early years of ozone bleaching development.

However, the development of more efficient ozone generators, improvement of mixing technology and better understanding of ozone chemistry have contributed to reduce costs with equipment, energy and chemicals, increasing the competitiveness of ozone technology (Metais, Germer, & Hostachy, 2011). Additionally, an efficient and selective TCF sequence, capable of producing bleached pulp with similar properties (refinability, tensile index) as ECF pulp, was developed by (Perrin et al., 2015) to: i) minimize the production of hydroxyl radicals that can depolymerize or oxidize carbohydrates by eliminating hexenuronic acid with an acid stage and splitting ozone charge between 2 stages combined with an alkaline extraction to minimize the reaction of ozone with muconic acid; ii) remove metal cations with an acid stage to avoid catalytic decomposition of bleaching chemicals; iii) eliminate carbonyl groups with a hydrogen peroxide stage to improve the brightness stability.

Therefore, the objective of this work is to execute an early stage techno-economic analysis for a greenfield eucalyptus kraft pulp mill to compare the financial performance between the promising TCF sequence and a traditional ECF bleaching.

MATERIALS AND METHODS

Process Simulation and Techno-Economic Analysis

Experimental data for the ECF [O O D (EOP) D P] (Figure 1) and TCF sequences [O O A (ZEO) (ZEO) P] (Figure 2) were kindly provided by (Perrin et al., 2015). Process simulation models were developed using WinGEMS software to represent an eucalyptus kraft pulp mill (1,000,000 AD tonne/year) (Figure 3). All bleaching stages were simulated at 10% consistency followed by a washing step using a wash press. The inlet consistency, discharge consistency and Norden Efficiency for each washing step was 5%, 30% and 7, respectively (Bryntesson, Dahllof, Pettersson, & Ragnar, 2002). Oxidized white liquor was used as a caustic source in O and ZEO stages. The oxygen rich off-gas leaving ozone stages was reutilized for oxygen bleaching.

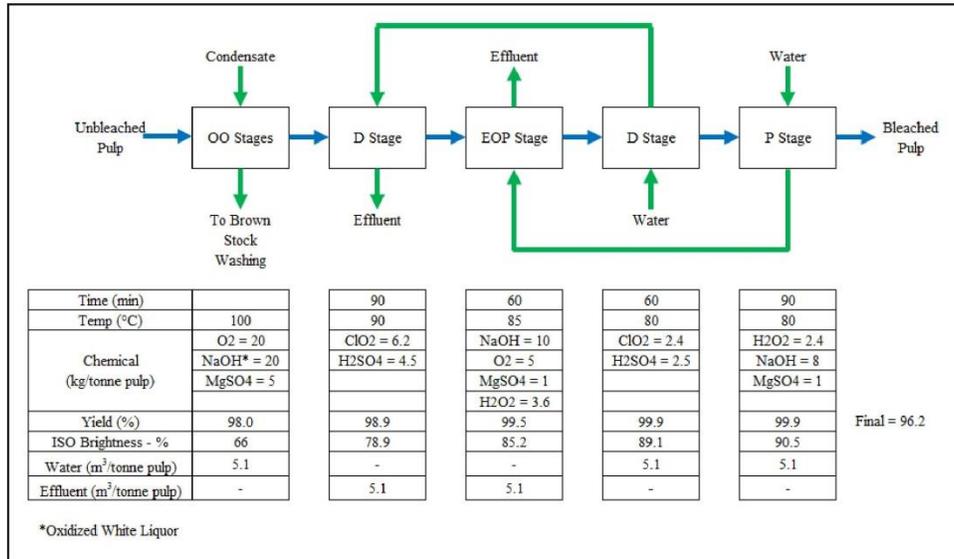


Figure 1. ECF Sequence [O O D (EOP) D P] – Process Diagram and Parameters.

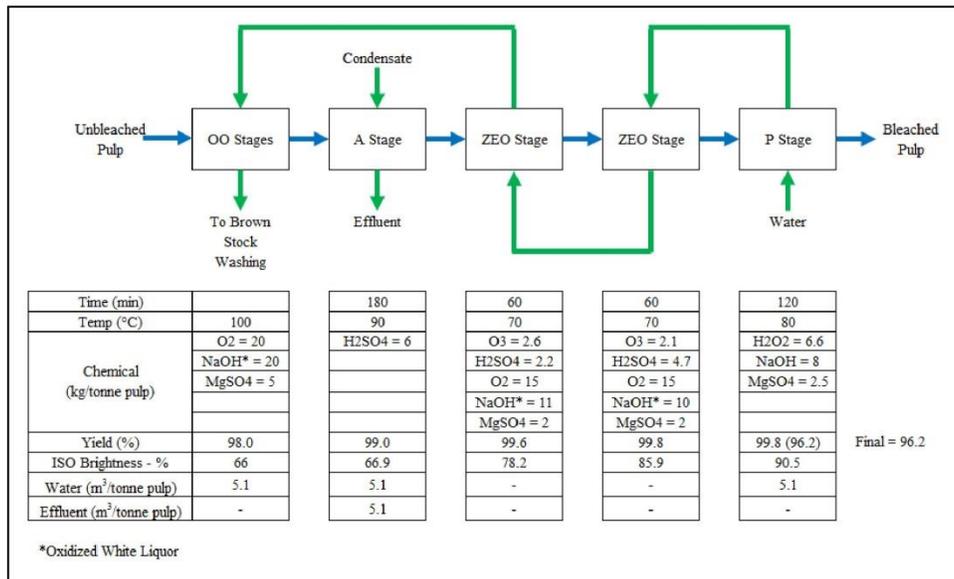


Figure 2. TCF Sequence [O O A (ZEO) (ZEO) P] - Process Diagram and Parameters.

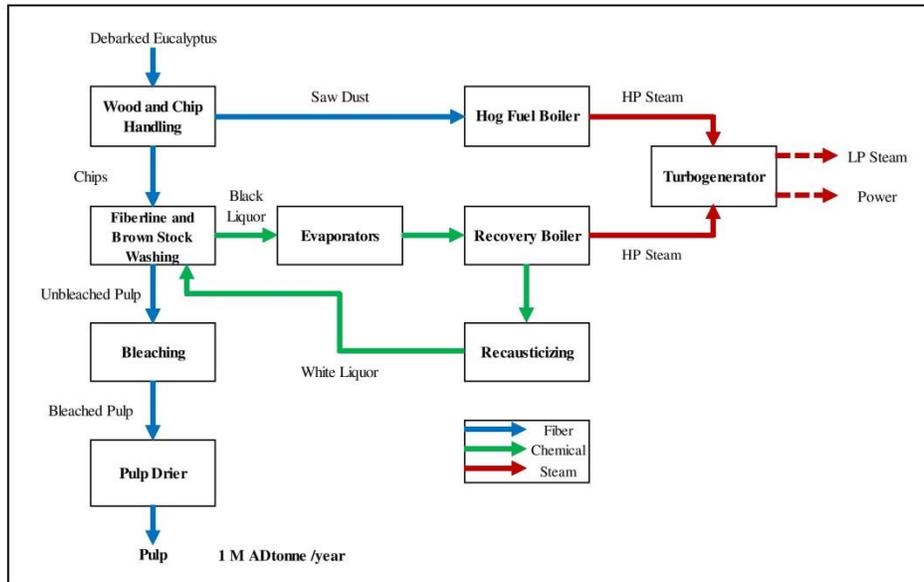


Figure 3: Process Diagram – Eucalyptus Kraft Pulp Mill

After collecting process simulation data (mass and energy balance), capital investment and operating costs were calculated and a financial analysis was developed (Table 1). Sensitivity analysis was performed to evaluate the economic impact on IRR (internal rate of return) when cost of chemicals (magnesium sulfate, sulfuric acid, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, sodium sulfate, lime, sodium chlorate, methanol) and electricity price were varied. Additionally, risk analysis was performed using specialized software (@Risk) to give a better understanding about the financial risks associate with the variability of each cost and revenue drivers listed above. During the risk analysis, the uncertainties of each economic driver are represented by probability density functions created using historical market data from the past 10 years (ICIS Market Information, 2016) or using data collected from a cost benchmarking software for pulp and paper industry (Fisher Solve). The real value of each cost and revenue drivers was adjusted to 2015 US dollars using the respective producer price index (Bureau of Labor Statistics, 2016). @ Risk continuously samples the probability functions and continuously records the financial output (IRR). This approach allows the evaluation of the financial impact associated with the variability of each input and provides a probability distribution for IRR.

