



HAL
open science

Extraction des hémicelluloses de pâtes papetières pour la production de pâte à dissoudre

Benoît Arnoul Jarriault

► **To cite this version:**

Benoît Arnoul Jarriault. Extraction des hémicelluloses de pâtes papetières pour la production de pâte à dissoudre. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI123 . tel-01690890

HAL Id: tel-01690890

<https://theses.hal.science/tel-01690890>

Submitted on 23 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 L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Benoît ARNOUL-JARRIAULT** »

Thèse dirigée par « **Dominique LACHENAL** » et
codirigée par « **Christine CHIRAT** »

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés
Papetiers UMR CNRS 5518**
dans l'École Doctorale **Ingénierie –Matériaux, Mécanique,
Énergétique, Environnement, Procédés de Production**

Extraction des hémicelluloses de pâtes papetières pour la production de pâte à dissoudre

Thèse soutenue publiquement le **17 décembre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Dmitry, EVTYGUIN

Associate Professor, Université d'Aveiro, Portugal, Rapporteur

M. Stéphane, GRELIER

Professeur, ENSCPB, Rapporteur

M. Joël, ALBET

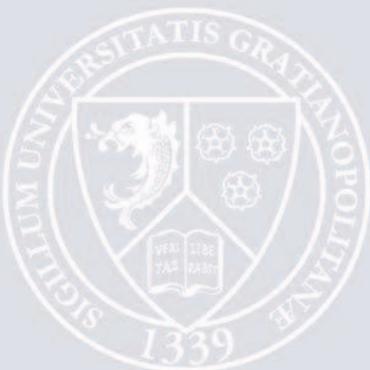
Professeur, INP-ENSIACET, Président du jury, Examineur

M. Dominique LACHENAL

Professeur, Grenoble-INP, Directeur de thèse

Mme Christine CHIRAT

Maitre de conférences, Grenoble-INP, Co-Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2) dans le cadre du projet « Polywood ».

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de thèse, Dominique Lachenal, pour m'avoir fait partager son goût pour la recherche et m'avoir guidé dans ma démarche scientifique tout au long de ces trois ans. J'adresse aussi mes remerciements à ma co-directrice de thèse, Christine Chirat, pour son accompagnement au cours de ma thèse.

Plusieurs collaborations ont été mises en place durant ces travaux. Je tiens donc à remercier, Dmitry Evtuguin, de l'université d'Aveiro, l'usine Caïma de la société Altri, Hans Theliander de l'université de Chalmers et les membres du projet Polywood.

Je remercie les membres du jury, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et d'y avoir apporté leurs commentaires et leurs suggestions.

Mes remerciements sont aussi adressés aux personnes de l'équipe Biochip ainsi qu'à toutes les personnes du laboratoire pour leur sympathie et leur disponibilité. Je pense particulièrement à tous mes collègues thésards, en particulier aux « adeptes de la pause de 16h ».

Mes remerciements vont également à ma famille pour leur soutien affectif. Je remercie enfin Fanny, qui fait de moi un homme heureux.

Table des matières

Remerciements.....	1
Introduction générale.....	8
Chapitre 1 : La cellulose et les composés du bois	12
1. La cellulose et les composés du bois	12
2. La cellulose	13
2.1. Description générale de la cellulose.....	13
2.2. Gonflement et dissolution de la cellulose	18
2.3. Réactivité chimique de la cellulose	22
3. Les hémicelluloses.....	25
3.1. Description à l'échelle moléculaire	25
3.2. Description à l'échelle supramoléculaire	28
3.3. Description à l'échelle macromoléculaire	28
3.4. Réactivité des hémicelluloses	28
4. La lignine.....	28
4.1. Structure moléculaire.....	28
4.2. Structure supra et macromoléculaire de la lignine.....	31
4.3. Réactivité de la lignine	31
5. Les extractibles.....	32
6. Organisation et interactions des composants du bois.....	32
6.1. Structure des parois végétales.....	32
6.2. Composition et organisation des composants des parois végétales	34
6.3. Liaisons entre les composés du bois	35
7. Les pâtes à dissoudre.....	36

7.1.	Définition de la pâte à dissoudre	36
7.2.	Propriétés des pâtes à dissoudre	48
8.	Les procédés de production des pâtes à dissoudre de bois.....	59
8.1.	Procédé au bisulfite	60
8.2.	Procédé pré hydrolyse kraft.....	63
8.3.	Procédés nouveaux.....	69
9.	Purification et blanchiment des pâtes pour la fabrication de pâte à dissoudre	70
9.1.	Traitement d'extraction des hémicelluloses	70
9.2.	Blanchiment de la pâte à dissoudre	78
Conclusion du chapitre 1: Avantages et inconvénients des procédés kraft et bisulfite pour la production de pâte à dissoudre.....		79
Chapitre 2. Etudes de techniques d'extraction d'hémicelluloses pour la conversion de pâte kraft de résineux en pâte à dissoudre		85
1.	Etude de l'extraction alcaline à froid (ou cold caustic extraction CCE)	85
1.1.	Etude de l'extraction alcaline à froid : impact sur l'extraction des hémicelluloses de pâte kraft de résineux	87
1.2.	Effet des conditions de la CCE sur la formation de cellulose II	93
1.3.	Conclusion sur l'étude de la CCE.....	96
2.	Etude du procédé A-HCE.....	96
2.1.	Description du concept	96
2.2.	Etude de l'influence des conditions du stade A sur une pâte de résineux	98
2.3.	Conclusions du procédé d'extraction A-HCE.....	111
3.	Application d'enzymes pour l'extraction d'hémicelluloses de pâte kraft	112
3.1.	Etude de l'action des enzymes sur l'extraction des hémicelluloses de pâte kraft de résineux	113

3.2. Matériels et méthodes :.....	113
3.3. Couplage des traitements enzymatiques avec les traitements CCE et HCE.....	117
3.4. Conclusion sur l'étude enzymatique.....	122
Conclusion du chapitre 2	123
Chapitre 3 Description de séquences de production de pâte à dissoudre.....	125
1. Comparaison des séquences de blanchiment et de purification	125
1.1. Descriptions des séquences de blanchiment et purification.....	125
2. Résultats et discussion.....	127
2.1. Blancheur.....	127
2.2. Degré de polymérisation de la pâte.....	127
2.3. Distribution de masse moléculaire	129
2.4. Composition chimique des pâtes.....	130
2.5. Réactivité Fock.....	131
2.6. Rendement.....	131
Conclusion du chapitre 3	132
Chapitre 4 Compréhension et amélioration de l'extraction des hémicelluloses.....	135
1. Modification de l'accessibilité des pâtes par traitements de raffinage	138
1.1. Matériels et méthodes.....	138
1.2. Impact du raffinage sur la composition et sur la morphologie des fibres.....	139
1.3. Effet du raffinage sur l'extraction des hémicelluloses par extraction alcaline à froid (CCE):.....	140
1.4. Effet du raffinage sur l'extraction des hémicelluloses par un stade enzymatique	142
1.5. Conclusion de l'effet du raffinage comme prétraitement pour l'extraction enzymatique et alcaline à froid des hémicelluloses.....	142

2.	Modification de l'accessibilité des pâtes par explosion à la vapeur	143
2.1.	Matériels et méthodes.....	144
2.2.	Analyse des effluents de l'explosion à la vapeur:	145
2.3.	Effet de l'explosion à la vapeur sur la morphologie des fibres :.....	148
2.4.	Influence de l'explosion à la vapeur sur l'activité enzymatique.....	149
2.5.	Influence sur la CCE.....	152
2.6.	Conclusion de l'effet du prétraitement d'explosion à la vapeur sur l'extraction enzymatique et par extraction alcaline à froid des hémicelluloses	153
3.	Etude de l'influence de la solubilité des hémicelluloses par oxydation avec le système NaClO/NaBr/TEMPO.....	154
3.1.	Procédure expérimentale :	155
3.2.	Mesure du taux de carboxyle.....	155
3.3.	Extraction alcaline à froid (CCE) des pâtes traitées par le TEMPO	156
	Conclusion du chapitre 4	157
	Chapitre 5 Observation microscopique du gonflement des fibres dans une solution de cupriethylenediamine : influence de différents traitements des pâtes à dissoudre et relation avec leur réactivité	159
1.	Mise au point d'un protocole d'observation du gonflement des fibres dans une solution de cupriéthylènediamine	161
1.1.	Observation du gonflement et de la dissolution des fibres au microscope optique :.....	161
1.2.	Mesure du gonflement par mesure MorFi.....	164
2.	Influence des procédés et des propriétés des pâtes sur le gonflement des fibres : observation et quantification par mesure MorFi	167
2.1.	Résultats d'ensemble de gonflement sur les différentes pâtes étudiées	167
2.2.	Influence du DP sur le gonflement	169

2.3.	Influence des procédés de production sur le gonflement	170
2.4.	Influence du traitement cellulase sur le gonflement	172
2.5.	Influence d'un traitement par CCE sur le gonflement.....	173
2.6.	Influence d'un traitement d'hydrolyse acide sur le gonflement.....	173
2.7.	Conclusion sur les effets des procédés et traitements sur le gonflement dans la solution de CUEN	175
3.	Corrélation entre la réactivité Fock et la mesure de gonflement Morfi.....	175
3.1.	Pâtes étudiées	176
3.2.	Corrélation entre la réactivité Fock et la mesure de gonflement par le Morfi	178
	Conclusion du chapitre 5	181
	Conclusion générale et perspectives	184
	Chapitre 6. Matériels et méthodes.....	190
1.	Analyse des pâtes	190
1.1.	Indice kappa	190
1.2.	Mesure des acides hexenuroniques	191
1.3.	Composition des pâtes en polysaccharides.....	192
1.4.	Cellulose II.....	193
1.5.	Taux de carboxyle par méthode au bleu de méthylène	194
1.6.	Blancheur ISO	195
1.7.	Degré de polymérisation	195
1.8.	Mesure de la distribution de masse moléculaire.....	195
1.9.	Réactivité Fock.....	196
1.10.	Analyse Morfi.....	197
2.	Protocole de traitement des pâtes	198

2.1.	Extraction alcaline à froid (CCE).....	198
2.2.	Extraction alcaline à chaud (HCE)	199
2.3.	Stade Enzymatique.....	199
2.4.	Stade Acide (Stade A).....	199
2.5.	Stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (stade P).....	200
2.6.	Stade Z	200
2.7.	Stade H.....	200
2.8.	Stade B.....	201
2.9.	Stade Tempo.....	201
3.	Traitement mécanique.....	201
3.1.	Raffinage.....	201
3.2.	Explosion à la vapeur	202
	Références bibliographiques	204
	Annexe I : Publication n°1.....	Erreur ! Signet non défini.
	Annexe II: Publication n°2	Erreur ! Signet non défini.

Introduction générale

Les pâtes à dissoudre, produites majoritairement à partir de bois (90% de la production) ou de coton, sont les matières premières pour la production de fibres cellulosiques régénérées pour applications textiles (viscose, Lyocell...) et de dérivés cellulosiques (ester, éther ou nitrate de cellulose). Ces produits connaissent actuellement un fort regain d'intérêt puisqu'ils représentent une alternative aux matériaux et aux fibres issues de ressources pétrolières. Ainsi, la production de pâte à dissoudre devrait croître fortement au cours de la prochaine décennie.

Les pâtes à dissoudre sont composées au minimum de 95% de cellulose. Actuellement, deux procédés de production sont utilisés pour la production de pâtes à dissoudre : le procédé au bisulfite acide (qui représente 80% de la production) et le procédé dit « pré-hydrolyse-kraft ». Ces procédés sont très proches de ceux utilisés pour la production de pâte à papier chimique. Cependant, il est nécessaire de réaliser une étape d'extraction des hémicelluloses, soit avant la cuisson du bois dans le cas du procédé kraft, soit sur la pâte produite dans le cas des pâtes au bisulfite, de façon à satisfaire aux critères de qualité exigés. Ces extractions sont de nature différente suivant les cas. Il s'agit d'une pré-hydrolyse acide à haute température (150-170°C) appliquée sur les copeaux en amont de la cuisson dans le cas du procédé pré-hydrolyse kraft et d'une extraction alcaline à chaud (entre 110 et 140°C) réalisée en aval de la cuisson dans le cas du procédé au bisulfite.

La situation de certaines usines kraft produisant actuellement de la pâte à papier est critique. En effet, l'industrie papetière est une industrie lourde dans laquelle la capacité de production et le prix des matières premières (le bois principalement) sont des facteurs clés pour la rentabilité économique d'une usine. Par conséquent, les usines de plus petites capacités, principalement situées en Europe ou en Amérique du nord, ont du mal à survivre face aux gigantesques usines d'Amérique du sud ou d'Indonésie qui sont de plus alimentées par du bois à croissance rapide. L'unique possibilité de survie à moyen-long terme de ces usines européennes est de produire, à partir de bois, des

produits de plus haute valeur ajoutée que la pâte à papier. Un des concepts proposés pour atteindre ce but est celui de la bioraffinerie papetière. Ce terme créé par analogie aux raffineries pétrolières, décrit une installation industrielle destinée à valoriser la biomasse dans son ensemble en une gamme de produits qui peut prendre la forme de produits chimiques, de carburants ou d'énergie.

Les procédés utilisés pour la production de pâtes à dissoudre peuvent être une base de cette bioraffinerie. En effet par exemple, dans le cas de la production de pâte à dissoudre par le procédé pré-hydrolyse kraft, les trois constituants majoritaires, à savoir la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, sont séparés sous une forme valorisable. Cependant, seule la cellulose est bien valorisée sous forme de pâte à dissoudre. Les hémicelluloses et la lignine sont brûlées dans une chaudière de régénération, ce qui assure l'autonomie énergétique de l'usine et produit même un excédent d'énergie. Pourtant, les hémicelluloses ont un pouvoir calorifique faible. La valeur ajoutée associée à cette valorisation des hémicelluloses est donc très modeste. L'utilisation des hémicelluloses comme matières premières pour la production de produits chimiques serait beaucoup plus profitable. C'est ainsi que le projet Polywood, qui sert de cadre à cette thèse, se propose d'associer dans un même procédé, la production de pâte à dissoudre à partir de la cellulose de bois de résineux et la valorisation des hémicelluloses extraites en tant que matières première pour la production de polyamides.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer des procédés alternatifs de production de pâte à dissoudre et d'extraction des hémicelluloses qui soient éventuellement plus simples à mettre en œuvre et plus économiques que les solutions actuelles. En effet, les usines kraft papetières voulant actuellement se convertir pour la production de pâte à dissoudre n'ont d'autre choix que d'investir dans une technologie de pré-hydrolyse pour extraire les hémicelluloses et ainsi, atteindre la pureté en cellulose nécessaire aux caractéristiques des pâtes à dissoudre. Cette technologie est coûteuse et représente un changement majeur dans la ligne de production puisqu'elle est située en amont du procédé (avant la cuisson kraft).

L'ajout d'une étape d'extraction d'hémicelluloses après la cuisson, c'est-à-dire directement sur une pâte à papier kraft, pourrait être une solution alternative plus simple qu'une pré-hydrolyse. Par ailleurs, elle offrirait une grande flexibilité à l'usine qui pourrait alterner entre la fabrication de pâte à dissoudre et celle de pâte papetière en fonction de la situation du marché. Le développement et l'optimisation de procédés d'extractions d'hémicelluloses de pâte à papier kraft est le propos principal de cette thèse. La compréhension des phénomènes régissant l'extraction des hémicelluloses et les impacts de ces traitements sur les propriétés des pâtes à dissoudre ont ensuite été étudiés dans une deuxième partie.

Chapitre 1 : La cellulose et les composés du bois

1. La cellulose et les composés du bois

Le bois est, avec le coton, la principale source de matière première pour la production de pâte à dissoudre [1]. Le bois est composé de quatre constituants: la cellulose, la lignine, les hémicelluloses et les extractibles. Leurs proportions dépendent de la nature (feuillus ou résineux) et de l'espèce du bois (Tableau 1).

Tableau 1. Composition chimique du bois [2]

Composant du bois	Feuillus	Résineux
Cellulose (%)	40-50	45-50
Hémicellulose (%)	22-35 dont :	20-30 dont :
Galactoglucomannane (%)	2-5	15-20
Glucoroxylan (%)	20-30	5-10
Lignine (%)	20-30	25-35
Extractifs (%)	1-5	3-8

Les molécules de cellulose, principal constituant du bois, sont arrangées sous forme de fibrilles. Ces fibrilles vont se retrouver à l'intérieur des fibres du bois, créant avec les hémicelluloses et la lignine une architecture complexe (les parois) conférant à ces fibres une résistance mécanique remarquable [3]. Transformées en pâte à dissoudre, les fibres ne contiendront plus que des fibrilles de cellulose associées à de faibles quantités d'hémicelluloses résiduelles (< 5%).

Afin de comprendre les enjeux de l'extraction et de la purification de la cellulose, il est nécessaire de décrire à différentes échelles (moléculaire, supramoléculaire et macroscopique) les composants du bois et de définir les interactions existant entre ces composants.

2. La cellulose

2.1. Description générale de la cellulose

2.1.1. Description à l'échelle moléculaire

La cellulose est un homopolymère de type β -D-glucane. Son motif répétitif, composé de deux unités β -D-glucopyranoses liées par une liaison glycosidique β -1-4, est appelé cellobiose (Figure 1). Chaque unité d'anhydroglucose possède trois groupes hydroxyle en position C2, C3 et C6, permettant à la cellulose de participer à des réactions typiques des alcools primaires et secondaires. Les extrémités d'une chaîne de cellulose ne sont pas identiques : une des extrémités, composée d'une fonction hémiacétal, est réductrice tandis que la seconde extrémité de la chaîne, constituée par un groupement alcool, est non réductrice. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose (exprimant ici le nombre d'unités glucoses) est d'environ 10000 dans le bois et peut atteindre 15000 pour des linters de coton [2]. Dans la cellulose extraite (sous forme de pâte papetière ou de pâte à dissoudre), le DP de la cellulose est compris entre 300 et 1700. La réduction du DP résulte des différents traitements subis par le bois lors de l'opération d'extraction de la cellulose [4].

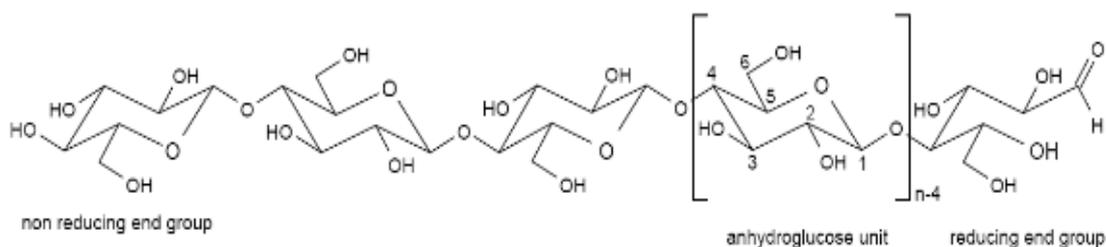


Figure 1. Structure moléculaire de la cellulose [5]

2.1.2. Description à l'échelle supramoléculaire

Dans la conformation chaise, les groupes hydroxyles de chaque unité sont orientés équatorialement et les atomes d'hydrogènes axialement. Ainsi, les interactions entre les substituants et les cycles pyranoses sont minimisées et font de la cellulose une chaîne très stable ayant la forme d'un long ruban. Les groupes hydroxyles présent sur les

carbones C2, C3 et C6 ont tendance à former un réseau complexe de liaisons hydrogène intra et inter moléculaires (Figure 2). La cellulose est ainsi composée de chaînes associées les unes aux autres. Cet arrangement comprend des zones ordonnées dites zones cristallines et de zone moins ordonnées dites amorphes [5]. Le degré de cristallinité de la cellulose dans une pâte de bois est d'environ 60 à 70% [6]. Ceci explique en partie la faible solubilité de la cellulose dans la plupart des solvants et sa forte résistance aux traitements chimiques.

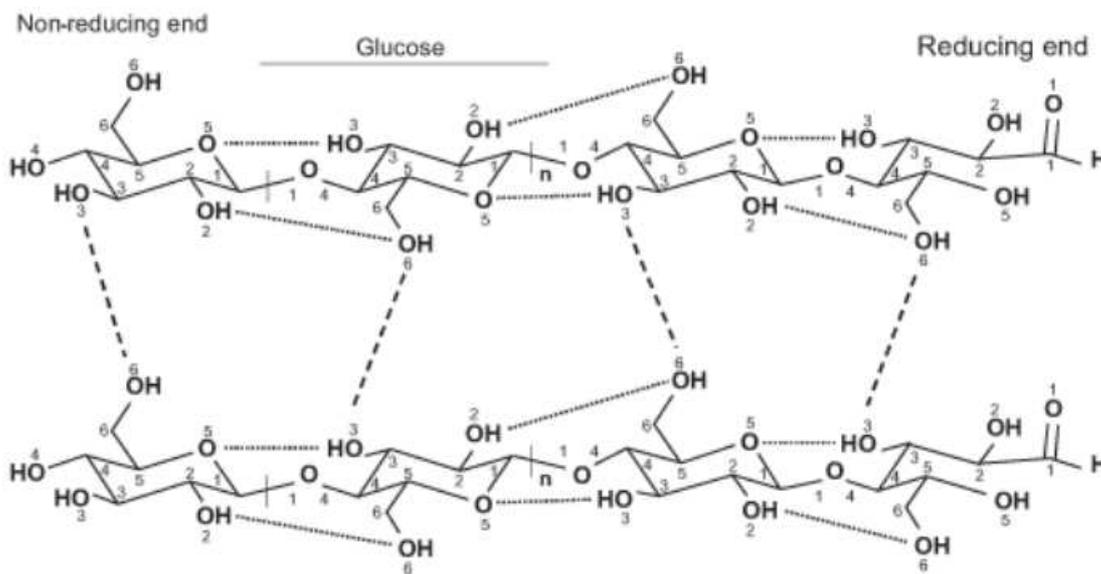


Figure 2. Réseau de liaisons hydrogène de la cellulose I [5]

La cellulose cristalline possède plusieurs formes cristallographiques dont les deux principales sont la cellulose I et la cellulose II. Les techniques de résonance magnétique nucléaire, de diffraction de rayon X et de modélisation théorique moléculaire ont permis d'établir la structure de ces formes.

La cellulose I est la forme cristallographique de la cellulose native. Cette forme est une forme métastable. L'arrangement des chaînes de cellulose dans la cellulose I est parallèle. Cela signifie que les chaînes de cellulose sont empacotées de manière parallèle (les extrémités réductrices sont côte à côte). La cellulose I se décline en deux formes : la cellulose I α et I β . Ces deux formes se distinguent notamment par leurs types de mailles qui est triclinique à une chaîne pour la cellulose I α et est monoclinique à deux chaînes pour la cellulose I β (Figure 3) [7].

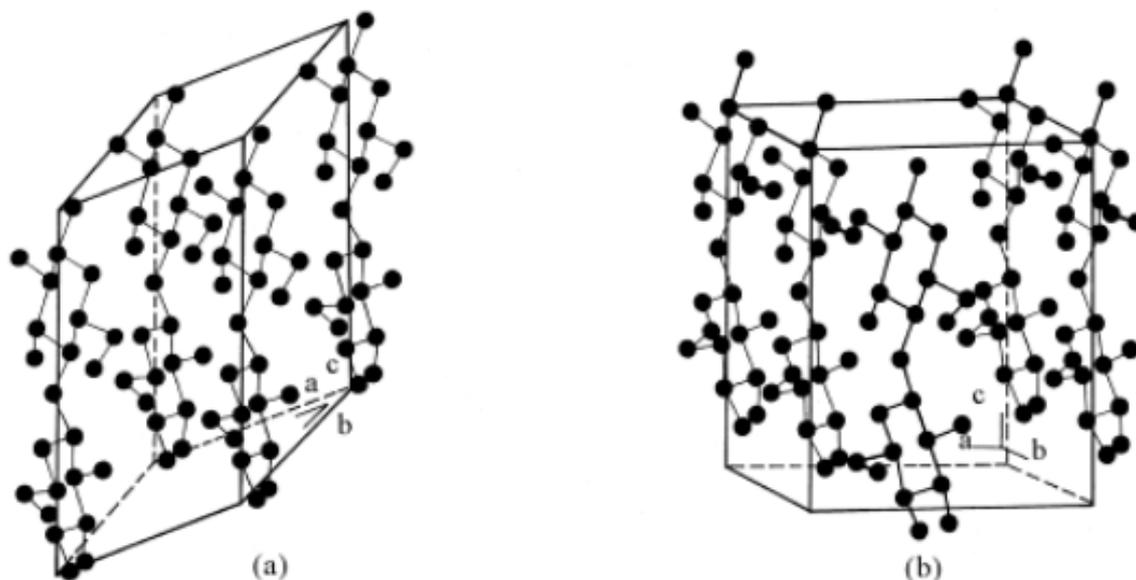


Figure 3. Structure cristalline de la cellulose I α (a) et I β (b) [8]

La cellulose II est obtenue par dissolution puis régénération de la cellulose ou bien par mercerisation (voir chapitre gonflement et mercerisation de la cellulose). Cette forme est plus stable que la cellulose I ce qui rend la conversion de la cellulose I en cellulose II irréversible. Les chaînes de cellulose II sont antiparallèles favorisant ainsi la stabilité de la structure par la formation de liaisons hydrogène supplémentaires. Le type de maille correspondant est monoclinique à deux chaînes[1][7][9][10]. Les principales liaisons hydrogène intramoléculaires de la cellulose I sont des liaisons O3-H-O5 et O2-H-O6 ce qui est également le cas pour la cellulose II (Figure 2 et Figure 4).

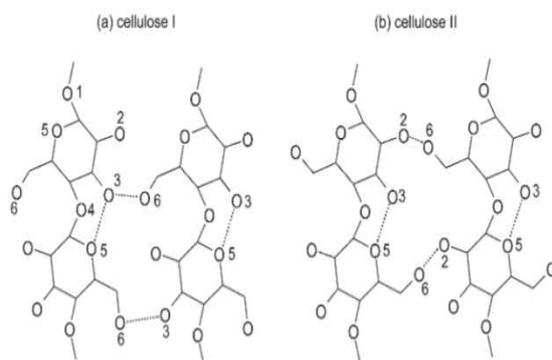


Figure 4. Liaison hydrogène de la cellulose I et de la cellulose II [11]

Dans le cas de la cellulose I, les liaisons hydrogènes intermoléculaires O6-H-O3 « lient » les chaînes voisines le long du même axe. Ainsi, les liaisons hydrogène inter chaînes se limitent aux chaînes appartenant à un même plan (Figure 5).

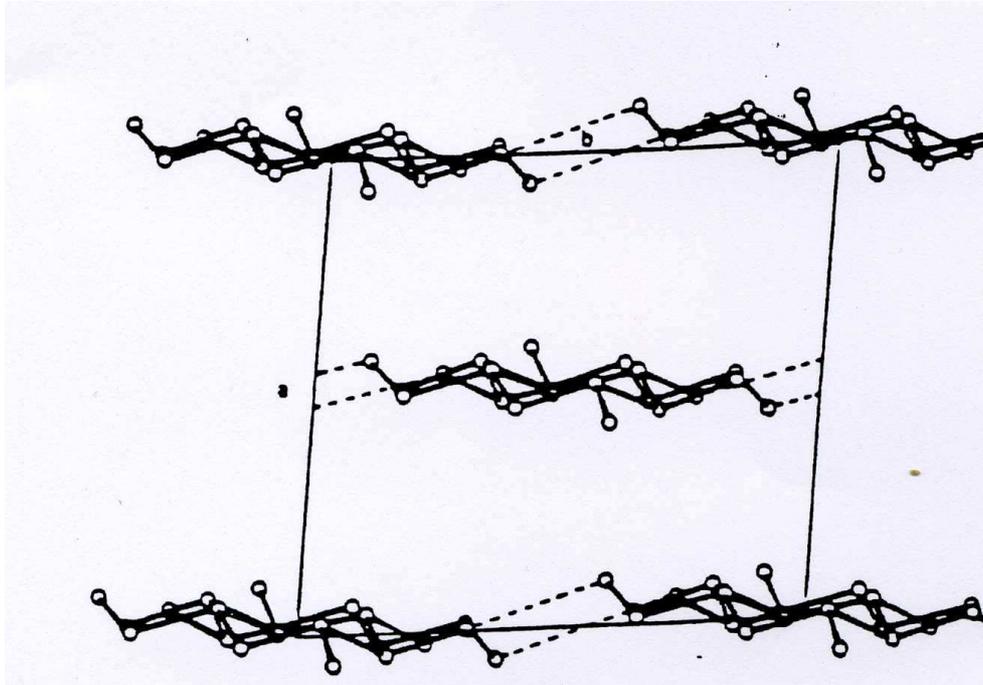


Figure 5. Organisation des liaisons hydrogène dans la structure cristalline cellulose I (les liaisons hydrogènes sont indiquées en pointillées)

Dans le cas de la cellulose II, les liaisons hydrogènes intermoléculaires sont de type O2-H-O6. Ces liaisons existent entre les chaînes voisines situées le long du même axe mais aussi avec les chaînes situées dans les plans inférieurs et supérieurs (Figure 4 et Figure 6). La cellulose II forme ainsi un réseau plus dense que la cellulose I [12].

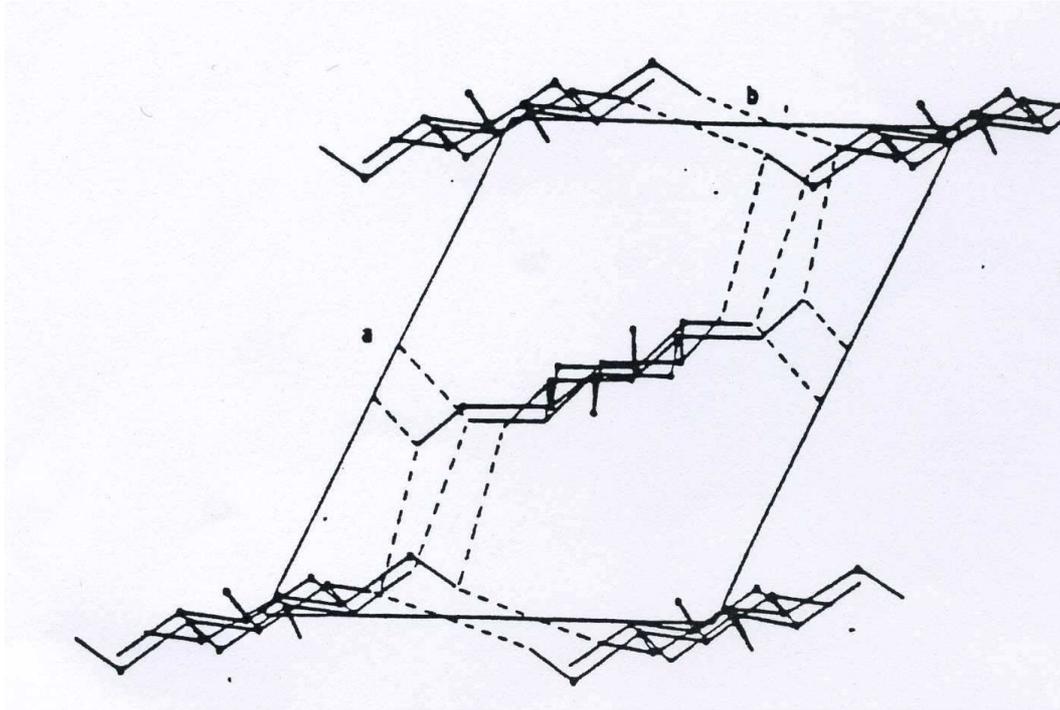


Figure 6. Organisation des liaisons hydrogène dans la structure cristalline cellulose II (les liaisons hydrogènes sont indiquées en pointillées)

2.1.3. Echelle macroscopique

La forte tendance des molécules de cellulose à former des liaisons hydrogène, a pour conséquence que les molécules de cellulose s'agrègent pour former des fibrilles de cellulose (bâtonnets de largeur 2 à 50 nm et de quelques microns de longueur). Comme indiqué précédemment, dans une fibrille qui pourra contenir quelques centaines de chaînes au maximum, l'ordre n'est pas parfait. Il existe le long des fibrilles des régions où l'arrangement des chaînes est parfait (zones cristallines de cellulose I) et d'autres où des distorsions existent dans l'arrangement des chaînes (zones amorphes). Ces fibrilles se regroupent pour constituer avec les hémicelluloses et la lignine les parois des fibres [13]. La morphologie et la longueur des fibres dépendent de la nature du bois. Ainsi, les bois résineux possèdent des fibres plus longues (2-4mm) que les feuillus (1-2mm).

2.2. Gonflement et dissolution de la cellulose

2.2.1. Gonflement de la cellulose

Le gonflement de la cellulose est un phénomène largement utilisé pour la purification de la cellulose et lors de la fabrication de dérivés de cellulose (viscose, esters, éthers...). Il permet d'augmenter l'accessibilité des sites réactifs de la cellulose (les groupes hydroxyle des carbones 2, 3 et 6) et par conséquent de favoriser la dissolution et/ou la fonctionnalisation de la cellulose.

Le processus de gonflement de la cellulose est similaire à celui de sa dissolution. En effet, certains agents de gonflement peuvent être, sous certaines conditions, des solvants de la cellulose. Le gonflement consiste en un changement physique des fibres, se traduisant par une augmentation de volume des parois due à la destruction partielle des liaisons hydrogène et à la pénétration du solvant entre les chaînes. Certains liens subsistent néanmoins entre ces chaînes qui ne prennent donc pas leur indépendance. La dissolution se produit quand le gonflement devient tel que les chaînes se désolidarisent complètement les unes des autres et constituent avec le solvant une phase unique[14].

Le gonflement de la cellulose peut être inter-cristallin, dans ce cas l'agent gonflant pénètre dans les zones amorphes situées entre les zones cristallines, ou bien intra-cristallin, où l'agent gonflant pénètre dans les zones cristallines et peut donc modifier la structure cristalline de la cellulose [14].

Le potentiel de gonflement d'un solvant dépend de la taille de la molécule du solvant, de sa polarité et de sa capacité à générer des liaisons hydrogènes. La mesure LRV (liquid retention value) permet d'estimer le pouvoir gonflant d'un solvant. L'eau, l'hydroxyde de sodium et l'acide acétique sont les agents de gonflement les plus couramment utilisés dans l'industrie [15]. Le cas particulier du gonflement dans une solution d'hydroxyde de sodium est traité dans ce chapitre. En effet, le gonflement de la cellulose par de la soude est à la fois utilisé pour purifier la cellulose (dissolution d'une partie des hémicelluloses) et aussi lors de la première étape de production de fils de

viscose pour améliorer l'accessibilité des groupements OH de la cellulose et permettre leur réaction avec le disulfure de carbone

Gonflement par l'hydroxyde de sodium

Le traitement de la cellulose dans une solution d'hydroxyde de sodium suffisamment concentrée provoque un gonflement inter et intra cristallin. Le gonflement a des effets à différentes échelles.

Au niveau moléculaire, les interactions entre les ions Na^+ (hydraté) et OH^- et les groupes hydroxyle de la cellulose provoquent la rupture des liaisons hydrogènes [5].

Au niveau supramoléculaire, la cellulose peut subir dans certaines conditions (concentration de solution de NaOH supérieure à environ 9% soit 90gL^{-1}) une modification de la conformation de ses chaînes provoquant la conversion de la cellulose I en cellulose II. Ce phénomène, découvert par Mercer en 1844 et appelé mercerisation, résulte du gonflement des fibrilles à un niveau tel que les chaînes de cellulose d'une fibrille arrivent à se déplacer latéralement et viennent s'associer avec les chaînes d'une fibrille voisine dont l'orientation serait opposée (dans une fibrille toutes les chaînes sont orientées dans une même direction, mais cette direction peut être opposée dans la fibrille d'à côté). Cette association antiparallèle étant plus stable, elle est irréversible et subsiste donc lors d'un lavage ultérieur. Il s'est formé de la cellulose II [16].

L'effet du gonflement à l'échelle des fibres de cellulose se traduit par une augmentation de la largeur des fibres. En fonction des conditions de température et de concentration de la solution de soude ainsi que du type de fibres, un phénomène de ballonnement peut être également observé (Figure 7)[17]. Il résulte d'un gonflement inhomogène, certaines zones subissant un gonflement intense alors que d'autres zones ne sont pas affectées.



Figure 7. Phénomène de ballonnement[17]

Le gonflement de la cellulose varie avec la concentration en hydroxyde de sodium et avec la température. D'une manière générale, le gonflement de la cellulose dans une solution de soude atteint un maximum pour une concentration en soude de 10% puis diminue. Une augmentation de la température réduit le gonflement de la cellulose [18]. Deux facteurs peuvent expliquer l'évolution du gonflement de la cellulose en fonction de la concentration en soude :

- La pénétration des ions Na^+ (hydraté) et OH^- dans la structure de la cellulose qui augmente avec l'augmentation de l'alcali.
- La capacité d'hydratation des ions Na^+ qui diminue avec l'augmentation de la concentration en alcali quand la quantité d'eau devient insuffisante [5].

Ainsi, à basse concentration, le premier facteur prédomine ce qui explique l'augmentation de gonflement jusqu'à 10% de concentration en soude environ (2,5N). Puis, une fois la structure de la cellulose totalement imprégnée, l'augmentation de l'alcali diminue l'hydratation des Na^+ réduisant la taille de ce cation hydraté et donc le gonflement de la cellulose. Une augmentation de la température provoque une diminution du degré d'hydratation de Na^+ et donc une diminution du gonflement de la cellulose [19].

2.2.2. Dissolution de la cellulose

La cellulose est difficile à dissoudre. En effet, les zones cristallines de la cellulose combinées à la solidité de l'arrangement des chaînes de cellulose du fait des liaisons hydrogène la rendent insoluble dans de nombreux solvants. Ainsi la cellulose est insoluble dans l'eau et dans la pluparts des solvants organiques [11], [16].

Les solvants de la cellulose sont classés en deux catégories : les « solvants directs » décrivant les solvants capables de dissoudre la cellulose uniquement par des actions modifiant les interactions intermoléculaires de la cellulose et les « solvants indirects » nécessitant une dérivation de la cellulose avant dissolution. Parmi les solvants directs, deux familles peuvent être distinguées : les solvants aqueux et les solvants non aqueux [20].

Parmi la famille des solvants aqueux, les agents complexants tels que l'hydroxyde de cuprammonium (cuam), la cupriéthylène diamine (cuen) ou le cadmium éthylènediamine (cadoxen) sont connus pour dissoudre la cellulose. Il a été montré plus récemment que des solutions de NaOH additionnées d'urée ou de thio-urée étaient également capables de dissoudre la cellulose [21],[22].

Les solvants non-aqueux sont le plus souvent composés de mélange de solvants organiques, tel que DMAC (diméthylacétamide), avec des composés aminés (cupriéthylènediamine) ou des sels (chlorure de lithium..). Un solvant constitué d'un seul composé est utilisé industriellement pour la fabrication de fils de cellulose régénérée : l'oxyde de N-méthylmorpholine (NMMO). En effet, le NMMO est le solvant employé dans la fabrication de fibres textiles dans le procédé Lyocell. Le NNMO étant sous forme solide à une température inférieure à 100°C, la dissolution n'est toutefois possible qu'à des températures proches de 100°C,

Certains liquides ioniques tels que le 1-butyl-3-méthylimidazolium (BminCl) ou 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EminAc) permettent la dissolution de la cellulose. Ces solvants connaissent actuellement un intérêt particulier car ils sont considérés comme des solvants « verts » [23].

La famille des « solvants indirects », nécessitant une transformation de la cellulose en un ester ou un éther pour permettre sa dissolution, est vaste. La dérivation en xanthate de cellulose, à la base du procédé viscosé, est la plus importante à échelle industrielle [24]. La cellulose est dérivée en xanthate de cellulose, soluble en milieu aqueux alcalin, par réaction avec du disulfure de carbone CS₂. La dérivation en carbamate de cellulose, formate ou dichloracétate sont des alternatives à la dérivation en xanthate. L'acétate de cellulose est également utilisé à échelle industrielle pour la fabrication de plastiques ou de filtres à cigarette.

2.3. Réactivité chimique de la cellulose

Chaque unité glucose qui compose la cellulose possède trois groupes hydroxyles : deux hydroxyles secondaires portés par les carbones 2 et 3 et un hydroxyle primaire porté par le carbone 6. Ces fonctions alcools sont les sites réactifs lors de la fabrication des dérivés cellulosiques. En effet, ils permettent des modifications de la cellulose par des réactions sur des alcools primaires et secondaires [1]. Les éthers et les esters de cellulose constituent les principaux dérivés de cellulose [6]. Les transformations chimiques faisant intervenir les carbones C1 et C4 sont des réactions de dégradation des chaînes de cellulose, par oxydation, hydrolyse acide ou hydrolyse basique.