Table 1: Financial Assumptions for Economic Analysis

Pulp Selling Price - U\$/AD tonne	682.23
Operation - Hours per year	8,400
Start up year	2015
Terminal Year	2030
Capital Spending year -3	5%
Capital Spending year -2	15%
Capital Spending year -1	30%
Capital Spending year -0	50%
Annual Increase in RAV	2%
Annual Inflation	2%
Capital Investment in Maintenance - % RAV	1%
Depreciation - years	15
Nominal Capacity at year 1	90%
Nominal Capacity at year 2	100%
Working Capital - % Direct Costs + Revenue	10%
Other Fixed Costs and Overhead - % Revenue	10%
Maintenance - % of RAV	2.0%
Tax	35%
Terminal Value - Multiple of EBITDA in Year 15	5.0

RESULTS AND DISCUSSION

Steam and Power Balances

As expected, the recycle of washing filtrate from P, ZEO and ZEO stages to recovery system increases the recycle of organic compounds by 0.5% in the case of TCF bleaching. However, TCF black liquor carries 12.5% more inorganics compounds which reduces black liquor heating value. As a result, the production of steam from black liquor is lower for the TCF case (5.04 tonne steam / AD tonne pulp) when compared to ECF case (5.07 tonne steam / AD tonne pulp).

Due to washing filtrate recirculation and lower bleaching temperature profile, the consumption of steam in TCF bleaching stages (0.28 tonne steam / AD tonne pulp) is lower than in ECF stages (0.38 tonne steam / tonne pulp). As a result, total steam consumption is 4.69 tonne steam / AD tonne pulp for ECF case and 4.55 tonne steam / AD tonne pulp for TCF case.

Power production for both TCF case (758 kWh / AD tonne pulp) is higher than ECF case (749 kWh / AD tonne pulp) due to lower process steam consumption. However, TCF scenario consumes more electricity (628 kWh / AD tonne pulp) due to ozone production (10 kWh / kg ozone), ozone off-gas recompression (0.3 kWh/kg O₂), higher oxygen production (0.40 kWh / kg O₂) and ozone mixers (8 kWh / AD tonne pulp). On the other hand, total electricity consumption for ECF is 552 kWh / AD tonne pulp due to lower power consumption with chlorine dioxide production (0.30 kWh / kg ClO₂) and chlorine dioxide mixers (2 kWh / AD tonne pulp), and lower consumption of oxygen. As a result, TCF case produces 130 kWh / AD tonne of pulp as surplus power and ECF case 197 kWh / AD tonne of pulp.

Capital Investment

An early stage capital investment was estimated for all pulp mill areas, including: infrastructure (land, roads, offices, water and effluent treatment), wood and chip system, fiberline, oxygen delignification, bleaching, pulp dryer, evaporators and concentrators, recausticizing, lime kiln,

recovery boiler, hog fuel boiler, power plant, chlorine dioxide plant (R8 process - ECF), ozone production and destruction (TCF), ozone off-gas recompression (TCF) and oxygen plant. The estimated capital investment for ECF (US\$ 1.488 million) and TCF mill (US\$ 1.510 million) are similar (Figure 4). TCF mill consumes more oxygen resulting in higher capital for oxygen plant. Bleaching area is more expensive for TCF mill due to longer residence time for bleaching which results in higher capital for bleaching towers and due to more expensive ozone mixers when compared to chlorine dioxide mixers. Mass and energy balances performed for the other process areas didn't show significant differences (< 2%) between the ECF and TCF cases that could justify differences in capital investment. Although, the better closure of TCF bleaching is capable of reducing effluent emissions, no differences in capital or operating costs for effluent treatment were considered in this analysis.

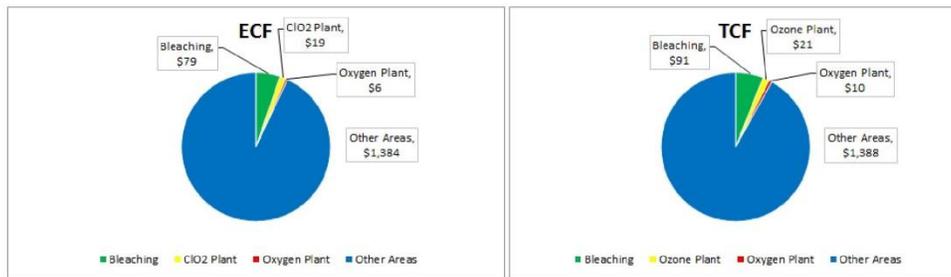


Figure 4. Capital Investment - 1,000,000 AD tonne/y - values in million US Dollars

Operating Costs and Internal Rate of Return

Despite the savings with better recycle of sodium and sulfur, savings with methanol and sodium chlorate, and lower consumption of steam, TCF plant consumes more power, produces less steam in recovery boiler, consumes more magnesium sulfate and sells less surplus power to the grid. Consequently, direct costs for both cases are similar (Table 2). Although a more rigorous and detail capital investment estimation for bleaching areas, chlorine dioxide plant, ozone plant and effluent treatment could result in a more precise comparison between both cases, the results presented here, based on early stages techno-economic analysis, show that the economic performance of both alternatives are similar.

Table 2. Operating Costs and Internal Rate of Return

Direct Costs - US/AD tonne	ECF	TCF
Eucalyptus	\$165.53	\$165.56
Magnesium Sulfate	\$3.26	\$5.29
Sulfuric Acid	\$1.41	\$1.16
Sodium Hydroxide	\$16.10	\$16.36
Hydrogen Peroxide	\$3.93	\$4.31
Sodium Sulfate	-\$0.58	\$0.39
Lime	\$4.08	\$4.15
Sodium Chlorate	\$7.77	
Methanol	\$0.74	
Natural Gas	\$11.35	\$11.57
Electricity	-\$15.42	-\$10.17
Finishing Materials	\$3.31	\$3.31
Freight	\$33.07	\$33.07
Total Direct Costs	\$234.54	\$235.00
Indirect Costs - US/ AD tonne		
Labor	\$8.25	\$8.25
Operating Materials	\$12.86	\$12.86
Maintenance	\$33.06	\$33.55
Depreciation	\$110.21	\$111.83
Other Fixed Cost + Overhead	\$68.22	\$68.22
Total Indirect Costs	\$232.59	\$234.70
Total Costs - US/ AD tonne	\$467.14	\$469.70
IRR - Internal Rate of Return	16.4%	16.3%

Sensitivity and Risk Analysis

The previous results have compared both cases via techno-economic assessment based on deterministic analysis, where actual or average values for the inputs (e.g price of wood, chemical, electricity, pulp) are introduced in the financial model resulting in a single value for the output (e.g IRR). However, the volatility of economic inputs (Figure 5) and its impact on the economics cannot be assessed by deterministic analysis. In this context, @ Risk is capable of performing a probabilistic analysis by transforming the historical data presented in Figure 5 into probability density functions (Figure 6). At each iteration, @ Risk samples the probability density functions and records the financial output (IRR) to build a probability distribution (Figure 7). Figure 7 shows that the volatility of chemical and electricity prices results in a variation of 1.4 % for the IRR in both cases. Moreover, sensitivity analysis presented in Figure 8 shows that the volatility of sodium hydroxide and sodium chlorate prices have the highest impact on IRR for ECF case. On the other hand, TCF does not use any chlorine source and is not impacted by sodium chlorate volatility, which contributes to minimize the risks associate with dependence on specific chemicals. Therefore, this type of analysis can be used not only to create a better understanding about the risk associated with the volatility and variability of economic inputs during the decision making process for capital projects, but also to identify opportunities for continuous improvement and cost reduction.

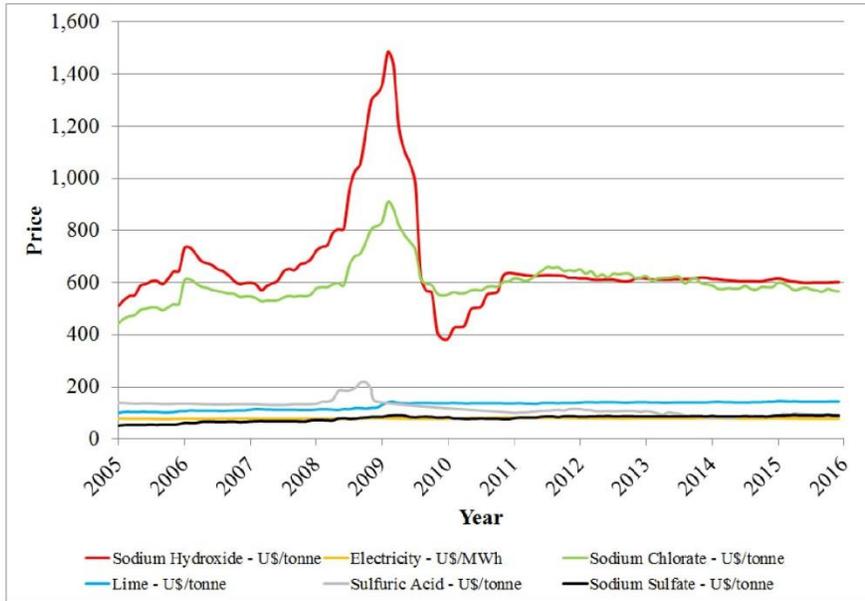


Figure 5. Volatility of Chemical and Electricity Prices for the Past 10 Years.

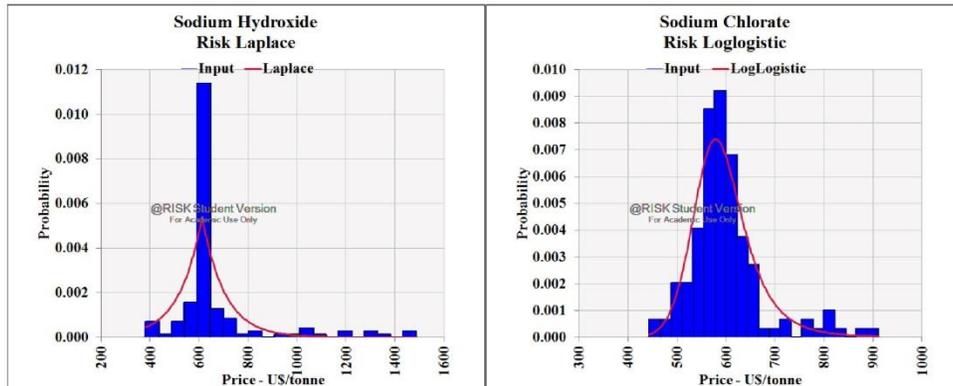


Figure 6: Probability Density Functions for Sodium Hydroxide and Sodium Chlorate and Sodium Hydroxide. Blue bars represents real data. Red curve represents a best fit for the real data.

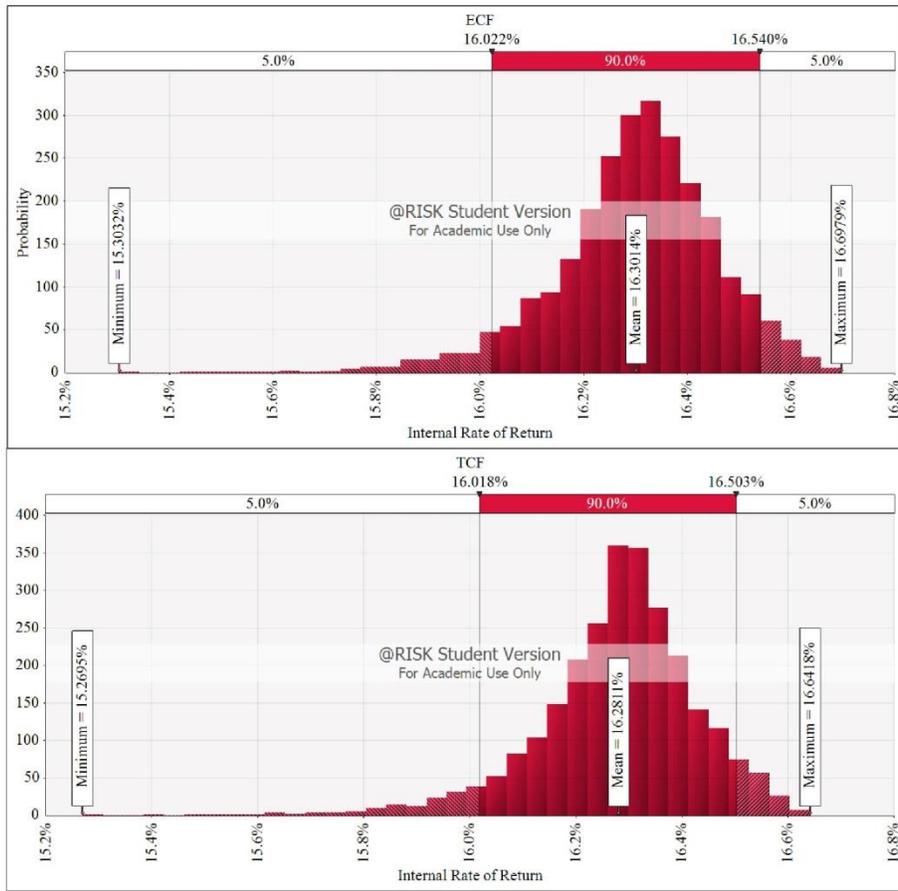


Figure 7: Probability Distribution for Internal Rate of Return

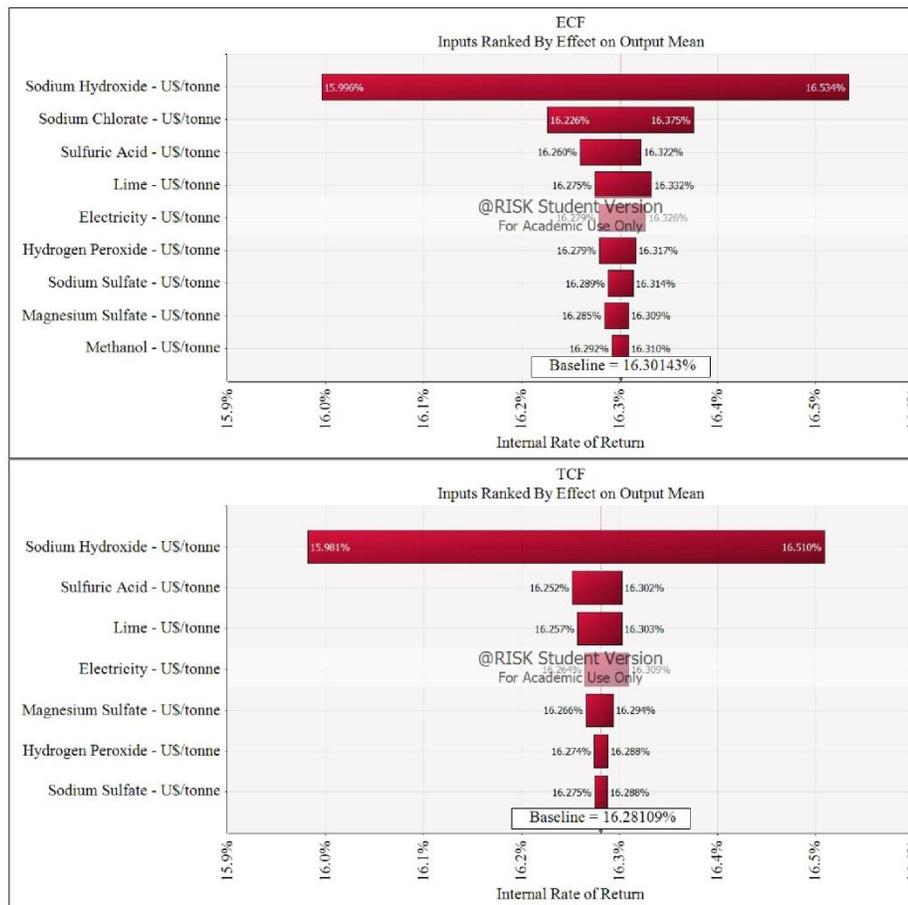


Figure 8: Sensitivity Analysis - Tornado Plot Showing the Effect of Inputs Volatility on Internal Rate of Return

CONCLUSIONS

Nowadays, with the development of more restrictive environmental regulations, pulp and paper industries are willing to use greener manufacturing technologies to reduce emissions. However, as long as companies meet the environmental requirements, a greener technology has to show its capability of manufacturing a product with same or improved quality and better financial performance when compared to a dominant technology.

In this context, ECF bleaching is the actual dominant technology used for the production bleached chemical pulp. Besides being claimed as a greener option, TCF bleaching has a marginal participation in the market of bleached pulp due to low efficiency and higher costs. However, early stages techno-economic analysis has shown that the improved and optimized TCF sequence presented in this work, capable of producing bleached pulp with similar properties as ECF pulp, is as competitive as the dominant technology in terms of operating costs and financial return. Moreover, the volatility of bleaching chemicals was assessed by risk analysis showing that sodium hydroxide and

sodium chlorate have a significant impact on the probability distribution of IRR for ECF case. However, TCF does not rely on any chlorine source, which contributes to minimize the risks associate with dependence on chemicals.

Despite the promising results, the competitiveness presented by TCF technology have to be interpreted with caution: a) the presented work is based on early stage techno-economic analysis and additional detailed analysis are necessary to confirm the results; b) TCF sequence was only tested in laboratory scale and further scale up has to be performed to prove the technology, stable operation and product specification.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support provided by Brazil Scientific Mobility Program (CAPES Scholarship - process number 88888.075726/2013-00);

North Carolina State University – Department of Forest Biomaterials;

Grenoble INP-Pagora - Laboratory of Pulp and Paper Science and Graphic Arts.