2.3.1. Dérivation de la cellulose

Réaction d'éthérisation

L'éthérisation de la cellulose est réalisée pour la production d'éthers de cellulose. Ceux-ci sont utilisés en tant qu'épaississants ou émulsifiants dans la formulation de peintures et vernis et des produits pharmaceutiques, cosmétiques, agroalimentaires. D'une manière générale l'éthérisation de la cellulose consiste en la réaction de la cellulose avec des halogénoalcanes, des époxydes ou des acides carboxyliques halogénés. Il existe ainsi trois familles d'éthers de cellulose (alkyl, hydroxylalkyl et carboxyalkyl cellulose)[25].

Réaction d'estérification

L'estérification des groupements hydroxyles de la cellulose permettent la production de trois types de dérivé cellulosique : le xanthate de cellulose (intermédiaire du procédé viscosé), l'acétate de celluloses et le nitrate de celluloses. La réaction conduisant à l'acétate et au nitrate fait intervenir l'acide acétique (introduit sous la forme d'anhydride acétique) et l'acide nitrique respectivement [25]. Suivant l'application finale, le degré de substitution recherché varie. Dans le cas des acétates de cellulose, le degré de substitution est compris entre 1,8 et 2,5 [5]. Dans le cas d'un nitrate de cellulose il varie entre 1,8 et 2,8.

2.3.2. Réaction vis-à-vis des acides

L'hydrolyse acide des liaisons glycosidiques de la cellulose est notamment à l'origine de la chute du DP lors de cuisson du bois en milieu acide (par exemple dans le cas des procédés de cuisson au bisulfite). Le mécanisme de réaction est présenté dans la Figure 8. La première étape consiste en la protonation de l'oxygène de la liaison hémiacétal (et de l'oxygène du cycle mais de façon minoritaire). Un carbocation se forme par scission de la liaison glycosidique. Ce carbocation est stabilisé par l'atome d'oxygène voisin. Il est ensuite hydraté pour former un nouveau groupe terminal réducteur [1].

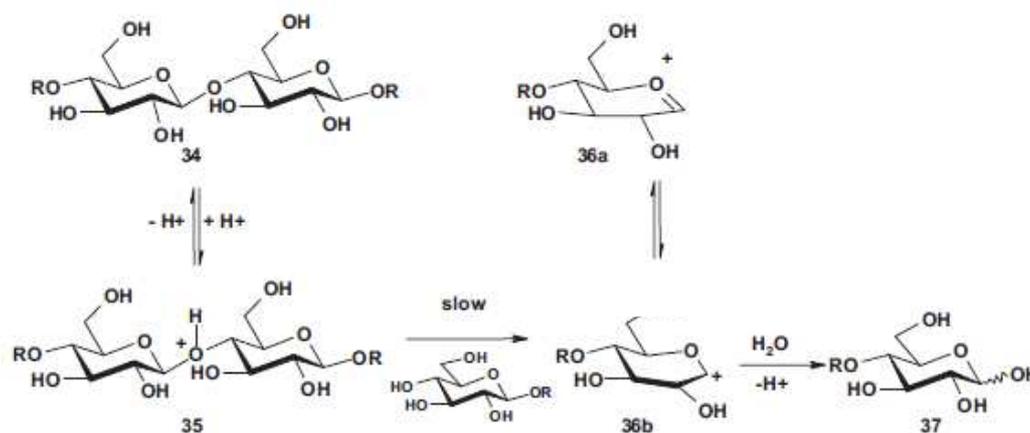


Figure 8. Mécanisme d'hydrolyse acide [1]

2.3.3. Réaction vis-à-vis des bases

Réaction de Peeling

La cellulose est relativement stable en milieu basique. Cependant à des températures supérieures à 100°C, une réaction de dépolymérisation de la cellulose appelée peeling intervient. Le peeling est une réaction qui s'attaque aux extrémités réductrices des chaînes de cellulose en les dépolymérant unité par unité jusqu'à ce qu'une réaction concurrente stoppe la réaction en formant une unité terminale stable (Figure 9). La chute de DP de la cellulose est d'environ 50 à 60 unités monomères, ce qui est très peu comparé au nombre d'unités dans une chaîne moyenne.

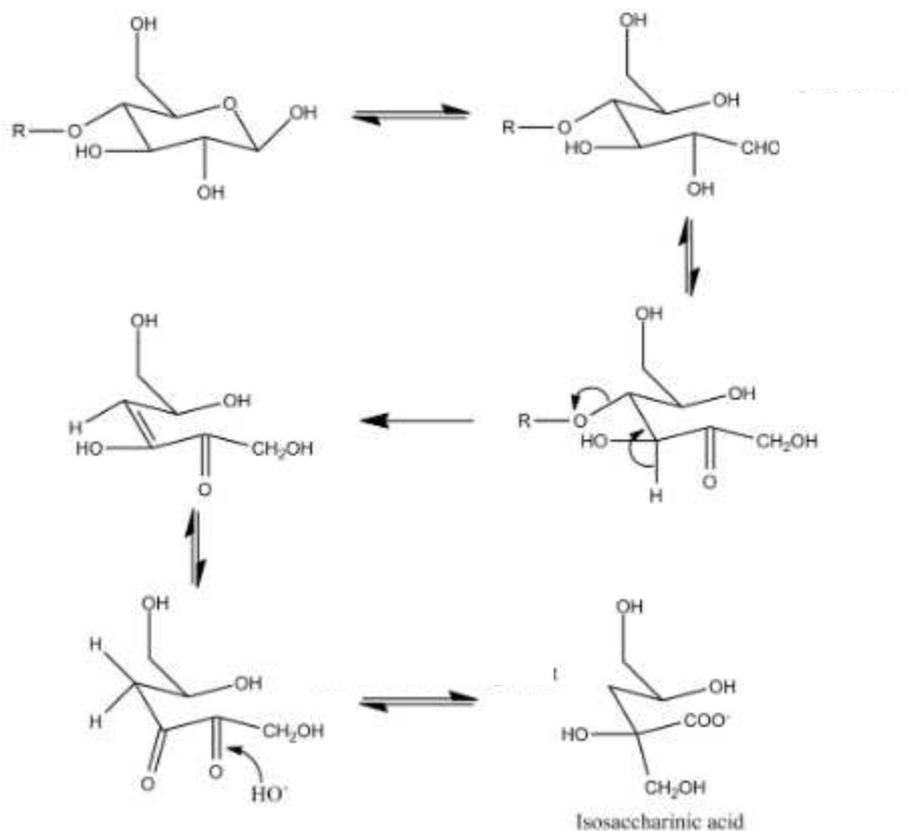


Figure 9. Mécanisme réactionnel de la réaction de peeling [26]

Hydrolyse basique

En milieu alcalin et à haute température élevée supérieure à 140°C, une rupture aléatoire des chaînes de cellulose apparaît. La première étape est l'ionisation du groupe

hydroxyle du carbone C2. La température élevée provoque une inversion de la conformation du cycle pyranose où les groupes hydroxyle sont équatoriaux vers une conformation où les groupes sont axiaux. Ce réarrangement permet une attaque nucléophile du groupe hydroxyle ionisé sur le carbone C1, entraînant la rupture de la liaison glycosidique (et donc la coupure de la chaîne). Enfin, par action de l'eau le groupe époxy formé s'ouvre pour former une nouvelle extrémité réductrice, sensible au peeling appelé alors peeling secondaire (Figure 10).

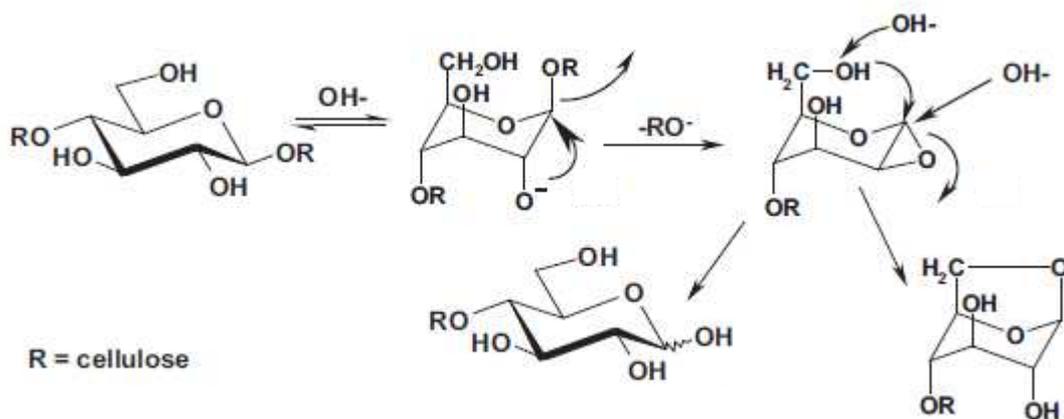


Figure 10. Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydrolyse basique [1]

3. Les hémicelluloses

3.1. Description à l'échelle moléculaire

D'un point de vue général, les hémicelluloses sont des homo ou hétéropolymères composés soit d'unités de type pentose (xylose et arabinose) ou bien d'unités de type hexose (glucose, mannose et galactose). Certaines unités ont parfois des groupes latéraux de type acide 4-O-méthylglucuronique ou bien acétyle. La structure des hémicelluloses est très dépendante des espèces et de la nature du bois (feuillus ou résineux) (Tableau 2). La colonne ratio du tableau 2, définit, dans le cas des galactoglucomannanes, que pour 3 à 4 unités mannose, il y a en moyenne 1 unité glucose 0.1 à 1 unité galactose et 1 groupe acétyle.

Tableau 2. Structure et composition des hémicelluloses (β -D-glucopyranose (β -D-Glcp); β -D-mannopyranose (β -D-Mannp); α -D-galactopyranose (α -D-Galp); β -D-xylopyranose (β -D-Xylp); 4-O-méthyl- α -D-glucopyranosyluronic acid (4-O-Me- α -D-GlcpA); α -L-Arabinofuranose (A-L-Araf)) [13]

Types de bois	Type d'hémicellulose	Quantité /bois %	Unités	Liaisons	Ratio	Degré de polymerisation
Résineux	Galacto-glucomannane	15-20	β -D-Mannp β -D-Glcp α -D-Galp Acétyle	1-4 1-4 1-6	3-4 1 0.1-1 1	100
	Arabino-glucuronoxylane	7-10	β -D-Xylp 4-O-Me- α -D-GlcpA A-L-Araf	1-4 1-2 1-3	10 2 1.3	100
Feuillus	Glucuronoxylane	15-30	β -D-Xylp 4-O-Me- α -D-GlcpA Acétyle	1-4 1-2	10 1 7	200
	Glucomannane	2-5	β -D-Mannp β -D-Glcp	1-4 1-4	1-2 1	200

Dans les bois résineux, les hémicelluloses majoritaires (15-20% du bois sec) sont les O-acétyl-galactoglucomannanes ou plus simplement glucomannanes. Ils sont composés d'unités glucose (15-25%) et mannose (75-85%) qui constituent la chaîne principale à laquelle peuvent être attachés des groupements acétyle et galactose (Figure 11).

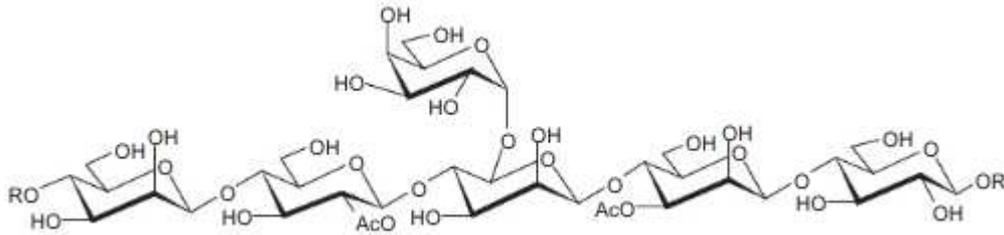


Figure 11. Galactoglucomannane de résineux [13]

Les arabino-(4-O-methylglucurono)xylanes ou xylanes représentent 5 à 10 % du bois sec de résineux. Ils sont composés d'une ossature d'unités xylose auxquelles sont rattachés des groupements arabinose et des groupements acides 4-O-methyl-glucuronique (Figure 12).

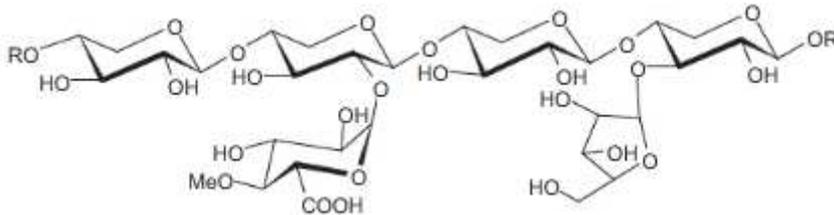


Figure 12. Xylane de résineux [13]

Les hémicelluloses de bois feuillus sont majoritairement constitués de O-acetyl-4-O-methylglucurono)xylanes appelés plus simplement xylanes. La chaîne de xylanes a pour groupements latéraux des acides 4-O-methylglucuroniques. De plus, les groupes OH des carbones C2 et C3 sont parfois substitués par un groupe acétyle (Figure 13)

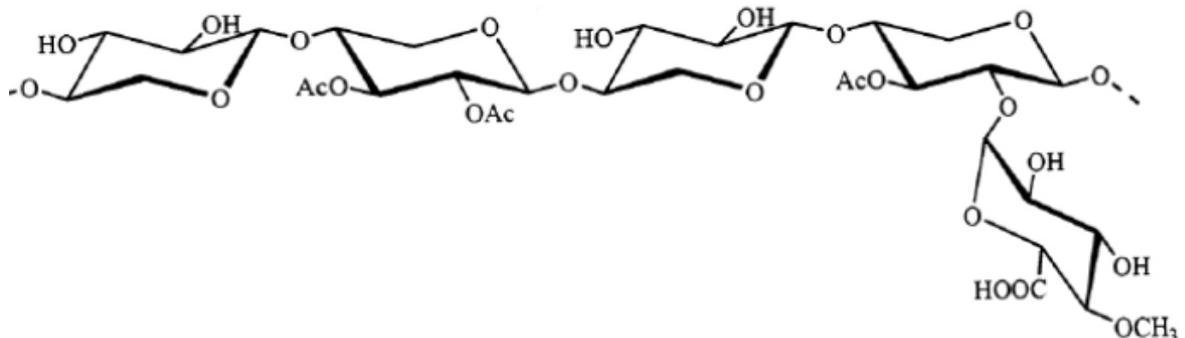


Figure 13. Xylane de feuillus [13]

Les glucomannanes de feuillus représentent le second type d'hémicellulose. Ils sont composés de chaînes simples d'unités glucose et mannose (Figure 14).

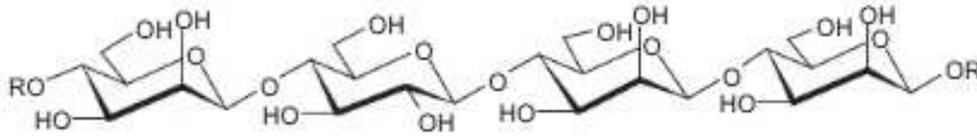


Figure 14. Glucomannane de feuillus [13]

3.2. Description à l'échelle supramoléculaire

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses ont des degrés de polymérisation relativement faible (100 à 200) et sont des polymères portant des groupements latéraux volumineux. Par conséquent, les hémicelluloses ne peuvent pas s'assembler en structure cristalline. Les hémicelluloses sont donc amorphes [2].

3.3. Description à l'échelle macromoléculaire

Présent au sein de la paroi cellulaire végétale, les hémicelluloses peuvent être associés à la cellulose par des liaisons hydrogène et à la lignine par des liaisons covalentes. [27] [28].

3.4. Réactivité des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides ayant une structure proche de la cellulose. Par conséquent, elles peuvent participer aux mêmes types de réaction que la cellulose. Cependant, elles possèdent une plus grande réactivité et une plus grande solubilité du fait de leur structure amorphe et de leur faible poids moléculaire.

4. La lignine

4.1. Structure moléculaire

La lignine est une macromolécule complexe. C'est un polymère tridimensionnel de haut poids moléculaire constitué de groupements de type phenylpropane liés entre eux par

des liaisons éther C-O-C et carbone-carbone C-C. Trois composés sont à l'origine de la biosynthèse de la lignine (Figure 15) : l'alcool coniférylique, appelé unité G (guaïacyle), l'alcool sinapylique, appelé unité S (syringyle) et l'alcool paracoumarylique, appelé unité H (hydroxyphényle). La lignine résulte de la polymérisation radicalaire de ces trois composés présents en quantités variables suivant les espèces de bois.

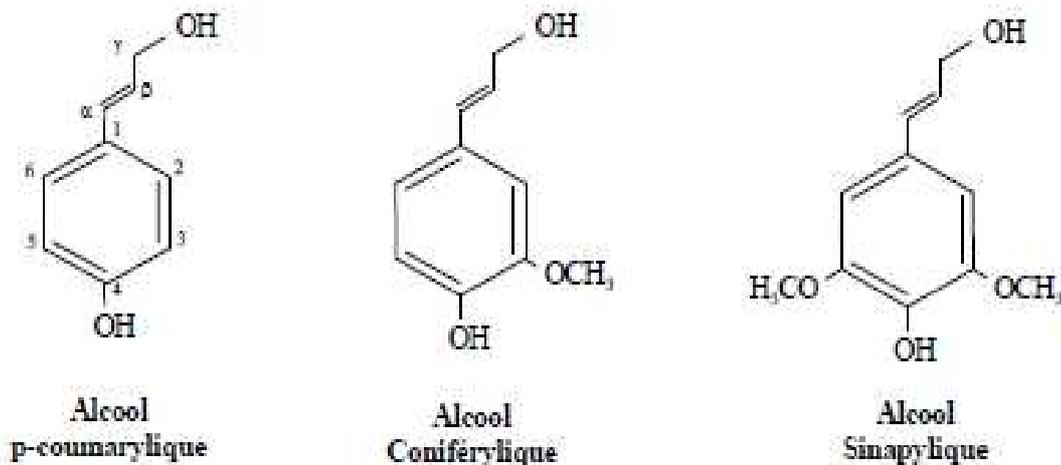


Figure 15. Composés à l'origine de la lignine [29]

Vu son mode de formation, la structure et la composition de la lignine n'est pas clairement définie. Elle varie suivant le type et les espèces de bois. Les résineux sont plus riches en lignine que les feuillus. La lignine de feuillus contient des unités guaïacyle et syringyle en quantité variable suivant les espèces alors que la lignine de résineux est composée à 90% d'unités guaïacyle [30]. Les liaisons entre les unités de lignine sont majoritairement de type éther. Un exemple de la structure de la lignine est donné dans la Figure 16.

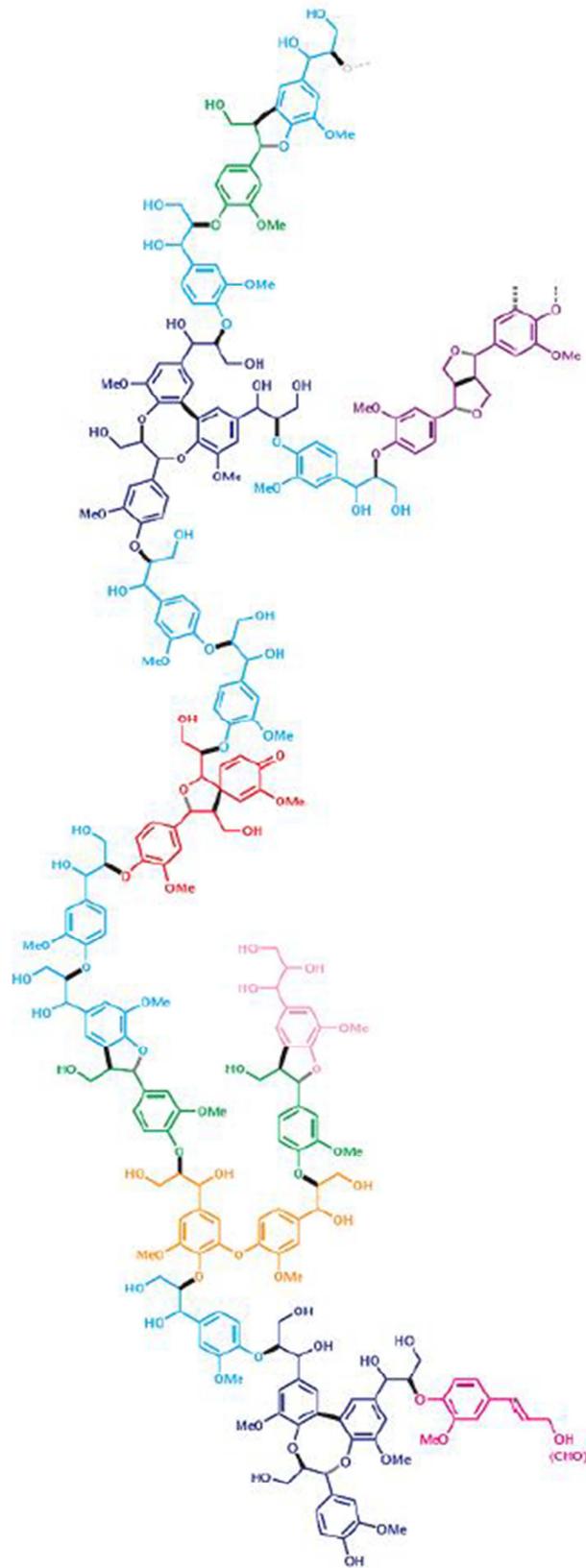


Figure 16. Exemple de structure de la lignine [31]

La répartition des liaisons pour des bois résineux et feuillus est indiquée dans le Tableau 3.

Tableau 3. Répartition des liaisons entre les unités de la lignine (pourcentage du nombre total de liaisons entre les unités phénylpropane) [29]

Type de liaison	Résineux (%) (Epicéa)	Feuillus (%) (bouleau)
β -O-4 éther	50	60
α -O-4 éther	2-8	7
4-O-5 éther	4	7
β -5 phénylcoumarane	9-12	6
5-5- Biphényl	10-11	5
β -1	7	7
β - β	2	3

4.2. Structure supra et macromoléculaire de la lignine

La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel, Elle joue le rôle de ciment entre les fibres de cellulose et constitue l'essentiel de ce qu'on appelle la lamelle mitoyenne. La lignine est également présente, dans les parois des fibres. Des liaisons entre les hydrates de carbone (xylanes et glucomannanes principalement) et la lignine existent et peuvent être de nature différente (esters, éthers...). L'association lignine – hydrate de carbone est appelée LCC (pour lignine-carbohydrate complexes)

4.3. Réactivité de la lignine

La lignine est riche en groupements phénoliques pouvant aisément être oxydés et en liaisons éther sensibles aux réactions nucléophiles. Ainsi, lors de la cuisson du bois, des ions nucléophiles HS⁻ et HO⁻ sont utilisés pour dépolymériser la lignine et la solubiliser en grande partie. La lignine récalcitrante est attaquée par des oxydants forts (oxygène, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, ozone) lors de l'étape de blanchiment qui suit la cuisson. L'oxydation des noyaux phénoliques provoque ainsi sa décoloration et sa mise en solution.

5. Les extractibles

Les extraits ou extractibles du bois forment une large famille de molécules pouvant être extraites directement du bois par différents solvants tels que l'eau ou l'acétone. Dans les bois résineux ils sont principalement constitués de terpènes, d'acides gras et résiniques et de composés phénoliques divers. Dans le cas de feuillus, des tannins sont également présents [2]. Enfin d'autres composés peuvent être trouvés comme les pectines.

6. Organisation et interactions des composants du bois

6.1. Structure des parois végétales

D'un point de vue macroscopique, les fibres sont les principaux éléments du bois. Les fibres (trachéides verticales, ou cellules) sont constituées de plusieurs parois qui contiennent dans des proportions différentes les constituants chimiques du bois [2]. La partie interne creuse des fibres, jouant un rôle de canal pour le transport de la sève, est appelé lumen (Figure 17). Un réseau de pores et de canaux parcourt la structure du bois et donc des fibres. Ce réseau joue un rôle prépondérant dans la réactivité du bois et de ses composés puisqu'il permet la diffusion des réactifs et des molécules dissoutes. Les fibres de bois sont associées par une lamelle mitoyenne de 0,2 à 1µm d'épaisseur constituée essentiellement de lignine et conférant de la rigidité au bois [13]. Toutes les parois des fibres sont constituées de microfibrilles de cellulose associées à des hémicelluloses dans une matrice de lignine. La principale différence entre les parois, outre leur épaisseur, est l'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre. Dans la paroi primaire l'orientation des microfibrilles est aléatoire. La paroi secondaire est constituée de trois couches S1, S2 et S3 dans lesquelles les microfibrilles sont orientées. La paroi S2 est la plus épaisse des parois (entre 1µm et 5µm). Ainsi c'est dans cette couche que se situe la plus grande quantité des polymères constituants du bois. Elle est composée de microfibrilles de cellulose orientées avec un angle compris entre 0 et 30° par rapport à l'axe de la fibre. Ces microfibrilles de cellulose (3-4 nm de diamètre) ont tendance à s'agréger formant des agrégats (fibrilles de cellulose) de

diamètre de 20-25 nm. Ces agrégats de cellulose de la paroi S2 sont entourés d'hémicelluloses et de lignine. L'organisation entre ces constituants a été mise en évidence par [32] et [33] (Figure 18).

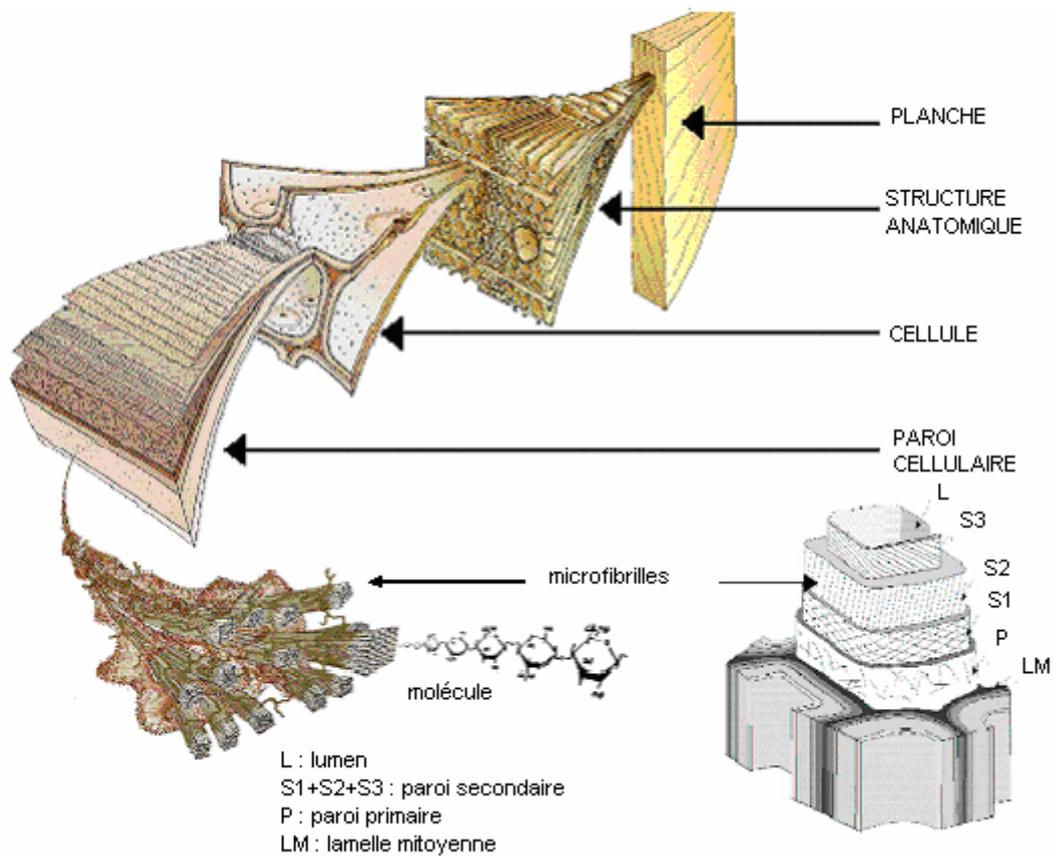


Figure 17. Schéma de la structure du bois [34]

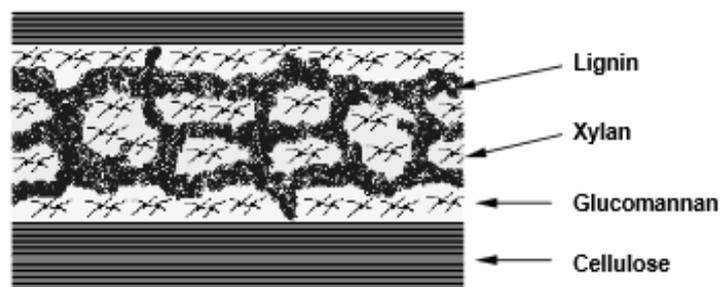


Figure 18. Modèle d'arrangement des polymères du bois dans la parois S2 de fibre de résineux [32]

6.2. Composition et organisation des composants des parois végétales

La composition en polysaccharide des différentes parois des fibres de bois a été déterminée [35]. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 4. Les pourcentages concernent uniquement la distribution en polysaccharides.

Tableau 4. Distribution des hémicellulose dans les parois des fibres de bois [35]

Polysaccharide	Lamelle moyenne + Parois primaire	Parois secondaire S1	Parois secondaire S2 (partie extérieure)	Parois secondaire S2 (partie intérieure) + S3
Bouleau				
Galactane (%)	16.9	1.2	0.7	0
Cellulose (%)	41.4	49.8	48	60
Glucomannane (%)	3.1	2.8	2.1	5.1
Arabinane (%)	13.4	1.9	1.5	0
Glucuronoxylane (%)	25.2	44.1	47.7	35.1
Pin				
Galactane (%)	20.1	5.2	1.6	3.2
Cellulose (%)	35.5	61.5	66.5	47.5
Glucomannane (%)	7.7	16.9	24.6	27.2
Arabinane (%)	29.4	0.6	0	2.4
Glucuronoxylane (%)	7.3	15.7	7.4	19.4

En tenant compte de la lignine, la composition chimique des parois de bois de résineux est donnée dans le Tableau 5 [36].

Tableau 5. Composition chimique des différentes parois des fibres [36]

	ML+P	S1	S2	S3
Lignine (%)	84	52	15	0
Cellulose (%)	14	30	55	13
Hémicellulose (%)	7	18	30	87

Ces chiffres décrivent la composition de chaque couche et non la répartition pondérale des composants du bois. Ainsi, si on tient compte de l'épaisseur des différentes couches, la majorité de la lignine et des polysaccharides se situent dans la paroi S2.

6.3. Liaisons entre les composés du bois

Des liaisons covalentes, appelées LCCs (lignin-carbohydrate complexes), existent entre la lignine et les polysaccharides du bois [37]. L'importance de ces liaisons dans le bois ainsi que dans les fibres de pâtes chimiques non blanchies a été mis en évidence dans les travaux de [28]. En particulier, il a été démontré qu'il n'existait pas d'hémicellulose non liée à de la lignine dans le bois. Quatre types de famille de liaisons ont été identifiés dans les bois de résineux : les liaisons galactoglucomannane-lignine-pectine LCC (GalGlcMan-L-P) (représentant environ 8% de la masse de lignine), les liaisons cellulose-lignine LCC (Glc-L) (représentant environ 4% de la masse de lignine), les liaisons xylane-lignine-glucomannane LCC (Xyl-L-GlcMan) avec une prédominance des xylanes sur les glucomannanes (représentant environ 40% de la masse de lignine) et les liaisons glucomannane-lignine-xylane LCC (GlcMan-L-Xyl) avec une prédominance des glucomannanes sur les xylanes (représentant environ 48% de la masse de lignine).

7. Les pâtes à dissoudre

7.1. Définition de la pâte à dissoudre

7.1.1. Pâte à dissoudre

Les pâtes à dissoudre sont la matière première pour la production de celluloses régénérées et de dérivés cellulosiques. Les celluloses régénérées (fibres textiles viscose, lyocell, éponge cellulosique, films cellophane...) sont l'application principale des pâtes à dissoudre. Les dérivées cellulosiques sous la forme d'esters (acétate, nitrate...), d'éther (éthyl, méthyl, carboxyméthyl...) se retrouvent dans de nombreux produits, en tant que composé principal dans les filtres à cigarette (acétate de cellulose), que matière plastique (acétate et nitrate de cellulose), ou sous forme d'additifs (éthers de cellulose), essentiellement comme épaississants dans des produits alimentaires, des peintures ou des produits pharmaceutiques et cosmétiques (Figure 19) [1].

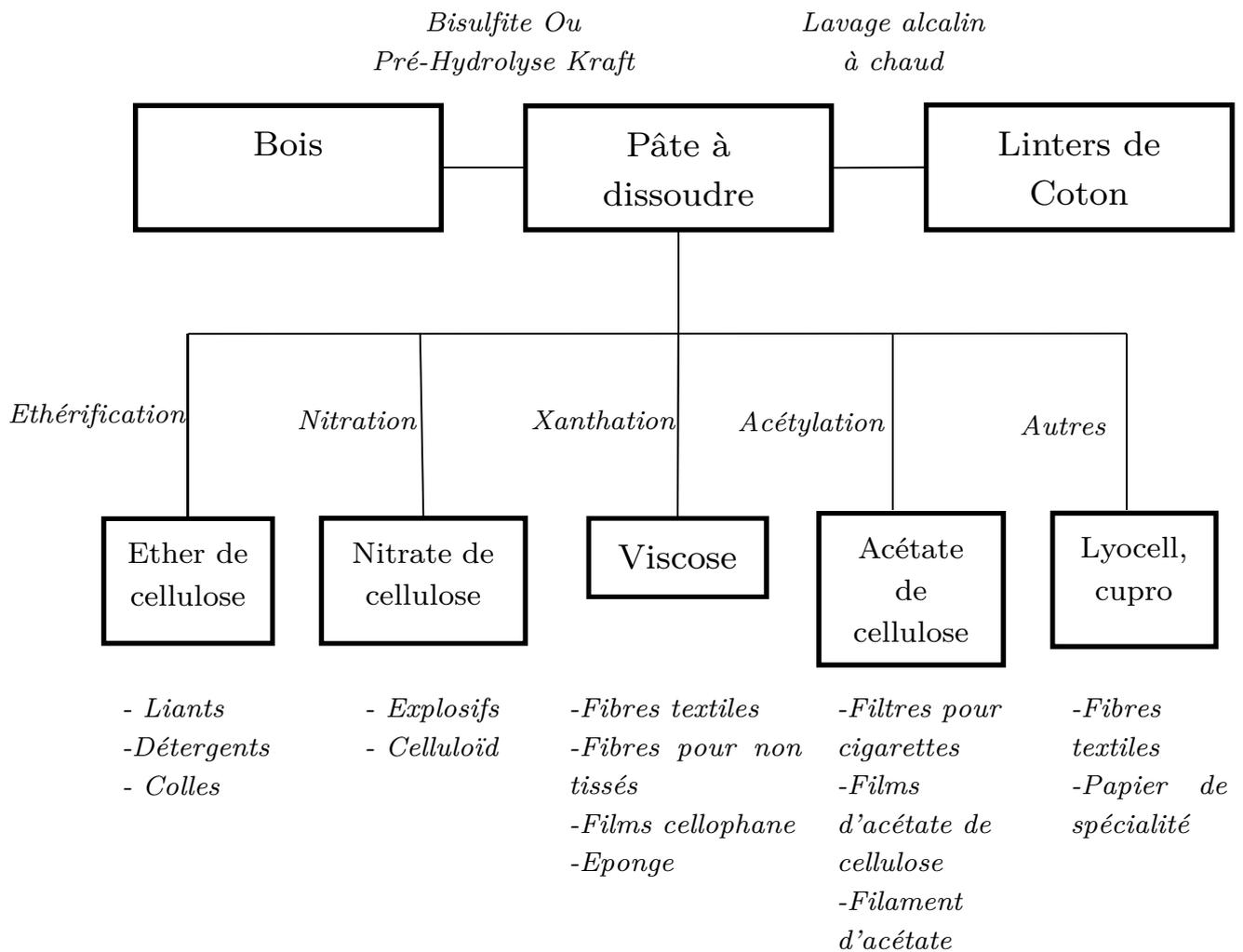


Figure 19. Origines et applications des pâtes à dissoudre

Quatre-vingt-dix pourcents des pâtes à dissoudre sont produites à partir de bois. Les dix pourcents restant proviennent de linters de coton [1]. Dans ces travaux de thèse, la seule matière première utilisée est le bois. Par conséquent, le terme de pâte à dissoudre issue de bois sera confondu avec le terme pâte à dissoudre.

Les pâtes à dissoudre doivent posséder un certain nombre de propriétés dont la principale est une teneur en cellulose supérieure à 95%, ce qui n'est pas le cas lors de la production de pâte à papier (dont la teneur en cellulose n'est que de 80% environ). Les hémicelluloses sont vues comme un « poison » pour les procédés de conversion de la pâte à dissoudre (procédé viscose, acétate..) et doivent donc être retirés au cours de la production de la pâte à dissoudre. Les pâtes à dissoudre sont produites à partir de bois de résineux ou de feuillus par deux types de procédés utilisés dans l'industrie papetière.

Le premier est le procédé bisulfite auquel une extraction alcaline à chaud est rajoutée en post traitement. Le deuxième est le procédé kraft auquel une étape d'extraction d'hémicellulose (par pré-hydrolyse des copeaux de bois) est ajoutée en amont. Le nom du procédé est alors pré hydrolyse kraft (PHK). A la suite de ces procédés, des étapes de blanchiment et éventuellement de purification supplémentaires sont nécessaires pour atteindre les caractéristiques spécifiques des pâtes à dissoudre.

7.1.2. Le marché des pâtes à dissoudre

Répartition des applications finales de la pâte à dissoudre

La principale application des pâtes à dissoudre est la fabrication de fibres textiles (viscose, lyocell...) puisqu'elle représente en 2011, 69% de la production (Figure 20). Les applications de spécialités telles que les acétates, éthers et nitrates de cellulose constituent les autres utilisations des pâtes à dissoudre [38]. Ainsi, l'évolution du marché de la pâte à dissoudre est largement influencée par le marché des fibres textiles.

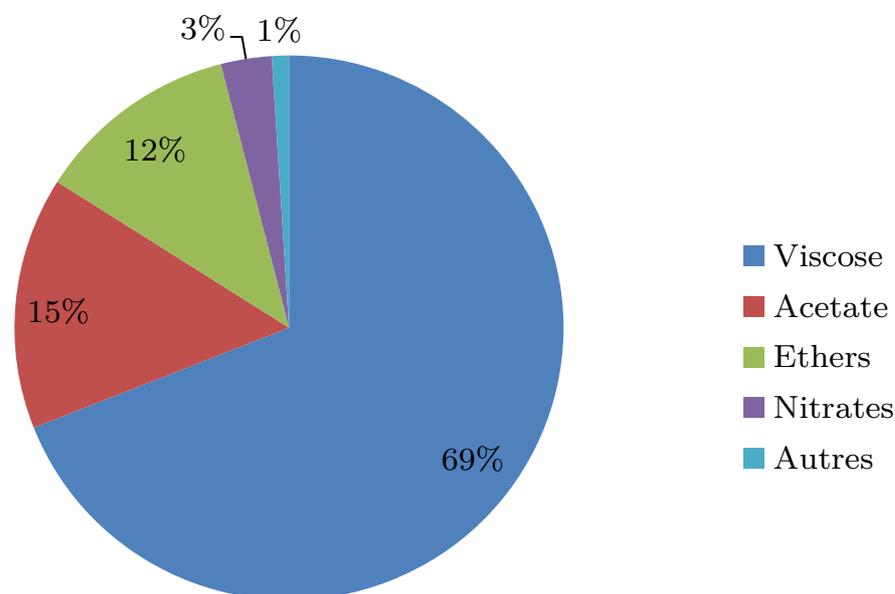


Figure 20. Application des pâtes à dissoudre (2011) [38]

Evolution de la demande en pâte à dissoudre

L'évolution de la demande en pâte à dissoudre a connu deux phases au cours des 50 dernières années (Figure 21).

1970-2000 : Chute de la demande

Au cours de la fin du 20ème siècle, une chute de la demande en pâte à dissoudre de 5 millions à 3 millions de tonnes par an a été observée. Cette chute est principalement expliquée par une forte concurrence des produits issus de la pétrochimie (fibres textiles synthétiques, plastiques...), moins chers. Bien que ces produits soient dans certaines applications de qualité inférieure aux produits en cellulose, ils ont peu à peu substitué les produits cellulosiques issus des fibres de bois [38]. Par contre l'utilisation du coton n'a pas été affectée dans la même mesure en raison principalement des propriétés inégalées que ses fibres confèrent aux textiles qui les contiennent.