REFERENCES

- Alliance for Environmental Technology. (2016). Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990-2012. Retrieved February 05, 2016, from http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/2013_pulp.html
- Brooks, T. R., Edwards, L. L., Nepote, J. C., & Caldwell, M. R. (1994). Bleach plant close-up and conversion to TCF: a case study using mill data and computer simulation. In *International Pulp Bleaching Conference* (pp. 83–91).
- Bryntesson, J., Dahllof, H., Pettersson, E. A. K., & Ragnar, M. (2002). New Compact Technology for Washing of Chemical Pulp. In *African Pulp and Paper Week* (pp. 1–8). Durban.
- Bureau of Labor Statistics. (2016). Producer Price Index. Retrieved January 01, 2016, from <http://www.bls.gov/help/hlpforma.htm>
- Govers, T., Homer, G., & Scheeff, D. (1995). The cost of ozone-based ECF and TCF bleaching. In *Air Liquide / Ozonia Ozone Symposium* (pp. 1–16). Helsingor.
- Hostachy, J.-C. (2009). Bagasse Pulp Bleaching with Ozone “It’s Time to Implement Green Bleaching Practices.” In *Paperex* (pp. 111–121). Delhi.
- ICIS Market Information. (2016). Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence. Retrieved January 01, 2016, from <http://www.icis.com/>
- Lancaster, L. M., Renard, J. J., Park, T., York, N., & Phillips, R. B. (1992). The Effects of Alternative Pulping and Bleaching Processes on Product Performance - Economic and Environmental Concerns. In *EPA International Symposium on Pollution Prevention in the Manufacture of Pulp and Paper* (pp. 194–205). Washington.
- Metais, A., Germer, E., & Hostachy, J.-C. (2011). Achievements in Industrial Ozone Bleaching. In *International Pulp Bleaching Conference* (pp. 85–93). Portland.
- Perrin, J., Pouyet, F., & Lachenal, D. (2015). Totally chlorine-free bleaching sequences for paper and dissolving eucalypt pulps. In *7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*. Vitoria.

Formation of Carbonyl and Carboxyl Groups on Cellulosic Pulps: Effect on Alkali Resistance

Jordan Perrin,* Frédéric Pouyet, Christine Chirat, and Dominique Lachenal

Ozone bleaching generates carbonyl groups on the cellulose polymer when applied to unbleached kraft pulps. This suggests that pulp fully bleached with a totally chlorine-free (TCF) sequence may contain more oxidized groups than standard elemental chlorine-free (ECF) bleached pulp. A fully bleached pulp was treated with sodium hypochlorite to form oxidized groups (mostly carbonyls) on the pure carbohydrates, which were investigated during subsequent alkaline treatment. Carbonyl groups had a strong impact on color development during alkaline treatment. Among the carbonyls, the keto groups were the most active. This was confirmed by the behavior of carbohydrate model compounds that contained aldehyde, keto, and/or carboxyl groups when subjected to alkaline conditions. A subsequent hydrogen peroxide (P) stage effectively decreased the carbonyl content, which reduced yellowing during alkaline treatment. However, the oxidized cellulose was severely depolymerized. The addition of magnesium sulfate (Mg) into the P stage minimized depolymerization while maintaining some of the carbonyls in the carbohydrates. It is proposed that Mg cations can hinder alkaline β -elimination, possibly by forming a complex with the carbonyl groups.

Keywords: Fully bleached pulp; Carbonyl groups; Carboxyl groups; Alkaline yellowing; Brightness stability; Hypochlorous acid oxidation; Ozone oxidation

Contact information: Univ. Grenoble Alpes, LGP2, F-38000 Grenoble, France;

* *Corresponding author:* jordan.perrin@grenoble-inp.org

INTRODUCTION

Interest in cellulose-based materials has recently increased because cellulose is a renewable resource available in considerable quantities. Among the most active areas of development is the production of dissolving pulp for textiles, plastics, and various additives (Eichinger 2012). Most of the cellulose available today is produced from wood pulped by the kraft process and subsequently bleached by an oxidative process. The conventional bleaching sequences use chlorine containing oxidants, primarily chlorine dioxide, but also in some cases hypochlorite and even chlorine. They all generate chlorinated organics, which are released in the effluents and may also remain on the cellulose. Whether or not this represents an environmental issue has been a matter of debate for decades (NCASI 2013). Nevertheless, developing alternative chlorine-free processes has been an active subject of research for many years. Totally chlorine-free (TCF) bleaching processes have been proposed, which generally include the use of oxygen, ozone, and hydrogen peroxide (Lachenal and Nguyen-Thi 1994; Metais *et al.* 2013). The implementation of TCF presents several advantages: (1) no chlorinated chemicals should be formed; (2) less organic materials are released in the mill effluent since a portion of the bleaching effluent, which contains only background levels of chloride ions, can be burnt; and (3) less water is required to run the mill. However, the development of TCF bleaching has so far been very

Perrin *et al.* (2014). "Alkaline yellowing of oxidized pulps," *BioResources* 9(4), 7299-7310. 7299

limited. The primary reason is due to the oxidation and depolymerization of cellulose by the reagents. Among them, ozone is considered to be responsible for most of the oxidative degradation of cellulose (Ragnar *et al.* 1999). Several improvements have been applied to TCF bleaching to minimize cellulose oxidation (Pouyet *et al.* 2013). Nevertheless, it is likely that some carbonyl and carboxyl groups will continue to be introduced onto the cellulose during TCF bleaching to high brightness (Lambert *et al.* 1998).

The effect of carbonyl and carboxyl groups on cellulose properties has been extensively studied. It is generally known that carbonyl groups decrease the brightness stability of fully bleached pulps when exposed to heat (Jullander and Brune 1957; Chirat and de La Chapelle 1999). Moreover, oxidized cellulose is very sensitive to alkaline environments. This is reflected in a substantial reduction of the average degree of polymerization (DP) when oxidized cellulose is exposed to alkali. This reaction is well documented (*i.e.*, β -alkoxy elimination), and is due to the carbonyl groups at the C-2, C-3, and/or C-6 positions of the anhydroglucose unit (Ahn *et al.* 2012). Less investigated is the strong discoloration that takes place when oxidized cellulose is treated with alkali (Lewin 1997).

The problems caused by the presence of oxidized groups may be of particular importance in the manufacture and use of dissolving pulp since several strong alkaline stages are usually performed during the purification and solubilization steps. The quantity of oxidized groups produced on the cellulose during pulp bleaching is usually very low (Chirat and Lachenal 1997), which explains why the methods used to measure their content are very few and not always reliable. Among them is the so-called carbazole-9-carbonyl-oxy-amine method (CCOA), based on the fluorescence measurement after derivatization of carbonyl groups, which has been recently proposed for the quantification of such groups (Röhring *et al.* 2002a). The method is quite powerful because it allows for locating the carbonyl groups as a function of the molecular size of the carbohydrate chains. However, the values obtained are generally smaller than those measured by simple chemical dosages (Röhring *et al.* 2002b), like the one based on the formation of cyanohydrins. Although the reason for this observation is not well understood, both methods will be used in this study. Several methods have also been proposed for the determination of carboxyl groups (Davidson and Nevell 1948; Bohrn *et al.* 2006). Even though there is no guarantee that the measured values are correct, there is little discrepancy between them, contrary to what is observed for the quantification of carbonyl groups. The methylene blue technique was selected in this study.

The purpose of this work is to re-examine the effect of the oxidized groups, susceptible to introduction on cellulose during TCF bleaching, on alkali resistance (discoloration and depolymerization) and to propose some ways to minimize this problem. A model pulp produced by sodium hypochlorite treatment of an ECF fully bleached eucalyptus pulp proposed by Lewin and Epstein 1962 was chosen for this study. Under acidic conditions, sodium hypochlorite, like ozone, forms mainly ketone and aldehyde groups (Lewin and Epstein 1962; Chirat and Lachenal 1997; Lemeune *et al.* 2004; Zhou *et al.* 2011). Although several studies have examined the effect of this oxidation treatment on cellulose behavior in an alkaline environment (Lewin 1997), some experiments will be performed during this study with pulp and glucose derivatives in an attempt to obtain a better understanding of the phenomenon. This added knowledge will determine how to best alleviate the potential problems that may occur due to the presence of these oxidized groups.

EXPERIMENTAL

Materials

Pulp samples

Two samples of eucalypt pulp (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* hybrid) were provided by a Brazilian kraft pulp mill. Pulp 1 was an oxygen-delignified eucalypt pulp with a kappa number of 8 and a degree of polymerization (DP) of 1630. Pulp 2 was the corresponding fully bleached pulp obtained by an elemental chlorine-free (ECF) sequence, with a brightness of 90.5% ISO and a DP of 1130.

Formation of oxidized groups by hypochlorite treatment

Hypochlorite treatments (H) were performed in polyethylene bags that were heated to 70 °C in a water bath. Pulp was diluted to 10% consistency using a 0.2 M acetate buffer solution (pH 4.8). The hypochlorite charge was 1% of the oven dry pulp. Sodium hypochlorite solution (13%; Roth, Germany) was titrated prior to each oxidative treatment. After 1 h of reaction, the hypochlorite treatment was stopped by washing the pulp three times with distilled water.

Model compounds

The origin and purity of the glucose model compounds used in this study are given in Table 1. They were subjected to alkaline conditions simulating the alkaline treatment (E) applied to pulp in a 1.0 M phosphate buffer at pH 11.4. A solution of 0.05 M of model in buffer was heated at 70 °C for 1 h, dissolved oxygen was not removed. This solution was diluted 50 times prior analysis. The effect of alkali was analyzed at 400 nm by UV-Visible spectroscopy performed on a Shimadzu UV-1800 instrument (Japan).

Table 1. Glucose Model Compounds Used in This Study

Model compound	Supplier	Purity
Glucose	Sigma-Aldrich, Germany	99%
Glucuronic acid	Sigma-Aldrich, Germany	98%
Gluconic acid	Sigma-Aldrich, France	99%
1-O-methyl-D-glucuronic acid	Santa Cruz Biotechnology, Inc.	99%
D-fructosonic acid	Sigma-Aldrich, Israel	98%
D-galactaric acid	Sigma-Aldrich, United Kingdom	98%
1-O-methyl-D-glucofuranose	Sigma-Aldrich, Germany	99%
D-arabino-hexos-2-ulose	Sigma-Aldrich, Canada	98%

Methods

Pulp characterization

Pulp brightness was measured according to the ISO 2470 (2009) standard. Pulp (2 g) was diluted with 200 mL of distilled water prior to handsheet formation; the handsheets were dried at 92 °C for 5 min. In some experiments, the pH of the pulp suspension was modified before handsheet formation using either sulfuric acid or caustic soda.

Carbonyl group content was determined by cyanide titration (Lewin and Epstein 1962). Cyanohydrins were formed by the addition of cyanide to the carbonyl group. Residual cyanide was then titrated with silver nitrate. The distribution of carbonyl groups was determined according to the CCOA (carbazole-9-carbonyl-oxy-amine) fluorescence labeling method, as described in the literature (Röhrling *et al.* 2002; Potthast *et al.* 2003),

which was then followed by gel permeation chromatography (GPC). The GPC system consists of a fluorescence detector (TSP FL2000) for monitoring the CCOA label, a multiple-angle laser light-scattering detector (MALLS) (Wyatt Dawn DSP with argon ion laser ($\lambda_0=488$ nm)), and a refractive index detector (Shodex RI-71). Four GPC columns (Variant/AgilentTM, PL gelmixed-ALS, 20 μm , 7.5 mm \times 300 mm) were used as the stationary phase. DMAc/LiCl (0.9%,w/v) was used as the eluant. This technique profiled the carbonyl content against the molecular weight (M_w) of carbohydrates. Carboxyl group content was measured by the methylene blue (MB) method (Davidson 1948). This method is based on the reaction of the MB cations with carboxylate anions. The average degree of polymerization of carbohydrates (DP) was calculated from viscosity in 0.5 M cupric ethylenediamine (CED) according to the ISO 5351 (2010) standard. Reduced DP was measured after sodium borohydride treatment (B) of the pulp. Hemicellulose content of the pulp was determined according to the method reported by Sluiter *et al.* (2011). Aldehyde content was calculated as the difference between carboxyl content measured by the MB method after and before a chlorite oxidation, where chlorite oxidizes aldehydes into carboxyl groups. The conditions of the chlorite treatment are given in the next section.

Chemical treatments applied to pulp

Alkaline extraction stage (E) was performed in a plastic bag at a consistency of 10%, 1% NaOH (> 99%; Roth, Germany) on oven dry pulp, for 1 h at 70 °C. Hydrogen peroxide treatment (P) was carried out in the same conditions as the E stage with the addition of 1% H₂O₂ on pulp (35%; Roth, Germany), which was added after NaOH addition. Reaction temperature was controlled with a water bath. Reactions were stopped by washing the pulp. The E stage effluent was characterized by UV-visible spectroscopy at 400-800 nm.

Sodium borohydride stage (B) was performed to reduce both ketones and aldehydes, with 5% NaBH₄ on pulp (> 97%; Roth, Germany), at 10% consistency and 25 °C in a plastic bag. After 30 min, the treated pulp was washed three times.

Chlorite oxidation (designated as C_i) was performed to selectively oxidize the aldehyde groups. Reaction was performed in a glass bottle with 3.44 g of NaClO₂ (> 80%; Roth, Germany) per gram of oven dry pulp and 13 mL of acetic acid (96%; Panreac, Spain), at 1% consistency, for 48 h at room temperature.

When magnesium was added to alkaline extraction (designated as E*) or to the peroxide stage (designated as P*), 0.5% MgSO₄·7H₂O was added first to the pulp. Hand mixing was performed for 10 min before adding the other chemicals.

RESULTS AND DISCUSSION

Introduction of Oxidized Groups on Pulp Carbohydrates by Ozone and Hypochlorite

Effect of ozone treatment on unbleached eucalyptus pulp

Although ozone could in theory react directly with cellulose and induce degradation, it is not *per se* the primary cause of carbohydrate chain scission and oxidation during TCF bleaching sequences. In fact, kinetic studies show that lignin is much more reactive than cellulose toward ozone, which suggests that cellulose in unbleached pulp should only marginally react with ozone. Nevertheless, significant quantities of carbonyl groups, as measured by the CCOA method, were introduced onto the carbohydrates during

the ozone treatment of unbleached eucalypt kraft pulp (Pulp 1), as shown in Fig. 1. Figure 1 plots the shift of the molecular weight distribution and the content of carbonyl groups with the molecular weight fractions before and after ozone treatment. It is clear that a substantial amount of depolymerization occurred and that carbonyl groups were formed, mostly on the lower molecular fractions (*i.e.*, hemicelluloses). However, some carbonyl groups are also formed on cellulose. The addition of carbonyl groups on the cellulose could be caused by hydroxyl radicals (HO^\bullet), which are formed by the reaction of ozone with lignin (Ragnar *et al.* 1999), and with hexenuronic and muconic acid groups (Pouyet *et al.* 2013). The amount of carbonyl groups will certainly vary depending on where the ozone stage is used in the TCF bleaching sequence, as well as what other bleaching stages are used after the ozone stage.

To clarify the effect of oxidized groups on the carbohydrates, sodium hypochlorite was used to oxidize a model pulp prepared from an ECF fully bleached pulp under acidic conditions. This oxidation method allows for the generation of oxidized groups onto the carbohydrates in a controlled way.

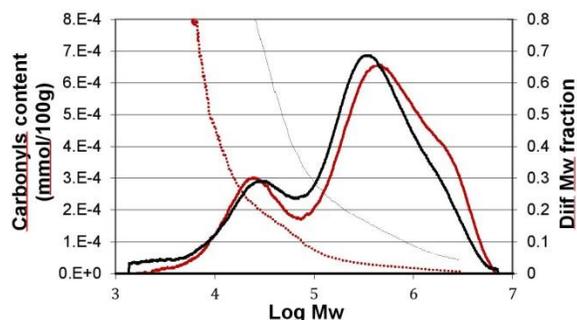


Fig. 1. Carbonyl content (dotted lines) and differential molecular weight fraction (solid lines) as a function of log Mw for pulp 1, before (brown) and after (black) ozone treatment (1% ozone on o.d. pulp)

Effect of hypochlorite treatment (H) on a fully bleached eucalypt kraft pulp

The ECF fully bleached eucalypt pulp (Pulp 2) was treated with sodium hypochlorite. Table 2 shows the formation of carbonyl and carboxyl groups, as well as the DP of the pulp. The hypochlorite treatment carried out in acidic conditions created substantial quantities of carbonyl groups on the fully bleached pulp. Detected carbonyl groups are the ketones located at either C-2 or C-3, and the aldehydes located at either C-6 or C-1. Approximately one-half of all the measured carbonyl groups were aldehydes.