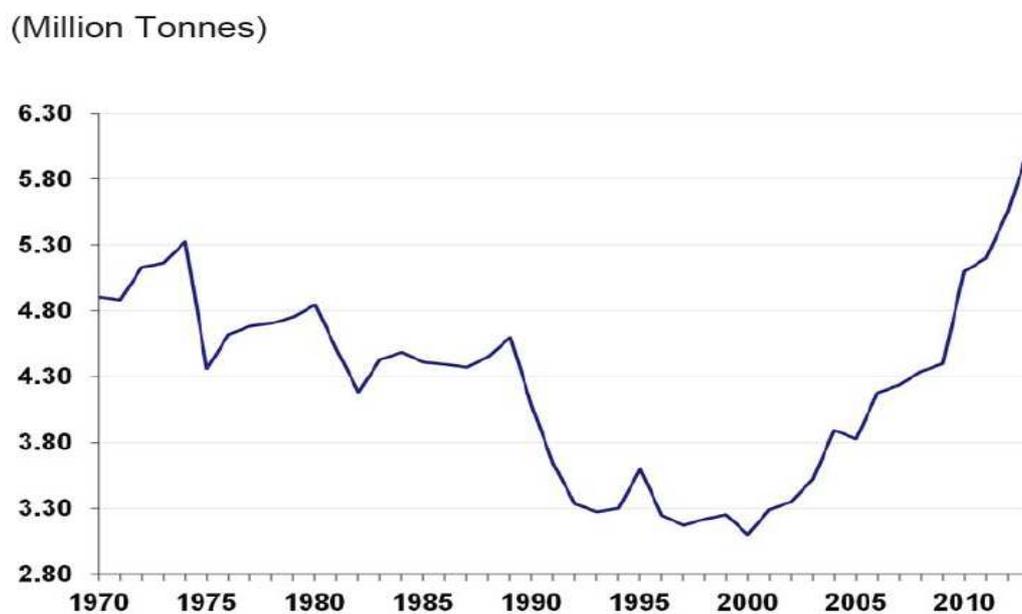


Figure 21. Evolution la demande en pâte à dissoudre de 1970 à 2014 [38]

2010-2014 : Rebond de la demande

A partir de 2000, le marché des pâtes à dissoudre a rebondi. Cette augmentation subite de la demande est due à une forte demande en produit viscosé, comme exposé dans la Figure 22.

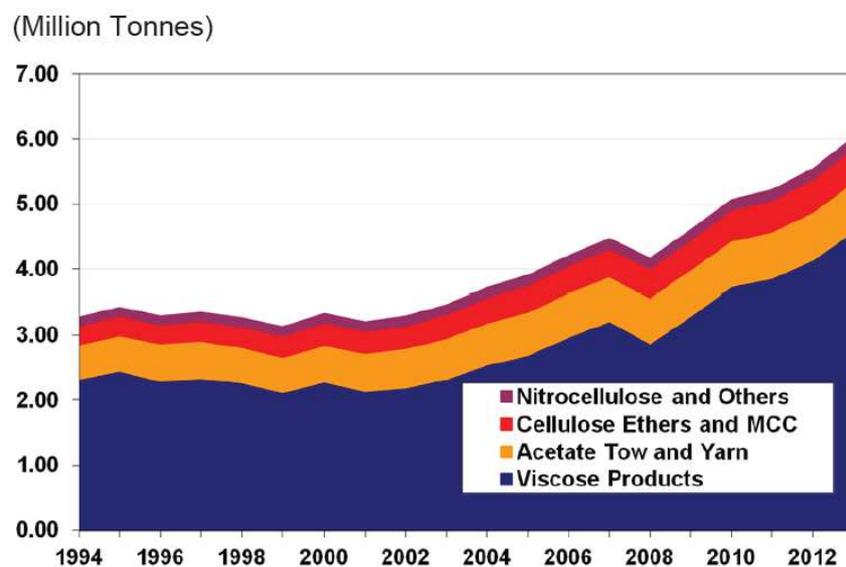


Figure 22. Evolution de la demande par applications finales [38]

Ce nouvel élan s'explique par la convergence de trois facteurs [39] :

- Une forte demande en textile de la part des pays émergents, en particulier la Chine.
- Une diminution de la disponibilité en coton conduisant à une augmentation de son prix, rendant les fibres textiles issues de pâtes à dissoudre plus compétitives.
- Une demande des consommateurs en fibres issues de ressources alternatives au pétrole.

Perspective : le « cellulose gap »

Les prévisions concernant le marché des pâtes à dissoudre sont optimistes [40]. En effet, le marché des fibres textiles (la principale utilisation des pâtes à dissoudre) devrait croître dans les prochaines années passant de 72,5 millions de tonnes en 2010 à 133,5 millions de tonnes en 2030. Cette augmentation s'explique par deux facteurs :

l'accroissement de la population mondiale et la hausse de la consommation de textile par habitant.

Dans ce contexte, il est prévu que la part des fibres textiles cellulosiques (coton et fibre de bois) devrait au minimum rester constante puisque qu'elles possèdent des propriétés que n'ont pas les fibres synthétiques, et qui sont recherchées davantage aujourd'hui qu'hier (matière première naturelle, renouvelable, confort...), Ainsi, la consommation par habitant de fibres cellulosiques au sens large (coton+ cellulose régénérée) devrait augmenter de 1,7 kg par habitant d'ici 2030.

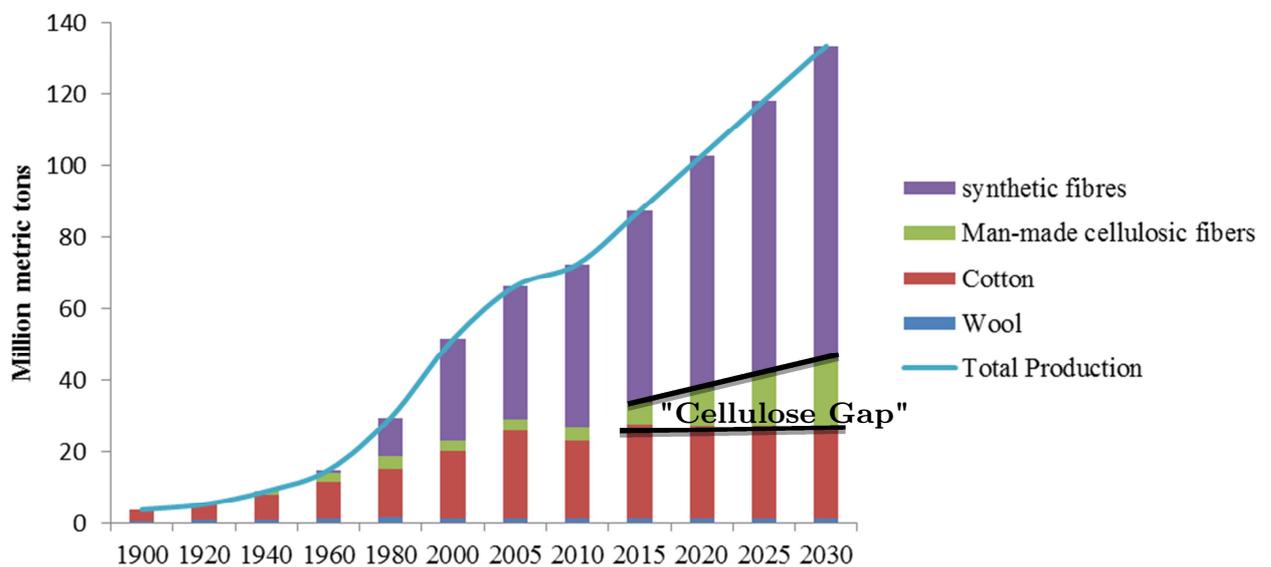


Figure 23. Evolution et prévision de la production de fibres textiles [40]

Or, la production de coton ne peut pas augmenter dans les années futures. En effet, la culture du coton possède de nombreux handicaps que l'on ne retrouve pas dans le cas du bois : elle utilise des terres arables, consomme une grande quantité d'eau et emploie de nombreux fertilisants, pesticides et herbicides. La production de coton devrait ainsi stagner aux alentours de la valeur actuelle de 3,1 kg par habitant. Les fibres textiles cellulosiques issues de bois sont donc la seule option pour compenser cette augmentation de 1,7 kg par habitant de fibres textiles cellulosiques. Ainsi leur production annuelle devrait atteindre 19 millions de tonnes en 2030 contre 4,2 en 2010. Ce phénomène de marché est appelé le « cellulose gap » (Figure 23) [40].

Volatilité du prix du marché des pâtes à dissoudre

Le prix de la pâte à dissoudre a subi de fortes variations depuis 15 ans (Figure 24). Ce prix est indexé sur le prix du coton. Par exemple, au cours de l'année de 2011-2012, le prix des pâtes à dissoudre a été multiplié par quatre du fait de mauvaises récoltes de coton. Le prix a ensuite retrouvé un cours « normal » dans la période 2013-2015 [41]. Cet exemple illustre la volatilité du prix de cette pâte.

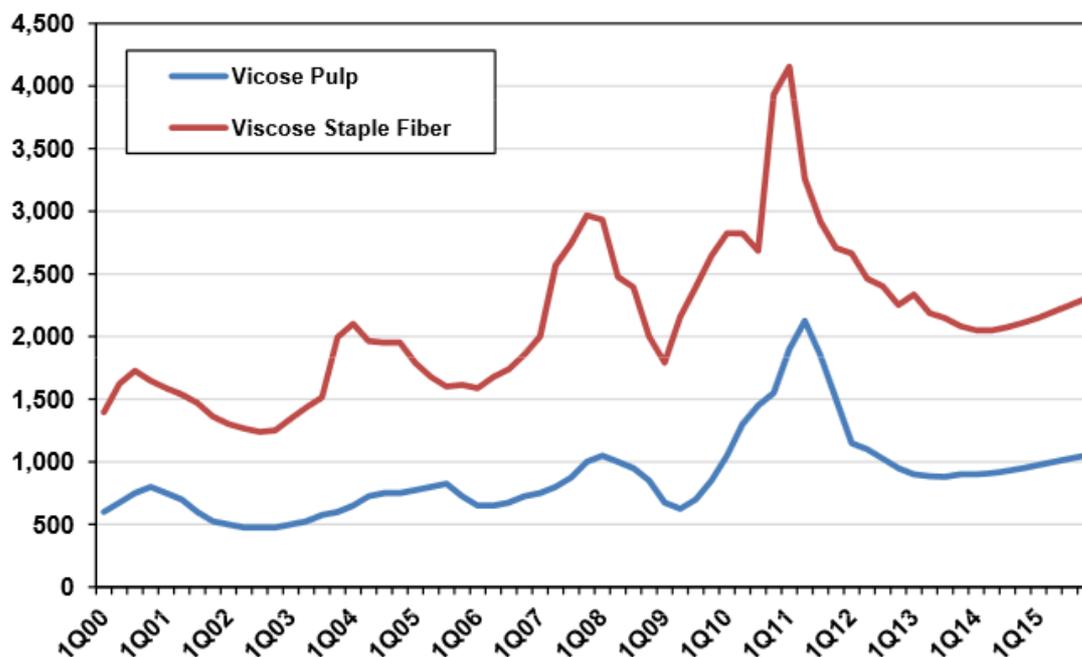


Figure 24. Evolution du prix (en dollar US par tonne) de la pâte pour viscose et des fibres viscose depuis 2000 [38]

7.1.3. Procédé de production de celluloses régénérés et de dérivés cellulosiques

Celluloses régénérées

D'un point de vue global, trois étapes permettent de fabriquer des celluloses régénérées. Tout d'abord, la cellulose est dissoute directement dans un solvant (procédé Lyocell) ou après dérivation de la cellulose par réaction avec un réactif pour rendre la cellulose soluble dans un solvant (procédé viscose classique, procédé acétate). Dans le cas de la fabrication de fils, la solution de cellulose (dérivée ou pas) est ensuite envoyée dans une

filière d'où sortent les fils. La cellulose est régénérée par précipitation (coagulation) dans un bain approprié. Les fils de cellulose ainsi obtenus (souvent appelés fibres) sont continus et conviennent parfaitement pour des applications textiles.

Il existe plusieurs procédés industriels pour fabriquer de la cellulose régénérée. Ils diffèrent principalement par le solvant ou le système dérivation/solvant utilisé pour obtenir une solution de cellulose.

Procédé viscosé

Le procédé viscosé permet la production de fibres textiles cellulosiques régénérées à partir de pâte à dissoudre, appelées rayonnes.

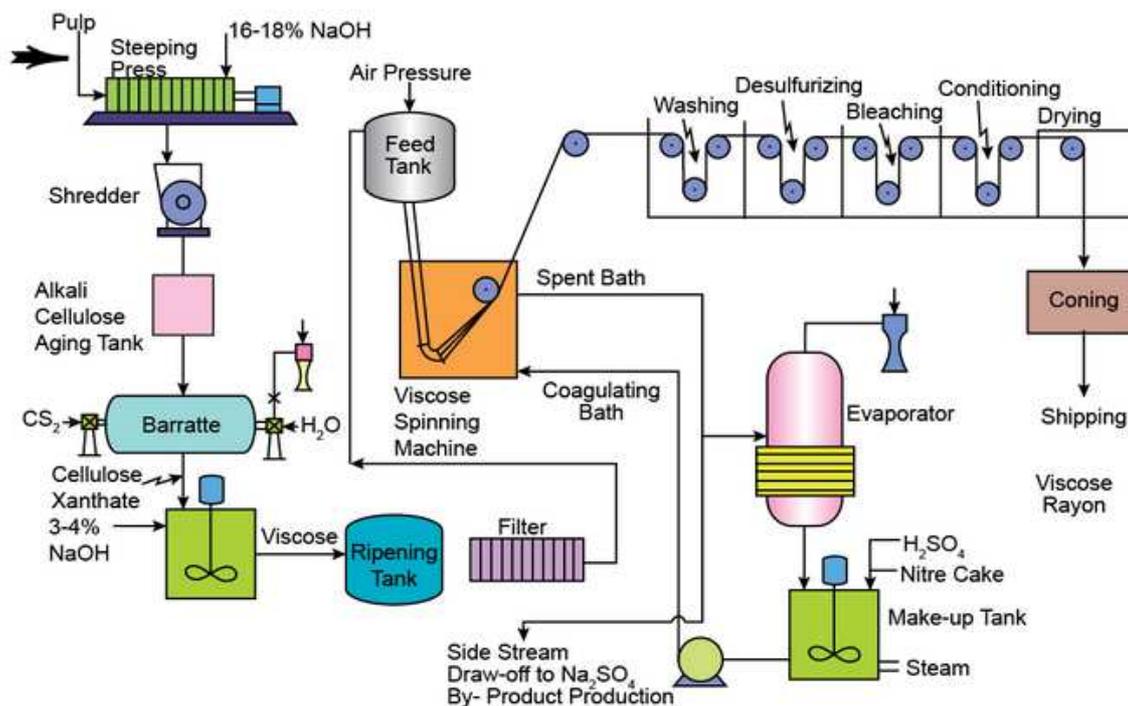


Figure 25. Procédé de fabrication de fibre viscosé [42]

Le procédé viscosé est constitué des étapes suivantes (Figure 25) : La première est l'alcalinisation. La pâte à dissoudre est mise en réaction avec de la soude NaOH concentrée à hauteur de 17-20%. Cette étape permet d'activer la cellulose par gonflement et rupture des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire. La cellulose (appelée alcali-cellulose) devient alors plus accessible aux réactifs. La pâte est ensuite

pressée pour retirer l'excès de soude. Puis, l'alcali-cellulose est broyée par un système de lames rotatives. Des surfactants sont parfois ajoutés pour augmenter l'accessibilité de la cellulose aux réactifs. Le degré de polymérisation de la cellulose est ajusté par hydrolyse oxydative lors de l'étape de vieillissement à l'air. La cellulose alcalinisée est ensuite mise en contact avec du disulfure de carbone CS₂ pour former du xanthate de cellulose (Figure 26).

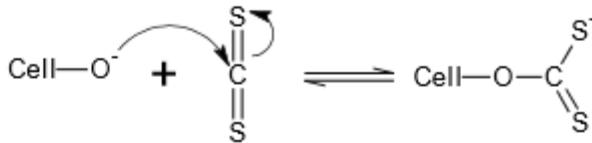


Figure 26. Réaction entre l'alcali cellulose et le disulfure de carbone [43]

Le xanthate de cellulose est alors dissous dans une solution de soude de concentration 4 à 6%. La solution visqueuse obtenue, appelée «solution de viscosité», contient généralement 6 à 10% de cellulose, 5 à 7% de NaOH et 25 à 38% de CS₂. Plusieurs étapes de filtration de la solution sont ensuite réalisées afin d'éliminer les impuretés et la cellulose non dissoute. Après filtration et dégazage, la solution est extrudée sous forme de fibres dans un bain de précipitation contenant de l'acide sulfurique, du sulfate de sodium et de sulfate de zinc (80 g/l H₂SO₄, 150-300 g/l Na₂SO₄, 10-20 g/l ZnSO₄) à 55 °C. La cellulose est ainsi régénérée par hydrolyse du xanthate et départ de CS₂ (Figure 27).

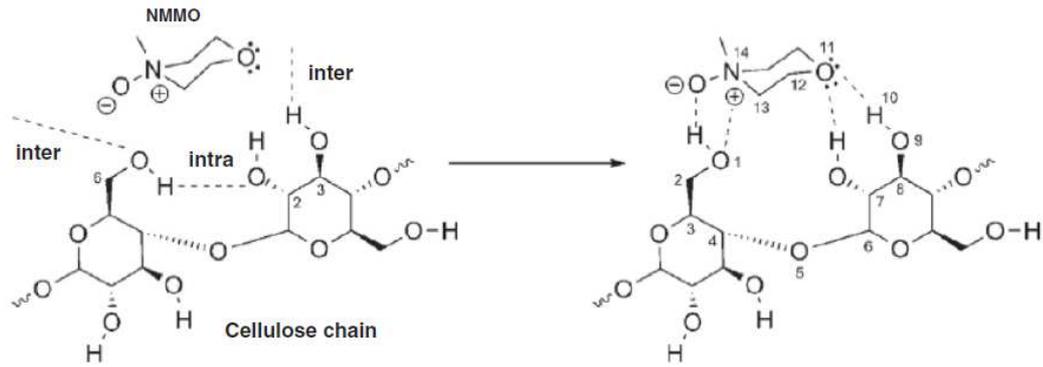


Figure 28. Interactions possibles entre la cellulose et le NMMO (liaisons hydrogène en pointillées) [45]

Les étapes de préparation sont donc très réduites par rapport au procédé viscose (Figure 29). La solution cellulose-NMMO passe comme précédemment au travers d'une filière. La cellulose coagule lors du passage des fils dans un bain d'eau. La solution aqueuse de NMMO est évaporée de façon à récupérer le NMMO qui est ainsi recyclé. Son taux de récupération est d'environ 97% [23], [40].

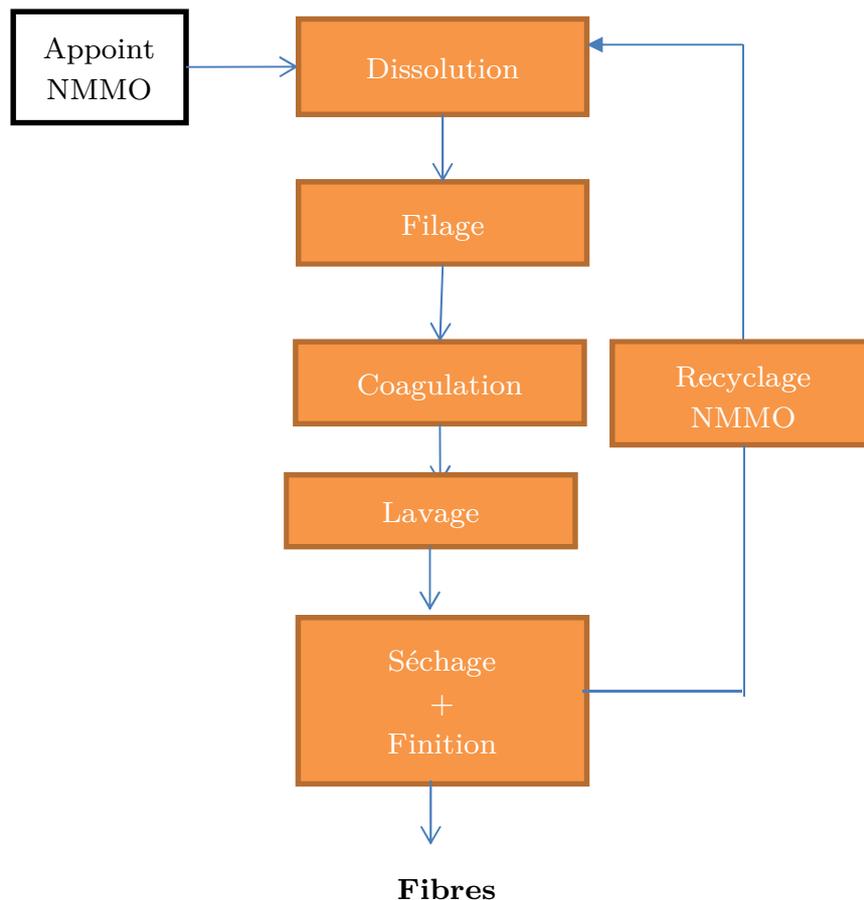


Figure 29. Principales étapes de fabrication de fibres Lyocell

Dérivés cellulosiques

Acétate de cellulose

La première étape de fabrication de l'acétate de cellulose consiste en l'activation de la pâte à dissoudre afin d'améliorer l'accessibilité des groupes hydroxyle de la cellulose aux réactifs. Pour ce faire, la pâte sous forme de balle ou de rouleau, est désintégrée mécaniquement dans un bain d'acide acétique. Suivant le type de technologie, de l'acide sulfurique, qui joue un rôle de catalyseur de l'acétylation, est ajouté durant l'étape d'activation.

L'acétylation proprement dite commence lors de l'introduction l'anhydride acétique. La réaction étant exothermique, le profil de température dans le réacteur doit être contrôlé pour éviter la dégradation des chaînes de cellulose ou de l'acétate de cellulose. L'ajout d'eau ou d'acide acétique dilué permet de stopper la réaction une fois que le degré de

substitution et de polymérisation souhaités sont atteints. En général, c'est le tri-acétate qui est obtenu. Il forme un gel avec l'acide acétique. L'étape ultérieure consiste à hydrolyser le tri-acétate pour ajuster le degré de substitution au niveau souhaité. Une fois le degré de substitution cible atteint, l'hydrolyse est stoppée par neutralisation du catalyseur. L'acétate de cellulose est alors précipité par dilution ou par pressage de la solution à travers une filière dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique diluée puis lavé, séché puis stocké [46].

Ethers de cellulose

Comme pour la production de cellulose régénérée, la première étape de production d'éther de cellulose consiste en l'activation par broyage et en la préparation d'alcali cellulose pour favoriser l'accessibilité des réactifs. Les éthers de cellulose sont principalement produits par alkylation de la cellulose par un dérivé halogéné.

7.2. Propriétés des pâtes à dissoudre

La qualité des pâtes à dissoudre doit répondre à un cahier des charges précis portant sur la composition chimique, les propriétés macromoléculaires (degré de polymérisation, distribution de masse moléculaire) et des propriétés particulières dépendant de l'application envisagée. Dans cette partie, les méthodes spécifiques de caractérisation des pâtes à dissoudre seront tout d'abord présentées. Leurs caractéristiques pour les trois applications principales (viscose, acétate, éthers de cellulose) seront ensuite décrites. Enfin, les raisons pour lesquelles de tels cahiers des charges sont imposés seront dévoilées en décrivant l'influence des propriétés des pâtes à dissoudre sur le procédé de fabrication des dérivées cellulose et sur les propriétés des produits finaux.

7.2.1. Technique de caractérisation des pâtes à dissoudre

Détermination de la composition chimique

Composition en polysaccharides

La composition chimique d'une pâte à dissoudre est déterminée par deux grands types de méthodes. La première consiste en la quantification, par dosage ou par mesure

gravimétrique, de plusieurs fractions d'hémicelluloses et de cellulose dégradée extraites par des solutions d'hydroxyde de sodium à différentes concentration. Il s'agit des mesures dites de résistance aux alcalis et de solubilité dans les alcalis (R18, R10, S18 et S10) ou des mesures d' α , β et γ cellulose. Ces méthodes sont des méthodes standard utilisées pour caractériser les pâtes à dissoudre. Elles sont brièvement décrites dans le Tableau 6.

Tableau 6. Méthode de caractérisation de la composition chimique d'une pâte à dissoudre

Normes	Titre de la Méthode	Principe
Tappi T 203 om-93	α , β and γ cellulose in pulp	Extraction successive de la pâte dans une solution de NaOH à 17,5% puis 9,45% à 25°C. Les polysaccharides dissous sont dosés.
Tappi 235 cm-85	Alkali solubility of pulp at 25°C	Extraction de la pâte dans une solution de NaOH à 10% et 18% à 25°C. Les polysaccharides dissous sont dosés.
SCAN-C 34 :80	Chemical pulps alkali resistance	Mesure gravimétrique du résidu de pâte après extraction avec une solution de NaOH à 10% et 18% à 25°C.

La Figure 30 représente une distribution de masse moléculaire d'une pâte à dissoudre. Les différentes fractions extraites par la mesure du (R18;S18) et (R10;S10) y sont représentés. Les fractions R10 et R18 représente les fractions de pâte insolubles dans une solution respectivement de NaOH à 10% et 18% et les fractions S10 et S18, les fractions solubles. De manière générale, la fraction S18 contient les hémicelluloses et la fraction S10 les hémicelluloses et les chaines de cellulose de faible poids moléculaire. En effet, l'extraction est plus importante avec une solution de soude à 10% qu'avec une

solution à 18% (voir chapitre sur le gonflement de la cellulose). La différence S10 moins S18 donne une information sur le pourcentage de cellulose dégradée d'une pâte à dissoudre. Les mesures d' α , β et γ cellulose donnent des informations du même type.

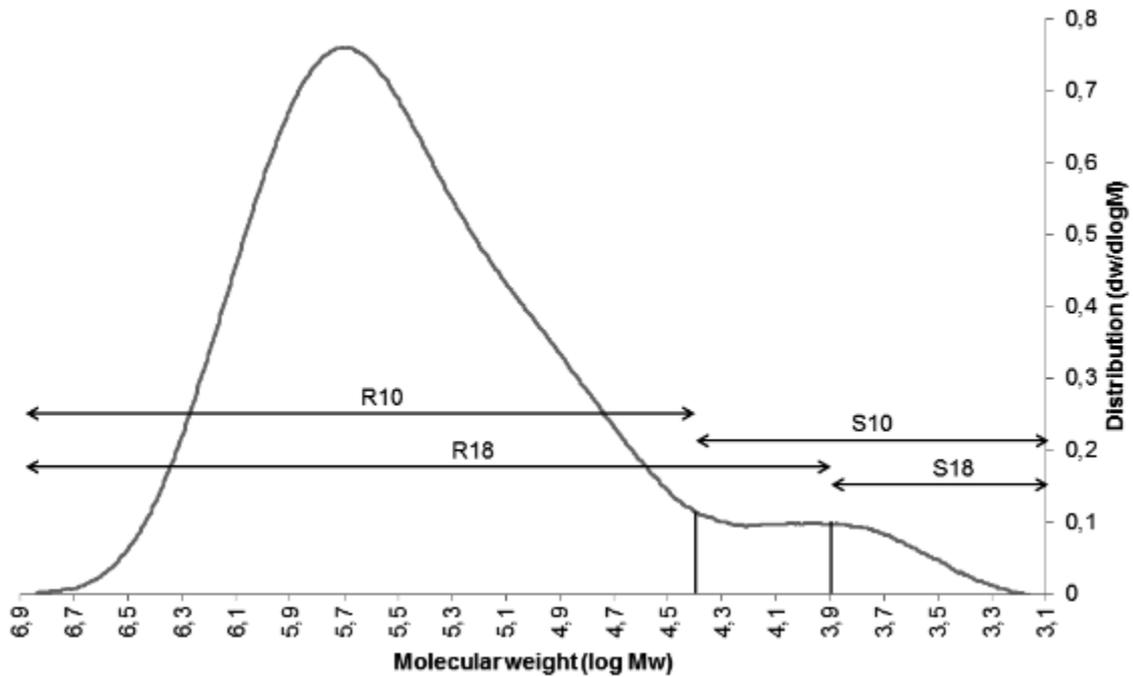


Figure 30. Représentation du R10, S10, R18 et S18 par rapport à la distribution de masse moléculaire d'une pâte cellulosique

Ces méthodes ont pour avantages d'être peu coûteuses, rapides et de nécessiter peu de matériel d'analyse. Cependant, elles ne donnent pas d'informations sur le type d'hémicelluloses présentes dans les pâtes à dissoudre. Ainsi, le deuxième grand type de méthodes consiste en l'hydrolyse acide de la pâte en monomères de sucre et l'analyse de ces derniers par chromatographie. Par cette seconde méthode, il est ainsi possible de donner le pourcentage de cellulose, de xylane et de glucommane présent dans la pâte [47]. Elle sera détaillée dans le chapitre matériels et méthodes car largement utilisé dans cette thèse.

Determination du taux de lignine :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour quantifier la lignine dans une pâte à dissoudre. Les deux plus utilisées sont l'indice kappa et la lignine klason (Tableau 7).

Tableau 7. Méthode de mesure de la quantité de lignine dans une pâte à dissoudre

Normes	Titre de la Méthode	Principe
Tappi T 222 om-88	Acid insoluble lignin in wood and pulp (klason lignin)	Hydrolyse acide des polysaccharides de la pâte ou du bois dans de l'acide sulfurique à 72% puis à 3%. La mesure du résidu donne la quantité de lignine insoluble. La lignine soluble dans l'acide est mesurée par spectrophotométrie UV.
Tappi 236 cm-85	Kappa number of pulp	La pâte est oxydée par une quantité connue de permanganate de potassium pendant un temps donné. L'indice kappa est calculé à partir de la consommation de permanganate de potassium qui correspond à la quantité de lignine plus la quantité d'acide hexeneuronique présente dans la pâte.

Extractibles :

La quantification des extractibles est réalisé par mesure gravimétrique. Les extractibles sont extraits de la pâte au soxhlet avec différents solvants tels que l'acétone et le dichlorométhane.

Propriété macromoléculaire

Degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation (DP) d'une pâte à dissoudre est mesuré par viscosimétrie. La pâte blanchie (sans lignine) est dissoute dans une solution de cupriéthylène diamine. La viscosité de la solution est ensuite mesurée dans un viscosimètre standardisé à une température de 25°C. La viscosité est ensuite reliée au degré de polymérisation par la relation d'Evans et Wallis :

$$DP^{0,9} = 1,65[\eta]$$

Le degré de polymérisation donne une valeur moyenne du poids moléculaire des polysaccharides présents dans la pâte à dissoudre. Pour plus d'information sur les propriétés macromoléculaires, la mesure de la distribution de masse moléculaire est effectuée.

Distribution de masse moléculaire

La mesure de la distribution de masse moléculaire d'une pâte à dissoudre est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les pâtes de celluloses doivent être préalablement dissoutes dans le solvant utilisé par l'appareil de chromatographie. Il existe des méthodes de dissolution directe de la cellulose ou des méthodes dérivation de la cellulose qui permettent de rendre plus soluble la cellulose [48].

Afin de caractériser la distribution de masse moléculaire, plusieurs poids moléculaires moyens sont définis. Les plus utilisés sont la masse moléculaire moyenne en nombre M_n et la masse moléculaire moyenne en masse M_w . Ils sont définis par les équations (1) et (2).

$$M_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i} \quad (2)$$

Où : N_i est le nombre de molécule de masse moléculaire M_i

L'indice de polydispersité (PDI) est défini comme le rapport entre M_w et M_n . Il donne des informations sur la largeur de la distribution de masse.

Blancheur d'une pâte à dissoudre

La blancheur est une propriété importante d'une pâte à dissoudre. En effet, les fibres textiles et la plupart des dérivées cellulosiques doivent avoir une blancheur élevée pour être commercialisées. Le degré de blancheur, exprimée en % Iso, est le facteur de réflectance intrinsèque diffuse déterminé à la longueur d'onde effective de 457 nm. Il correspond au rapport du flux énergétique réfléchi par l'élément de surface testé par le flux énergétique qui serait réfléchi par un réflecteur diffusant parfait, recevant le même éclairage. Ce rapport est exprimé en pourcentage.

Propriétés supramoléculaires

Les propriétés supramoléculaires telles que le degré de cristallinité ou le taux de Cellulose II d'une pâte à dissoudre ont une influence sur la réactivité de la pâte à dissoudre. Ces propriétés peuvent être mesurées par RMN et /ou diffraction au rayon X.

La RMN du solide du ^{13}C CP-MAS (Cross Polarization-Magic Angle spinning) permet de déterminer la structure cristalline du polymère (Figure 31). Le taux de cellulose II et le taux de cristallinité peuvent ainsi être déterminés par cette technique.

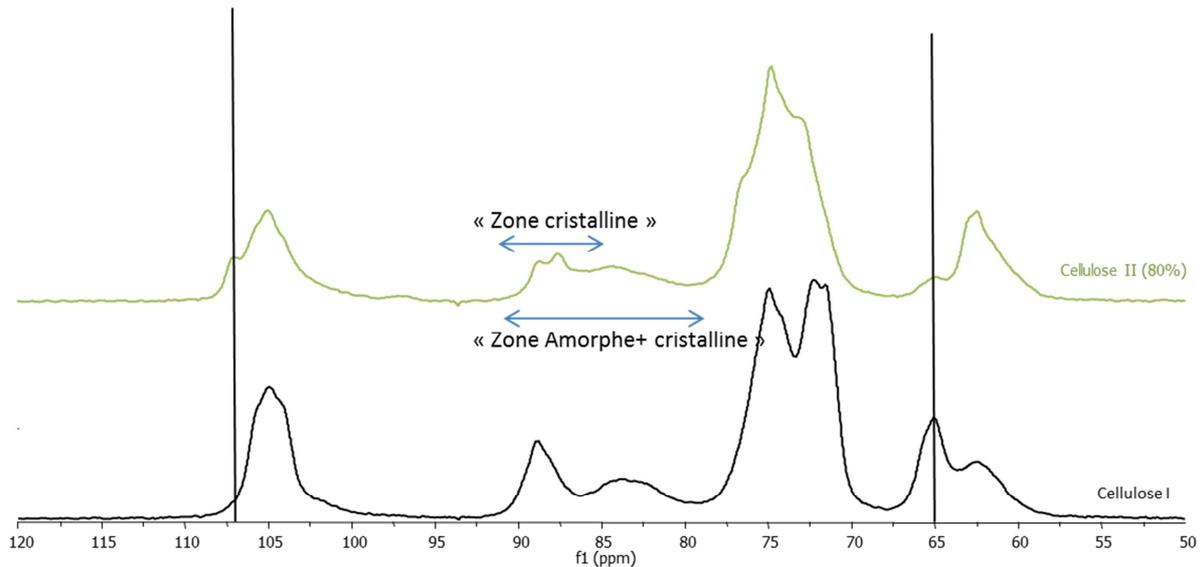


Figure 31. Spectre RMN de cellulose I et de cellulose II

La présence de cellulose II est détectée par l'apparition d'un pic entre 66,5-65 ppm et l'atténuation d'un pic à 63-62 ppm. Elle est également détectée par l'apparition d'un pic aux environs de 107 ppm caractéristique de la cellulose II. Le taux de cellulose II est alors mesuré par proportionnalité des aires sous les pics compris entre 66.5 et 65 ppm entre deux échantillons de référence : un échantillon totalement mercerisé (100% de cellulose II) et un échantillon non mercerisé (0% de cellulose II) [49].

La cristallinité peut être également estimée par RMN. Elle est calculée comme l'intégrale des contributions cristallines assignées au carbone C4 (87 à 93 ppm) sur la somme des contributions cristallines et amorphes assignées au carbone C4 (80 à 93 ppm)[50].

Réactivité

La réactivité d'une pâte à dissoudre est définie comme sa capacité à réagir avec les réactifs qui permettent de dériver la cellulose. Elle est notamment liée à la notion d'accessibilité des groupes réactifs de la cellulose (groupes hydroxyles). L'accessibilité de la cellulose dépend notamment de nombreux paramètres tels que la structure des fibres (porosité, surface accessible...), les propriétés supramoléculaires de la cellulose (cristallinité, cellulose II...) ou encore la composition de la pâte à dissoudre puisque d'autres substances peuvent être associées à la matrice de cellulose telles que les

hémicelluloses, la lignine, les extraits ou des substances inorganiques [51]–[53]. De plus, l'accessibilité dépend également du type d'interaction considérée entre les réactifs et les fibres de cellulose. Ainsi, un grand nombre de méthodes existe pour la caractériser.

Evaluation de la réactivité d'une pâte à dissoudre :

Evaluation de l'accessibilité

L'accessibilité de la cellulose est dépendante d'un grand nombre de paramètres. Ainsi, il existe de nombreuses méthodes de mesure permettant d'estimer l'accessibilité des groupes hydroxyles de la cellulose. Elles peuvent être séparées en plusieurs catégories :

- Les techniques utilisant la sorption de gaz ou de vapeur d'eau. Elles permettent de donner une estimation de la surface interne accessible de la cellulose [5].
- Les méthodes d'absorption de composé tels que des colorants [54], de l'iode ou du brome [55] qui caractérisent l'accessibilité en estimant la taille des pores et la surface accessible.
- Des méthodes basées sur le principe d'échange proton-deutérium couplé à des méthodes de mesure gravimétrique [56], de spectroscopie IR [57] ou de RMN [58]. Elle donne un nombre de groupements hydroxyle accessibles de la cellulose.

Des méthodes basées sur la conversion et la dégradation chimique partielle de la cellulose ont aussi été proposées telles que l'estérification par acide formique qui permet de mesurer l'accessibilité du groupe hydroxyle primaire présent sur le carbone 6 de la cellulose. [59]

Evaluation de la réactivité par rapport au procédé de conversion

Les méthodes précédemment citées permettent d'estimer la réactivité par des mesures de paramètres physiques ou chimiques de la cellulose. Des tests simulant les procédés de conversion de la cellulose à l'échelle du laboratoire ont été également développés. Ce sont les plus utilisés car ils déterminent la réactivité d'une pâte à dissoudre par rapport à un procédé. Ces tests sont le test Fock et la mesure de filtrabilité pour le procédé viscosé. Le test d'acétylation simule la production d'acétate de cellulose.

La méthode Fock (décrite dans « Matériels et méthodes ») simule le procédé viscosé à l'échelle laboratoire. La mesure effectuée lors de ce test est la réactivité Fock qui donne le pourcentage de cellulose dissoute dans une solution alcaline après xanthanation de la cellulose. Ce test donne une valeur de réactivité d'une pâte à dissoudre en prenant en compte à la fois l'accessibilité et la réactivité chimique de la cellulose vis-à-vis de la réaction de xanthanation. Il tient compte également de la capacité de dissolution du xanthate de cellulose dans une solution alcaline. Ainsi, les principaux facteurs influençant la valeur de la réactivité Fock sont les paramètres qui influencent l'accessibilité, à savoir la surface et le diamètre de pores [60], le taux de cellulose II et le phénomène d'hornification [52]. Il est également impacté par les paramètres influençant la dissolution de dérivés cellulosiques tels que la masse moléculaire de la cellulose ou la teneur en hémicellulose de la pâte à dissoudre [52].

La mesure de filtrabilité d'une solution de viscosé est déterminée par la mesure de la masse de solution passant à travers un filtre sous une pression et dans une plage de temps définies. La « clogging filter value », qui prend en compte la masse filtrée et la viscosité de la solution, est alors calculée. Par définition, la valeur de la « clogging filter value » diminue lorsque la filtrabilité de la solution augmente. La mesure de la filtrabilité de la solution permet d'estimer la quantité de particules d'une taille supérieure à 5 μm présente dans une solution de viscosé. Ce sont généralement présentes sont des particules macroscopiques de gel de cellulose ou d'hémicelluloses non dissoutes ou bien des particules inorganiques [61]. La filtrabilité d'une solution de viscosé est un paramètre déterminant pour prévoir le bon déroulement du procédé viscosé (notamment l'étape de filtration) et pour les propriétés des fibres textiles qui en résultent.

La filtrabilité d'une solution dépend à la fois de la qualité de la pâte à dissoudre et des conditions de préparation de la viscosé. Dans le cas de la mesure de la « clogging filter value », la procédure de préparation de la viscosé est normalisée, la filtrabilité ne dépend donc plus que de la qualité de la pâte à dissoudre. La filtrabilité est principalement affectée par des paramètres d'accessibilité tels que le diamètre et la

surface des pores mais aussi par les taux d'hémicelluloses et de certaines substances organiques et inorganiques telles que les extractibles ou les cations métalliques [51], [52].