Table 2. Functional Groups Introduced in Bleached Pulp by Hypochlorite Treatment (CN and MB Methods) in mmol/100 g Pulp

	Total CO (CN)	COOH (MB)	CHO (MB)	DP
Bleached pulp (Pulp 2)	10.8	5.2	5.9	1130
Hypochlorite (H) treated	21.8	6.8	9.5	620

Alkali Sensitivity of Oxidized Pulp

Effect of pH of pulp suspension on brightness value

In Fig. 2, the measured brightness is plotted against the pH of the pulp suspension prior to forming the brightness handsheet. As expected, the untreated pulp brightness value was not impacted by the pH of the pulp suspension, whereas the H oxidized pulp brightness was found sensitive to the alkaline environment since the brightness decreased by more than 1 unit when the pH of the pulp suspension increased from 5 to 11. This indicates how much the pH of the pulp suspension is critical to the measured brightness of oxidized cellulose. This observation also suggests that chromophores are formed when oxidized cellulose is subjected to an alkaline environment. Thus, all pulp suspensions reported afterwards were adjusted to a pH of 5 with sulfuric acid prior to forming the handsheets for brightness measurements.

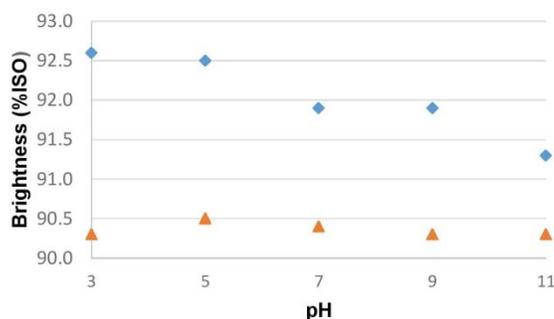


Fig. 2. Brightness of untreated (▲) and H oxidized (◆) pulp against pH of the pulp suspension before sheet formation

Formation of chromophores during an alkaline extraction stage (E) applied to an oxidized pulp

Both the untreated and H oxidized pulps were subjected to a conventional E stage (1% NaOH, 70 °C). The filtrates of the E stage were collected and analyzed by UV spectroscopy (Fig. 3). A very small amount of chromophores was detected in the effluent in the case of the untreated pulp, whereas in the case of the oxidized pulp the E stage filtrates were highly colored. The absorbance spectra indicate, however, that the color of the dissolved materials was strongly, although not totally, reduced upon acidification to a pH of 2. The partial reversibility of the color formation was confirmed when the acidified filtrate was re-alkalinized and the color reappeared almost completely. This behavior is typical of chromophores containing hydroxyl (OH) groups conjugated to unsaturated structures (C=C).

At the same time, the H oxidized pulp yellowed during the E stage, unlike the untreated control (Table 3). This phenomenon has not been extensively investigated to date. Several means to minimize this discoloration were tested (Table 3). Magnesium impregnation prior to E stage did not improve the results. A strong reductive pretreatment of the H oxidized pulp with sodium borohydride (B) prior to the E stage totally suppressed the yellowing. This indicated that carbonyl groups are the main culprits of alkali yellowing of the pulp. A P stage applied before the E stage also reduced the color formation. It is known that hydrogen peroxide reacts with the carbonyl groups, which are converted to

carboxyl groups. The beneficial effect of P stage suggests again that the carbonyl groups are the main structure responsible for the alkali yellowing and that the newly formed carboxyl groups only have a minor effect, if any. Finally, chlorite oxidation was applied on H oxidized pulp. This pre-treatment reduced the yellowing effect of the E stage, but to a smaller extent than B or P stage pre-treatment. Chlorite oxidizes aldehyde groups into carboxyl groups. Therefore, these observations suggest that among the carbonyl groups on the carbohydrates, some aldehyde groups play a significant role in the alkali yellowing effect, whereas the carboxyl groups play a minor role. The aldehyde groups participating in the alkali yellowing may be either from the reducing end groups at C-1 or the aldehyde at C-6, or from both positions. The fact that the untreated pulp does not yellow more after acid hydrolysis (pH 2, 90 °C, 2 h) (Table 3) suggests that reducing end groups do not play a role. However, effluent of this extraction yellowed more than for untreated pulp (Fig. 3b), which indicates that products released from the peeling reaction are converted to colored substances.

Table 3 also contains the DP values after these different treatments. It is well known that the carbonyl groups (other than the reducing end groups) on oxidized carbohydrates are the origins for alkali-induced polysaccharide depolymerization (*e.g.*, E stage or cupric ethylenediamine (CED) medium) via β -elimination (Ahn *et al.* 2012). The fact that DP did not decrease after HB and HP was in line with the destruction of the carbonyl groups during B and P as shown in Table 4.

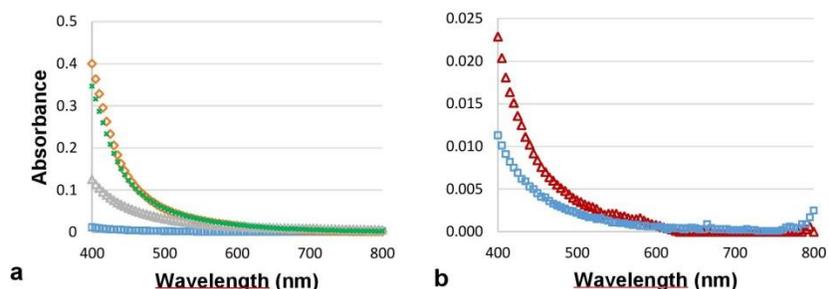


Fig. 3. UV/Vis spectra of effluents from alkaline extraction (E) of pulp 2. (a) Untreated pulp (□), H oxidized pulp (◊), same effluent acidified to pH 2 (Δ), same effluent after re-adjustment to pH 12 (x) and (b) untreated pulp (□), same after acid hydrolysis (Δ)

Table 3. Brightness and DP of Pulp Subjected to Different Treatments Prior to Alkaline Extraction

	Brightness (%ISO)	DP		Brightness (%ISO)	DP
Control	90.5	1130	E	91.3	1150
H	92.5	620	HE	89.1	550
			HE*	89.3	555
HB	92.5	870	HBE	92.4	865
HP	93.4	490	HPE	92.5	480
HC _i	93.1	690	HC _i E	91.2	630
A	90.2	/	AE	91.2	/

H: hypochlorite; E: alkaline extraction; B: borohydride; P: hydrogen peroxide; C_i: chlorite; *denotes the addition of Mg cations prior to the treatment stage

A peroxide treatment might be a very good option to decrease the yellowing of pulp, which is much cheaper than a borohydride treatment. However, the main drawback of the P stage is the decrease in the DP of the pulp. Thus, an investigation of the carbohydrate degradation occurring in the P stage was carried out. Figure 4 shows that the difference between DP and reduced DP (DPr) (*i.e.*, DP measured after borohydride treatment (B)) was very high after H oxidation but was smaller after HE and HP stages. In fact, the difference was almost nil after HP. The disparity between DP and DPr values is linked to the carbonyl groups on the oxidized carbohydrates besides the ones at the reducing ends. This indicated that carbonyl groups decreased during E and P. Measurement of carbonyl groups (Table 4) confirmed this point. Carbonyl groups were virtually eliminated during P. The small quantity left must belong to reducing ends since they did not affect the reduced DP. When the E stage and the P stage were carried out after HB (crosses in Fig. 4), no DP loss was observed during E, confirming that E does not affect the DP of cellulose, even when it contains carboxyl groups. In the case where the HB pulp was treated with a P stage, there was a small DP drop was. This latter effect must be due to some radicals liberated from hydrogen peroxide under alkaline conditions; this peroxide decomposition reaction can be catalyzed by trace levels of transition metal ions in the pulp. Adding magnesium sulfate just prior to the P stage lessen the DP drop of the cellulose. At the same time, more carbonyl groups were retained in the pulp as indicated by the larger difference between DPr and DP. One hypothesis is that the magnesium cations formed a complex with the carbonyl groups of the oxidized cellulose, which could have prevented the degradation reaction during the P stage, as has been already suggested by Bouchard *et al.* (2011) in the case of oxygen delignification.