Test de production d'acétate de cellulose

La procédure la plus commune pour mesurer la qualité d'une pâte à dissoudre vis-à-vis de l'acétylation est de réaliser une tri-acétylation à l'échelle du laboratoire. La procédure consiste en l'activation de la pâte à dissoudre dans l'acide acétique puis en l'acétylation de la pâte par l'anhydride acétique catalysée par de l'acide sulfurique. La solution est ensuite caractérisée par mesure de sa viscosité, de sa turbidité, de son jaunissement et de sa filtrabilité. Le temps d'acétylation est également utilisé comme critère de comparaison [62].

7.2.2. Propriétés des pâtes à dissoudre et influences sur les procédés de conversion

Le Tableau 8 répertorie les propriétés des pâtes à dissoudre en fonction de leur application finale [1].

Tableau 8. Principales propriétés des pâtes à dissoudre [1]

	Méthode expérimental	Viscose	Acétate de cellulose	Ether de cellulose
Taux Hémicellulose (%)	Hydrolyse + HPLC/HPAE	3-5	1-3	3-5
R18 (%)	T 12-022/ISO 699	93-95	98-99	93-94
R10 (%)	T 12-022/ISO 699	88-93	97-98	94
Indice kappa	T 236 cm-85/mod	0,5<	0,5<	0,5<
Taux de cendre (%)	ISO 1762:2015	0,1<	0,1<	0,1<
Extractible (%)	Iso 14453:1997, T204 cm-07	0,1<	0,1<	0,1<
Blancheur ISO (%)	ISO 2470	>90	>90	>90
Degré de polymérisation (DP _v)	ISO 5351:2004 T 230 om-99/SCAN Cm 15:99	600-800	1000-1200	2500-3000
Polydispersité	GPC	3-5	3-4	3-4
Cellulose II	RMN	0	0	0

Les pâtes à dissoudre ont toutes un faible taux d'hémicelluloses. Les hémicelluloses sont vues comme des « poisons » pour la fabrication de dérivés cellulosiques. De fait, leur présence impacte le rendement de conversion et les propriétés finales des dérivés cellulosiques. Plusieurs études montrent qu'une présence élevée d'hémicelluloses pose des problèmes de filtrabilité des solutions de viscose, augmente la consommation de réactifs et diminue les propriétés des fibres textiles [44]. L'acétylation des xylanes et des glucomannanes provoque une hausse de la turbidité et une augmentation de la viscosité des solutions d'acétate de cellulose (phénomène de « fausse viscosité »). Cela oblige le producteur d'acétate de cellulose à réduire la vitesse de production ou à diminuer la concentration d'acétate de cellulose en solution [44][63][64][65].

Le degré de polymérisation pour les applications viscoses et acétates est compris dans un intervalle bien défini. Il doit être suffisamment bas pour que la dissolution de la cellulose et l'extrusion de la solution de viscoses ou d'acétates soit possible (défini la limite haute de DP) tout en préservant les propriétés (notamment mécaniques) des dérivés (défini la limite basse). Le DP des éthers de cellulose est plus élevé en raison du fait qu'un éther de cellulose est principalement utilisé en tant qu'agent épaississant. Ainsi, un éther de haut DP aura des propriétés épaississantes plus importantes qu'un éther de plus bas DP.

Une blancheur élevée et un taux de lignine résiduelle faible sont requis pour éviter une coloration jaune des produits finaux. Les extraits peuvent aussi participer à la coloration ce qui implique que leur taux doit être relativement faible. Cependant, il a été montré que les extractibles (en faible quantité) pouvaient avoir un impact positif sur la réactivité de certaines pâtes à dissoudre. En effet, les résines diminueraient la tension superficielle autour des molécules de cellulose et permettraient une meilleure diffusion des réactifs [44],[66].

La cellulose II est connue pour avoir un effet négatif sur la réactivité [4]. En effet, après séchage, la structure de la cellulose II est plus compacte que celle de la cellulose I ce qui engendre des problèmes d'accessibilité des réactifs.

La présence de composés inorganiques tels que des silicates, des sels de calcium ou des cations métalliques peuvent affecter négativement la filtrabilité des solutions de viscoses. De plus, ils accentuent la dégradation de la cellulose lors du blanchiment des pâtes au peroxyde d'hydrogène. Un taux bas de composés inorganiques (mesuré par le taux de cendre) est ainsi recommandé [1].

8. Les procédés de production des pâtes à dissoudre de bois

Comme décrit précédemment, le bois est composé de quatre constituants qui sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les extractibles. Les procédés d'obtention de cellulose pure ont pour objectif de séparer ces différentes substances.

L'étape de cuisson du bois permet de solubiliser la lignine par l'action de réactifs chimiques et de la température. Deux procédés de cuisson sont présents dans l'industrie: le procédé bisulfite majoritaire dans la production de pâte à dissoudre et le procédé kraft, encore peu utilisé aujourd'hui.

La purification des pâtes permet d'éliminer les hémicelluloses. Elle consiste en une extraction alcaline à chaud (Hot caustic extraction HCE) réalisée sur les pâtes au bisulfite ou à une extraction alcaline à froid (cold caustic extraction CCE) parfois réalisé sur les pâtes kraft. Dans le cas de la production de pâte à dissoudre par le procédé de cuisson kraft, une étape de pré hydrolyse des copeaux de bois doit précéder la cuisson dans le but d'extraire en partie les hémicelluloses en amont de la cuisson. En effet les hémicelluloses restant dans une pâte kraft sont plus difficiles à retirer que celles restant dans une pâte au bisulfite: ce procédé est appelé le procédé pré-hydrolyse kraft (PHK).

Les étapes de blanchiment permettent la solubilisation et/ou la décoloration de la lignine résiduelle. Elles utilisent de forts oxydant tels que l'oxygène, le dioxyde de chlore, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Les séquences de blanchiment peuvent se classer en deux catégories : les procédés sans chlore élémentaire (ECF) et les procédés sans composé chloré (TCF).

8.1. Procédé au bisulfite

8.1.1. Description générale

Le procédé au bisulfite a été développé dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle pour produire de la pâte à papier. La dissolution de la lignine du bois est réalisée par réaction du bois dans une liqueur contenant des ions bisulfite (HSO_3^-) à une température de 150°C environ.

La mise en place de normes environnementales sur les rejets, l'amélioration des procédés de blanchiment des pâtes kraft et les exigences de qualité mécanique des fibres sont à l'origine du déclin du procédé au bisulfite au profit du procédé kraft pour la production de pâte à papier [44]. Actuellement, le procédé au bisulfite n'est quasiment plus utilisé

pour produire de la pâte à papier. Il est cependant le procédé majoritaire pour la production de pâte à dissoudre en raison d'un meilleur rendement, d'une meilleure réactivité de la cellulose, de la plus grande facilité de blanchiment et de purification de la pâte, comparé au procédé pré-hydrolyse kraft.

8.1.2. Composition de la liqueur de cuisson au bisulfite

Les espèces actives dans la liqueur de cuisson bisulfite sont les ions HSO_3^- et H^+ . Ils sont formés lors de la dissolution du SO_2 gazeux dans l'eau via l'équilibre :

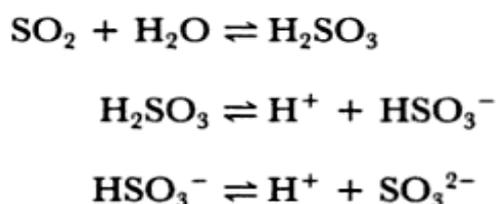


Figure 32. Equilibre chimique dans une lessive de cuisson bisulfite

L'ajout d'une base déplace l'équilibre vers la formation de HSO_3^- comme décrit dans la Figure 32. Les bases couramment utilisées sont l'ammoniac, la magnésie et le carbonate de sodium. Par rapport à la cuisson Kraft, une plus longue étape d'imprégnation de la liqueur dans les copeaux est nécessaire en raison de la faible pénétration des liqueurs acides dans les structures lignocellulosiques. La cuisson au bisulfite se déroule à environ 150°C durant 6 à 8 heures.

8.1.3. Réaction sur les composés du bois

Deux réactions affectent la lignine : la sulfonation et la condensation.

Réactions avec la lignine

La sulfonation de la lignine est la principale réaction de délignification du bois (Figure 33). Elle permet de rendre la lignine soluble dans la liqueur et donc de la séparer des autres constituants du bois. La sulfonation est plus efficace à pH bas. En effet, le milieu acide favorise la formation du cation benzylique qui réagit par la suite avec l'ion HSO_3^- [2],[41],[64].

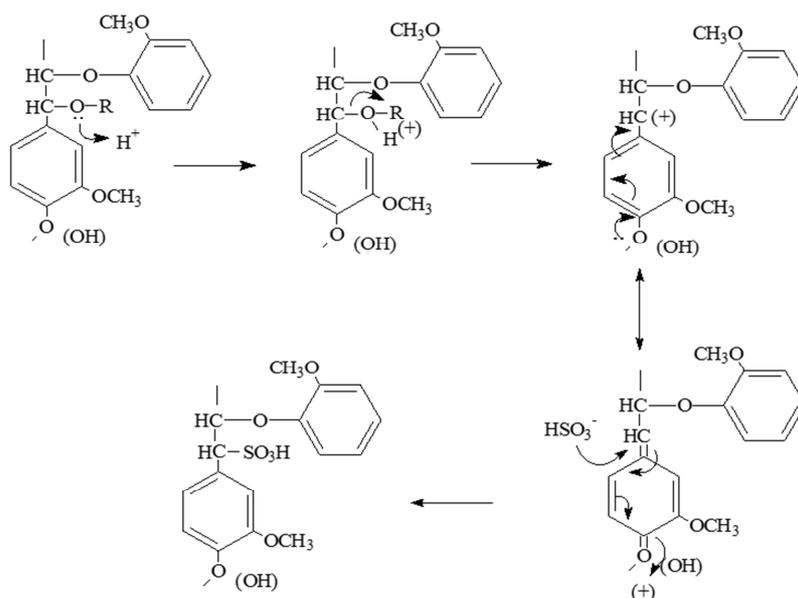


Figure 33. Réaction de sulfonation de la lignine [2],[63]

La lignine sulfonée solubilisée (lignosulfonate) dans la liqueur noire est ensuite extraite et valorisée dans de nombreuses applications (additif dans les ciments, plaques de plâtre, boues pétrolières...)

La condensation de la lignine (Figure 34) est une réaction concurrente de la délignification du bois puisqu'elle consiste en la formation de liaisons carbone-carbone stables entre les cations benzyliques et les parties nucléophiles de la molécule de lignine. Cette réaction augmente donc le poids moléculaire de la lignine la rendant moins soluble. Elle est favorisée avec une augmentation de l'acidité couplée à une diminution de la concentration en bisulfite [44].

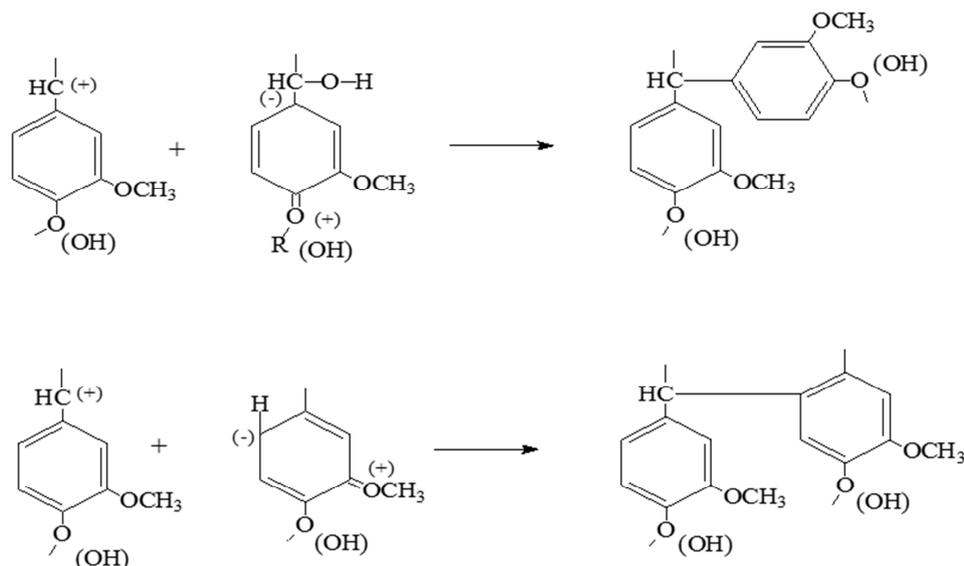


Figure 34. Réaction de condensation de la lignine [2], [43]

Réaction avec la cellulose et les hémicelluloses

L'hydrolyse acide des liaisons glucosidiques est la principale réaction intervenant sur les hydrates de carbone du bois. Elle est à l'origine de la diminution du degré de polymérisation de la cellulose et des hémicellulose [2], [43].

Les hémicelluloses sont plus sensibles à l'hydrolyse acide que la cellulose. En effet, les hémicelluloses présentent une structure plus amorphe, facilitant la réaction d'hydrolyse.

8.2. Procédé pré hydrolyse kraft

Le procédé pré-hydrolyse kraft est la combinaison du procédé kraft, utilisé pour la production de pâte à papier, avec un stade d'extraction des hémicelluloses appelé pré-hydrolyse. En effet, la cuisson kraft seule ne permet pas d'obtenir une pâte de cellulose pure au-delà de 80 à 85% d'alpha cellulose pour les bois résineux et feuillus. Qui plus est, les hémicelluloses restantes sont stabilisées et leur élimination durant les stades de purification ultérieurs sera extrêmement difficile. De même une prolongation de la cuisson entrainerait une trop forte dégradation des chaines de cellulose pour une faible élimination supplémentaire des hémicelluloses. Ainsi, afin d'obtenir des pâtes à dissoudre, une étape d'extraction partielle des hémicelluloses appelée pré-hydrolyse est appliquée en amont de la cuisson kraft [1]. Le procédé de pré-hydrolyse est plus amplement décrit dans la partie consacrée à la purification des pâtes papetières.

8.2.1. Description générale du procédé kraft

Le procédé kraft produit actuellement plus de 90% de la pâte à papier chimique mondiale. Les raisons de ce quasi-monopole sont l'excellente résistance mécanique des fibres produites et l'autonomie énergétique et en produits chimiques du procédé.

Le procédé kraft (Figure 35) utilise une liqueur de cuisson composée de soude NaOH et de sulfure de sodium Na₂S afin de dissoudre la lignine du bois. Cette liqueur appelée « liqueur blanche » est également constituée d'une faible quantité de carbonate de sodium, de sulfate de sodium et de thiosulfate de sodium, issues du recyclage des produits chimiques.

Après une étape d'imprégnation, le bois est cuit dans la liqueur blanche à des températures comprises entre 150°C et 170°C pendant une à deux heures. La liqueur extraite par lavage de la pâte après cuisson est appelée liqueur noire. Elle contient de la lignine, des polysaccharides et des extraits dissous, ainsi qu'une faible quantité des réactifs de départ NaOH et Na₂S. La liqueur noire est ensuite évaporée afin d'en augmenter le taux de matière sèche puis brûlée dans une chaudière de récupération en milieu pauvre en oxygène. Ceci permet la régénération du sulfure de sodium et la formation de carbonate de calcium mais aussi la production d'énergie et de vapeur nécessaire au procédé. La liqueur obtenue en sortie de chaudière, par addition d'eau, est appelée liqueur verte. Une étape de caustification réalisée par addition d'hydroxyde de calcium permet de régénérer l'hydroxyde de sodium à partir du carbonate de sodium tout en formant du carbonate de calcium. Le carbonate de calcium est ensuite filtré puis calciné afin de récupérer la chaux vive nécessaire à la caustification. La liqueur blanche est ainsi régénérée à partir de la liqueur verte et est utilisée pour une nouvelle cuisson [1],[67].

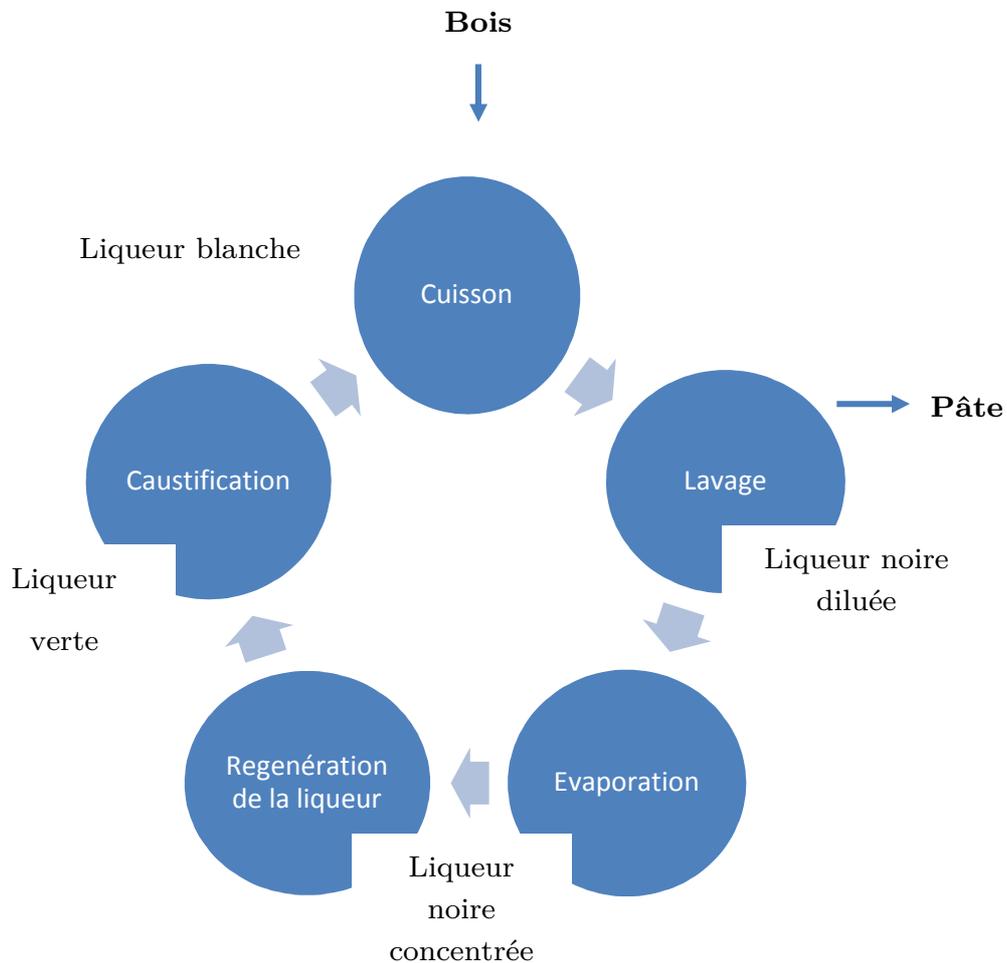


Figure 35. Boucle de régénération des liqueurs de cuisson kraft

8.2.2. Réaction sur les composés du bois

Réaction de délignification

Le retrait de la lignine au cours d'une cuisson kraft est basé sur une dépolymérisation de la lignine facilitant ainsi sa dissolution. La délignification peut se diviser en trois étapes : la délignification primaire qui a lieu jusqu'à 140°C qui permet le retrait de 10% à 20% de la lignine; la délignification principale au-dessus de 140°C au cours de laquelle 80% de la lignine est dissoute ; la délignification finale où la cinétique de délignification est plus lente et où les réactions de dégradation des carbohydrates prédominent.

Les phases de délignification initiale et finale ne seront pas détaillées ici. Leur importance est faible. L'essentiel de la délignification s'opère durant la délignification dite principale dont le mécanisme requiert d'être à des températures d'au moins 140°C.

La dépolymérisation de la lignine se produit par coupure des liaisons éther β -aryl des unités phénoliques ou non phénoliques (Figure 36) :

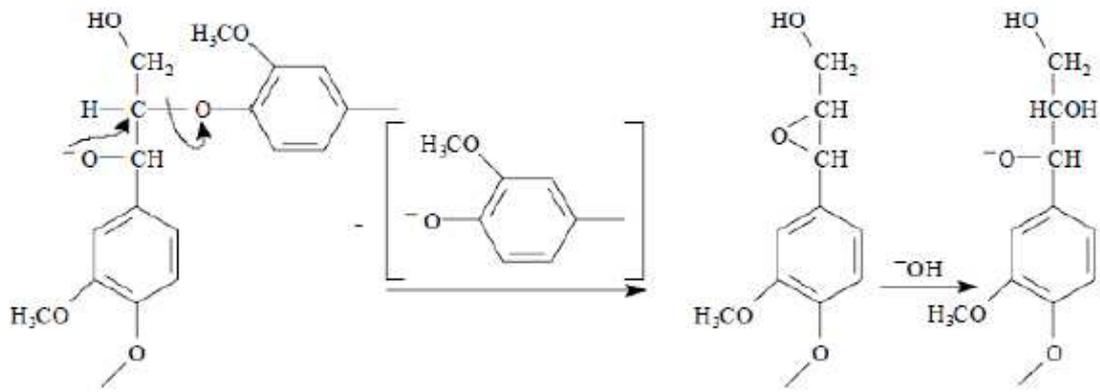


Figure 36. Rupture des liaisons éther β -aryl de la lignine au cours du procédé kraft [68]

Des réactions de condensation de la lignine peuvent également avoir lieu pendant la cuisson (Figure 37). Ces réactions consistent en la formation de liaisons carbone-carbone entre les fragments de lignine (solubilisés ou non).

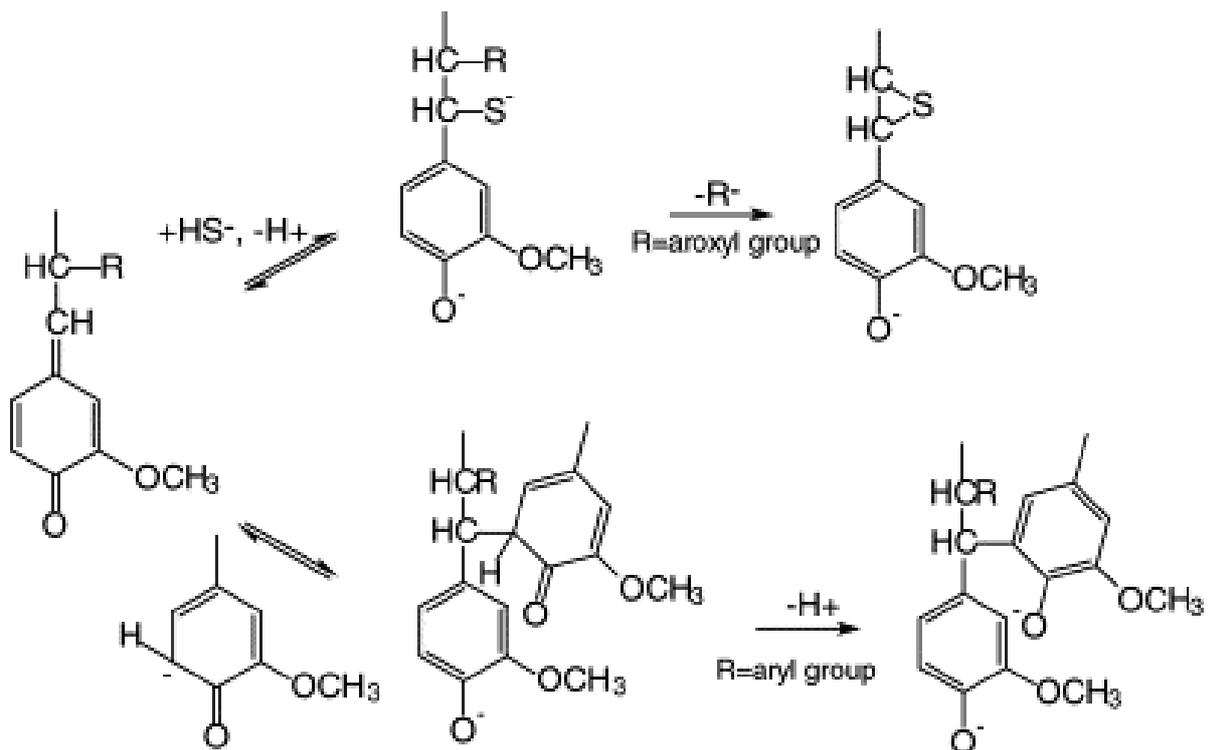


Figure 37. Réactions de condensation de la lignine au cours du procédé kraft. Concurrence apportée par HS^- [68]

Réaction avec les hydrates de carbone

Les polysaccharides subissent principalement deux réactions provoquant une chute de DP de la cellulose et la dissolution d'une grande partie des hémicelluloses. La première

réaction intervenant à des températures supérieures à 80°C est le peeling (voir chapitre 1). Puis, à une température supérieure à 140°C, une hydrolyse basique intervient (voir chapitre 1). D'autre part, les acides glucuroniques présents majoritairement sur les xylanes se transforment en groupement acides hexeneuroniques. La réactivité des hydrates de carbone dépend fortement de paramètres structurels tels que la cristallinité ou bien le degré de polymérisation. Ainsi la cellulose résiste mieux à la cuisson que les hémicelluloses.

8.2.3. Modification des constituants du bois lors des procédés de production d'une pâte à dissoudre :

Au cours de la production de pâte à dissoudre ou de pâte à papier, la composition ainsi que l'arrangement des constituants du bois se trouvent modifiés. En effet, environ 90 % de la lignine, 60-70 % des hémicelluloses et 5-15 % de la cellulose sont dissoutes lors des étapes de cuisson en milieu alcalin ou acide. Le bois est alors transformé en une pâte constituée de fibres individualisées. La composition chimique et le rendement de production d'une pâte de résineux en sortie de cuisson pour usage papetier ou comme pâte à dissoudre, obtenue selon les deux procédés majoritaires, sont données dans le Tableau 9 [1], [10], [12], [67], [67],[68],[70].

Tableau 9. Composition de pâte à dissoudre et papetière en sortie de cuisson

	Pâte papetière (procédé kraft)	Pâte à dissoudre (procédé PHK)	Pâte papetière (procédé bisulfite)	Pâte à dissoudre (procédé bisulfite+ HCE)
Rendement (%)	40-45	30-35	45-50	30-40
Cellulose (%)	65-75	94-96	83-87	90-95
Hémicellulose (%)	20-30	2-5	10-15	2-5
Lignine (%)	<5	<3	<5	<3

Que ce soit pour des applications papetière ou pour des pâtes à dissoudre, les deux procédés offrent des rendements de production similaires. Au cours des procédés de transformation du bois en pâte, la cellulose subit des modifications comme la réduction du degré de polymérisation et l'augmentation de la taille des agrégats de cellulose [71].

Les hémicelluloses sont aussi en partie dégradées puis solubilisées par hydrolyse acide lors d'une cuisson au bisulfite ou par peeling lors d'une cuisson kraft. C'est particulièrement le cas des galactoglucomannanes qui sont plus sensibles au peeling que les xylanes. Les groupements latéraux des hémicelluloses sont aussi affectés. Les groupements acétyles sont hydrolysés et les acides O-méthylglucuroniques sont convertis en acide hexeneuroniques dans une cuisson kraft [72].

Lors de la cuisson kraft, une re-déposition en surface des xylanes solubilisés au cours de la cuisson est également observée [73]. Il en résulte que les xylanes sont principalement localisés en surface des fibres, En revanche, les glucomannanes semblent être répartis de manière plus homogène dans les parois des fibres [74][75].

La lignine résiduelle après cuisson a une structure différente de la lignine native. Elle est principalement localisée en surface des fibres [75]. La structure dépend du type de cuisson et de son intensité. La lignine résiduelle issue d'une cuisson kraft possède un poids moléculaire plus faible que la lignine de bois. La lignine condensée et la lignine liée aux hémicelluloses y est également en proportion plus élevée [76][77]. De nouvelles liaisons conjuguées et des structures de type quinone sont également formées [78]. Elles donnent à la pâte kraft une couleur brune très marquée ce qui nécessite des étapes de blanchiment postérieurs à la cuisson.

La lignine résiduelle issue du procédé au bisulfite a subi moins de modifications. Elle n'est simplement pas assez sulfonée pour être solubilisée. La couleur de la pâte après cuisson est beaucoup moins brune. Ainsi, les pâtes au bisulfite sont plus faciles à blanchir [78].

Au niveau structurale, une augmentation de la porosité des fibres par rapport aux fibres contenu initialement dans le bois a été mesurée par [79].

8.3. Procédés nouveaux

8.3.1. Les procédés Organosolv

Plusieurs procédés alternatifs au procédé PHK et bisulfite pour la production de pâte à dissoudre sont actuellement à l'étude. L'objectif de ces nouveaux moyens de production de cellulose de haute pureté est de limiter l'utilisation de réactifs à base de soufre et de faciliter la récupération des réactifs et des différentes substances du bois dissoutes dans les solutions de cuisson.

La cuisson soude, actuellement utilisée pour les cuissons de plantes annuelles, catalysée par l'anthraquinone, est une voie pour éliminer le soufre des cuissons. Plusieurs études ont démontré, que le traitement soude-anthraquinone précédé d'une pré-hydrolyse (PH-SAQ), permettait de produire une pâte satisfaisante pour des applications textiles ou acétate de cellulose [80]. L'utilisation de solvants organiques est réalisée dans les procédés dits Organosolv décrit dans le Tableau 10.

Tableau 10 . Exemples de procédé Organosolv

Nom du procédé	Solvants	Source
Formacell	Acide formique/Acide acétique	[81]
Milox	Acide formique/Acide performique	[82]
Acetosolv	Acide acétique	[83]
SEW	Dioxyde de Soufre /éthanol	[84]

Il n'existe actuellement pas d'usine de pâte à dissoudre utilisant de tels procédés. Le coût des réactifs ainsi que la nécessité de les recycler totalement sont des obstacles au développement des procédés Organosolv.

9. Purification et blanchiment des pâtes pour la fabrication de pâte à dissoudre

9.1. Traitement d'extraction des hémicelluloses

9.1.1. La pré-hydrolyse

La pré-hydrolyse en milieu acide a pour but d'extraire les hémicelluloses du bois par hydrolyse acide des hémicelluloses. Les hémicelluloses dépolymérisées par hydrolyse sont solubilisées sous forme d'oligomères et de monomères. Il existe deux types de pré-hydrolyse : l'auto-hydrolyse où le seul réactif introduit est de l'eau (mais où de l'acide acétique est formé in situ par coupure des groupements acétyles des hémicelluloses) et l'hydrolyse acide où un acide dilué (0,3-0,5% H_2SO_4) est ajouté à l'eau pour catalyser l'extraction des hémicelluloses [1].

Conditions de la pré-hydrolyse :

Les pré-hydrolyses sont généralement menées à des températures comprises entre 150 à 190°C pendant 1 à 2h ou à des températures plus élevées comprises entre 200 et 230°C pendant une durée de quelques minutes [80],[85]. Pour quantifier l'intensité, un facteur d'intensité d'hydrolyse appelé facteur P a été introduit. Il prend en compte la durée et la température de la pré-hydrolyse ainsi que l'énergie d'activation nécessaire à l'hydrolyse des hémicelluloses [1]. Le dernier paramètre important qui caractérise la pré-hydrolyse est le ratio liqueur sur bois. Ce paramètre a peu d'influence sur la quantité d'hémicelluloses extraites du bois mais a un impact majeur sur la concentration finale de l'hydrolysat en hémicelluloses dissoutes et sur la quantité d'hydrolysat que l'on peut extraire du bois. En effet, avec un ratio liqueur sur bois élevé, la concentration en oligomères et monomères sera faible mais la quantité d'hydrolysat récupérable sera importante. A l'opposé, un faible ratio liqueur/bois engendre un hydrolysat concentré mais une faible quantité d'hydrolysat sera récupérable du fait qu'une plus grande proportion de l'hydrolysat restera « enfermée » dans les copeaux de bois [86],[87]. Aujourd'hui, cet hydrolysat n'est pas récupéré mais à l'avenir sa récupération nécessitera la recherche d'un optimum.

Mécanisme d'extraction des hémicelluloses :

La première étape d'hydrolyse dans l'eau pure est la formation d'ions oxonium H_3O^+ par auto-ionisation de l'eau. Ces ions permettent la rupture des liaisons entre les groupes acétyles et les hémicelluloses. Il se forme alors de l'acide acétique qui diminue le pH de la solution d'hydrolyse. L'acide acétique catalyse la réaction d'hydrolyse des liaisons glycosidiques entre les unités des chaînes d'hémicelluloses qui se retrouvent sous forme d'oligomères et monomères dans la solution d'hydrolyse. Avec une intensité du traitement croissante (augmentation du temps, de la température et diminution du pH), il se forme davantage de monomères mais aussi de produits de dégradation tels que le furfural issu de la dégradation des pentoses (xylose, arabinose) ou le 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) issu de la dégradation des hexoses (glucose, mannose, galactose). La Figure 38 montre l'effet d'une préhydrolyse des hémicelluloses sur la composition du bois. La Figure 39 donne un exemple de composition d'un hydrolysats d'autohydrolyse. Les conditions de la préhydrolyse de cet exemple sont 170°C et 1 heure de réaction.

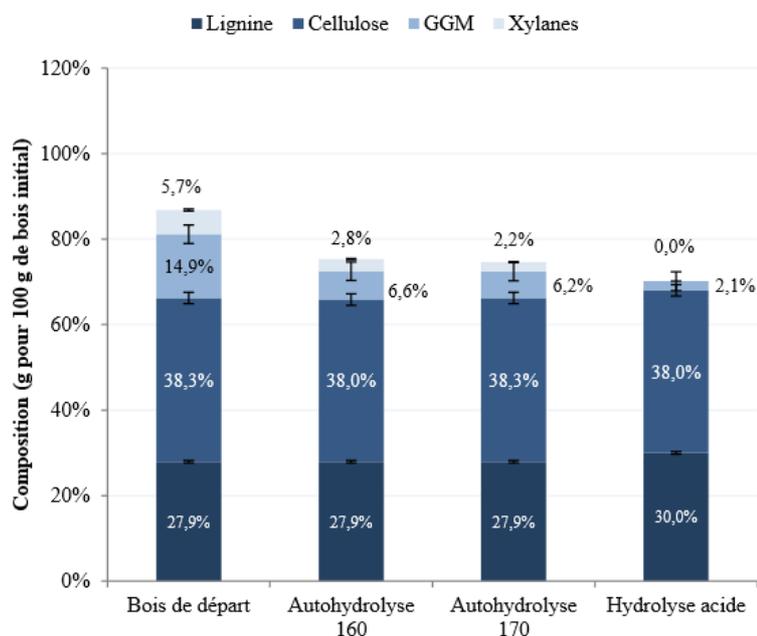


Figure 38. Composition de bois de résineux pré-hydrolysé (en g pour 100 g de bois initial) [88]

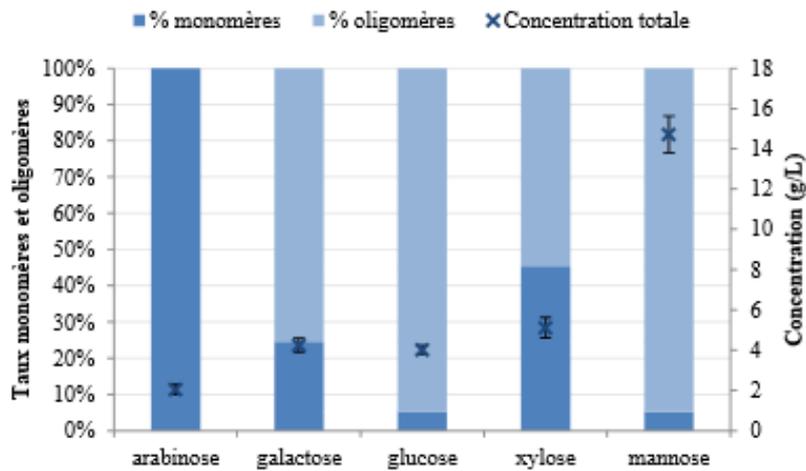


Figure 39. Concentrations en saccharides et proportions monomère/oligomère mesurées dans un hydrolysats après l'autohydrolyse [88]

Valorisation de l'hydrolysats :

Actuellement, industriellement, les hydrolysats résultant de la pré-hydrolyse ne sont pas extraits des copeaux avant cuisson et ne sont donc pas valorisés. Une simple étape de neutralisation par la liqueur blanche/noire est effectuée avant la cuisson kraft [89]. Donc la pré-hydrolyse n'est pas à proprement parler une étape d'extraction des hémicelluloses mais une étape de dégradation et de solubilisation des hémicelluloses.

La principale raison de la non-récupération des produits issus de l'hydrolyse des hémicelluloses est qu'il n'existait pas de valorisation de ces produits de suffisamment haute valeur ajoutée pour justifier l'extraction et la purification des hydrolysats ainsi que la séparation des produits à valoriser. Les pré-hydrolyses sont aujourd'hui effectuées par ajout de vapeur, ce qui se traduit un ratio hydrolysats/bois faible. Il faut alors ajouter une grande quantité d'eau pour extraire l'hydrolysats qui sera au final peu concentré en produits extraits des hémicelluloses. Remplacer de la vapeur par de l'eau liquide est une solution coûteuse du fait de la dépense énergétique pour atteindre la température de pré-hydrolyse [89].

De très nombreuses études ont été entreprises ces dernières années pour trouver des valorisations intéressantes pour les composés présents dans l'hydrolysats. En théorie, une

grande variété de produits peuvent être obtenus, comme le montre la Figure 40 à titre d'illustration.

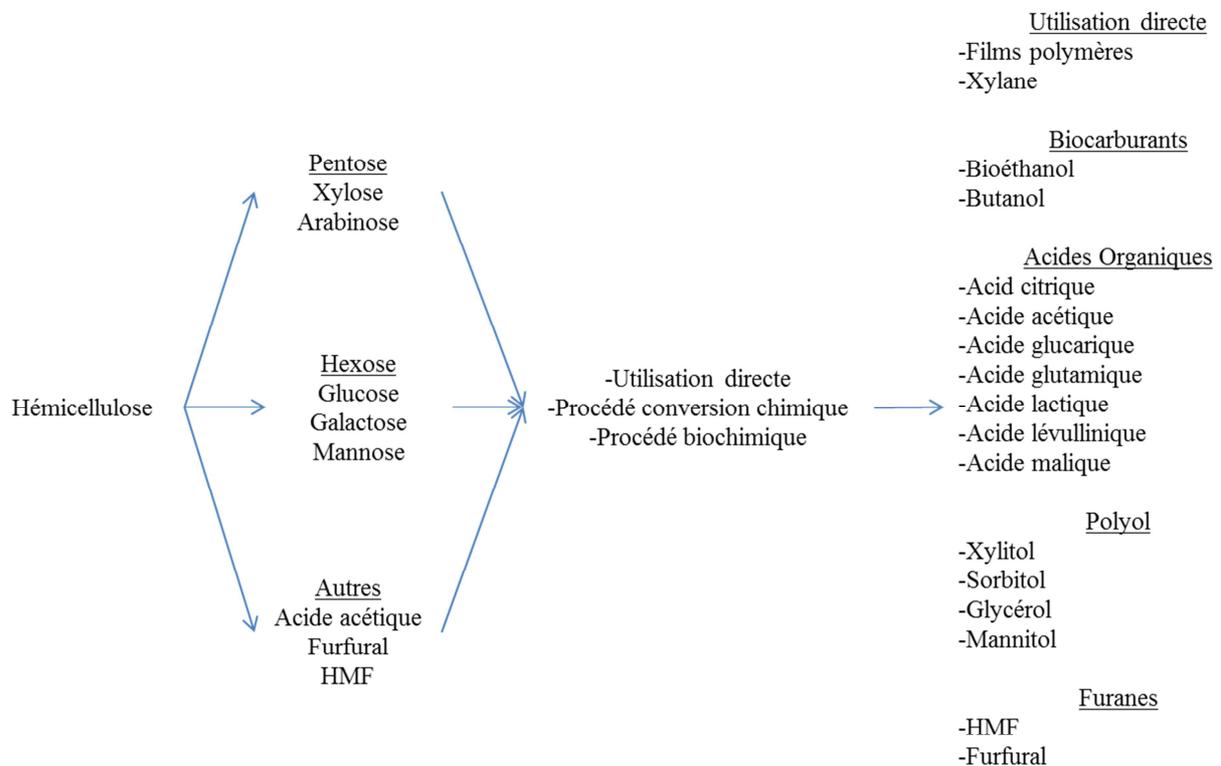


Figure 40. Utilisation potentielle des produits issus des hémicelluloses après pré-hydrolyse [90]

Impact sur les autres composés du bois :

La pré-hydrolyse du bois provoque également des modifications sur les autres composants du bois, la lignine et la cellulose. La cellulose plus ordonnée que les hémicelluloses est moins impactée par la pré-hydrolyse. Cependant, une hydrolyse acide des liaisons des chaînes de cellulose se déroule. Elle entraîne une chute du degré de polymérisation ainsi que la création de nouveaux groupes réducteurs en fin de chaîne, sensibles au peeling durant la cuisson kraft [91].

La lignine est également affectée. Une rupture des liaisons de type benzyl éther entraînant une légère dépolymérisation de la lignine est observée. A l'opposé, des réactions de condensation sont aussi constatées [91],[92],[94].

Influence sur la cuisson kraft :

La pré-hydrolyse est effectuée avant la cuisson kraft. Elle affecte la cuisson kraft qui lui succède. Plusieurs effets ont été remarqués :

- La pré-hydrolyse facilite la cuisson. En effet, pour des conditions de cuisson identiques les pâtes produites ont un taux de lignine plus faible et une blancheur plus élevée.
- Le blanchiment est également facilité [95]. En particulier, le blanchiment à l'oxygène est particulièrement efficace.
- Une forte diminution du DP des pâtes après le procédé PHK est observée par rapport à celui d'une pâte kraft classique. [75].
- Le rendement de la cuisson est plus bas après le procédé PHK en raison de la plus forte dégradation de la cellulose et aussi évidemment à un taux d'hémicellulose plus bas que dans les pâtes non pré-hydrolysées.

9.1.2. L'extraction alcaline à froid (Cold Caustic Extraction CCE)

Dans le cadre de la production de pâte à dissoudre pour acétate de cellulose, un faible taux d'hémicellulose associé à un DP élevé en comparaison des pâtes pour viscose est requis. Ainsi, quelques usines utilisent en fait deux étapes d'extraction des hémicellulose : la pré-hydrolyse avant la cuisson kraft puis une CCE après cuisson.

Mécanisme

La CCE est réalisée par l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH concentrée sur la pâte, à température ambiante et à moyenne consistance (Tableau 11). Environ 1 à 2 tonnes de soude sont nécessaires pour traiter 1 tonne de pâte. L'extraction alcaline à froid d'une pâte fait appel à des modifications physiques des fibres de cellulose au contraire de l'extraction alcaline à chaud (HCE) qui sera vue ensuite et qui fait intervenir des mécanismes de dégradations chimiques [1].

Tableau 11. Ordre de grandeur des paramètres d'une extraction alcaline à froid

Concentration solution de soude (%)	Consistance de la pâte (%)	Temps de réaction (min)	Température (°C)
5-12	5-10	10-60	25-45

La CCE peut se décrire comme la succession de trois étapes : la pénétration du solvant provoquant un gonflement des fibres cellulosiques; la dissolution des composés solubles; et finalement la diffusion des éléments dissous en dehors de la structure fibreuse [96]. Ainsi, en présence d'hydroxyde de sodium, la cellulose subit un phénomène de gonflement. Ce gonflement de la structure de la cellulose facilite la solubilisation des hémicelluloses. Le gonflement de la cellulose augmente en fonction de la concentration en soude jusqu'à un maximum. Ainsi, la concentration d'hydroxyde de sodium permettant un gonflement maximum de la cellulose correspond à la concentration optimale de solubilisation des hémicelluloses. Cette concentration est, à 20°C, d'environ 10 à 12% pour une consistance de la pâte de 10% [1][69][97][98].

La température a une influence sur le gonflement de la cellulose et donc sur la solubilisation des hémicelluloses. Plusieurs études montrent qu'une augmentation de température pour une même charge de NaOH diminue le gonflement de la cellulose et donc réduit la quantité d'hémicelluloses extraites. Ceci, comme déjà mentionné, est dû à la diminution de la taille du cation sodium hydraté avec la température. Une température comprise entre 20°C et 40°C assure une bonne extraction des hémicelluloses.[1][69]

Une différence de solubilité entre les types d'hémicellulose a été mise en évidence. Il apparait que les xylanes sont plus facilement solubilisés que les glucomannanes lors de la CCE [99] [100] [101]. Deux raisons sont avancées pour expliquer ce comportement : la moins bonne accessibilité des glucomannanes dans la structure hémicellulose-cellulose

qui complique leur retrait [96] et la présence de groupes carboxyles sur les groupements acides 4-O-méthyl-glucuronique des xylanes qui améliore leur solubilité (Schild and Sixta, 2011). L'ajout de tétra-borate de sodium dans la solution d'hydroxyde de sodium permet une augmentation de l'extraction des glucomannanes. En effet, la formation d'un complexe entre les groupes hydroxyle en configuration cis des mannoses (localisés en C2 et C3) et l'anion borate permet une augmentation de la solubilité des glucomannanes [101][99].

D'autres bases telles que l'hydroxyde de potassium KOH, ou de lithium LiOH ont été testées expérimentalement en remplacement de l'hydroxyde de sodium.[102] [103] [104]. Le pouvoir d'extraction de KOH, NaOH et LiOH s'avère le même pour les xylanes alors que NaOH et LiOH ont un potentiel d'extraction supérieur au KOH pour les glucomannanes [102][105].

Impact de la CCE sur la structure de la cellulose

Le mécanisme de la CCE étant basé sur des phénomènes de modifications physiques des fibres celluloses, la morphologie et la structure supramoléculaire des fibres de cellulose sont impactées par ce traitement. A partir d'une concentration en soude supérieur à 6%, la cellulose est partiellement transformée en alcali-cellulose I qui, après neutralisation, est convertie en cellulose II. Cette conversion de la cellulose I en cellulose II réduit la réactivité de la cellulose après séchage et par conséquent la qualité de la pâte à dissoudre [106][107]. La conversion de cellulose I en cellulose II peut être réduite par augmentation de la température. La cellulose n'est pas ou très peu dépolymérisée au cours d'une CCE. Ainsi, le rendement d'extraction est particulièrement élevé. C'est le principal avantage de la CCE.

Composition de l'effluent d'une CCE

La composition de l'effluent d'une CCE dépend du type de pâte traité. Ainsi, les effluents issus de la CCE de pâte de feuillus sont composés uniquement de xylanes et de cellulose de faible poids moléculaire alors que ceux issus de résineux contiennent également des galactoglucomannanes.

Cependant, ces composés sont solubilisés dans la solution concentrée de soude. Des étapes de séparation de type ultrafiltration sont donc nécessaires pour les récupérer en vue de leur valorisation[108].

9.1.3. Extraction alcaline à chaud :

L'objectif du traitement alcalin à chaud est d'éliminer les hémicelluloses de faibles poids moléculaires restantes après la cuisson bisulfite. Ce procédé de purification n'est généralement pas appliqué suite à une cuisson kraft ou PHK puisque les mécanismes de réaction utilisée lors de la HCE sont semblables à ceux d'une cuisson alcaline. Cependant, le traitement est moins sévère (température réduite) qu'une cuisson kraft afin de limiter l'hydrolyse alcaline des chaînes de cellulose. Ainsi, seules les réactions de peeling interviennent, permettant de dissoudre les hydrates de carbone de faibles poids moléculaire sans trop altérer le degré de polymérisation de la cellulose (baisse du DP de 50 au maximum). Cette étape de purification doit être placée avant tout traitement oxydant qui serait susceptible de protéger les hydrates de carbone du peeling par oxydation des extrémités réductrices des chaînes et donc de diminuer l'efficacité du traitement alcalin à chaud[1] [44].

Influence de la concentration en soude

Le niveau de pureté en cellulose atteint un plateau à des concentrations en soude approchant les 100 kg par tonne de pâte. Des quantités de soude supérieures n'entraînent pas de gain de R18 et provoquent au contraire une diminution du rendement. L'extraction alcaline à chaud permet également de délignifier légèrement la pâte puisqu'une diminution de l'indice kappa de 1 à 2 unités est généralement observée.

Influence de la température

Une température minimale de 100°C est nécessaire pour activer la réaction de peeling et donc purifier la pâte. Cependant, la température ne doit pas excéder 140°C afin d'éviter les réactions d'hydrolyse alcaline.

Rendement

Le rendement diminue de façon importante au cours du traitement. Il est observé que le gain d'un point de R18 autour de 95% correspond à une perte de rendement de 3% de masse par rapport à la pâte initiale [1]. Cette perte est associée aux réactions de peeling qui entraînent la dissolution des chaînes de faible poids moléculaire. Ainsi, après une HCE, le degré de polymérisation moyen augmente.

9.2. Blanchiment de la pâte à dissoudre

Le blanchiment a pour objectif de décolorer et/ou de mettre en solution la lignine résiduelle présente dans les pâtes cellulosiques. Ce but est atteint par une succession de stades d'oxydation de la lignine résiduelle. Les séquences de blanchiment se classent en deux catégories suivant le type de réactifs utilisés: les séquences ECF (elemental chlorine-free) mettant en jeu des réactifs oxydants chlorés autres que le chlore et les séquences TCF (Totally chlorine-free) utilisant des oxydants à base d'oxygène (dioxygène, ozone, peroxyde d'hydrogène) (Tableau 12).

Tableau 12. Réactifs de blanchiment et leur impact sur les composés des pâtes [109]

	Réactifs présent dans les séquences ECF		Réactifs présent dans les séquences TCF		
Réactif	Dioxyde de chlore	Hypochlorite de sodium	Dioxygène	Ozone	Peroxyde d'hydrogène
Formule	ClO ₂	NaOCl	O ₂	O ₃	H ₂ O ₂
Symbole	D	H	O	Z	P
Réactivité sur les groupements de la lignine	Groupes phénoliques libres, doubles liaisons	Groupes carbonyle, doubles liaisons conjuguées	Groupes phénoliques libres, doubles liaisons	Groupes aromatiques et doubles liaisons	Groupes carbonyle, doubles liaisons conjuguées

Actuellement, plus de 95% des usines de pâte à papier chimique et de pâte à dissoudre utilisent des séquences ECF. Malgré le fait que les séquences TCF apportent de réels gains en terme d'impact environnemental (réduction des AOX, des DCO et DBO, de la consommation d'eau...), le quasi-monopole des séquences ECF s'explique par la

diminution plus importante du degré de polymérisation de la cellulose lors d'une séquence TCF, entraînant de moins bonnes propriétés mécaniques des papiers [110].

Ce dernier point ne constitue pas un obstacle dans le cas du blanchiment des pâtes à dissoudre pour viscosité puisque le maintien d'un bon niveau de résistance mécanique des fibres n'a pas d'intérêt. Au contraire, les séquences TCF et en particulier un stade à l'ozone s'avèrent intéressants pour contrôler leur degré de polymérisation et le ramener dans la bonne fourchette. Les séquences TCF semblent donc bien adaptées à la production de pâte à dissoudre pour application viscosité [111].

Conclusion du chapitre 1: Avantages et inconvénients des procédés kraft et bisulfite pour la production de pâte à dissoudre.

Le Tableau 13 résume les avantages et les inconvénients des procédés au bisulfite et kraft pour la production de pâte à dissoudre.

D'un point de vue procédé, les principaux atouts du procédé kraft vis-à-vis du procédé au bisulfite sont la très bonne régénération des liqueurs de cuisson associée à une autonomie énergétique et à l'absence de pollution atmosphérique acide (émanations de SO_2).

Les deux procédés nécessitent, en plus de l'étape de cuisson, un stade d'extraction d'une grande partie des hémicelluloses. Cependant, à l'heure actuelle, celle-ci est plus facile et plus simplement réalisée dans le cas d'une usine au bisulfite par une extraction alcaline à chaud (HCE) que par une pré-hydrolyse dans le cas d'une usine kraft, qui nécessite de gros investissements. Le blanchiment des pâtes est également plus facile après la cuisson au bisulfite.

Au niveau des propriétés des pâtes, la distribution de masse moléculaire de cellulose dans une pâte kraft est plus homogène. Cette dernière présente également une meilleure

résistance aux alcalis ce qui est un avantage non négligeable pour une utilisation dans le procédé viscosé. Cependant, le DP obtenu dans le cas d'une usine PHK est plus faible, ce qui rend difficile son utilisation pour d'autres applications comme l'acétate de cellulose. [107].

Tableau 13. Avantages et inconvénients du procédé kraft et au bisulfite pour la production de pâte à dissoudre

		Cuisson kraft	Cuisson au bisulfite
Economie du procédé	Atouts	<ul style="list-style-type: none"> - Excellente régénération des liqueurs - Autonomie énergétique - Flexibilité du procédé vis-à-vis de l'origine du bois 	<ul style="list-style-type: none"> - Blanchiment - Extraction des hémicelluloses plus facile
	Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessité d'investissement d'une étape de pré-hydrolyse - Perte de rendement en cellulose 	<ul style="list-style-type: none"> - Recyclage des liqueurs - Cuisson plus longue
Propriétés des pâtes	Atouts	<ul style="list-style-type: none"> - Distribution de masse moléculaire plus homogène - Meilleure résistance aux alcalis 	<ul style="list-style-type: none"> - Meilleure réactivité - Taux hémicelluloses plus faible - DP plus élevé
	Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Taux hémicelluloses plus élevé sans pré-hydrolyse 	<ul style="list-style-type: none"> - Distribution de masse moléculaire plus large
Marché		<ul style="list-style-type: none"> - 95% des pâtes à papiers chimiques - Risques de surcapacité de pâte à papier - Potentiel de conversion des usines en production de pâte à dissoudre important 	<ul style="list-style-type: none"> - Majorité des usines au bisulfite produit déjà de la pâte à dissoudre

La situation économique difficile du secteur des pâtes et papiers dans certaines parties du monde, poussent les industriels du secteur à trouver des produits alternatifs aux papiers et cartons. La production de pâte à dissoudre est une voie. Actuellement, la très grande majorité des usines au bisulfite produisent déjà des pâtes à dissoudre. Le procédé kraft utilisé essentiellement pour produire du papier offre une possibilité de conversion en production de pâte à dissoudre. Ainsi, la création de nouvelles unités se fera très probablement à partir d'usines kraft. Le procédé PHK permet d'obtenir des pâtes à dissoudre avec des propriétés satisfaisantes. Cependant, des travaux de recherche sont à réaliser pour rendre cette conversion plus attractive, en particulier en minimisant les inconvénients indiqués ci-dessus. Les actions qu'il serait intéressant d'engager sont les suivantes :

- Améliorer le rendement en cellulose
- Améliorer l'extraction des hémicelluloses
- Valoriser les hémicelluloses extraites autrement que par la combustion
- Développer le blanchiment TCF
- Développer un procédé permettant de passer facilement d'une production de pâte à papier à celle de pâte à dissoudre

Dans ces travaux de thèse, plusieurs voies de productions de pâte à dissoudre à partir de bois résineux basées sur le procédé kraft vont être étudiées.

La première voie est le procédé de pré-hydrolyse kraft. Cette voie est la voie du projet Polywood dans lequel s'inscrit la thématique de cette thèse. Elle constitue la voie référence puisqu'elle est déjà utilisée pour la production de pâte à dissoudre à échelle industrielle. L'originalité du projet Polywood réside en la valorisation des oligomères et des monomères de sucres en C6 contenus dans les hydrolysats de pré-hydrolyse en polyamides (Figure 41). Les actions portant sur la purification de l'hydrolysat, la production de diacide (acide furanedicarboxylique) et sa polymérisation par réaction avec une diamine biosourcée ont été confiées à d'autres équipes du consortium.

Les travaux nous revenant dans cette voie consistaient à:

- fournir et caractériser les hydrolysats pour la production de polyamides
- mettre en place une séquence de blanchiment TCF pour la fabrication de pâte à dissoudre
- évaluer la qualité de la pâte à dissoudre (DP, Taux hémicellulose, cellulose II, mise en place d'un test permettant de caractériser l'aptitude au gonflement ...)
- optimiser le procédé de production (pré-hydrolyse, cuisson, purification) pour obtenir différents grades de pâte à dissoudre (acétate, viscosé)

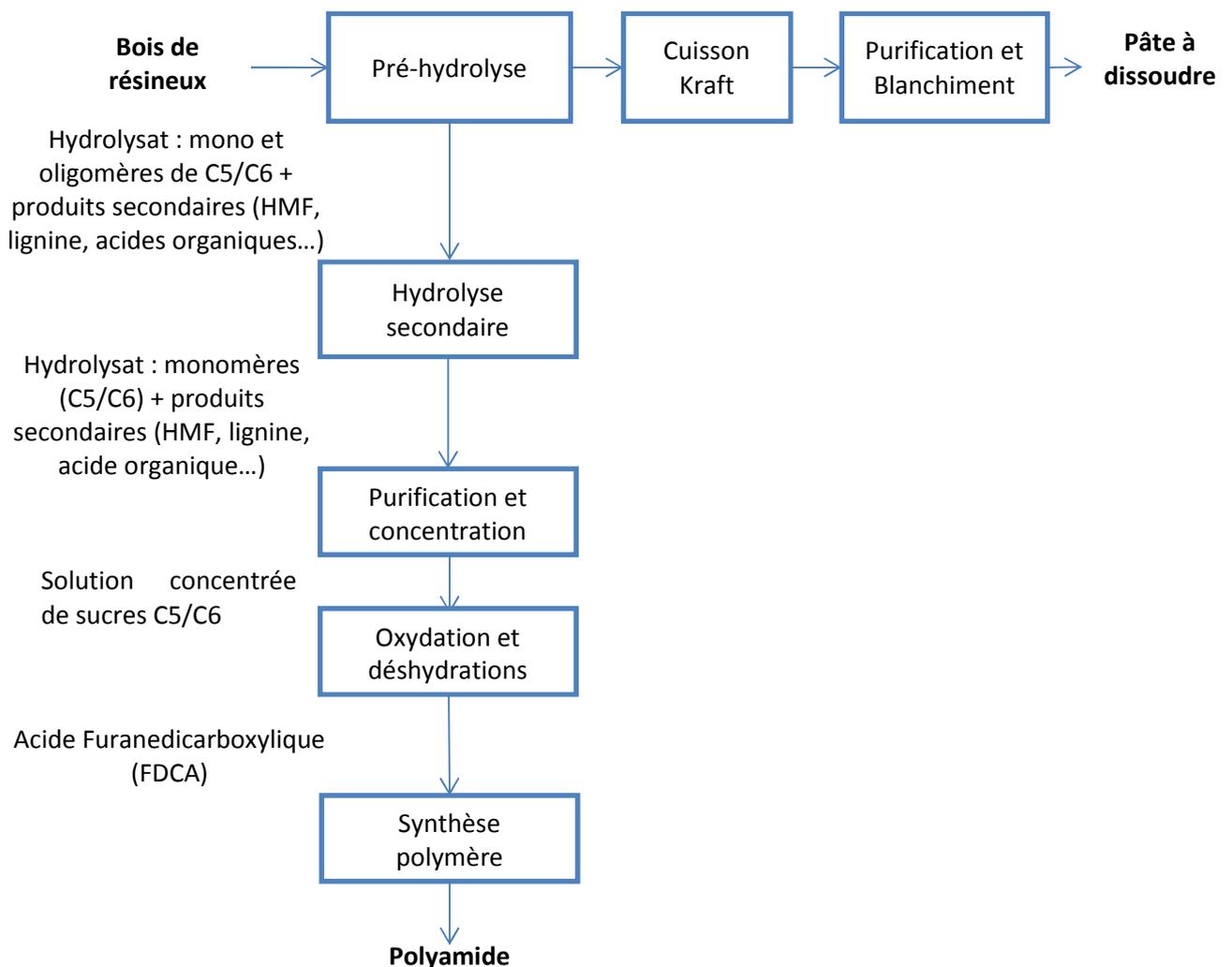


Figure 41. Projet Polywood: Différentes étapes du procédé étudié

La seconde voie étudiée, et sur laquelle a porté la plus grande partie de nos travaux, est la conversion d'une pâte kraft papetière de résineux en pâte à dissoudre par des post-traitements chimiques et/ou enzymatiques appropriés (Figure 42). Cette voie est une

alternative au procédé pré-hydrolyse kraft. L'objectif est alors de proposer un procédé plus simple et moins coûteux que la pré-hydrolyse et qui permettrait si possible de :

- pouvoir alterner simplement la production de pâte kraft pour papier et de pâte kraft pour pâte à dissoudre.
- obtenir une source d'hémicelluloses plus pure que l'hydrolysate de pré-hydrolyse.

Le principal enjeu de cette seconde voie est d'extraire les hémicelluloses de la pâte kraft de résineux tout en préservant la cellulose et la réactivité de la pâte.

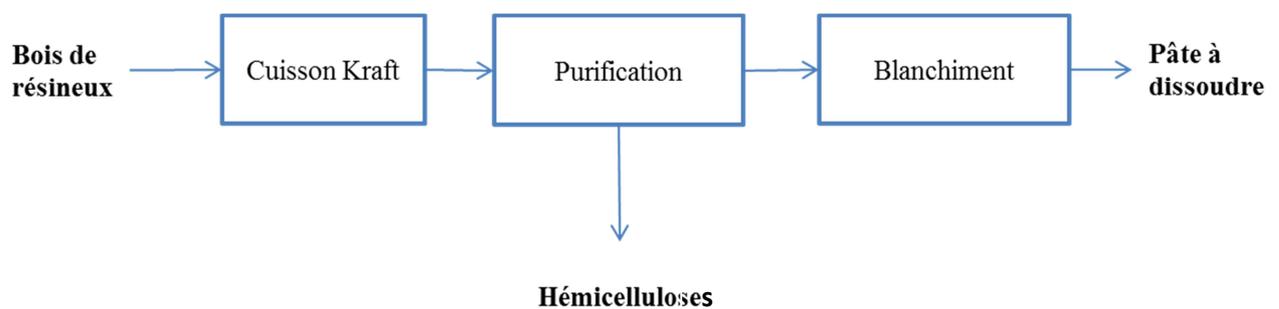


Figure 42. Schéma de procédé pour la conversion de pâte kraft de résineux en pâte à dissoudre

Au cours de ces travaux de thèse plusieurs traitements d'extraction d'hémicellulose à partir d'une pâte kraft de résineux ont été étudiés. Ces études font l'objet du chapitre 2.

Dans le chapitre 3, les techniques d'extraction d'hémicelluloses ont été incluses dans des séquences de blanchiment afin d'évaluer la faisabilité industrielle des procédés développés.

Les résultats ont montré que l'extraction des hémicelluloses est difficile et en général pas suffisante pour les principales applications des pâtes à dissoudre. Des travaux ont alors été menés dans le but d'identifier les facteurs limitants l'extraction des hémicelluloses et de trouver des moyens d'améliorer le rendement d'extraction. C'est l'objet du chapitre 4.

Enfin, le chapitre 5 décrit le développement d'une méthode de mesure de réactivité des pâtes à dissoudre basée sur l'observation du gonflement des fibres dans des solutions de cupriéthylènediamine. Ce test, relativement simple et rapide, permet d'identifier les paramètres importants influant sur le gonflement des fibres, étape clé pour la dissolution de la cellulose.

Chapitre 2. Etudes de techniques d'extraction d'hémicelluloses pour la conversion de pâte kraft de résineux en pâte à dissoudre

Ce chapitre a pour objectifs d'étudier différents moyens d'extraction d'hémicelluloses de pâtes kraft de résineux dans le but de les convertir en pâte à dissoudre. Trois techniques ont été testées :

- des extractions alcalines à froid (CCE)
- des méthodes d'extraction couplant stade acide et extraction alcaline à chaud
- des extractions enzymatiques

1. Etude de l'extraction alcaline à froid (ou cold caustic extraction CCE)

Le traitement alcalin à froid ou « cold caustic extraction » (CCE) est un moyen d'extraction d'hémicelluloses de pâte kraft. La CCE consiste en l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée (5 à 12% dans l'eau) à la pâte, à température ambiante (20-40°C) et à une consistance comprise entre 5 et 10%. L'extraction alcaline à froid d'une pâte à papier est basée sur des modifications physiques des fibres de cellulose au contraire de l'extraction alcaline à chaud (HCE) qui fait intervenir des mécanismes de dégradations chimiques (voir chapitre 1) [1] [69].

L'utilisation d'une CCE dans l'industrie est rare. En effet, seules quelques usines produisant de la pâte pour acétate de cellulose par le procédé PHK utilisent ce traitement en complément de la pré-hydrolyse pour atteindre un haut niveau de pureté en cellulose.

L'application directe d'une CCE sur une pâte kraft papetière a été l'objet de plusieurs études [103], [112]–[114]. Les résultats des expériences ont montré que la CCE appliquée à une pâte kraft de feuillus permet d'extraire suffisamment de xylanes pour atteindre les

caractéristiques d'une pâte à dissoudre en termes de taux d'hémicelluloses (taux de xylanes <5%). Cependant, appliquée à une pâte kraft de résineux riche en glucomannane, l'extraction de celles-ci est limitée à 50% de la quantité initialement présente (contre 90% pour l'extraction des xylanes). Cette différence peut être attribuée à la présence de groupes carboxyle présents dans la structure des xylanes qui facilitent leur solubilisation en milieu alcalin [115]. Ainsi, il semble qu'une CCE, appliquée sur une pâte kraft de résineux, ne soit pas suffisante pour la purifier en pâte à dissoudre. Par ailleurs suivant les conditions utilisées pour la CCE, une partie, voire la totalité de la cellulose, est susceptible d'être convertie en cellulose II, ce qui comme indiqué précédemment, peut nuire fortement à la réactivité de la pâte lors de sa conversion ultérieure.

Une manière d'extraire les glucomannanes de façon plus importante serait d'introduire des réactions de peeling. En effet, les glucomannanes sont très sensibles au peeling. Cette réaction est d'ailleurs à l'origine de la solubilisation des glucomannanes du bois au cours d'une cuisson kraft. Cette réaction a lieu en milieu alcalin à des températures comprises entre 80 et 110°C. L'idée de ces essais a donc été de réaliser des CCE à des températures plus élevées qu'habituellement de façon à combiner l'effet d'une CCE avec du peeling de façon à mieux éliminer les glucomannanes. Cette augmentation de température devrait avoir un second impact positif pour la production de pâte à dissoudre puisque la conversion de cellulose I en cellulose II devrait être réduite. En effet, le diagramme de Sobue montre que l'augmentation de température, pour une même concentration de soude, limite la formation de cellulose II [21].

Ainsi, il a été décidé d'optimiser cette étape de CCE en étudiant l'influence de la température sur une plage allant de 25 à 95°C, à des concentrations en soude de 3.8 à 12.2%, en mettant en place un plan d'expérience.

1.1. Etude de l'extraction alcaline à froid : impact sur l'extraction des hémicelluloses de pâte kraft de résineux

1.1.1. Choix du plan d'expérience

Un plan d'expérience composite à deux facteurs a été mis en place (Figure 43). Il comprend, un plan fractionnaire à deux niveaux (4 essais aux points A, B, C, D), un essai au centre du domaine d'étude (point E) et quatre essais situés sur les axes des deux facteurs. Le plan totalise donc 9 essais à réaliser.

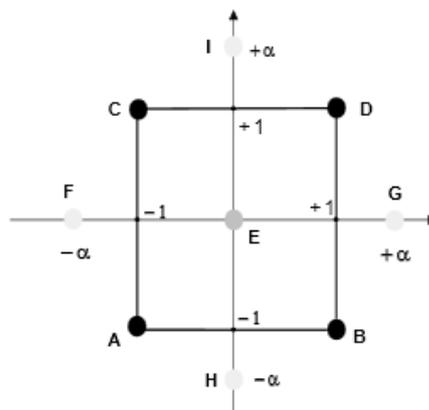


Figure 43. Plan expérience composite à deux facteurs

Deux paramètres, à savoir la température et la concentration en soude, ont été identifiés comme pouvant influencer l'extraction des hémicelluloses lors de la CCE et font ainsi l'objet de l'étude. Le modèle de comportement obtenu par le plan d'expérience sera alors du type :

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_3 * X_1 * X_2 + a_4 * X_1^2 + a_5 * X_2^2$$

Où Y est la réponse (taux de xylose, taux de mannose)

X1 est la variable 1 soit dans l'étude la température (°C)

X2 est la variable 2 soit dans l'étude la concentration de la solution de soude (%)

a0...a5 sont les coefficients du modèle

Les limites du domaine d'étude sont décrites dans le Tableau 14. La plage de températures dépasse les températures utilisées généralement lors d'une CCE dans le but d'étudier l'effet de la température sur l'extraction des glucomannanes. Les niveaux de concentration sont ceux couramment utilisés lors d'une CCE.

Tableau 14. Valeurs des paramètres du plan d'expérience

Facteurs	Niveau -1.414	Niveau -1	Niveau 0	Niveau + 1	Niveau + 1.414
Température (°C)	25	35	60	85	95
Concentration de la solution de soude (%)	3,8	5	8	11	12,2

La composition en sucres des pâtes après CCE, en particulier la teneur en xylanes et en glucomannanes, a été sélectionnée comme réponse.

1.1.2. Conditions expérimentales et caractéristiques des pâtes:

Les conditions des essais (température et concentration de la solution d'hydroxyde de sodium) sont décrites dans le Tableau 15.

Tableau 15. Conditions des essais du plan d'expérience

Essai	Température (°C)	Concentration de la solution de soude (%)
1	35	5
2	85	5
3	35	11
4	85	11
5	25	8
6	95	8
7	60	3,8
8	60	12,2
9	60	8

La pâte d'origine est une pâte kraft blanchie de mélange de résineux. Les caractéristiques de cette pâte sont décrites dans le Tableau 16.

Tableau 16. Caractéristiques de la pâte avant CCE

Pâte kraft blanchie de résineux	
Composition (%)	
Cellulose	85,9
Glucomannan	7,4
Xylan	6,7
DP _v	1000
Taux de Cellulose II (%)	0

1.1.3. Résultats

Le Tableau 17 présente la composition en hydrates de carbone des pâtes extraites selon les conditions du plan d'expériences ainsi que les taux d'extraction des hémicelluloses. Le taux d'extraction est défini par l'équation (3) :

$$\text{Taux d'extraction (\%)} = \left(1 - \frac{X_f}{X_i}\right) \times 100 \quad (3)$$

Où X_f est le taux de xylane ou glucomannane de la pâte après extraction

X_i est le taux de xylane ou glucomannane de la pâte avant extraction

Tableau 17. Composition en hydrates de carbone des pâtes traitées par CCE

Température (°C)	Concentration de la solution de soude (m/m %)	Pourcentage cellulose (%)	Pourcentage Glucomannane (%)	Taux extraction glucomannanes (%)	Pourcentage xylane (%)	Taux extraction xylandes (%)	Taux hémicellulose (%)	Taux extraction hémicelluloses (%)
35	5	90,9	6,3	14,9	2,8	58,2	9,1	35,5
85	5	91,2	6,1	17,6	2,7	59,7	8,8	37,6
35	11	93,7	4,7	36,5	1,6	76,1	6,3	55,3
85	11	94,6	4,1	44,6	1,3	80,6	5,4	61,7
25	8	93,3	5,0	32,4	1,7	74,6	6,7	52,5
95	8	93,2	5,2	29,7	1,6	76,1	6,8	51,8
60	3,8	89,5	7,0	5,4	3,5	47,8	10,5	25,5
60	12,2	94,5	4,1	44,6	1,4	79,1	5,5	61,0
60	8	92,5	5,6	24,3	1,9	71,6	7,5	46,8

Dans le but d'observer l'influence de la température et de la concentration en soude sur l'extraction des hémicelluloses, l'évolution du taux d'extraction des xylandes et des glucomannanes a été modélisée par régression et représentée par les courbes des Figure 44 et Figure 45.

Effets de la CCE sur l'extraction des hémicelluloses

Le taux d'hémicelluloses dans la pâte est réduit par une augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium. Cette observation est en accord avec les connaissances de la CCE appliquée dans cette gamme de concentration [1]. L'impact de la température est secondaire. Cependant, un minimum du taux d'extraction est observé à 60°C. Cette observation peut être expliquée par l'influence de deux phénomènes. Le premier phénomène est le gonflement des fibres de cellulose qui est favorisé par une réduction de la température. Ainsi, à basse température, le gonflement de la cellulose est plus important ce qui permet une extraction plus efficace des hémicelluloses. Le second est la réaction de peeling qui est favorisée par une

augmentation de la température. Ainsi, à des températures plus élevées, la réaction de peeling peut être activée et contribuer à la dégradation et à la dissolution des hémicelluloses.

Les Figure 44 et Figure 45 décrivent respectivement l'évolution du taux d'extraction des glucomannanes et des xylanes en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium et de la température. Les niveaux de taux d'extraction ont été divisés en plusieurs zones colorées (les pour cents indiqués dans ces zones sont les taux d'extraction atteints dans la zone). Une différence du taux d'extraction est constatée entre les glucomannanes et les xylanes (45% et 80%, respectivement au plus fort taux d'extraction voir Tableau 17). Cette différence de comportement a déjà été observée dans la littérature [116]. Elle est supposée être principalement due à la présence de groupes carboxyles dans les molécules de xylanes qui permet leurs solubilisations en milieu alcalin.

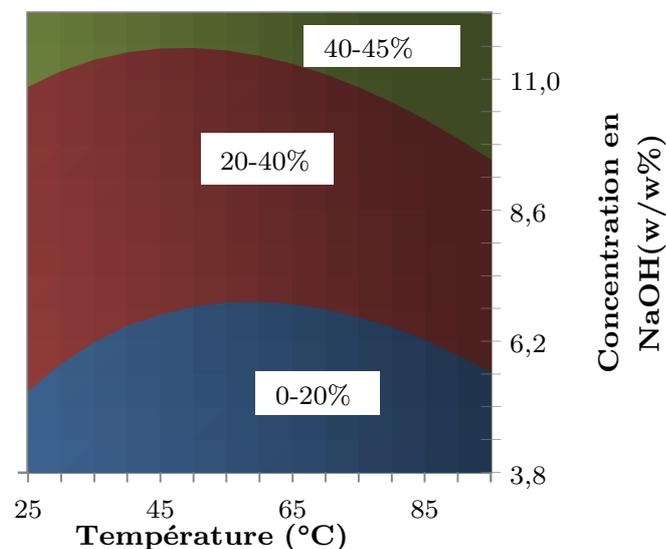


Figure 44. Evolution du taux d'extraction des glucomannanes en fonction de la concentration en NaOH et de la température. Les équations du modèle sont $Y_{\text{glucomannan}} = 24,63 + 0,91X_t + 13,11X_c + 1,68X_t \cdot X_c + 3,13X_t^2 + 0,35X_c^2$ ($R^2=0,951$). $Y_{\text{glucomannan}}$ représente le taux d'extraction des glucomannanes durant la CCE. X_c et X_t représente les variables normalisées représentant respectivement la concentration en hydroxyde de sodium (w/w%) et la température (°C).

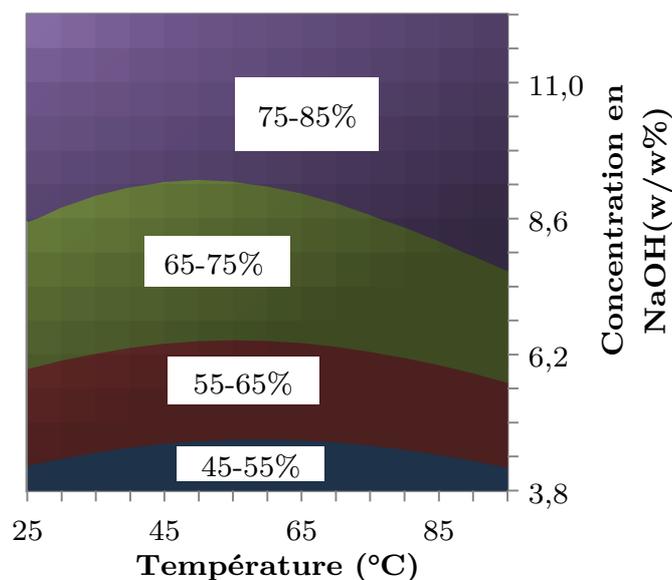


Figure 45. Evolution du taux d'extraction des xylandes en fonction de la concentration en NaOH et de la température. Equation du modèle: $Y_{\text{xylan}} = 71,64 + 1,01 X_t + 10,39 X_c + 0,75 X_t * X_c + 1,68 X_t^2 - 4,29 X_c^2$ ($R^2=0,982$). Y_{xylan} représente le taux d'extraction des xylandes durant la CCE X_c et X_t représente les variables normalisées représentant respectivement la concentration en hydroxyde de sodium (w/w%) et la température (°C).

Dans les meilleures conditions, un taux d'hémicelluloses résiduelles de 5,4% a été obtenu, ce qui est légèrement supérieur aux valeurs de taux d'hémicellulose généralement requises pour une pâte à application visqueuse. Néanmoins, le modèle suggère qu'une meilleure extraction peut être obtenue à de plus hautes températures. Un essai à 110°C a ainsi été réalisé dans ce but (Tableau 18).

Tableau 18. Résultats des essais réalisés à plus haute température

Température (°C)	Concentration NaOH (w/w %)	Taux de Cellulose (%)	Taux de Glucomannane (%)	Taux de Xylane (%)	Taux d'hémicellulose (%)	DPv
110	11	95,9	3,2	0,9	4,1	800
85	11	94,6	4,1	1,3	5,4	1045
35	11	93,7	4,7	1,6	6,3	1155

Les résultats confirment les prédictions du modèle. Le taux d'hémicelluloses a été réduit de 5,4 à 4,1%. Cependant, sous ces conditions, une diminution de degré de polymérisation est observée, indiquant qu'une hydrolyse alcaline de la cellulose se produit à 110°C.

1.2. Effet des conditions de la CCE sur la formation de cellulose II

La concentration élevée de soude lors de la CCE provoque le gonflement de la cellulose. Ce gonflement permet le déplacement des chaînes de cellulose et la conversion du polymorphe de cellulose I (cellulose native) en polymorphe de cellulose II (mercerisation de la cellulose). La formation de cellulose II est connue pour réduire la réactivité des pâtes à dissoudre [4]. L'influence de la température et de la concentration de la solution de NaOH de la CCE sur la formation de cellulose II a été étudiée. La mesure de cellulose II a été réalisée par RMN du solide ^{13}C . La conversion de cellulose I en cellulose II est observée par l'apparition d'un signal à 107 ppm, correspondant au signal de la partie cristalline de la cellulose II attribué au carbone C1, et par la diminution simultanée du signal correspondant à la partie cristalline de la cellulose I attribué au carbone C6 à 65 ppm, [49]. L'objectif de cette étude est d'identifier les relations entre l'extraction des hémicelluloses et la formation de cellulose II lors d'une extraction alcaline à froid.

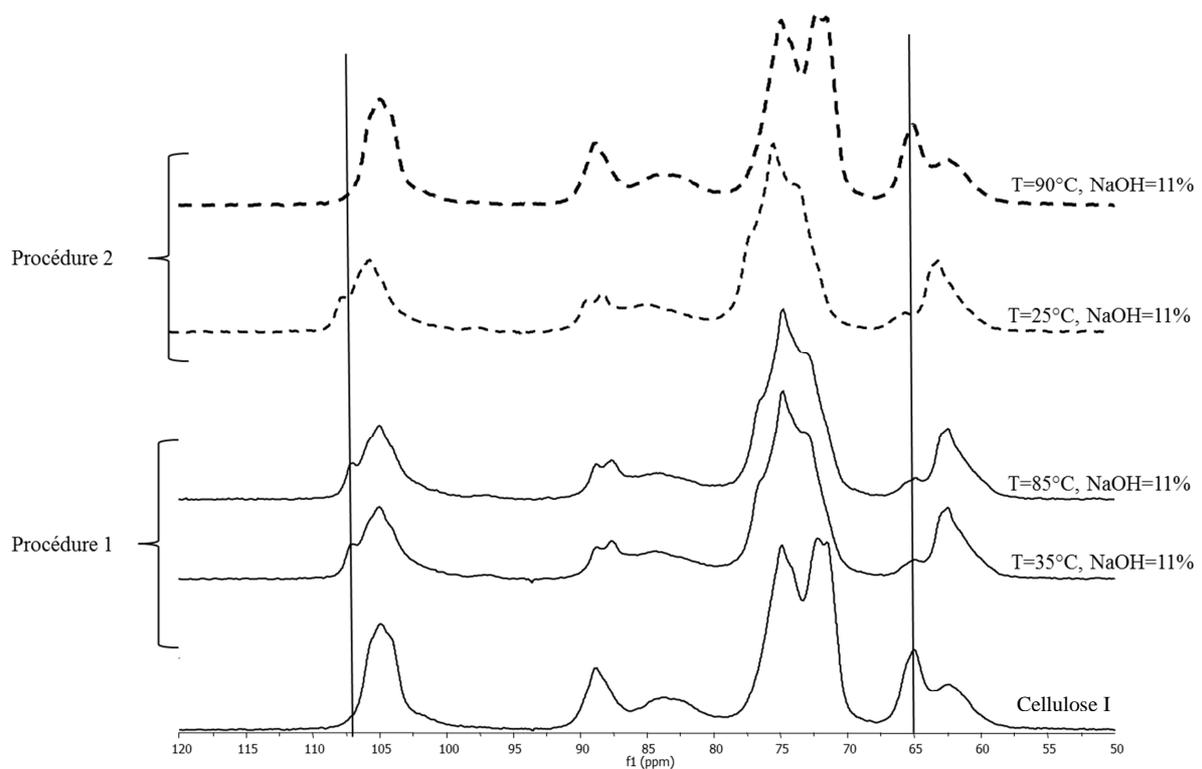


Figure 46. Spectre RMN pour mesure de cellulose II

Les teneurs en cellulose II pour les expériences de CCE à 11% NaOH sont présentées dans le Tableau 19. Les spectres RMN qui ont permis cette quantification sont présentés dans la Figure 46. De manière inattendue, les taux de cellulose II sont, pour les deux températures considérées (35°C et 85°C), élevés et très proches (environ 70%). Ceci est a priori en contradiction avec les résultats de Sobue, qui indiquent qu'une augmentation de température réduit le gonflement et donc le taux de cellulose II. L'explication de ce résultat inattendu vient de la procédure de réalisation de la CCE. En effet, dans notre étude, la pâte et la solution de soude ont été mélangées à froid puis chauffées à la température cible. Cette procédure autorise ainsi un gonflement à froid durant la phase de montée en température et donc une potentielle conversion de la cellulose I en cellulose II. C'est effectivement ce qu'il se produit comme le confirme les résultats d'essais réalisés avec une autre procédure pour la CCE (procédure 2) donnés dans le Tableau 19. Dans cette seconde procédure, la pâte et la solution de NaOH ont été chauffées à 90°C séparément puis mises en contact pendant 30 minutes. Dans les essais du plan d'expérience, la pâte et la solution de NaOH ont été ajoutées sans préchauffage : ceci correspond à la procédure 1.