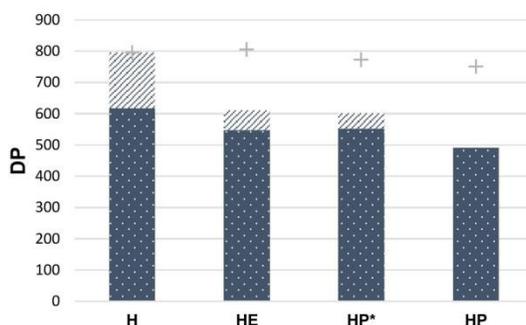


Fig. 4. Degree of polymerization of pulp after various treatments: dotted blue bar = DP of pulp; diagonal gray bar = DPr - DP; and cross (+) = DP value with B stage prior to E and P or P*

Table 4. Impact of E and P Stages on Oxidized Groups

	E	H	HB	HE	HP*	HP
CO (mmol/100g)	3.6	22.0	~0	14.9	12.7	4.8
COOH (mmol/100g)	-	6.8	6.8	12.5	-	10

(- not measured)

Alkali Yellowing of Model Sugar Derivatives

Sugar derivatives containing aldehyde, ketone, and carboxyl groups were treated under alkaline conditions to simulate the E stage as applied to a pulp. The alkaline solution was analyzed by UV visible spectroscopy (Fig. 5). Table 5 gives the absorbance at 400 nm for all the model compounds tested. It is shown that all the model compounds with a carbonyl group at the C-1 or C-2 position yellowed when subjected to alkaline conditions. Yellowing increased when a carboxyl group was also present at C-6 position. However, carboxyl groups alone did not seem to induce any yellowing, which was generally in line with earlier observations with oxidized pulp samples. It must be added that the reducing end groups (*i.e.*, C-1 aldehyde) did not cause any yellowing of the pulp, but did cause the discoloration of the effluent, which was shown with a pulp after acid hydrolysis. In this case, the products from the peeling reaction would turn yellow in solution. This also suggested that the main groups responsible for pulp yellowing are the keto groups. Further investigations are necessary to understand the mechanisms that result in color formation and the chemical effect of the oxidized groups on the yellowing. Theander and Nelson (1988) showed that under alkaline conditions, the degradation of some glucose derivatives may lead to quinonic structure.

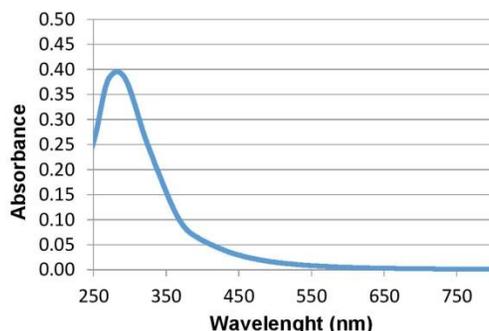


Fig. 5. UV/Vis spectroscopy of glucose solutions under E stage conditions

Table 5. Absorbance of Sugar Derivatives Solutions at 400 nm after 1 h at pH 11.4 and 70 °C

Model	Absorbance at 400 nm
Glucose	0.059
Glucose*	0
Glucuronic acid	0.097
1-O-methyl-D-glucuronic acid	0
Gluconic acid	0
D-fructosonic acid	0.129
D-galactaric acid	0
1-O-methyl-D-glucofuranose	0
D-arabino-hexos-2-ulose	0.073
D-arabino-hexos-2-ulose *	0.029

*Room temperature

CONCLUSIONS

1. Pulp containing oxidized groups on the carbohydrates, such as ketones, aldehydes, and carboxyls is degraded under mild alkaline conditions, which results in depolymerization and yellowing.
2. Experiments with glucose derivatives subjected to similar alkaline conditions confirm that the ketone groups are primarily responsible for pulp depolymerization and yellowing when subjected to alkaline conditions.
3. Susceptible oxidized groups are formed during TCF bleaching, particularly after an ozone stage.
4. Post-treatment with hydrogen peroxide offers a solution to the yellowing problem because the carbonyl groups are oxidized. However, cellulose depolymerization is not inhibited. The addition of magnesium salt is necessary to alleviate this problem; a possible mechanism for this effect is that the magnesium cations hinder alkaline β -elimination.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge ADEME (French Environmental Agency), Xylem Inc., and Degremont Technologies for their financial support of this work. The CCOA measurements were performed at Boku University (Vienna, Austria).

REFERENCES CITED

- Ahn, K., Henniges, U., Banik, G., and Potthast, A. (2012). "Is cellulose degradation due to β -elimination processes a threat in mass deacidification of library books?," *Cellulose* 19(4), 1149-1159. DOI: 10.1007/s10570-012-9723-3
- Bohrn, R., Potthast, A., Schiehser, S., Rosenau, T., Sixta, H., and Kosma, P. (2006). "The FDAM method: Determination of carboxyl profiles in cellulosic materials by combining group-selective fluorescence labeling with GPC," *Biomacromolecules* 7(6), 1743-1750. DOI: 10.1021/bm060039h
- Bouchard, J., Wang, J., and Berry, R. (2011). "MgSO₄ vs Mg(OH)₂ as a cellulose protector in oxygen delignification," *Holzforschung* 65(3), 295-301. DOI: 10.1515/HF.2011.062
- Chirat, C., and de La Chapelle, V. (1999). "Heat-and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps," *J. Pulp Pap. Sci.* 25(6), 201-205.
- Chirat, C., and Lachenal, D. (1997). "Effect of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone bleaching," *Holzforschung* 51(2), 147-154. DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.2.147
- Davidson, G. F. (1948). "The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycellulose. Part II. The absorption of methylene blue," *J. Text. Inst. Trans.* 39(3), T65-T86. DOI: 10.1080/19447024808659403

- Davidson, G. F., and Nevell, T. P. (1948). "The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycellulose. Part V. A comparison of various methods proposed for the determination of carboxyl content," *J. Text. Inst. Trans.* 39(3), T102-T117. DOI: 10.1080/19447024808659406
- Eichinger, D. (2012). "A vision of the world of cellulosic fibers in 2020," *Lenzinger Berichte* 90,1-7.
- ISO 5351. (2010). "Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 2470-1. (2009). "Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness)," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Jullander, I., and Brune, K. (1957). "Study of the relation between brightness reversion and carbonyl content in cellulose pulp," *Acta Chem. Scand.* 11(3), 570-571. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-0570
- Lachenal, D., and Nguyen-Thi, N. B. (1994). "TCF bleaching - Which sequence to choose?," *Rev. ATIP* 48(2), 49-56.
- Lambert, F., Chirat, C., Lachenal, D., and Coste, C. (1998). "Use of ozone as a last bleaching stage," in: *Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP '98)*, Aveiro, Portugal, pp 249-252.
- Lemeune, S., Jameel, H., Chang, H.-m., and Kadla, J. F. (2004). "Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers," *J. Appl. Polym. Sci.* 93(3), 1219-1223. DOI: 10.1002/app.20509
- Lewin, M. (1997). "Oxidation and aging of cellulose," *Macromol. Symp.* 118(1),715-724. DOI: 10.1002/masy.19971180192
- Lewin, M., and Epstein, J. A. (1962). "Functional groups and degradation of cotton oxidized by hypochlorite," *J. Polym. Sci.* 58(166), 1023-1037. DOI: 10.1002/pol.1962.1205816663
- Metais, A., Hostachy, J., and Van Wyk, B. (2013). "Ozone bleaching for dissolving pulp," *Paper 360°* Sept./Oct.(2013), 38-41.
- NCASI. (2013). *Environmental Footprint Comparison Tool*, NCASI Report, National Council for Air and Stream Improvement, Research Triangle Park, NC. <http://www.paperenvironment.org/>, Accessed on July 10, 2014.
- Potthast, A., Röhrling, J., Rosenau, T., Borgards, A., Sixta, H., and Kosma P. (2003). "A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 3. Monitoring oxidative processes," *Biomacromolecules* 4(3), 743-749. DOI: 10.1021/bm025759c
- Pouyet, F., Chirat, C., and Lachenal, D. (2013a). "On the origin of cellulose depolymerization during ozone treatment of hardwood kraft pulp," *BioResources* 8(4), 5289-5298. DOI: 10.15376/biores.8.4.5289-5298
- Pouyet, F., Chirat, C., and Lachenal, D. (2013b). "Minimizing viscosity loss during totally chlorine-free bleaching of hardwood kraft pulp," *BioResources* 8(1), 238-249. DOI: 10.15376/biores.8.1.238-249
- Ragnar, M., Eriksson, T., and Reitberger, T. (1999). "Radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds," *Holzforschung* 53(3), 292-298. DOI: 10.1515/HF.1999.049
- Röhrling, J., Potthast, A., Rosenau, T., Lange, T., Ebner, G., Sixta, H., and Kosma, P. (2002a). "A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by

Perrin *et al.* (2014). "Alkaline yellowing of oxidized pulps," *BioResources* 9(4), 7299-7310. 7309

- fluorescence labeling. 1. Method development," *Biomacromolecules* 3(5), 959-968. DOI: 10.1021/bm020029q
- Röhring, J., Potthast, A., Rosenau, T., Lange, T., Ebner, G., Sixta, H., and Kosma, P. (2002b). "A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2. Validation and applications," *Biomacromolecules* 3(5), 969-975. DOI: 10.1021/bm020030p
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., and Crocker, D. (2011). "Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass," *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, Technical Report NREL/TP-510-42618, National Renewable Energy Laboratory (NREL), U.S. Dept. of Energy, Golden, CO (<http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf>), Accessed on November 16, 2013.
- Theander, O., and Nelson, D. A. (1988). "Aqueous, high-temperature transformation of carbohydrates relative to utilization of biomass," *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 46, 273-326.
- Zhou, Z., Jääskeläinen, A.-S., Adorjan, I., Potthast, A., Kosma, P., and Vuorinen, T. (2011). "Brightness reversion of eucalyptus kraft pulp: Effect of carbonyl groups generated by hypochlorous acid oxidation," *Holzforschung* 65(3), 289-294. DOI: 10.1515/HF.2011.047

Article submitted: July 30, 2014; Peer review completed: October 2, 2014; Revised version received: October 9, 2014; Accepted: October 14, 2014; Published: October 20, 2014.