Tableau 19. Taux hémicellulose et taux de cellulose II

Procédure	T °C	Concentration NaOH (w/w %)	Taux de Cellulose (%)	Taux de Glucomannane (%)	Taux de Xylane (%)	Taux d'hémicellulose (%)	Taux de Cellulose II (%)
1	85	11	94,6	4,1	1,3	5,4	68
	35	11	93,7	4,7	1,6	6,3	72
2	90	11	86,9	7,1	6,1	13,1	0
	25	11	95,4	3,8	0,9	4,7	70

Dans le cas de la procédure 2, aucune présence de cellulose II n'a été détectée à 90°C, ce qui indique que le gonflement a été très faible. Parallèlement, l'extraction des hémicelluloses a été également très faible. Ce changement de procédure met en avant le fait que la formation de cellulose II et la solubilisation des hémicelluloses par gonflement à froid sont liés. C'est le gonflement qui permet la solubilisation des hémicelluloses. Dans la procédure 1 du plan d'expérience, la formation de cellulose II est très

importante dans l'essai à 85°C. Or à cette température le gonflement ne se produit pas. En conséquence, le gonflement s'est en fait produit pendant la montée en température, aux températures les plus basses. L'essai à 25°C selon la procédure 2 et l'essai à 35°C selon la procédure 1 montrent bien qu'à 25°C la CCE produit un gonflement important. En conclusion, Dans le cas de la procédure 1, l'augmentation progressive de la température permet le gonflement, un retrait des hémicelluloses et la formation de cellulose II. Le gonflement est donc un phénomène rapide. Le fait que l'extraction soit supérieure à 90-110°C par rapport à 35°C est dû à la contribution supplémentaire de la dégradation des hémicelluloses en milieu alcalin (peeling et hydrolyse alcaline). La procédure 1 permet donc d'atteindre des taux d'hémicelluloses résiduelles plus faibles que la procédure 2, à la condition d'opérer à température supérieure à 90°C. Toutefois le taux de cellulose II ne sera pas plus faible.

L'influence de la concentration en soude sur la formation de cellulose II à une température de 25°C a été étudiée (Figure 47).

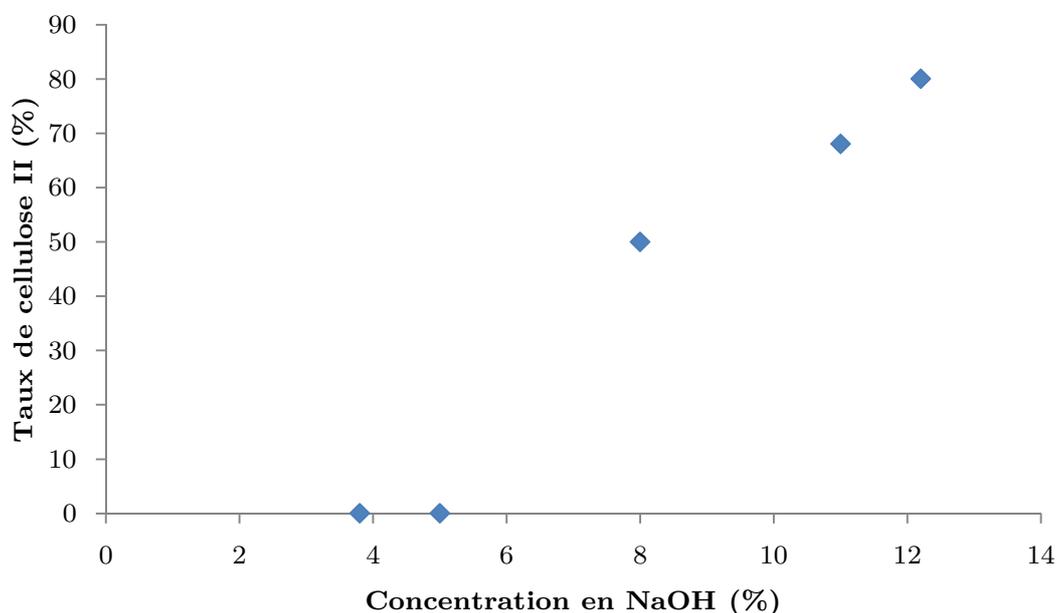


Figure 47. Influence de la concentration en NaOH sur la formation de cellulose II lors d'une CCE à 25°C

Il apparaît qu'en dessous d'une concentration de 5%, il n'y a pas de formation de cellulose II. Le début de la conversion se situe dans une fenêtre de concentration comprise entre 5% et 8% puisque nos mesures montrent que 50% de cellulose II est déjà présente pour une concentration en soude de 8%. Au-delà de 8%, le taux de cellulose II continue d'augmenter. Le taux maximum observé dans nos essais est de 80% à 12,2% de concentration en NaOH.

1.3. Conclusion sur l'étude de la CCE

70% des hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux ont pu être extraites par un procédé modifié d'extraction alcaline à froid. Il consiste, dans un premier temps, en un gonflement à froid de la pâte avec une solution de soude concentrée (11% en poids) (comme lors d'une CCE «classique») puis, dans un second temps, en une augmentation progressive de la température du mélange pâte soude jusqu'à 90-110°C. Ainsi, cette procédure permet de combiner la solubilisation des hémicelluloses par phénomène de gonflement et par dégradation chimique. Cependant, un inconvénient de ce procédé d'extraction alcaline, quelle que soit la procédure utilisée, est qu'une grande partie de la cellulose est convertie en cellulose II.

2. Etude du procédé A-HCE

2.1. Description du concept

L'étude de la CCE à des températures non-conventionnelles a montré qu'il était possible d'accroître l'extraction des hémicelluloses par réaction de peeling. La contribution du peeling est toutefois très limitée. La raison à cette résistance au peeling peut s'expliquer par le fait que les hémicelluloses, et en particulier, les glucomannanes ont déjà subi le peeling lors de la cuisson kraft. Ainsi sont-elles stabilisées vis-à-vis de cette réaction [117] [118]. En effet, la réaction de peeling n'est possible que lorsqu'une extrémité réductrice est présente. Le peeling qui se produit lors de la cuisson kraft les fait disparaître.

Pour créer de nouvelles conditions propices aux réactions de peeling, il faut donc « réintroduire » des extrémités réductrices sur les hémicelluloses. Ceci peut être réalisé par une hydrolyse acide de la pâte (stade A). L'effet du stade A est de couper aléatoirement des liaisons β -1-4 des hémicelluloses et/ou de la cellulose. Cela a deux effets : une réduction du degré de polymérisation de la cellulose et des hémicelluloses (qui peut potentiellement conduire à une solubilisation des hémicelluloses) et la création de nouvelles extrémités réductrices qui favorisent le peeling en milieu alcalin. (Figure 48). C'est la raison pour laquelle le stade A a été associé avec une extraction alcaline à chaud (HCE) pour extraire les hémicelluloses. Ce procédé (A-HCE) représenterait une alternative à la CCE pour la purification de pâte kraft. Les principaux avantages de ce procédé seraient une diminution importante de l'alcali utilisé par rapport à une CCE (120 kg of NaOH par tonne de pâte contre un minimum de 1000 kg par tonne pour une CCE) et l'absence de formation de cellulose II.

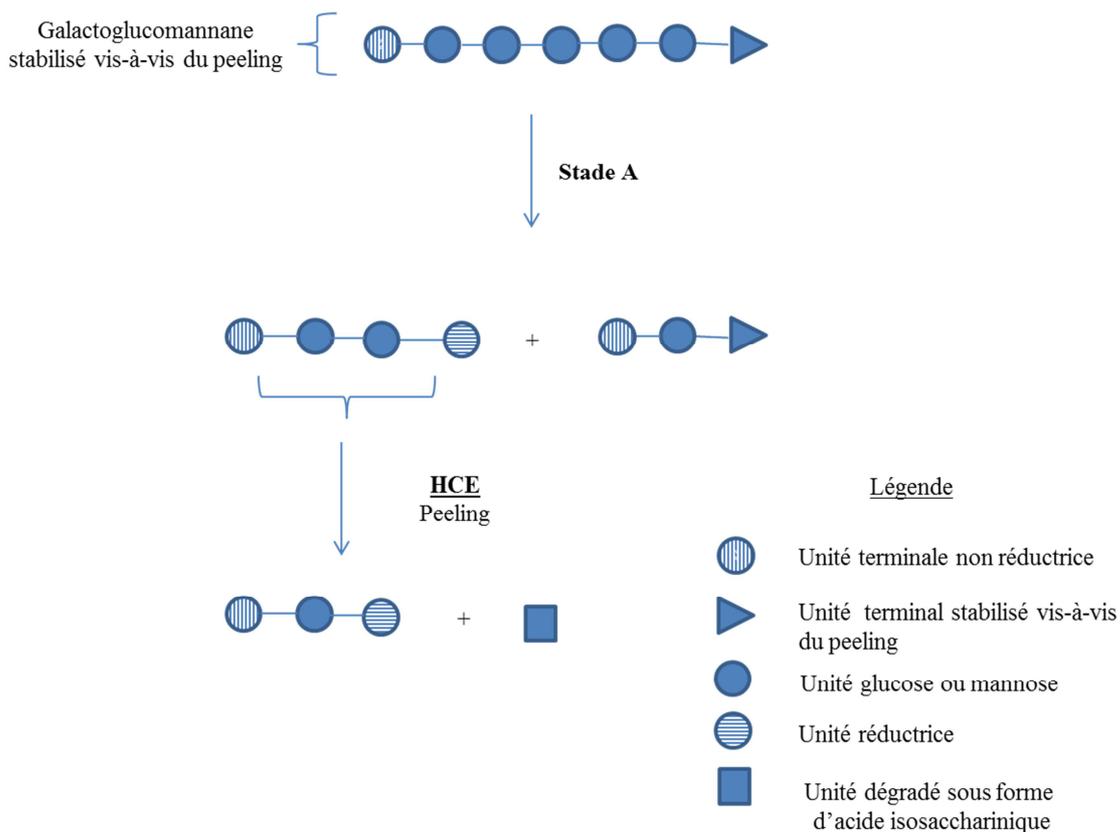


Figure 48. Concept du procédé A-HCE

Le développement de ce procédé a été réalisé en deux étapes. Tout d'abord, l'impact des conditions du stade A sur l'extraction des hémicelluloses et sur le degré de polymérisation de la cellulose a été étudié sur une pâte kraft de résineux. Dans un second temps, le couplage stade A-extraction alcaline à chaud (HCE) a été examiné.

2.2. Etude de l'influence des conditions du stade A sur une pâte de résineux

L'extraction des hémicelluloses par traitement acide de copeaux de bois a été largement étudiée durant les 10 dernières années [119][120]. Cependant, peu d'études portent sur l'extraction par traitement acide de pâte kraft. Un brevet décrit l'extraction de xylane par application d'acide sur de la pâte [121]. Une publication s'intéressant à l'extraction par eau chaude (hot water extraction: température de l'eau comprise entre 200 et 240 °C) de pâte kraft de feuillus a été publiée [122]. Par ce traitement, le taux de xylane résiduel obtenu est de 5 à 7%. Cependant, il est associé à une forte dégradation de la cellulose ne permettant pas d'envisager la production de pâte à dissoudre. Dans notre étude, un stade acide (A) à une température allant de 90 à 150 °C a été testé sur une pâte blanchie à l'oxygène de bois résineux.

2.2.1. Conditions expérimentales

Propriétés des pâtes

Deux pâtes ont été utilisées comme matière première du traitement A-HCE. Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau 20.

Tableau 20. Propriétés des pâtes avant traitement A-HCE

Propriétés	Pâte kraft de résineux délignifiée à l'oxygène n°1	Pâte kraft de résineux délignifiée à l'oxygène n°2
Composition (%):		
Cellulose	84,0	85,9
Glucomannane	8,6	6,7
Xylane	7,8	7,4
DP _v	1270	1580
Indice Kappa	13,4	17,7
Acide Hexeneuronique (μmol/g)	36,0	33,8
Taux de cellulose II (%)	Pas déterminé	0

Stade A à haute température

Le stade A a été effectué à pH=3 et a une consistance de 10%. Cinq températures différentes allant de 90 à 150 °C et trois temps de réaction (30, 60 et 120 min) ont été testés. La réaction a été réalisée dans un réacteur multi-obus ERTAM. Le profil de température est: 30 min pour atteindre la température cible, puis 30, 60 or 120 min de réaction à la température cible, puis finalement 20 min de refroidissement jusqu'à 50°C.

2.2.2. Effet du traitement A sur une pâte de résineux blanchie à l'oxygène

Les essais d'optimisation du traitement A ont été réalisés sur la pâte blanchie à l'oxygène n°1. L'effet des conditions du traitement A sur l'extraction des hémicelluloses, sur le DP et sur le taux d'acides hexeneuroniques a été étudié.

Taux d'hémicelluloses

La Figure 49 présente l'évolution du taux d'extraction des hémicelluloses lors du stade A.

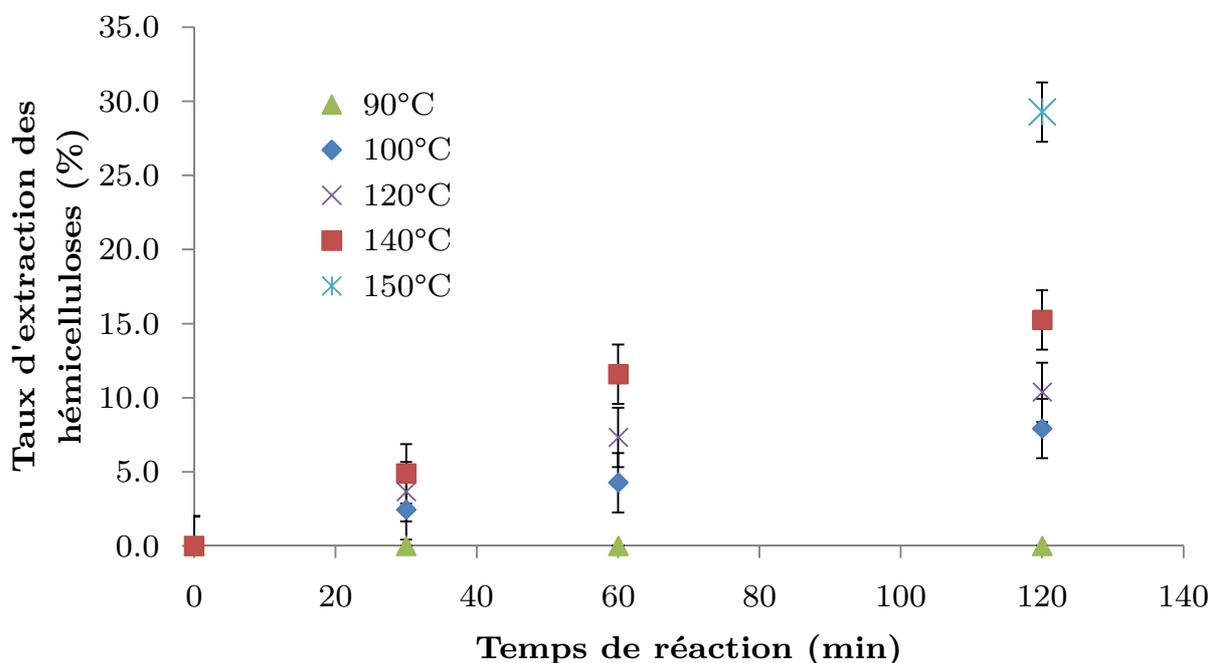


Figure 49. Evolution du taux d'extraction des hémicelluloses en fonction du temps de réaction pour les 5 températures

Le traitement A permet une extraction partielle des hémicelluloses pour des températures supérieures à 100°C. Le taux d'extraction augmente de pair avec une augmentation de la température et de la durée de traitement. Le taux d'extraction maximum observé est de 29% ce qui correspond à un taux d'hémicelluloses dans la pâte finale de 12%. Ainsi, un seul stade acide à haute température ne permet pas, dans nos conditions, de convertir une pâte kraft papetière en pâte à dissoudre.

Ce taux d'extraction est environ deux fois inférieur à celui d'une pré-hydrolyse acide de copeaux de bois de résineux à 150°C. Les hémicelluloses présentes dans la pâte sont donc plus difficiles à hydrolyser et à solubiliser que celles présentes dans le bois à l'origine. Une raison probable est que les hémicelluloses les plus facilement dégradables (de plus bas DP, portant le plus de groupes carboxyle...) ont déjà été extraites durant la cuisson kraft. Ainsi, à l'issue de la cuisson, les hémicelluloses encore présentes dans la pâte sont plus récalcitrantes à l'hydrolyse acide. Les raisons peuvent être multiples :

- la présence de liaisons entre lignine et hémicelluloses (présentes dans le bois et/ou créées pendant la cuisson) [28]
- la localisation moins favorable des hémicelluloses après cuisson qui seraient localisées plus profondément dans les parois de fibres les rendant ainsi moins accessibles aux réactifs [32]

Une différence du taux d'extraction est observée entre les glucomannanes et les xylanes (Figure 50 et Figure 51). Le taux de glucomannane varie très peu et ceux pour toute les températures testé sauf pour l'essai à 150°C. A l'inverse, une diminution du taux de xylane est constatée dès 100°C.

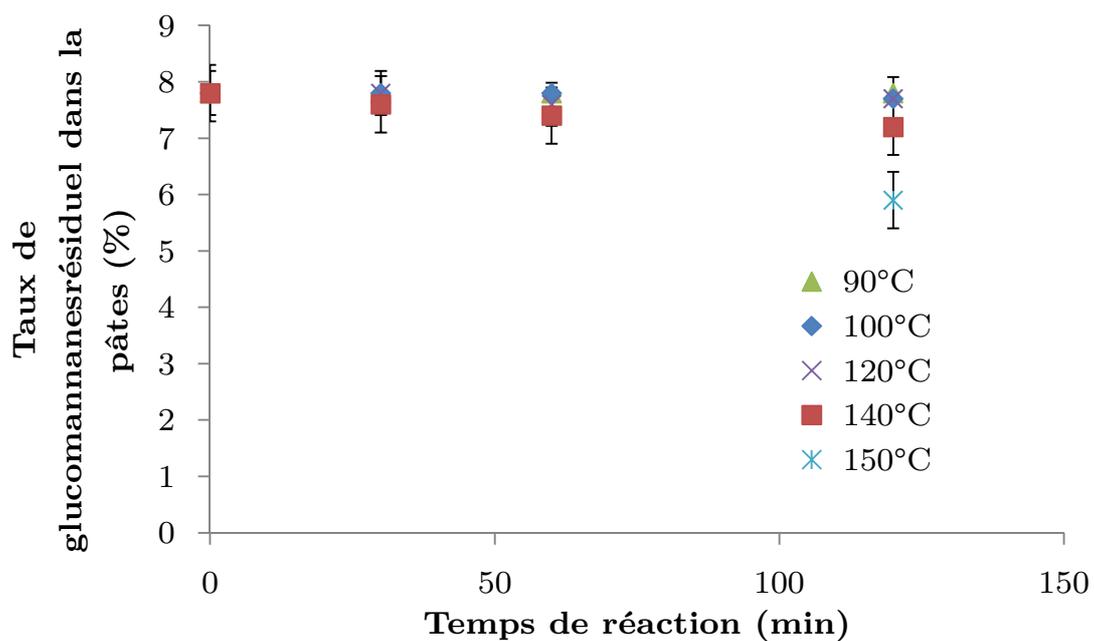


Figure 50. Taux de glucomannanes après traitement A en fonction du temps de traitement

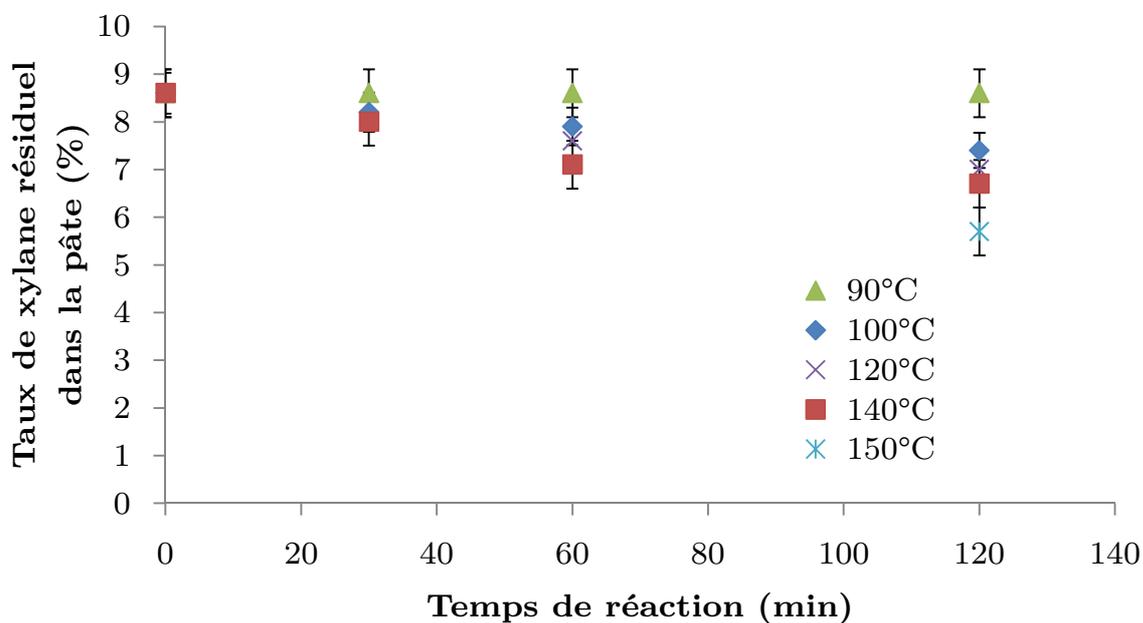


Figure 51. Taux de xylane après traitement A en fonction du temps de traitement

Les xylanes sont extraites en plus grande quantité que les glucomannanes. En effet, dans les conditions les plus dures, le taux de xylane a diminué de 8.6% à 5.7% alors que

dans les mêmes conditions le taux de glucomannane est passé de 7.8% à 5.9%. Les glucomannanes sont donc plus résistantes que les xylanes vis-à-vis de l'hydrolyse acide.

Impact sur la cellulose

Le traitement acide hydrolyse fortement la cellulose (Figure 52). En effet, pour des températures supérieures à 100°C, le DP est réduit d'environ 500 à 700 points. Cette observation est en accord avec certains résultats de la littérature [123]. Il en résulte que les conditions du stade A ne doivent pas être trop poussées si l'on souhaite préserver un DP acceptable pour la production de pâte pour viscose.

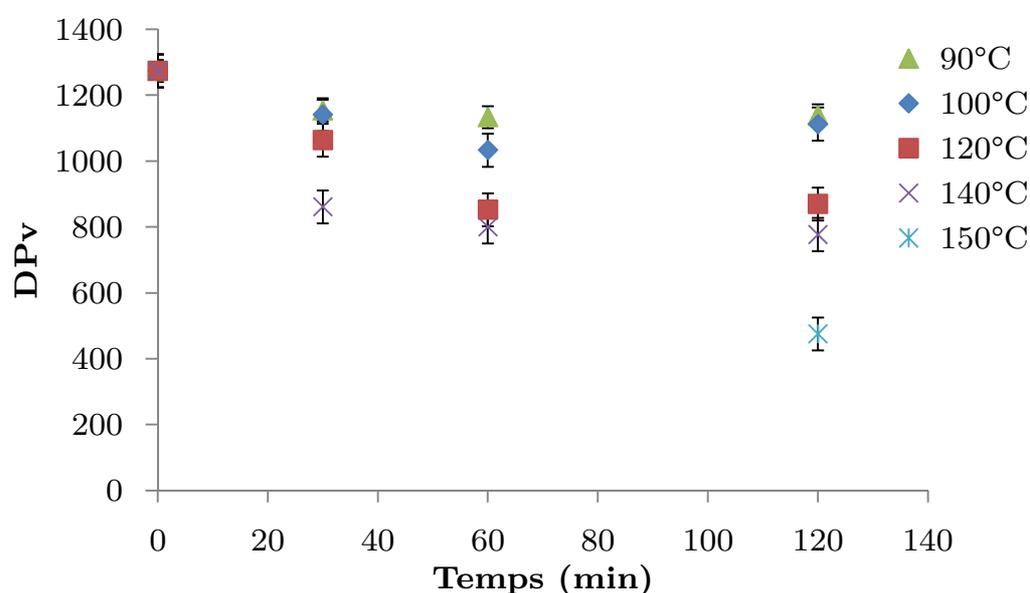


Figure 52. Evolution du degré de polymérisation de la cellulose en fonction des conditions du traitement A

Impact sur les acides hexenuroniques

Le stade A à une température de 90°C est traditionnellement appliquée dans le procédé papetier pour retirer les acides hexenuroniques (Hexa), présents sur les xylanes après cuisson kraft. Ces groupements insaturés provoquent une consommation importante de réactifs de blanchiment et nuisent à la stabilité de blancheur de la pâte [124]. L'impact d'un stade A à haute température sur l'extraction des Hexa fait l'objet des essais rapportés ci-dessous.

La Figure 53 montre l'évolution de la teneur en acides hexenuroniques des pâtes en fonction du temps et de la température. Le retrait des acides hexeneuroniques augmente avec le temps et la température.

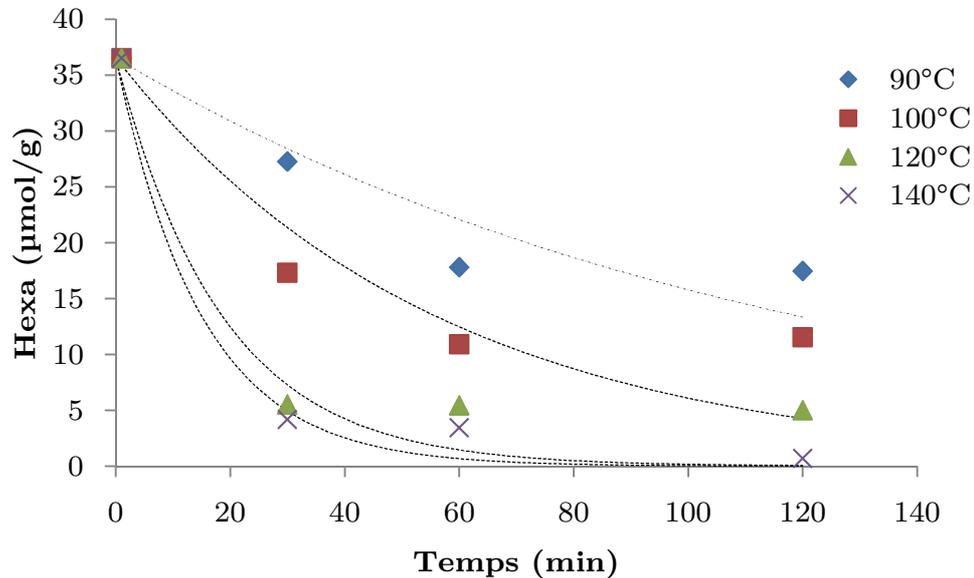


Figure 53. Evolution du taux d'acide hexeneuroniques

Un modèle de premier ordre (équation 4) a été sélectionné pour modéliser l'hydrolyse des acides hexenuroniques (Tableau 21).

$$[Hexa](t) = [Hexa]_0 \times e^{-k*t} \quad (4)$$

Où $[Hexa]$ est la quantité d'acides hexenuroniques contenue dans la pâte ($\mu\text{mol/g}$)

$[Hexa]_0$ est la quantité initiale d'acides hexenuroniques contenue dans la pâte ($\mu\text{mol/g}$)

k est la constante de temps (min^{-1})

t est le temps en min

Les constantes de temps et les coefficients de corrélations déterminées pour chaque essai sont présentés dans le Tableau 21.

Tableau 21. Coefficients des modèles

Essais	k (min ⁻¹)	R ²
90°C	0,008	0,875
100°C	0,018	0,881
120°C	0,054	0,970
140°C	0,067	0,993

En supposant que le temps de montée en température a peu d'influence sur la cinétique d'extraction des Hexa, l'énergie d'activation a été déterminé en suivant la loi d'Arrhenius (équation 5) :

$$k = k_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

Où k_0 est un facteur pré-exponentiel

E_a est l'énergie d'activation (J/mol)

T la température (Kelvin)

R la constante des gaz parfaits

Une énergie d'activation de 12 kcal/mol a été obtenue, proche de valeur tiré de la littérature (environ 15 à 20 kcal/mol) [125]. Elle est inférieure à celle de l'hydrolyse des hémicelluloses et de la cellulose comprise entre 30 à 40 kcal/mol [126]–[128]. Ces mesures montrent ainsi qu'une hydrolyse sélective des acides hexeneurioniques d'une pâte kraft est possible à basse température (90 à 100°C). L'augmentation de la température accélère davantage la cinétique d'hydrolyse de la cellulose que celles des acides hexeneurioniques.

Effet du pH

Les précédents essais ont été réalisés avec un pH initial de la pâte de 3. Deux essais, avec un pH initial de 4 et de 5 ont été réalisés sur la même pâte que précédemment pour une durée de 120 min de traitement et une température de 150°C (Tableau 22).

Tableau 22. Effet de la variation de pH du stade A (150°C)

	pH=3	pH=4	pH=5
Taux Glucomannane	5,9	7,8	7,8
(%)			
Taux xylanes (%)	5,7	7,1	7,3
DP _v	475	803	852

Comme attendu, un pH plus élevé conduit à une extraction plus faible des hémicelluloses mais aussi à une dégradation moins importante de la cellulose. Cette option pourrait être envisagée. Cependant, un pH de 3 a été conservé pour la suite de l'étude parce qu'il minimise le taux résiduel d'hémicellulose pour un DP de la cellulose encore acceptable.

Bilan du traitement A :

Le traitement A d'une pâte kraft de résineux a plusieurs effets sur la pâte. Ces effets sont fonction des conditions de traitements. Pour une température inférieure ou égale à 100°C, une variation très faible du taux d'hémicelluloses et une diminution modérée du degré de polymérisation de la cellulose sont constatées. Toutefois une baisse significative des Hexa est observée. Cela confirme la bonne sélectivité d'un stade A à faible température pour l'extraction des acides hexeneuroniques mise à profit industriellement avant le blanchiment d'une pâte à papier de bois feuillus (particulièrement riche en HexA).

Au-delà de 100°C, les xylanes et des glucomannanes sont partiellement extraites. Cependant, l'extraction n'est pas suffisante pour permettre la conversion d'une pâte kraft papetière en une pâte à dissoudre. C'est la raison pour laquelle un couplage avec

une extraction alcaline chaud a été réalisé. Le DP des pâtes est quant à lui fortement réduit, mettant en exergue qu'un compromis entre l'extraction des hémicelluloses et le DP doit être trouvé.

2.2.3. Couplage A-HCE

Extraction alcaline à chaud (Hot caustic extraction (HCE))

Les extractions alcalines à chaud ont été effectuées dans un réacteur multi-obus ERTAM sur la pâte 1. Les conditions de HCE sont: 10% de consistance, 2 heures de réaction et une température de 110°C. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium est de 1,3% (w/w). Les essais de couplage ont été réalisés sur des pâtes soumises à cinq températures différentes de stade A d'une durée de 120 minutes.

Résultats

L'ajout d'un stade d'extraction alcaline à chaud après un stade A permet de réduire le taux de glucomannanes et de xylanes d'une pâte kraft de résineux. Cette observation est d'autant plus marquée lorsque le stade A est réalisé à haute température (150°C) (Tableau 23). Dans ces conditions un taux de glucomannane de 3,2% et un taux de xylane de 2,8% sont obtenus. La pâte a donc un taux d'hémicellulose proche d'un niveau acceptable pour une application viscosse.

Tableau 23. Composition et taux d'extraction des xylanes et des glucomannanes après le stade A et les stades A-HCE. (légende A : stade A__température du stade A en °C__durée du stade A)

		Référence	A_100_2h	A_120_2h	A_140_2h	A_150_2h
Composition en hémicellulose après stade A	Taux de xylane (%)	8,6	7,4	6,9	6,7	5,7
	Taux de glucomannane (%)	7,8	7,7	7,2	7	5,9
Taux d'extraction du stade A	Taux d'extraction des xylanes (%)	0	14	20	22	34
	Taux d'extraction des glucomannanes (%)	0	1	8	10	24
Composition en hémicellulose après les stades A-HCE	Taux de xylane (%)	8,0	6,8	6,5	6,2	2,8
	Taux de glucomannane (%)	6,3	5,4	5,0	4,9	3,2
Taux d'extraction du stade HCE	Taux d'extraction des xylanes (%)	7	8	6	7	51
	Taux d'extraction des glucomannanes (%)	19	30	31	30	45
Taux d'extraction global du stade A-HCE	Taux d'extraction des xylanes (%)	0	15	19	23	65
	Taux d'extraction des glucomannanes (%)	0	14	21	22	49

L'efficacité du stade HCE est amélioré par l'ajout d'un stade A en amont du traitement HCE (Figure 54). En effet, l'efficacité d'extraction des glucomannanes passe de 19% à 45% entre la pâte non soumise au stade A et celle soumise au stade A à 150°C. Pour les xylanes, le taux passe de 7% à 50%.

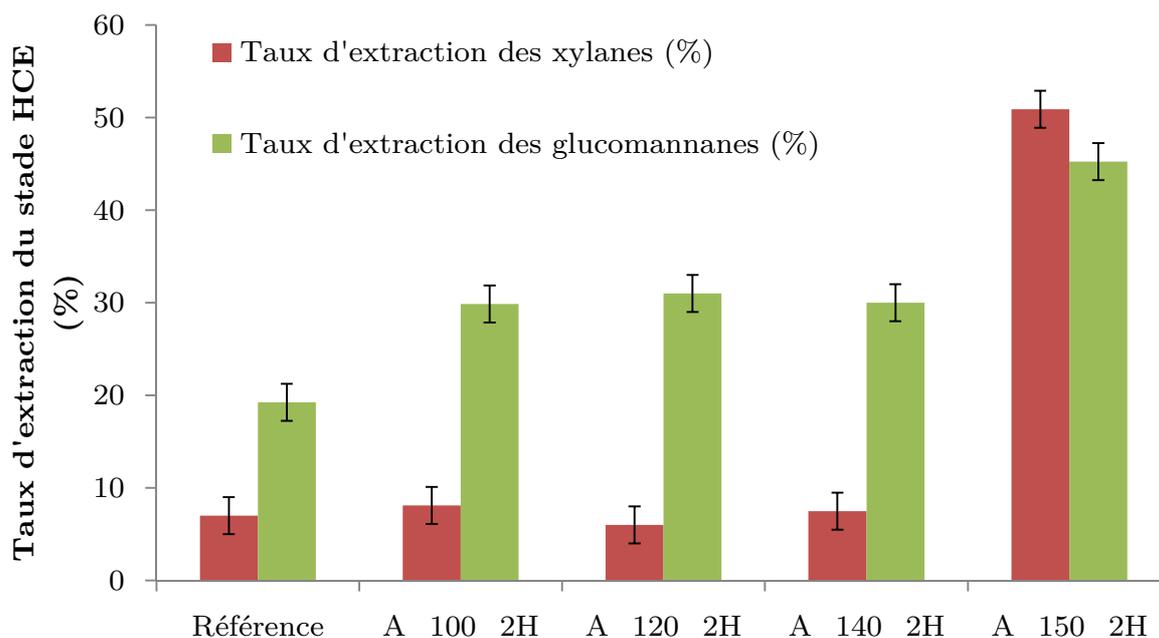


Figure 54. Taux d'extraction des xylanes et glucomannanes lors de l'extraction HCE en fonction des températures du stade A

Cependant, l'évolution du taux d'extraction est différente pour les xylanes puisque le taux d'extraction reste constant et égal à celui de la pâte de référence (non traitée par A) pour des températures inférieures à 140°C mais augmente subitement après 150°C. Ainsi, une température de stade A de 150°C est nécessaire pour obtenir une efficacité d'extraction à peu près équivalente pour les xylanes et les glucomannanes lors du stade HCE. Les glucomannanes sont connues pour être plus sensibles au peeling que les xylanes. Ainsi, l'extraction des glucomannanes par peeling lors de l'extraction HCE s'active plus facilement. Une hydrolyse acide d'une intensité modérée permet aux glucomannanes de s'extraire lors du stade HCE. Les xylanes sont beaucoup moins sensibles au peeling que les glucomannanes en raison de la présence de groupements O-méthyl glucuroniques ou hexA résiduels sur le carbone C2 des unités xylopyrannose [129]. La soudaine amélioration de l'extraction des xylanes à 150°C est certainement due à la forte décroissance du DP des xylanes au cours de ce stade A. Celles-ci se solubiliseraient en milieu alcalin sans que le peeling soit vraiment nécessaire.

Effet du couplage A-HCE sur le degré de polymérisation de la cellulose :

Une sévère dépolymérisation des chaînes de cellulose est constatée après le procédé A-HCE. En effet, un DP_v de 450 a été mesuré pour la pâte 1 traitée avec un stade A à 150°C suivi d'une HCE. Le DP est ainsi légèrement inférieur au critère d'une pâte visqueuse. Le stade A est la principale cause de la dépolymérisation de la cellulose lors du traitement A-HCE (Figure 55). Le retrait des hémicelluloses pendant le traitement HCE est accompagné par une faible diminution de DP (environ 50 points). Ce résultat est cohérent puisque le peeling est à l'origine d'une diminution d'environ 50 points de DP lors d'une cuisson kraft.

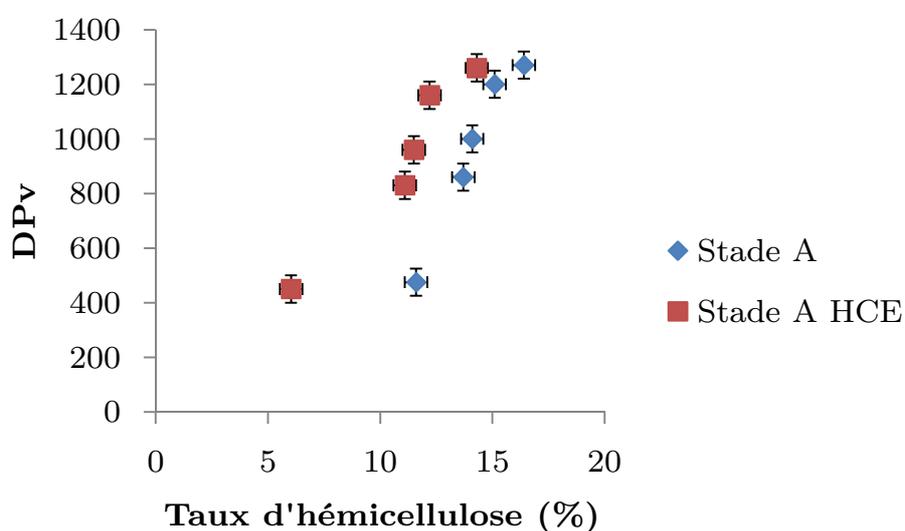


Figure 55. DP_v en fonction du taux d'hémicellulose

Le DP final de la pâte est évidemment relié à la valeur initiale de la pâte non traitée. Les mêmes tests ont été effectués avec la pâte de résineux n°2 qui possèdent un DP de 1600 après délignification à l'oxygène (Figure 56). Le DP et le taux d'hémicellulose obtenus avec cette pâte après A-HCE permettent alors d'envisager une application de pâte pour visqueuse.

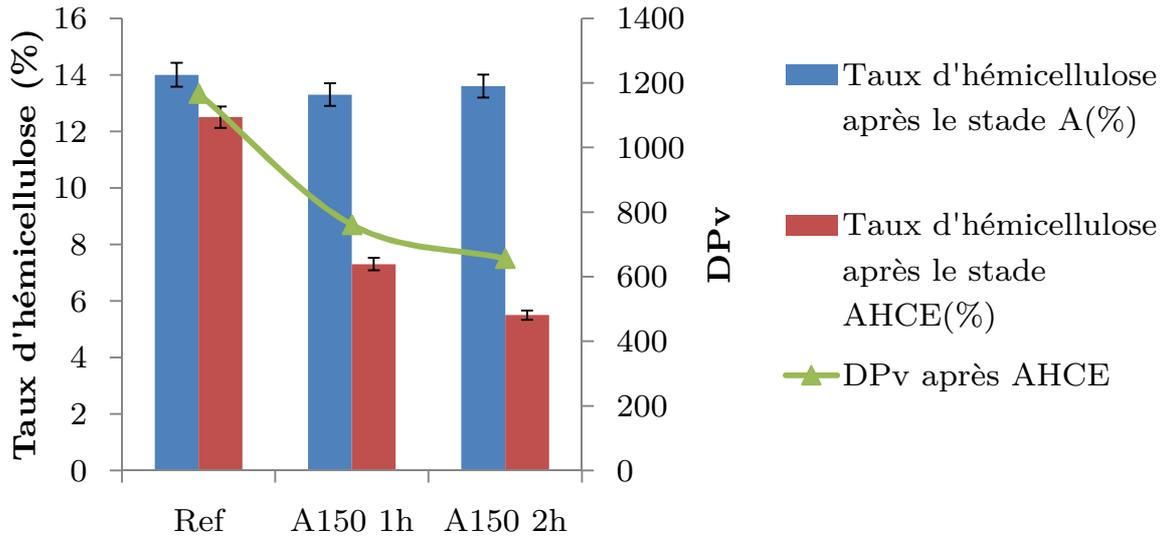


Figure 56. Essais A-HCE avec une pâte de DP initial 1600 (pâte n°2)

Cependant, vu la position du traitement A-HCE des étapes de blanchiment seront nécessaires pour obtenir une pâte suffisamment blanche, ce qui peut entraîner une diminution supplémentaire du DP de la pâte selon des réactifs utilisés. Ce point sera à vérifier.

Mesure du taux de cellulose II dans les échantillons de pâtes traités par A-HCE

Comme attendu, le spectre RMN d'une pâte traité A-HCE indique qu'il n'y a pas de formation de cellulose II (Figure 57). En effet, la concentration en NaOH utilisé lors de la HCE est trop faible pour que le processus de mercerisation ait lieu.

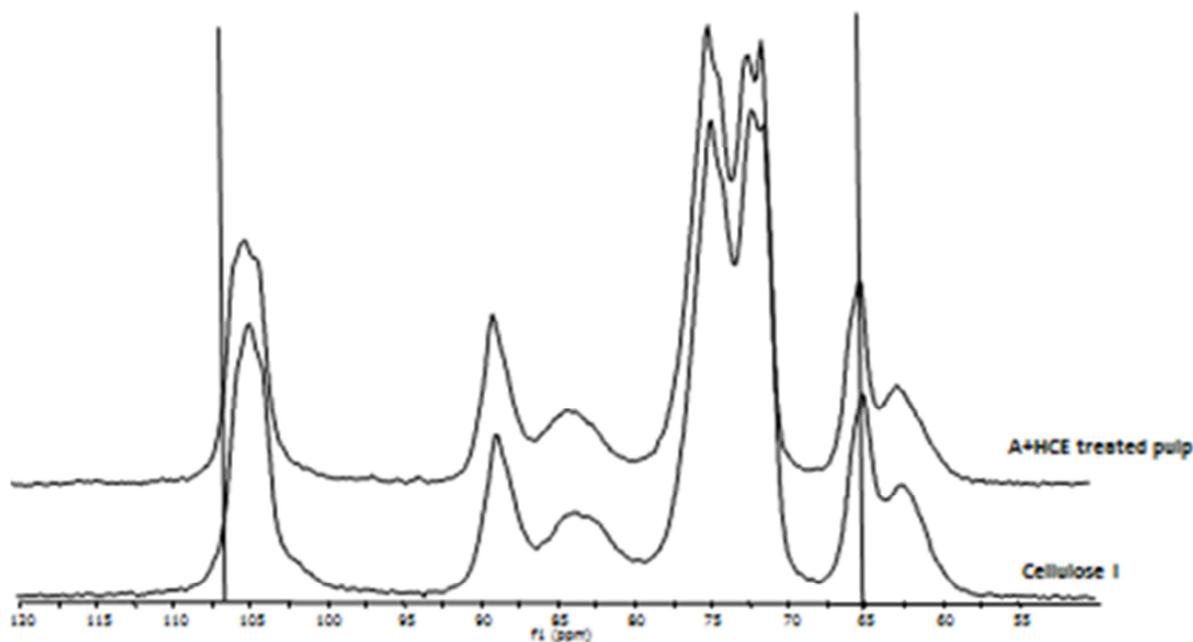


Figure 57. Spectre RMN d'une pâte traitée par A-HCE

2.3. Conclusions du procédé d'extraction A-HCE

Une nouvelle méthode d'extraction d'hémicellulose pour la conversion de pâte kraft de résineux en pâte à dissoudre a été mise au point. Ce procédé se divise en deux étapes successives : un stade acide à haute température (150°C) suivie d'une extraction alcaline à chaud. Appliqué sur une pâte kraft de résineux blanchie à l'oxygène, 60% des hémicelluloses ont pu être extraites, ce qui situe l'efficacité de ce procédé légèrement en dessous de la CCE. L'extraction des hémicelluloses est le résultat de l'hydrolyse acide des hémicelluloses et donc la formation de nouvelles extrémités réductrices, combinée avec une étape de peeling lors de la HCE. Aucune cellulose II n'est alors formée, ce qui laisse entrevoir une bonne réactivité de la pâte. Cependant, le DP de la cellulose a fortement été réduit au cours du traitement A. Toutefois il reste acceptable pour des applications viscoses.

3. Application d'enzymes pour l'extraction d'hémicelluloses de pâte kraft

L'application d'enzymes dans le but de blanchir ou de purifier des pâtes à papier a été et est le sujet de nombreuses études. En effet, des traitements enzymatiques peuvent permettre d'améliorer la qualité des pâtes à papier en accroissant leurs propriétés mécaniques et leur aptitude au raffinage ([129],[130]), de réduire les coûts de fabrication ou de diminuer l'impact environnemental d'une séquence de blanchiment [132]–[134].

Dans le cadre de la fabrication de pâte à dissoudre où l'on cherche à produire une pâte composée de plus de 95% de cellulose, l'utilisation de certaines enzymes appropriées pourrait être un moyen d'extraire les hémicelluloses d'une pâte kraft et éventuellement d'améliorer la réactivité de la pâte en améliorant l'accessibilité de la cellulose.

Les hémicellulases (xylanases et mannanases) ont été utilisées pour extraire des hémicelluloses de plusieurs substrats tels que des plantes annuelles [135], des pâtes kraft de feuillus [136]–[139] ou de résineux [140] , des pâtes sulfites [141], [142], des pâtes à dissoudre [139], [143] ou encore des pâtes de papiers recyclés [144]. Dans toutes ces études, il apparaît qu'une simple extraction par l'action d'enzymes ne permet pas d'atteindre les exigences en termes de pureté en cellulose des pâtes à dissoudre. Il pourrait par contre être intéressant de coupler ces traitements enzymatiques avec des extractions alcalines (extractions alcalines à froid et à chaud). C'est l'objet des essais qui suivent.

L'étude suivante est divisée en deux parties. Premièrement, une xylanase, une mannanase et une cellulase commerciales ont été appliquées dans différentes conditions sur une pâte kraft blanchie de résineux. Dans un deuxième temps, les traitements enzymatiques ont été couplés avec deux types de traitements alcalins, l'extraction alcaline à froid (CCE) et l'extraction alcaline à chaud (HCE). La composition en hémicelluloses des pâtes après les différents traitements a été analysée.

3.1. Etude de l'action des enzymes sur l'extraction des hémicelluloses de pâte kraft de résineux

3.2. Matériels et méthodes :

Echantillons de pâte :

Deux pâtes kraft blanchies issues d'un mélange de résineux ont été utilisées (une pour la première partie, l'autre pour la seconde). Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau 24.

Tableau 24. Caractéristiques des pâtes

Propriétés	Pâte blanchie de résineux n°1	Pâte blanchie de résineux n°2
Composition (%):		
Cellulose	85,9	88,2
Glucomannane	7,4	5,7
Xylane	6,7	6,1
DP _v	1000	Non déterminé
Cellulose II (%)	0	Non déterminé

Enzymes :

Trois types d'enzymes commerciales ont été utilisés : une mannanase (Mannaway Novozymes, activité 1,4- β mannanase), une xylanase (Pulpzyme HC, Novozymes, activité endo 1,4- β -xylanase) et une cellulase (Celluclast Cellulase from *Trichoderma reesei* ATCC 26921, Novozymes, activité beta-glucanase).

Conditions expérimentales des essais :

Les traitements enzymatiques ont été réalisés à 3% de consistance (voir protocole dans la partie matériels et méthodes). Pour chaque enzyme, trois temps de réaction (1, 2 et 6 heures) ont été testés à deux concentrations enzymatiques différentes. Les conditions de pH, de température et le dosage enzymatique pour les différentes enzymes utilisées lors

de l'étude 1 ont été choisies selon les indications données par le fournisseur d'enzymes. Elles sont décrites dans le Tableau 25.

Tableau 25. Conditions d'incubation de l'étude 1

	Mannanase	Xylanase	Cellulase
pH	8	7	5
Température (°C)	50	60	50
Dosage enzymatique	0,5 et 50 kg/odt	50 et 500 U/kg	100 et 250 U/g

3.2.1. Résultats et discussion : Etude de l'application d'enzymes seules sur une pâte kraft de résineux blanchie

Dans cette première étude, l'utilisation de cellulase, de mannanase et de xylanase, commerciales a été réalisée dans différentes conditions sur la pâte kraft blanchie de résineux n°1.

Essais de cellulase

La pâte a été traitée par la cellulase à deux concentrations et trois temps de réaction (Tableau 26).

Tableau 26. Composition chimique de la pâte kraft blanchie de résineux (n°1) après traitement par la cellulase

	Cellulose %	Glucomannane %	Xylane %	DP
Reference	85,9	7,4	6,7	1000
Celluclast 250 u 1h	86,3	7,0	6,7	524
Celluclast 250 u 2h	85,9	7,4	6,7	500
Celluclast 100 u 6h	85,8	7,2	6,7	450

Aucune influence sur l'extraction des hémicelluloses n'a été constatée, ce qui est logique si l'on suppose que l'activité hémicellulase est faible pour l'enzyme Celluclast. Comme attendu, une diminution conséquente du degré de polymérisation des pâtes est observée. Cette chute du degré de polymérisation est constatée au bout d'une heure. Par la suite,

le DP ne diminue que légèrement avec le temps. Une concentration d'enzyme plus faible pendant un temps plus long (6h) affecte la cellulose de la même façon sans toucher aux hémicelluloses.

Essais de mannanase

Le Tableau 27 présente la composition en hydrates de carbone et le degré de polymérisation de la pâte traitée par l'enzyme mannanase pour deux temps de réaction et deux concentrations d'enzymes. Une réduction du taux de glucomannane est constatée pour les trois essais. L'efficacité d'extraction est indépendante du temps d'extraction et de la concentration enzymatique. En effet, dans chaque essai, 15 à 20% des glucomannanes sont retirés. Aucun effet n'est observé sur les xylanes. L'extraction d'une partie des glucomannanes se traduit par une légère augmentation du degré de polymérisation. Ainsi, la spécificité d'action de l'enzyme est mise en évidence. Les taux d'extractions mesurés sont similaires à ceux observés par l'action de mannanase sur des pâtes au bisulfite [142]. Le taux d'extraction est toutefois faible par rapport à une extraction du type CCE ou A-HCE.

Tableau 27. Composition chimique et DP de la pâte kraft blanchie de résineux (n°1) après traitement par la mannanase

	Cellulose	Glucomannane	Xylane	DP
	%	%	%	
Reference	85,9	7,4	6,7	1000
Mannaway 0.5 kg/t -6 h	87,2	6,1	6,7	1014
Mannaway 50 kg/t -6 h 1h	86,8	6,3	6,9	1042
Mannaway 50 kg/t -6 h 6h	87,5	5,9	6,7	1058

Essais de xylanase

Le Tableau 28 présente la composition en hydrates de carbone de la pâte traitée par la xylanase pour deux temps de réaction et deux concentrations d'enzyme.

Tableau 28. Composition chimique de la pâte kraft de résineux blanchie (n°1) après traitement par la xylanase

	Cellulose %	Glucomannane %	Xylane %
Ref	85,9	7,4	6,7
500 u 1h	89,4	5,5	5,1
500 u 2h	89,4	5,6	5,0
50 u 1h	89,2	5,4	5,4
50 u 2h	89,2	5,5	5,3

Une diminution de 30% des xylanes et 20% des glucomannanes est constatée. Comme pour les mannanases, le temps d'incubation ainsi que la concentration en enzyme a peu d'influence sur le taux d'extraction. Contrairement à la mannanase et à la cellulase, l'action de la xylanase utilisée n'est pas spécifique mais elle affecte aussi les glucomannanes. La préparation commerciale aurait donc également une activité mannanase. De ce fait le traitement par cette xylanase est globalement le plus performant pour réduire le taux d'hémicelluloses. Toutefois, le taux d'extraction reste faible par rapport aux traitements CCE et A-HCE.

3.2.2. Conclusion de cette première partie

L'extraction d'hémicelluloses de pâte kraft par voie enzymatique a été étudiée. Trois enzymes commerciales ayant trois actions différentes ont été testées. L'extraction de 20% des glucomannanes est possible par l'action de la mannanase et de la xylanase. L'extraction des xylanes à hauteur de 30% a été obtenue par l'action de la xylanase. Un temps de réaction de 2h et les concentrations d'enzymes les plus basses testées sont suffisantes et seront retenus pour les prochains essais. La cellulase n'a eu aucun effet sur l'extraction des hémicelluloses mais réduit de façon importante le DP de la cellulose.

Cette étude permet de conclure que la production de pâte à dissoudre à partir de kraft par les traitements enzymatiques utilisés dans cette étude n'est pas possible. Ceci est en accord avec les données de la littérature. Il semble nécessaire que les traitements enzymatiques soient combinés avec d'autres moyens d'extractions.

3.3. Couplage des traitements enzymatiques avec les traitements CCE et HCE

3.3.1. Plan de l'étude

Le couplage enzyme/traitement chimique a été envisagé de deux manières. La première consiste en un traitement enzymatique précédant un traitement chimique (CCE ou HCE). La seconde consiste en un traitement enzymatique succédant à une étape d'extraction chimique. Les trois types d'enzymes utilisées précédemment ont été appliqués séparément ou en même temps afin d'étudier un éventuel effet de synergie. Les conditions mises en œuvre lors de ces essais sont données dans le Tableau 29.

Tableau 29. Conditions des traitements enzymatiques associés aux traitements d'extraction

	Mannanase	Xylanase	Cellulase	Mannanase + Xylanase	Mannanase + Xylanase + Cellulase
pH	7	7	7	7	7
Température (°C)	50	70	50	50	50
Dosage enzymatique	0,5 kg/odt	50 u/kg	100 U/g	Idem	Idem
Durée (heure)	2	2	2	2	2

Conditions de l'extraction alcaline à froid (CCE)

Les traitements alcalins à froid ont été réalisés pendant 1 heure dans un bain marie pour le contrôle de la température à 25°C. La concentration de la solution de soude est de 11%. La consistance de la pâte a été fixée à 5%. Après le traitement, les pâtes n'ont pas été séchées.

Conditions de l'extraction alcaline à chaud (HCE)

L'extraction alcaline à chaud a été réalisée à une température de 110°C, une concentration de soude de 40g/l pour une consistance de 10%. Le temps de traitement est de 2 heures.

Protocole des essais

L'étude a été réalisée sur l'échantillon de pâte n°2. Les essais effectués (Figure 58) devaient permettre d'évaluer l'influence du placement des extractions alcalines à froid ou à chaud sur la composition finale en hémicelluloses. Cinq cocktails d'enzymes ont été appliqués sur une pâte kraft blanchie et une pâte kraft blanchie traitée CCE. Les pâtes traitées par les enzymes ont ensuite été extraites par CCE ou HCE.

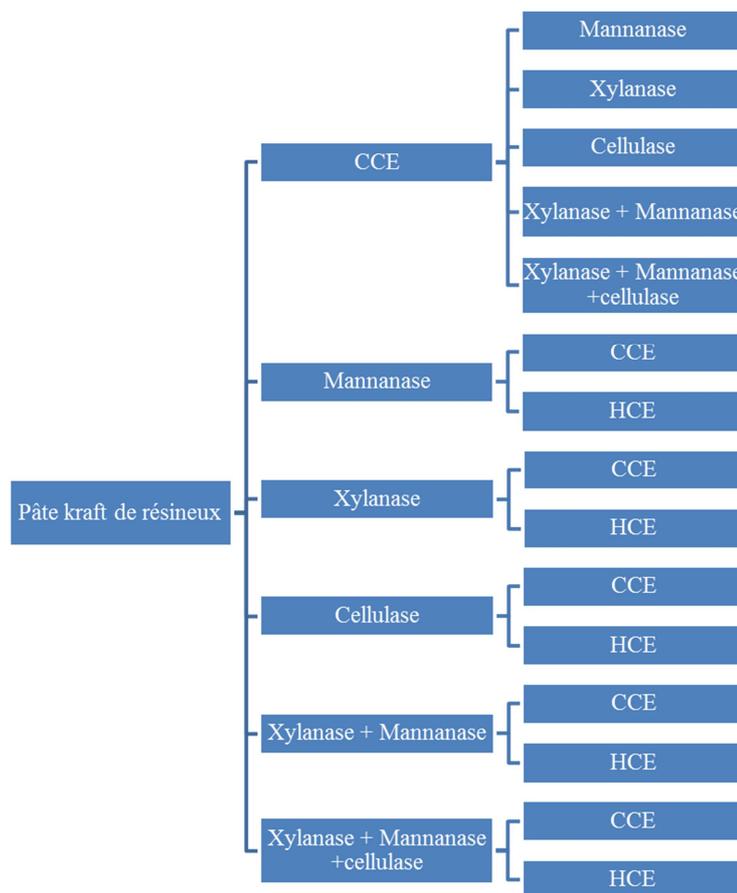


Figure 58. Protocole des essais pour l'étude des couplages enzymes/extractions

3.3.2. Résultats

Couplage enzymes et CCE

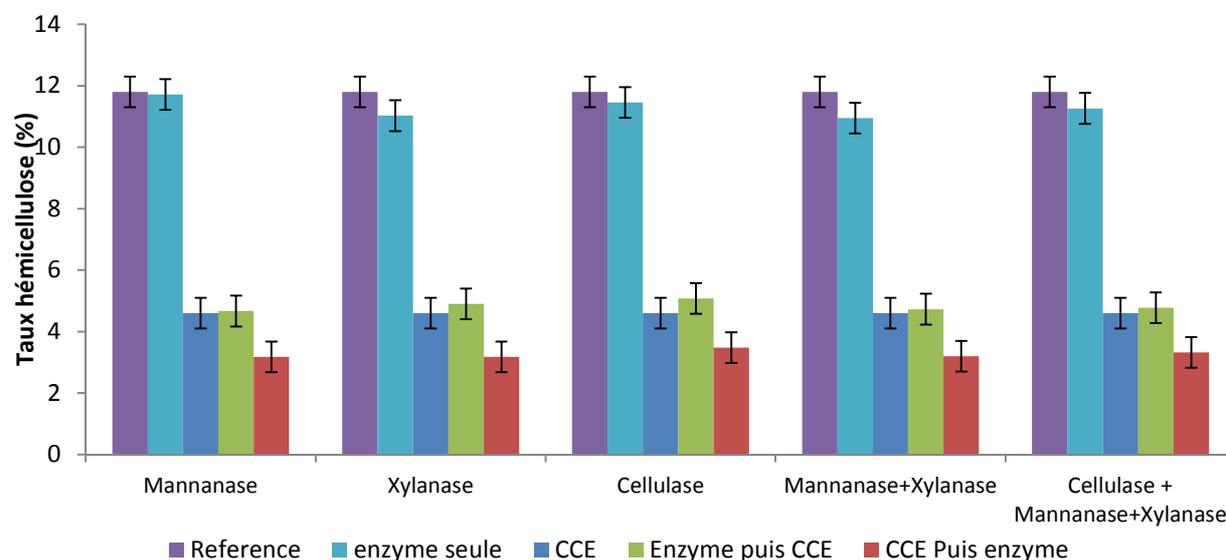


Figure 59. Taux d'hémicellulose des différentes pâtes après des stades d'extraction enzymatiques et/ou chimiques

La Figure 59 présente le taux d'hémicellulose mesuré pour les différents échantillons. Quels que soient les cocktails enzymatiques utilisés le retrait des hémicelluloses après un simple stade enzymatique est très faible. Un retrait de 5 à 10% des hémicelluloses présentes au départ a été constaté dans le cas de l'utilisation de xylanases seules, ou des deux mélanges mannanases/xylanase et cellulase/xylanase/mannanases. Une activité très faible voire inexistante est constatée pour la mannanase ou la cellulase seules. En étudiant plus en détail l'impact des enzymes sur les constituants des hémicelluloses (Figure 60 et Figure 61), il apparaît que les xylanases ont permis un retrait des xylanes dans chaque essais où elles étaient présentes. A l'opposé aucune enzyme seule n'a permis un retrait des glucomannanes. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat très inférieur à ce qui a été trouvé précédemment sur la pâte n°1: le pH utilisé dans cette étude n'est peut-être pas optimum pour les mannanases (pH 7 au lieu de 8 dans l'étude précédente sur la pâte n°1). De plus, La pâte n°2, utilisée ici, a un taux de galactoglucomannane et de xylane initial plus faible que la pâte n°1, ce qui

pourrait induire que les glucomannanes et xylanes restantes soient plus difficiles à retirer.

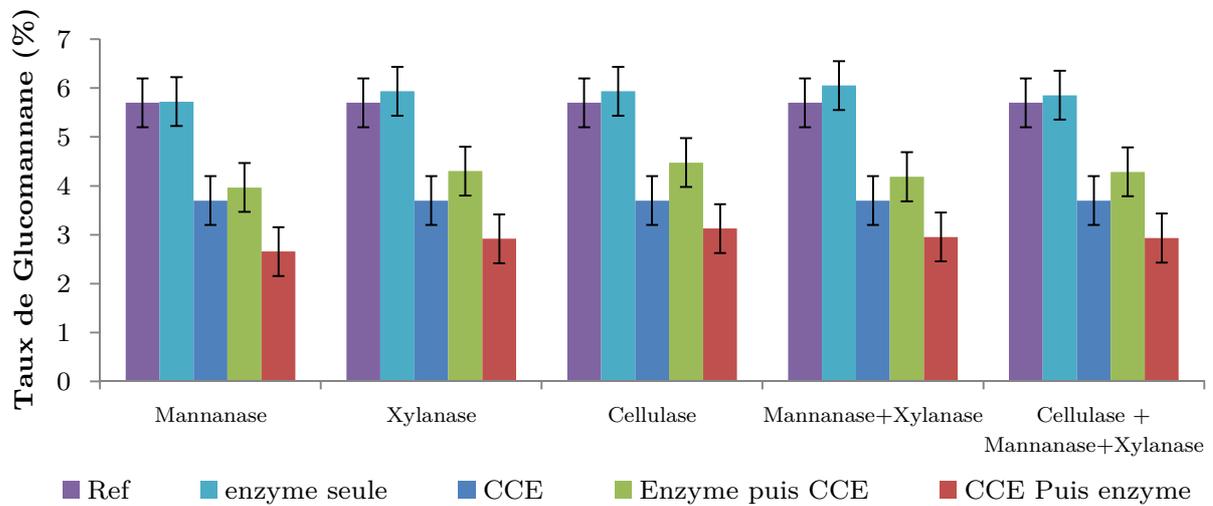


Figure 60. Taux de glucomannane des différentes pâtes après des stades d'extraction enzymatique seule ou couplés à une CCE

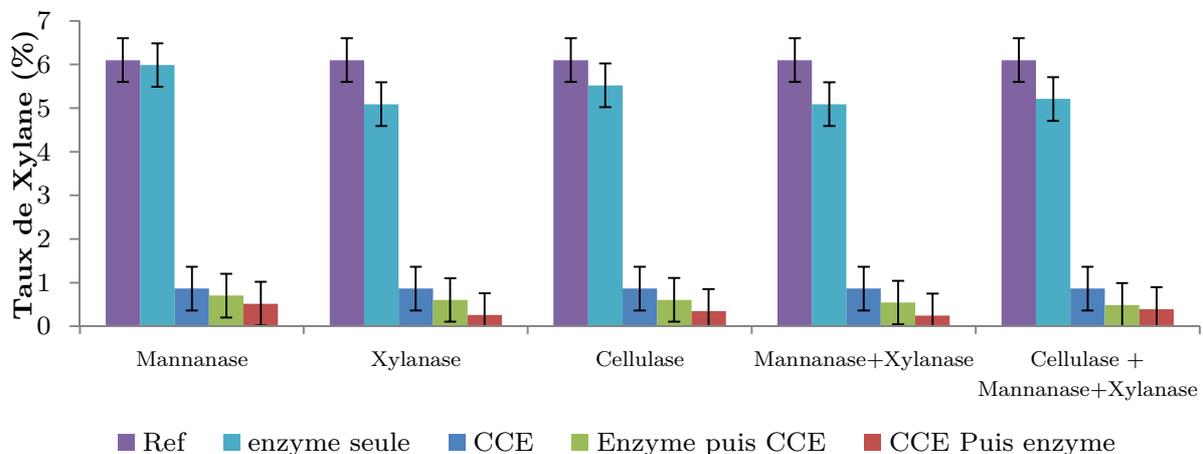


Figure 61. Taux de xylane des différentes pâtes après des stades d'extraction enzymatique seule ou couplés à une CCE

Le couplage avec une CCE permet un retrait globalement important des hémicelluloses. Le placement de la cold caustic extraction a toutefois une importance puisque le taux d'hémicellulose des pâtes ayant été traitées d'abord par la CCE est significativement plus bas. L'efficacité des enzymes est ainsi améliorée si une CCE est réalisée avant un stade enzymatique. Cette constatation est valable pour tous les types d'enzymes

étudiées, que ce soit sur les xylanes ou sur les glucomannanes. Le taux d'hémicellulose descend ainsi à des valeurs de 3.2% à 3.5% lorsque la CCE est placée avant le stade enzymatique alors que ce même taux varie entre 4.6 et 5.1% lorsque la CCE est effectuée seule ou que celle-ci est placée après le stade enzymatique. Cette observation rejoint celle de [144] qui a étudié le placement d'une extraction alcaline avant un stade enzymatique sur des pâtes de papier recyclé. L'explication la plus probable est que l'effet gonflant de la CCE améliore l'accessibilité des enzymes et par conséquent leur efficacité d'extraction. Par contre, nos résultats montrent qu'un stade enzymatique placé avant une CCE n'ajoute rien à l'effet de la CCE pour l'élimination des glucomannanes alors qu'elle apporterait un très léger bénéfice pour l'élimination des xylanes. Cependant, compte tenu du très faible taux de xylane restant cette dernière observation mériterait d'être confirmée.

Couplage enzymes - HCE

L'extraction alcaline à chaud HCE permet de réduire le taux d'hémicellulose de la pâte de 11.8 à 10.2 % lorsqu'elle est réalisée sans traitement enzymatique au préalable (Figure 62). Lorsque la HCE est réalisée après un stade enzymatique, le taux d'hémicelluloses est plus bas (compris entre 9.6 et 8.8% en fonction des enzymes).

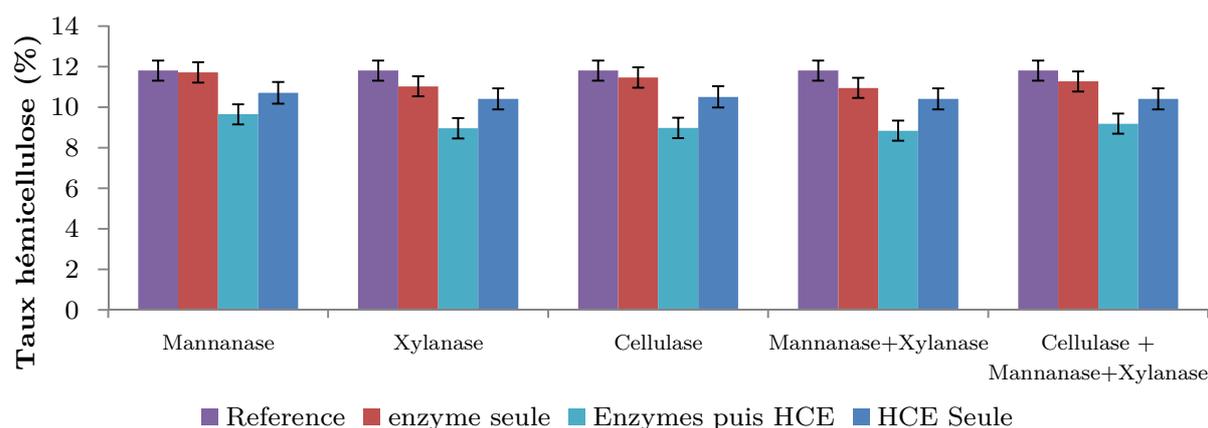


Figure 62. Taux d'hémicellulose des différentes pâtes après des stades d'extraction enzymatiques et/ou HCE

Le stade enzymatique permet ainsi une extraction légèrement plus efficace des hémicelluloses lors du stade HCE. Ce résultat est à confirmer au vue des faibles

différences de taux d'hémicellulose constatés. Il est possible que les enzymes en dépolymérisant les hémicelluloses permettent de créer de nouvelles extrémités sensibles à la réaction de peeling. Toutefois, le couplage enzyme+HCE ne permet pas une extraction des hémicelluloses suffisante pour convertir une pâte kraft en pâte à dissoudre.

3.4. Conclusion sur l'étude enzymatique

L'extraction d'hémicelluloses de pâte kraft papetière de résineux par voie enzymatique a été étudiée. Trois enzymes commerciales ayant trois actions différentes ont été testées. Cette étude permet de conclure que la production de pâte à dissoudre à partir de kraft par traitement enzymatique est difficilement réalisable avec les enzymes dont on dispose aujourd'hui. Cette conclusion est en accord avec les quelques études réalisées sur des pâtes kraft à papier de feuillus. Il semble nécessaire que les traitements enzymatiques soient combinés avec d'autres moyens d'extraction. En plaçant une extraction alcaline à froid (CCE) avant l'extraction enzymatique, il est possible d'obtenir des pâtes à dissoudre de résineux avec un taux d'hémicellulose inférieur à 4%. L'ajout d'une extraction alcaline à froid améliore l'efficacité du stade enzymatique qui lui succède, vraisemblablement en raison du gonflement qu'elle provoque. Ce résultat met en avant que l'accessibilité des enzymes à leurs substrats (dans notre cas les hémicelluloses) est un élément clé pour l'efficacité d'un stade enzymatique sur une pâte à papier.

Conclusion du chapitre 2

Trois méthodes d'extraction d'hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux ont été étudiées dans le but de la convertir en pâte à dissoudre. La première technique se base sur le principe de l'extraction alcaline à froid (CCE). Elle consiste en une modification de l'état physique des fibres, à savoir le gonflement, qui permet une solubilisation d'une partie des hémicelluloses. Une différence importante du taux d'extraction des xylanes par rapport aux glucomannanes a été observée. Elle s'explique probablement par la plus grande solubilité des xylanes en milieu alcalin en raison de leurs groupements carboxyle. Afin d'améliorer l'extraction des glucomannanes les conditions de l'extraction alcaline à froid ont été adaptées. Dans un premier temps, un gonflement à froid de la pâte avec une solution de soude concentrée est réalisé. Dans un second temps, la température du mélange pâte/soude est augmentée progressivement de jusqu'à 90-110°C. Ainsi, cette procédure permet de combiner la solubilisation des hémicelluloses par phénomène de gonflement et par dégradation chimique. 70% des hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux ont pu être extraites par ce procédé, permettant d'atteindre les taux requis pour une pâte à dissoudre destinée à la viscose. Cependant, dans ce procédé, une grande partie de la cellulose est convertie en cellulose II, connue pour diminuer la réactivité des pâtes à dissoudre. Une approche alternative a alors été développée pour éviter totalement la formation de cellulose II. Ce second procédé se divise en deux étapes successives : un stade acide à haute température (150°C) suivie d'une extraction alcaline à chaud au moyen d'une solution de soude diluée (HCE). L'extraction des hémicelluloses est alors le résultat de l'hydrolyse acide des hémicelluloses combiné avec une étape de peeling. Appliqué sur une pâte kraft de résineux blanchie à l'oxygène, 60% des hémicelluloses ont pu être extraites. Aucune cellulose II n'a été formée, ce qui laisse entrevoir une bonne réactivité de la pâte. Cependant, le DP de la pâte a été réduit au cours du traitement acide. Il reste toutefois acceptable pour des applications viscose.

Une troisième voie d'extraction des hémicelluloses de pâte kraft a été étudiée : l'hydrolyse enzymatique. Le principal intérêt de cette voie est la sélectivité d'extraction

des enzymes, qui doit permettre une extraction des hémicelluloses sans impact sur la cellulose. Trois enzymes commerciales (une xylanases, une mannanase, et une cellulase) ont été testées. L'intérêt de tester une cellulase est de voir si la dissolution d'une faible quantité de cellulose ne pourrait pas faciliter l'extraction des hémicelluloses. Cette étude permet de conclure que la production de pâte à dissoudre à partir de kraft par traitement enzymatique seul n'est pas réalisable. En faisant précéder l'extraction enzymatique par une extraction alcaline à froid, il est possible d'obtenir des pâtes à dissoudre de résineux avec un taux d'hémicellulose inférieur à 4%. La mannanase et la xylanase donnent des résultats voisins. Ce résultat résulte d'une meilleure efficacité du traitement enzymatique, ce qui met en avant le rôle clé de l'accessibilité des hémicelluloses dans l'efficacité de ces traitements enzymatiques appliqués à une pâte à papier.

Chapitre 3 Description de séquences de production de pâte à dissoudre

Le chapitre 2 a permis de mettre au point des stades d'extractions d'hémicelluloses à partir de pâte kraft de résineux. Dans ce chapitre, ces étapes d'extractions ont été incluses dans une séquence de blanchiment TCF. Les propriétés des pâtes ont été mesurées en termes de blancheur, de composition chimique, de degré de polymérisation, de distribution de masse moléculaire et de réactivité Fock. Une estimation du rendement massique a également été effectuée. Cette étude permet d'évaluer la faisabilité industrielle des traitements d'extractions développées dans cette thèse. Des perspectives de travail pour la suite des travaux de thèse ont été émises afin d'améliorer ces séquences.

1. Comparaison des séquences de blanchiment et de purification

1.1. Descriptions des séquences de blanchiment et purification

Trois séquences de blanchiment et de purification ont été réalisées. Les deux premières sont appliquées sur une pâte à papier kraft de résineux délignifiée à l'oxygène (KO) (Indice kappa 17.7, DP_v 1600, Blancheur ISO 34%). La séquence 1 utilise une extraction alcaline à froid (CCE) comme procédé d'extraction des hémicelluloses. Les conditions de la CCE sont celles développés dans le chapitre 2 à savoir un gonflement à froid puis une augmentation graduelle de la température. La séquence 2 utilise le procédé A-HCE comme procédé d'extraction des hémicelluloses. La séquence 3 de blanchiment est appliquée sur une pâte kraft de résineux pré-hydrolysée (Indice kappa 70, DP_v 1100). Cette dernière séquence fait office de séquence référence puisque le procédé PHK est actuellement utilisé dans l'industrie pour produire de la pâte à dissoudre :

- Séquence 1: sur pâte KO AqP(ZEp)(ZEp)(CCE*)P

- Séquence 2: sur pâte KO AqHot (HCE)(ZEp)(ZEp)P
- Séquence 3: sur pâte PHK OOZEQPP

Dans ces séquences O représente un blanchiment à l'oxygène. A est un traitement acide. Q indique qu'un agent séquestrant des cations métalliques est introduit dans A. L'ajout de ce séquestrant est optionnel. En éliminant certains cations des métaux de transition, il accroît la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans les stades ultérieurs. P est un stade au peroxyde d'hydrogène. L'ajout de MgSO₄ est également optionnel. Son action sur les cations métalliques complète celle de l'agent séquestrant q. Z est un stade à l'ozone. Ce stade a été réalisé à basse température par commodité. Cependant plusieurs études et l'expérience industrielle ont montré que la température pouvait être de 50 à 70°C sans conséquence significative sur l'efficacité du traitement. E est une extraction alcaline dans les conditions habituelles utilisées dans le blanchiment des pâtes. Ep indique que l'extraction alcaline est renforcée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène. Les conditions des stades de blanchiment et de purification sont décrites dans le Tableau 30.

Tableau 30. Conditions des stades de blanchiment et de purification

Stade	pH	T (°C)	Temps (h)	Consistance (%)	Quantité de réactif (/pâte)
A _q	3	90	3 h	10	EDTA 0,1%
O	>10	100°C	2h	10	Pression O ₂ 5 bars NaOH 2% MgSO ₄ 7H ₂ O 0,3%
A _{qHot}	3	150	2 h	10	EDTA 0,1%
P	>10	70	2 h	10	NaOH 2% H ₂ O ₂ 2% MgSO ₄ 7H ₂ O 0,5%
Z	3	20		40	Ozone 0,4%
Ep	>10	70	2 h	10	NaOH 1% H ₂ O ₂ 0,2% MgSO ₄ 7H ₂ O 0,5%
HCE	>10	110	2 h	10	NaOH 12 %
CCE*	>10	90	1 h	10	NaOH 110%
Final P	>10	70	2 h	10	NaOH 1% H ₂ O ₂ 0,2% MgSO ₄ 7H ₂ O 0,4%

2. Résultats et discussion

Les caractéristiques des pâtes obtenues sont décrites dans le Tableau 31.

Tableau 31. Propriétés de pâtes obtenues par les trois séquences

	Pâte de résineux blanchie à l'oxygène	Séquence 1	Séquence 2	Séquence 3
DP _v	1600	1150	300	500
Blancheur ISO (%)	35,0	90,0	92,3	89,1
R10 (%)	-	96,8	95,3	-
R18 (%)	-	97,1	96,1	-
Composition				
Cellulose (%)	85,9	94,3	96,2	96,9
Xylane (%)	7,4	1,3	1,8	1,9
Glucomannane (%)	6,7	4,4	2,0	1,2
Rendement basé sur le bois (%)*	-	38	36	35
Réactivité Fock (%)	-	35	98	80

* Pour la production de la pâte KO, un rendement de 45% a été pris pour la cuisson kraft suivie du stage à oxygène selon les données de [1].

2.1. Blancheur

Les séquences blanchiments TCF ont permis d'obtenir des pâtes avec une blancheur comprise entre 89 et 92 % ISO ce qui satisfait le cahier des charges des pâtes à dissoudre.

2.2. Degré de polymérisation de la pâte

Des différences notables de DP_v des pâtes finales sont constatées (Figure 63). Le DP_v de la séquence 1 contenant une CCE est nettement supérieur à ceux des deux autres séquences. La baisse de DP par rapport à la pâte non blanchie et non purifiée est due principalement aux étapes de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'ozone. En effet, la CCE n'a pas eu d'effet important sur la baisse de DP, comme observée dans le

chapitre 3. La pâte issue de la séquence 1 a ainsi un DP trop élevé pour une pâte pour application viscosse mais correspond au DP nécessaire pour des applications acétate de cellulose. Un stade de réduction du DP est à envisager pour obtenir les caractéristiques des pâtes pour viscosse.

Le stade A à haute température appliqué sur la pâte a entraîné une diminution du DP de la pâte issue de la séquence 2. Cette diminution couplée à la dégradation lors des stades de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'ozone a conduit à un DPv de 400, inférieur aux caractéristiques d'une pâte à dissoudre. On peut remarquer toutefois que le niveau de blancheur de cette pâte est bien supérieur à celui des autres pâtes. En conséquence il aurait été possible de blanchir cette pâte avec des taux plus réduits de réactifs de blanchiment (ozone, peroxyde d'hydrogène), ce qui aurait conduit à un DP plus élevé.