Annexe III

Facteur g des différentes pâtes et lignines analysées

	Facteur g
Lignine	2.0034
-D	2.0034
-Z	2.0034
Pâte d'eucalyptus écrue	2.0041
-D	2.0046
-Z	2.0043
-DEopD	2.0045
-DEopDP	2.0043
-ZEoZEoZ	2.0046
-ZEoZEoZP	2.0047
Pâte d'eucalyptus blanchie TCF	2.0052
-H	2.0052

Résumé :

Le blanchiment est toujours l'un des points critiques en termes d'impact environnemental lors de la production de pâte de bois. Une nouvelle séquence « propre » de blanchiment sans réactifs chlorés (TCF) et à base d'ozone a permis d'obtenir une pâte à dissoudre blanchie dont les propriétés sont semblables à celles de pâtes blanchies par des séquences conventionnelles ECF à base de dioxyde de chlore. Il est montré que la pâte TCF a une meilleure stabilité de blancheur que la pâte ECF correspondante. Les phénomènes de jaunissement dont les mécanismes sont toujours mal compris ont été étudiés en mettant en œuvre diverses méthodes dont la spectroscopie RPE et la spectroscopie UV Raman et l'analyse des groupements carbonyle et carboxyle par fluorescence. Les groupes carbonyle que peut porter la cellulose se sont montrés néfastes pour la stabilité de la pâte, à la fois dans les conditions d'un vieillissement accéléré et en conditions alcalines de mercerisation. Ils peuvent néanmoins être partiellement éliminés par un traitement alcalin, ce qui se traduit par une meilleure stabilité de blancheur. L'addition de peroxyde d'hydrogène dans ce traitement permet d'obtenir des résultats encore meilleurs, sans élimination supplémentaire des carbonyles. Il aurait pour effet d'éliminer des chromophores résiduels de type quinonique et ayant un très fort impact sur le jaunissement des pâtes. La pâte TCF posséderait moins de chromophores quinoniques qu'une pâte ECF.

Abstract:

Bleaching of wood pulp is still an environmental issue. A new ozone-based TCF bleaching sequence made it possible to produce a bleached dissolving pulp whose properties were comparable to those of a pulp bleached with a conventional bleaching sequence using chlorine dioxide (ECF). It was noticed that the TCF bleached pulp had better brightness stability. The origin of yellowing is still poorly understood. It was studied here by the implementation of several analytical methods including EPR spectroscopy, UVRaman spectroscopy and also fluorescence spectroscopy for the specific analysis of carbonyl and carboxyl groups. It was shown that the carbonyl groups present on the cellulose are detrimental to the brightness stability, both during accelerated ageing and mercerization. They can be partly eliminated by an alkaline treatment, which improves the brightness stability. Addition of hydrogen peroxide allows for a further increase of the brightness stability, but without any extra carbonyl removal. It would have an effect on some conjugated residual chromophores, mainly quinones, involved in the yellowing mechanism. The TCF pulp would possess less quinones than a ECF pulp.

Mots clefs : Pâte à dissoudre, blanchiment, ozone, carbonyles, quinones, peroxyde d'hydrogène.

Liste des communications

Article :

- Perrin, J., Pouyet, F., Chirat, C., & Lachenal, D. (2014). Formation of Carbonyl and Carboxyl Groups on Cellulosic Pulps: Effect on Alkali Resistance. *BioResources*, 9(4), 7299–7310.

Communications orales :

- Perrin, J., Pouyet, F., & Lachenal, D. (2014). Formation of carbonyl and carboxyl groups on cellulosic pulps: effect on alkali resistance and ageing. In *Tappi PanPacific Conference* (pp. 1–11). Taipei.

- Perrin, J., Lachenal, D., & Chirat, C. (2014). Oxidized groups potentially formed on carbohydrates during bleaching and their effect on alkali yellowing. In *IPBC*. Grenoble.

- Perrin, J., Pouyet, F., & Lachenal, D. (2015). Totally chlorine-free bleaching sequences for paper and dissolving eucalypt pulps. In *ICEP*. Vitoria.

- Perrin, J., Lachenal, D., & Chirat, C. (2016). Yellowing of dissolving pulp: role of CO and COOH. In *EWLP* (pp. 33–37). Autrans.

Posters :

- Perrin, J., & Lachenal, D. (2014). Production of cellulose from wood : formation of oxidized groups and their effect on cellulose properties. In *IUFRO World Congress*. Salt Lake City.

- Perrin, J., Chirat, C., & Lachenal, D. (2015). New chlorine-free bleaching for dissolving pulp production. In *ISWFPC*. Vienna.

Second auteur :

- Pouyet, F., Perrin, J., & Lachenal, D. (2015). New totally chlorine-free bleaching sequences for paper and dissolving hardwood kraft pulps. In *PaperWeek*. Montreal.

- De Assis, T., Perrin, J., Kirkman, A., Lachenal, D., Jameel, H., Phillips, R. B., & Gonzalez, R. (2016a). Techno-economic Analysis of ECF bleaching and TCF bleaching for An Eucalyptus Kraft Pulp Mill. In *EWLP* (pp. 97–101). Autrans.

- De Assis, T., Perrin, J., Kirkman, A., Lachenal, D., Jameel, H., Phillips, R. B., & Gonzalez, R. (2016b). Techno-economic Analysis of ECF bleaching and TCF bleaching for An Eucalyptus Kraft Pulp Mill. In *Tappi Peers*.

Résumé :

Le blanchiment est toujours l'un des points critiques en termes d'impact environnemental lors de la production de pâte de bois. Une nouvelle séquence « propre » de blanchiment sans réactifs chlorés (TCF) et à base d'ozone a permis d'obtenir une pâte à dissoudre blanchie dont les propriétés sont semblables à celles de pâtes blanchies par des séquences conventionnelles ECF à base de dioxyde de chlore. Il est montré que la pâte TCF a une meilleure stabilité de blancheur que la pâte ECF correspondante. Les phénomènes de jaunissement dont les mécanismes sont toujours mal compris ont été étudiés en mettant en œuvre diverses méthodes dont la spectroscopie RPE et la spectroscopie UV Raman et l'analyse des groupements carbonyle et carboxyle par fluorescence. Les groupes carbonyle que peut porter la cellulose se sont montrés néfastes pour la stabilité de la pâte, à la fois dans les conditions d'un vieillissement accéléré et en conditions alcalines de mercerisation. Ils peuvent néanmoins être partiellement éliminés par un traitement alcalin, ce qui se traduit par une meilleure stabilité de blancheur. L'addition de peroxyde d'hydrogène dans ce traitement permet d'obtenir des résultats encore meilleurs, sans élimination supplémentaire des carbonyles. Il aurait pour effet d'éliminer des chromophores résiduels de type quinonique et ayant un très fort impact sur le jaunissement des pâtes. La pâte TCF posséderait moins de chromophores quinoniques qu'une pâte ECF.

Abstract:

Bleaching of wood pulp is still an environmental issue. A new ozone-based TCF bleaching sequence made it possible to produce a bleached dissolving pulp whose properties were comparable to those of a pulp bleached with a conventional bleaching sequence using chlorine dioxide (ECF). It was noticed that the TCF bleached pulp had better brightness stability. The origin of yellowing is still poorly understood. It was studied here by the implementation of several analytical methods including EPR spectroscopy, UV Raman spectroscopy and also fluorescence spectroscopy for the specific analysis of carbonyl and carboxyl groups. It was shown that the carbonyl groups present on the cellulose are detrimental to the brightness stability, both during accelerated ageing and mercerization. They can be partly eliminated by an alkaline treatment, which improves the brightness stability. Addition of hydrogen peroxide allows for a further increase of the brightness stability, but without any extra carbonyl removal. It would have an effect on some conjugated residual chromophores, mainly quinones, involved in the yellowing mechanism. The TCF pulp would possess less quinones than a ECF pulp.

Mots clefs : Pâte à dissoudre, blanchiment, ozone, carbonyles, quinones, peroxyde d'hydrogène