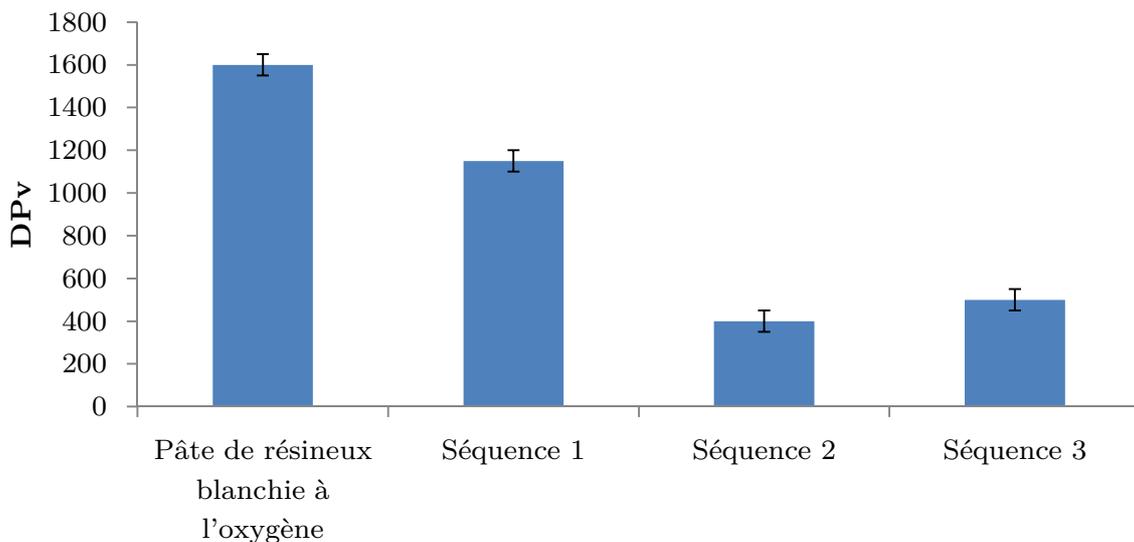


Figure 63. DP final des pâtes à dissoudre

La pâte issue de la séquence 3 a un DP correspondant à la limite basse pour une application viscosse. La source principale de la dégradation du DP de cette pâte vient du couplage pré-hydrolyse/cuisson kraft. En effet, le DP obtenu après cuisson kraft et traitement OO est de 800 contre 1600 sans pré-hydrolyse. La baisse de DP de 300 points par rapport à la pâte non blanchie est due aux étapes de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et à l'ozone.

2.3. Distribution de masse moléculaire

La Figure 64 décrit la distribution de masse moléculaire de la cellulose des trois pâtes produites. La pâte issue de la séquence 1 a un poids moléculaire moyen supérieur à celui de la pâte issue de la séquence 3, lui-même supérieur à celui de la séquence 2. L'ordre est le même que celui des degrés de polymérisation. Ces résultats confirment ainsi les mesures du degré de polymérisation.

Une distribution de masse moléculaire uniforme et étroite est obtenue dans le cas des séquences 2 (indice de polydispersité de 2.6) et 3 (indice de polydispersité de 2.4). La pâte issue de PHK ne présente aucun épaulement dans la zone des petites masses moléculaires. La pâte traitée A-HCE montre un léger épaulement qui doit correspondre à des molécules de cellulose de petite taille et non aux hémicelluloses. En effet la pâte traitée CCE (séquence 1) qui possède un taux d'hémicellulose supérieur ne présente pas d'épaulement dans cette zone. La pâte issue de la séquence 1 présente une distribution de masse moléculaire plus large (Indice de polydispersité=4). De plus, un épaulement est observé dans la région des hautes masses. Cet épaulement peut provenir d'agrégats entre la cellulose et les hémicelluloses résiduelles [145].

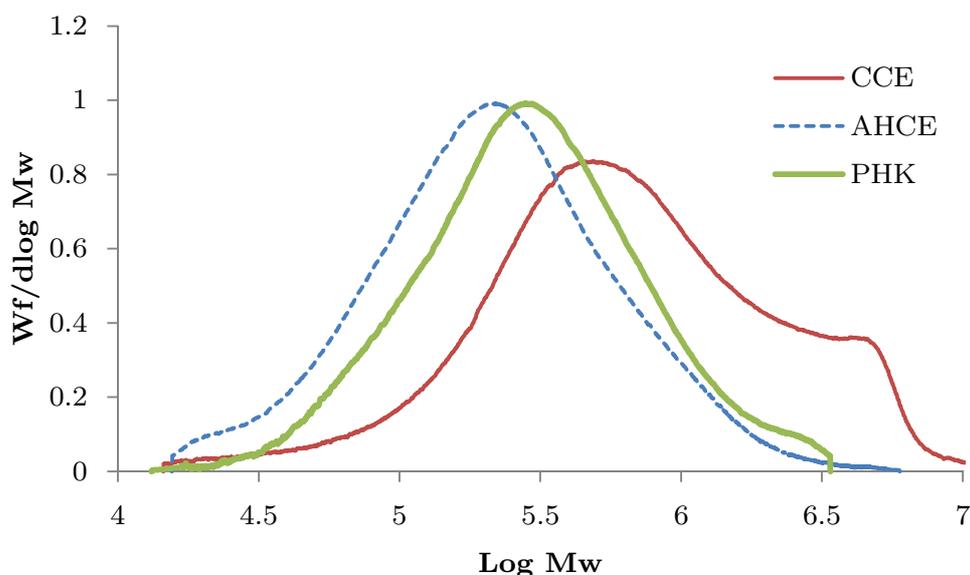


Figure 64. Distribution de masse moléculaire des pâtes issues des trois séquences

2.4. Composition chimique des pâtes

Comme attendu, la CCE, les étapes A-HCE et le couplage pré-hydrolyse-cuisson ont modifié la composition chimique des pâtes (Figure 65).

80 % des xylandes et 35 % des glucomannanes ont été extraits par la CCE. Les taux d'extractions sont proches de ceux observés dans le chapitre 2. Le taux de glucomannane de 4,4% est cependant encore trop élevé pour une application viscosse.

L'extraction des hémicelluloses est meilleure dans le traitement A-HCE puisque le taux de xylandes et glucomannanes est respectivement de 1.8 % et 2 %, correspondant à un taux d'extraction respectif de 76 et 70%. Les taux d'extractions sont plus élevés que ceux observés dans le chapitre 2 (qui était d'environ 60%). La pâte utilisée dans cette étude semble avoir réagi de manière plus importante vis-à-vis du traitement A que celle utilisée dans le chapitre 2, comme le montre aussi la baisse plus importante du DP. Enfin, le procédé PHK permet l'obtention d'une pâte avec 1.9% de xylane et 1.2% de glucomannane. Ce procédé est le plus efficace en terme d'extraction des hémicelluloses.

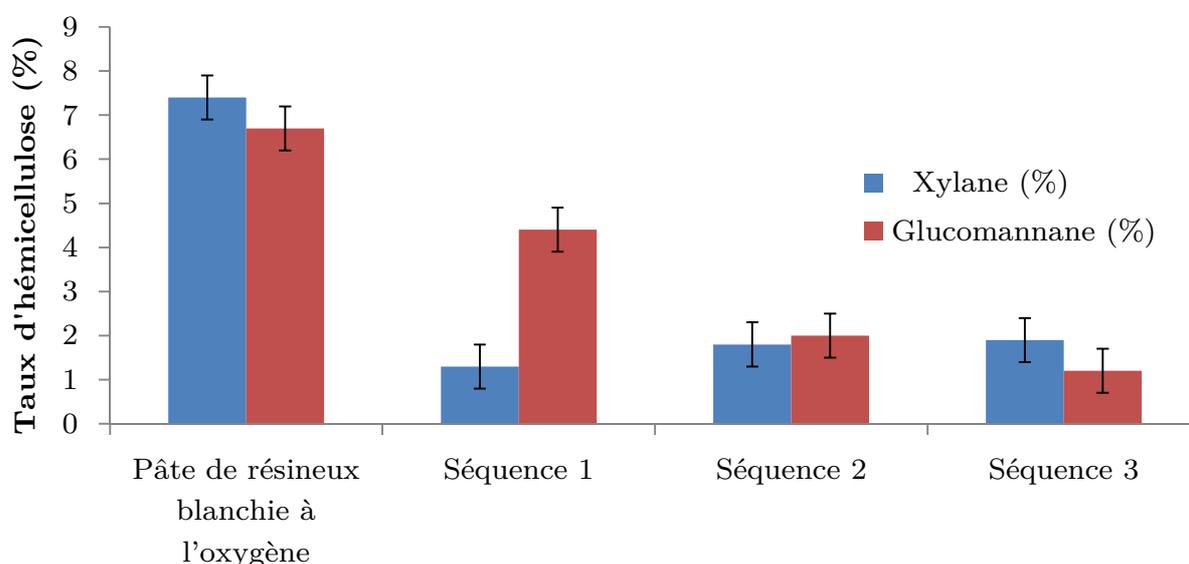


Figure 65. Taux de xylane et de glucomannane de la pâte de référence et des pâtes issues des trois séquences

La composition chimique des pâtes obtenues correspond donc aux critères des pâtes à dissoudre pour l'application viscosse sauf dans le cas de la pâte issue de la séquence 1.

2.5. Réactivité Fock

La réactivité Fock des trois pâtes a été mesurée selon le protocole décrit dans le chapitre 7 (matériels et méthodes) (Figure 66).

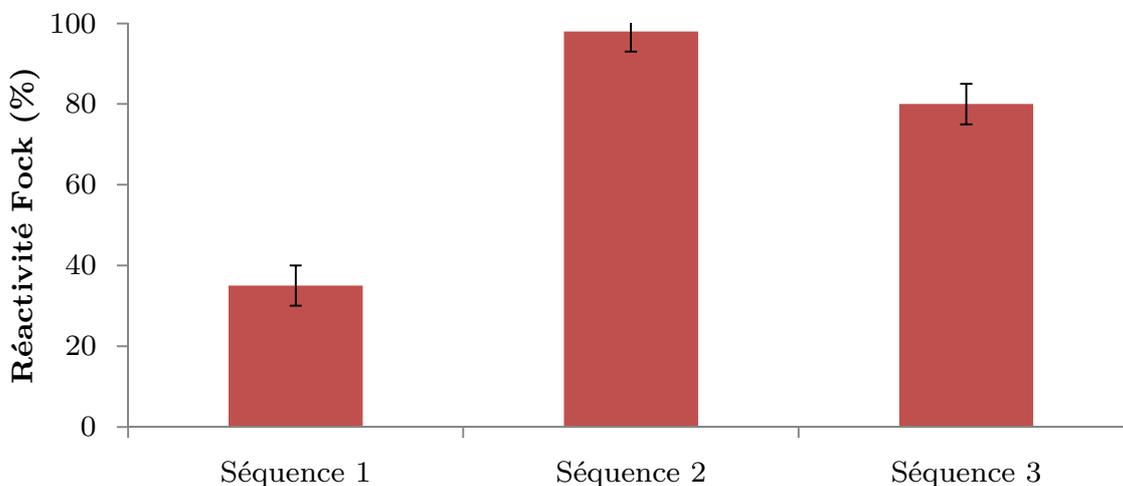


Figure 66. Réactivité Fock des trois séquences

Les réactivités des pâtes issues des séquences 2 et 3 sont élevées. Ceci prouve qu'elles réagissent de manière satisfaisante vis-à-vis de la réaction de xanthation du procédé viscosé. La réactivité particulièrement haute de la pâte issue du procédé A-HCE est un résultat intéressant. Il est toutefois à modérer car cette réactivité bénéficie du niveau très faible du DP de la cellulose qui facilite sa dissolution.

La séquence 1 présente une réactivité Fock faible. En effet, l'extraction alcaline à froid a provoqué une conversion de la cellulose I en cellulose II. Ainsi, après séchage, l'accessibilité de la pâte est diminuée, provoquant une moins bonne dérivation de la pâte en xanthate de cellulose.

2.6. Rendement

Le rendement massique par rapport au bois initial est supérieur pour le procédé 1 (Figure 67). Ce rendement plus élevé est dû à un taux d'hémicellulose final plus important et à une dégradation plus faible de la cellulose au cours de la cuisson et du blanchiment/purification.

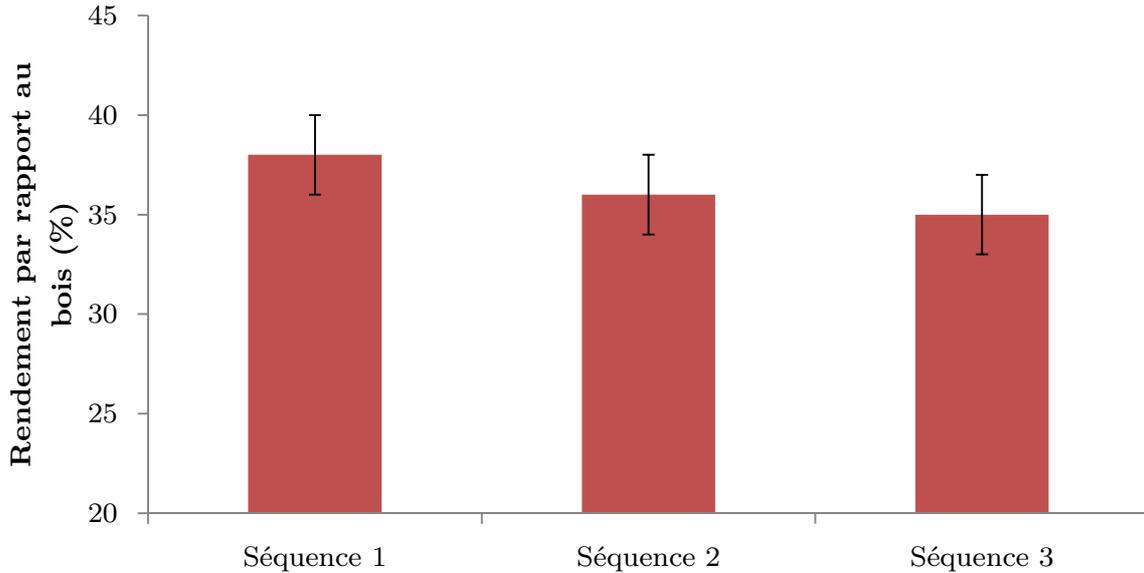


Figure 67. Rendement massique par rapport au bois des trois séquences

Le rendement le plus élevé est mesuré pour la séquence 1. De fait, le taux d'hémicellulose final mesuré dans ces deux pâtes est plus faible et la cellulose a été plus fortement dégradée lors des procédés de purification, ce qui a pu provoquer la solubilisation de fragments de faible masse.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, trois procédés de fabrication de pâtes à dissoudre ont été étudiés. Les deux premiers ont pour matière première une pâte kraft papetière de résineux blanchie à l'oxygène. Les procédés de production incluent des étapes de blanchiment TCF (totally chlorine-free) et une étape d'extraction d'hémicellulose. La séquence 1 utilise une extraction alcaline à froid (CCE) comme procédé d'extraction des hémicelluloses. Les conditions de la CCE sont celles développés dans le chapitre précédent, à savoir un gonflement à froid puis une augmentation graduelle de la température. La séquence 2 utilise le procédé A-HCE comme procédé d'extraction des hémicelluloses. Enfin, la séquence 3 a été appliquée sur une pâte de résineux issue du procédé pré-hydrolyse kraft. Elle contient uniquement des stades de blanchiment puisque les hémicelluloses ont déjà été extraites lors de la pré-hydrolyse et de la cuisson.

La pâte issue de la séquence 3 présente toutes les propriétés d'une pâte à dissoudre. Ceci prouve qu'une pâte à dissoudre produit par le procédé pré-hydrolyse kraft peut être blanchie en utilisant un blanchiment 100% TCF.

La pâte issue de la séquence 2 (procédé A-HCE) présente les caractéristiques d'une pâte à dissoudre hormis le degré de polymérisation qui est inférieur au niveau requis. Pour améliorer ce procédé une optimisation des conditions de blanchiment devrait être recherchée. De plus, une séquence de blanchiment ECF connu pour être moins dégradante envers la cellulose pourrait être envisagée.

La pâte issue de la séquence 1 (procédé CCE) possède le plus haut DP et le meilleur rendement. Cependant, le taux de glucomannane est trop élevé et la réactivité de cette pâte est trop faible pour une application visqueuse.

Pour remédier à ces défauts, des prétraitements seront testés dans le chapitre 4. Ils auront pour objectifs d'améliorer l'extraction des glucomannanes et de réduire la concentration en soude du traitement CCE pour éviter la conversion de la cellulose I en cellulose II, qui diminue la réactivité de la pâte.

Chapitre 4 Compréhension et amélioration de l'extraction des hémicelluloses

Dans les essais précédents, des limitations en termes d'extraction des hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux ont été mises en évidence. En effet, l'extraction d'hémicelluloses n'a jamais atteint 100% par des traitements d'extraction alcaline, A-HCE ou enzymatiques. Le rendement d'extraction maximum mesuré est de 73% dans le cas de la combinaison d'une extraction alcaline et d'un stade enzymatique avec une importante disparité entre l'extraction des xylanes (95%) et des glucomannanes (50%). Pour une extraction alcaline seule, le rendement d'extraction atteint 60% des hémicelluloses avec également une meilleure extraction des xylanes. Quant au stade enzymatique seul, l'extraction maximale mesurée est de 7% des hémicelluloses (25% des xylanes avec des xylanases). Les résultats obtenus dans d'autres études sont donnés dans le Tableau 32 pour l'extraction des hémicelluloses de pâtes à papier kraft de feuillus (KP), de pâtes de plantes annuelles (sisal) obtenues par cuisson soude-anthraquinone (SAQ), ainsi que de pâtes à dissoudre de résineux (DP). Ces études portant pour la plupart sur des pâtes de bois feuillus le problème de la dissolution des glucomannanes n'est pas critique, vu leur faible taux dans la pâte. Leur extraction n'a souvent pas été suivie. Les résultats sont donc difficiles à comparer. Une différence assez marquante dans les performances porte néanmoins sur les traitements enzymatiques, qui bien qu'insuffisants, semblent donner sur les pâtes kraft de feuillus des résultats meilleurs que ceux que nous avons obtenus sur les pâtes kraft de bois résineux. Tous ces résultats montrent que l'élimination des hémicelluloses est toujours incomplète. A noter cependant que par traitement par des liquides ioniques il a été possible de retirer 100% des glucomannanes de pâte kraft de bouleau, ce qui est un résultat extrêmement prometteur.

Tableau 32. Taux extraction des xylanes et des glucomannanes indiqué dans la littérature pour différentes méthodes d'extraction

Méthode d'extraction	Matière première (C;M;X)*	Taux extraction xylane (%)	Taux extraction glucomannane (%)	Référence
Xylanase	Bouleau KP (73,4;1;25,5)	47	-	[146]
Xylanase	Eucalyptus KP (78,6;0;21,4)	37	-	[147]
Xylanase	sisal SAQ (81;0,5;18,1)	23	-	[135]
Xylanase+Mannase	Résineux DP (91,5;3,1;5,4)	50	45	[142]
Xylanase+Mannase	Résineux DP (97,1;1;1,9)	30	30	[142]
Xylanase+Mannase	Résineux DP (97,4;0,9;1,7)	30	30	[142]
Xylanase	Feuillus DP	31	-	[143]
Xylanase	Eucalyptus KP (77,5;0;22,5)	46	-	[114]
CCE	Bouleau KP (73,4;1;25,5)	80	-	[146]
CCE	Eucalyptus KP (78,6;0;21,4)	81	-	[147]
CCE	Sisal SAQ (81;0,5;18,1)	72	0	[135]
CCE	Eucalyptus KP (80;0;20)	75	-	[148]
CCE	Eucalyptus KP (81,4;0;18,6)	78	-	[113]
CCE	Eucalyptus SAQ (80,8;0;19,2)	65	-	[113]
CCE	Bouleau KP (73,6;1;25,4)	70	40	[149]
CCE	Eucalyptus KP (83,4;0;16,6)	77	-	[150]
CCE	Eucalyptus KP (77,5;0;22,5)	86	-	[114]
Liquides ioniques	Bouleau KP (73,6;1;25,4)	88	100	[149]
Liquides ioniques	Eucalyptus KP (83,4;0;16,6)	82	-	[150]

* C : Taux de Cellulose (%); M : Taux de Glucomannane (%); X : Taux de Xylane (%)

Pour expliquer ces résultats plusieurs hypothèses peuvent être émises :

Hypothèse 1 :

Une fraction des hémicelluloses présentes dans les pâtes kraft est moins « accessible ». Ces hémicelluloses seraient plus profondément situées dans les parois des fibres ce qui compliquerait leur extraction. Ainsi, dans le cas d'un traitement CCE, le gonflement ne serait pas suffisant pour extraire cette fraction. Dans le cas de l'extraction enzymatique des hémicelluloses, l'accessibilité des hémicelluloses est certainement un verrou à une extraction efficace. En effet, une étude a montré que la taille des pores des fibres des pâtes à papier serait trop petite [79] et serait ainsi le facteur limitant pour l'accessibilité

des enzymes aux hémicelluloses. Cette étude conclut qu'une procédure d'activation serait nécessaire pour extraire la totalité des hémicelluloses.

Cette hypothèse peut permettre d'expliquer en partie pourquoi les xylanes sont plus facilement extraites que les glucomannanes (outre le fait qu'elles portent des groupement carboxyle). En effet, les xylanes seraient plus « accessibles » que les glucomannanes. Plusieurs études montrent que les xylanes sont dans le bois majoritairement situées dans les parois l'extérieur des fibres (Voir chapitre 1 3.2 Composition et organisation des composants des parois végétales). Il est possible que cette organisation soit peu modifiée lors de la cuisson et qu'ainsi les xylanes soient plus facilement extraites. De plus, lors d'une cuisson kraft les xylanes ont tendance à précipiter sur la surface extérieure des fibres, ce qui n'est pas le cas pour les glucomannanes.

Hypothèse 2 :

La fraction résistante des hémicelluloses lors d'une extraction alcaline à froid (CCE) est moins soluble. L'origine de la moins bonne solubilité peut être notamment due à une différence dans la structure chimique des hémicelluloses. C'est ce qui en partie, explique la meilleure extraction entre les xylanes et les glucomannanes lors d'une CCE. En effet, la présence de groupes carboxyle dans la structure des xylanes améliore la solubilité des xylanes en milieu alcalin [116].

La moins bonne solubilité peut également être due à un plus fort poids moléculaire des hémicelluloses résistantes. Les fractions de plus faible poids moléculaire seraient dans ce cas plus facilement extraites.

Hypothèse 3 :

Les hémicelluloses résiduelles sont liées chimiquement avec la cellulose. Ces liaisons pourraient se former au cours de la cuisson kraft. Cependant, actuellement aucune étude n'a démontré l'existence de telles liaisons dans une pâte kraft.

La première hypothèse a été testée en examinant l'effet de prétraitements mécaniques sur l'extraction des hémicelluloses en amont d'une CCE ou d'un stade enzymatique.

Dans notre étude, les deux types de traitements qui ont été réalisés afin d'augmenter l'accessibilité des hémicelluloses sont le raffinage par un raffineur PFI et l'explosion à la vapeur. Dans l'objectif d'évaluer la pertinence de la seconde hypothèse un traitement permettant d'augmenter la solubilité des glucomannanes et des xylanes a été effectué. Ce traitement est une oxydation de la pâte par le réactif TEMPO [151] dans le but de créer de nouveaux groupes hydrophiles (carboxyle) sur les glucomannanes et ainsi augmenter leur solubilité.

1. Modification de l'accessibilité des pâtes par traitements de raffinage

Le raffinage est un traitement mécanique de la pâte qui permet de modifier la morphologie des fibres. Il peut permettre notamment d'augmenter la surface spécifique ainsi que le volume et la taille de pores des fibres. Ces variations de morphologie peuvent avoir un effet positif sur l'extraction des hémicelluloses par des traitements alcalins ou enzymatiques en améliorant par exemple, la capacité de gonflement des fibres, la diffusion des hémicelluloses au travers des parois fibreuses ou l'accessibilité des enzymes aux hémicelluloses.

1.1. Matériels et méthodes

La pâte utilisée au cours des essais de raffinage, d'explosion à la vapeur et d'oxydation TEMPO est une pâte à papier kraft blanchie de résineux. Ses principales propriétés sont décrites dans le Tableau 33.

Tableau 33. Propriété de la pâte

	Propriétés
DP _v	1292
Blancheur ISO (%)	89
Degré Schopper (°SR)	10
Composition chimique:	
Cellulose (%)	86,3
Xylanes (%)	7,3
Glucomannane (%)	6,4

Dans notre étude l'étape de raffinage a été réalisée par un raffineur PFI. La description du fonctionnement de l'appareil et de la procédure est présentée dans la partie matériels et méthodes.

1.2. Impact du raffinage sur la composition et sur la morphologie des fibres

Le degré Schopper (°SR) est une mesure courante pour évaluer l'intensité de raffinage d'une pâte à papier. Il croît avec l'intensité de raffinage comme observé pour les échantillons traités dans le cadre de cette expérience (**Figure 68**). La pâte initiale a un °SR de 10, valeur communément mesurée pour une pâte kraft de résineux blanchie. La pâte qui a subi un raffinage de 25000 tours a un °SR de 70.

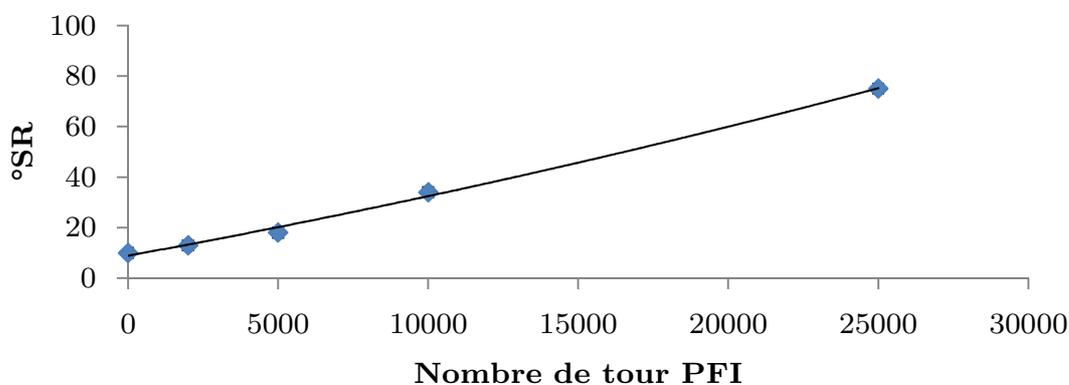


Figure 68. Degré Schopper de la pâte en fonction du nombre de tours PFI

La composition chimique des pâtes raffinées est restée inchangée après l'étape de raffinage.

1.3.Effet du raffinage sur l'extraction des hémicelluloses par extraction alcaline à froid (CCE):

Des traitements CCE à des concentrations de soude de 10% et à 5% ont été effectués sur les différentes pâtes raffinées. Les pâtes après raffinage n'ont pas été séchées. Le taux d'extraction des glucomannanes et des xylanes après le traitement CCE à 10% est représenté dans la Figure 69.

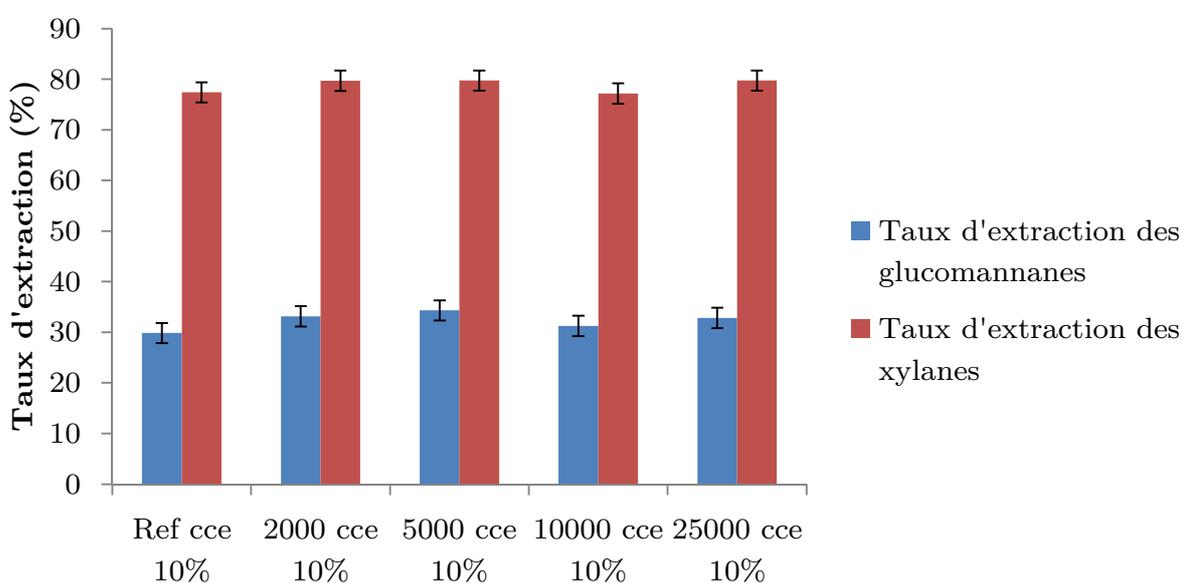


Figure 69. Taux d'extraction d'hémicelluloses des différentes pâtes raffinées lors d'une CCE à 10% (Ref est la pâte non raffinée ; les chiffres 2000, 5000, 10000 et 25000 sont le nombre de tours PFI effectués sur la pâte)

Pour la CCE réalisée à une concentration en soude de 10%, aucune différence significative du taux d'extraction des hémicelluloses par rapport à la pâte non raffinée n'a été constatée. Cette observation se vérifie pour toutes les intensités de raffinage effectuées.

Les mêmes résultats sont obtenus pour une concentration en soude réduite à 5% excepté pour la plus forte intensité de raffinage (Figure 70). Dans ce cas, une augmentation de l'efficacité d'extraction des hémicelluloses est observée par rapport aux pâtes non

raffinées ou moins raffinées. Avec ces conditions de raffinage, l'efficacité d'extraction d'une CCE à 5% se rapproche de l'efficacité d'une CCE à 10% sur une pâte non raffinée.

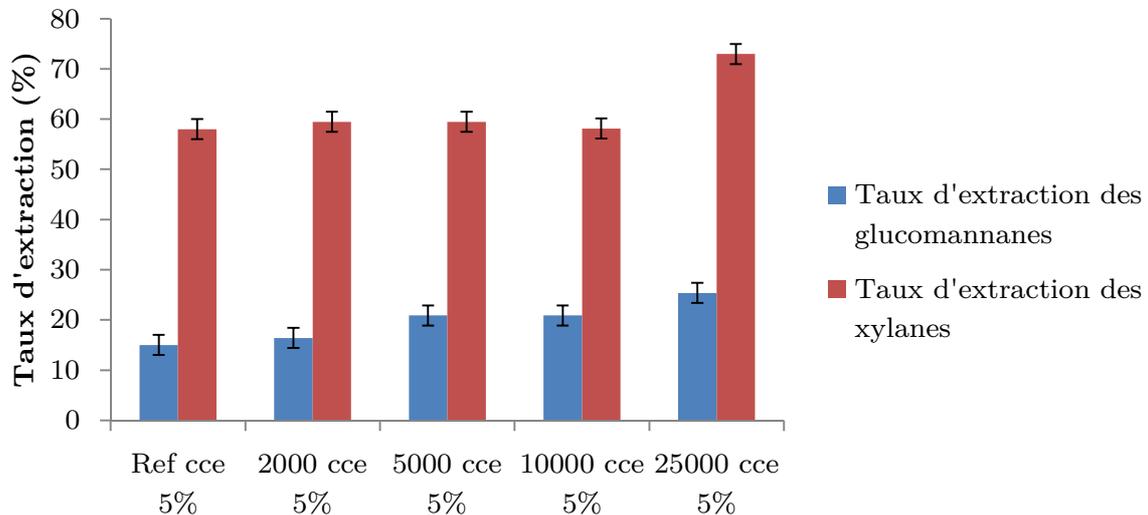


Figure 70. Taux d'extraction d'hémicelluloses des différentes pâtes raffinées lors d'une CCE à 5 % (Ref est la pâte non raffinée ; les chiffres 2000, 5000, 10000 et 25000 sont le nombre de tour PFI effectués sur la pâte)

Cette observation confirme des résultats obtenus sur une pâte issue du procédé au bisulfite [152]. Cependant, dû au fait que les fibres sont moins dégradées dans le procédé kraft par rapport au procédé au bisulfite, un raffinage plus poussé a dû être effectué dans notre étude pour obtenir un effet positif.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces essais. Premièrement, une étape de raffinage avant une CCE à 10% de concentration en soude ne permet pas d'extraire plus d'hémicelluloses. La limitation en termes d'extraction d'hémicelluloses constatés dans les essais précédents ne peut être dépassée par ce traitement. Ainsi, soit l'accessibilité n'est pas un facteur limitant l'extraction des hémicelluloses « résistantes », soit le traitement de raffinage (ou son intensité) ne permet pas d'améliorer suffisamment cette accessibilité.

Deuxièmement, un raffinage poussé permet une extraction plus facile des hémicelluloses qui peuvent être extraites par une CCE à 5% de concentration en soude avec la même

performance qu'avec une CCE à 10% de concentration en soude réalisée sur une pâte non raffinée.

1.4. Effet du raffinage sur l'extraction des hémicelluloses par un stade enzymatique

L'effet d'un prétraitement de raffinage sur l'extraction enzymatique des hémicelluloses a été évalué (Figure 71). Les pâtes raffinées ont été traitées par un stade xylanase. Les conditions du stade xylanase sont celles décrites dans le chapitre 3. La concentration enzymatique la plus basse et un temps de réaction de 2 heures ont été appliqués.

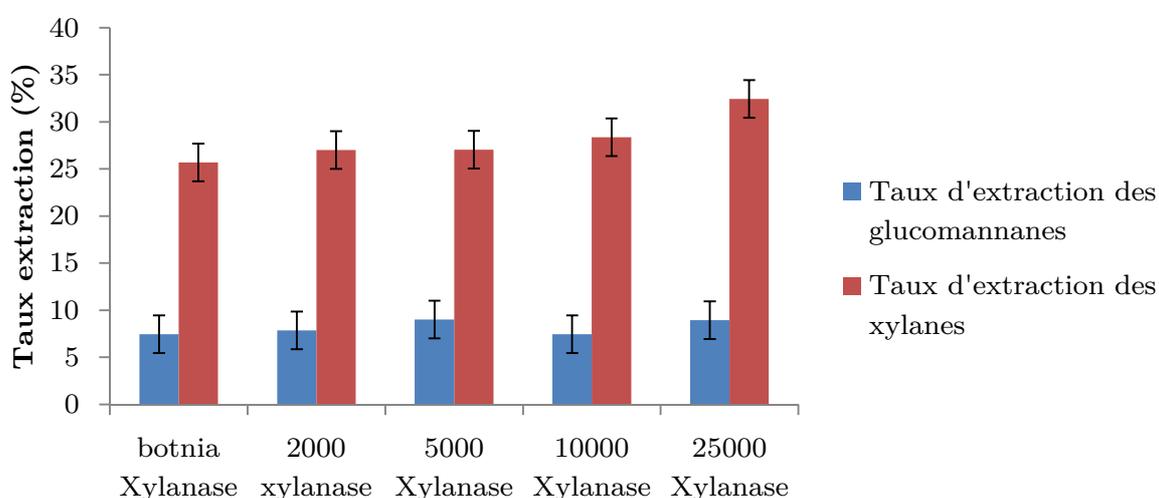


Figure 71. Taux d'extraction des xylenes et des glucomannanes pour les différentes intensités de raffinage

Le raffinage a un effet légèrement positif sur l'extraction des xylenes et glucomannanes par un stade enzymatique. En effet, une augmentation du taux d'extraction des xylenes a été constatée passant de 26% d'extraction pour la pâte non raffinée à 32% pour la pâte la plus raffinée. Toutefois, cette augmentation reste très faible.

1.5. Conclusion de l'effet du raffinage comme prétraitement pour l'extraction enzymatique et alcaline à froid des hémicelluloses

Le raffinage n'a pas permis d'améliorer de façon significative l'extraction des hémicelluloses par extraction alcaline à froid ou par extraction enzymatique. Ainsi, la limitation en termes d'extraction d'hémicelluloses constatée dans les essais précédant ne

peut être dépassée par ce prétraitement. Il est donc possible de conclure que l'accessibilité n'est vraisemblablement pas un facteur limitant l'extraction des hémicelluloses « résistantes ». Toutefois, des points intéressants sont à mettre en avant :

- L'efficacité d'extraction d'une CCE à 5% sur une pâte très raffinée se rapproche de l'efficacité d'une CCE à 10% sur une pâte non raffinée. Ainsi, une réduction de la concentration en soude lors d'une CCE peut être envisagée. Cette réduction du taux de soude devrait améliorer la réactivité des pâtes CCE puisque aucune cellulose II ne sera alors produite.

- Des intensités de raffinage plus importantes pourraient être envisagées pour permettre une meilleure extraction enzymatique. En effet, une tendance à l'amélioration de l'extraction des hémicelluloses (surtout des xylanes) sur des pâtes de plus en plus raffinées a été observée. Cette option poserait cependant des problèmes techniques liés au comportement de pâtes très raffinées dans les opérations de lavage et de séchage.

2. Modification de l'accessibilité des pâtes par explosion à la vapeur

Le traitement d'explosion à la vapeur (steam explosion) appliqué à la matière lignocellulosique est un procédé thermomécanochimique permettant la déstructuration de la biomasse. La déstructuration est provoquée par l'action combinée de la chaleur (vapeur à une température comprise entre 140°C et 240°C) et de la détente explosive en fin de traitement. En fonction de l'intensité du traitement, l'explosion à la vapeur peut modifier, la surface spécifique ou le taux de cristallinité de la fraction cellulosique [153]. Les principaux avantages de ce prétraitement sont la bonne déstructuration de la biomasse en utilisant une faible quantité de produit chimique et dans des conditions de pH modérées (peu de problèmes de corrosion) [86]. L'explosion à la vapeur a, par exemple, été étudiée comme prétraitement de la biomasse pour la production de bioéthanol ou de biogaz [154], la production de granulés de bois pour utilisation

énergétique[155] ou comme prétraitement à la cuisson [156]. L'effet de l'explosion à la vapeur sur des pâtes de cellulose a aussi été étudiée [157], [158],[159]. En fonction de l'intensité de traitement, des modifications morphologiques des fibres (fibrillation, augmentation de porosité), une baisse du degré de polymérisation ou une augmentation de la solubilité de la cellulose en milieu alcalin ont été constatées.

Notre étude se propose d'étudier l'impact de l'explosion à la vapeur d'une pâte kraft blanchie de résineux sur l'extraction consécutive des hémicelluloses par traitement enzymatique et d'extraction alcaline à froid. Les conditions d'explosion à la vapeur choisies sont relativement douces (« mild steam explosion ») afin d'éviter une trop grande diminution du DP des pâtes.

2.1. Matériels et méthodes

2.1.1. Echantillon de pâte traité :

Le traitement d'explosion à la vapeur a été réalisé sur la même pâte kraft de résineux que pour l'étude de raffinage précédente. Avant traitement par explosion à la vapeur, la pâte (par lots de 50g sec) a été mise en suspension dans un mixeur l'Homargy puis centrifugée pour atteindre une siccité de 40%.

2.1.2. Description de l'appareil :

Les traitements d'explosion à la vapeur ont été effectués dans un autoclave de capacité de 1.2L. Chaque expérience a été réalisé avec un échantillon de 50 g de pâte (compté en sec) centrifugée à 40% de siccité soit avec une masse totale de 125g. Une description détaillée de l'appareil est effectué dans le chapitre matériels et méthodes.

2.1.3. Conditions des tests :

Les conditions des essais d'explosion à la vapeur sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34. Conditions des essais d'explosion à la vapeur

Température	Temps	pH	Facteur de sévérité
120	5	6	1,3
150	1	6	1,5
150	5	6	2,2
150	10	6	2,5
180	1	6	2,4
180	5	6	3,1
180	10	6	3,4

L'intensité du traitement à la vapeur est caractérisée par le facteur de sévérité. Il prend en compte la température et la durée des traitements. Il est défini par l'équation 6.

$$S_0 = \log\left(e^{\frac{100-T}{E_a}} \times t\right) \quad (6)$$

Où S_0 est le facteur de sévérité (sans unité)

T est la température (en °C)

t est le temps (en min).

E_a est l'énergie d'activation de la biomasse pour la réaction d'hydrolyse (kj/kg*mol). La valeur prise pour le calcul est 14,75 selon les données de la littérature [160]

2.2. Analyse des effluents de l'explosion à la vapeur:

Les condensats de l'explosion à la vapeur sont récupérés par filtration sous vide de la pâte. La siccité de la pâte après filtration est d'environ 20%. Le volume de condensat récupéré est d'autant plus important que la température et le temps de réaction sont plus élevés (Figure 72). Ce résultat est cohérent puisque l'augmentation de température est effectuée par une augmentation de la quantité de vapeur introduite. De plus, pour maintenir la température au cours de la réaction, un ajout en continu de vapeur est réalisé. Il y a donc également plus de condensat potentiellement produit.

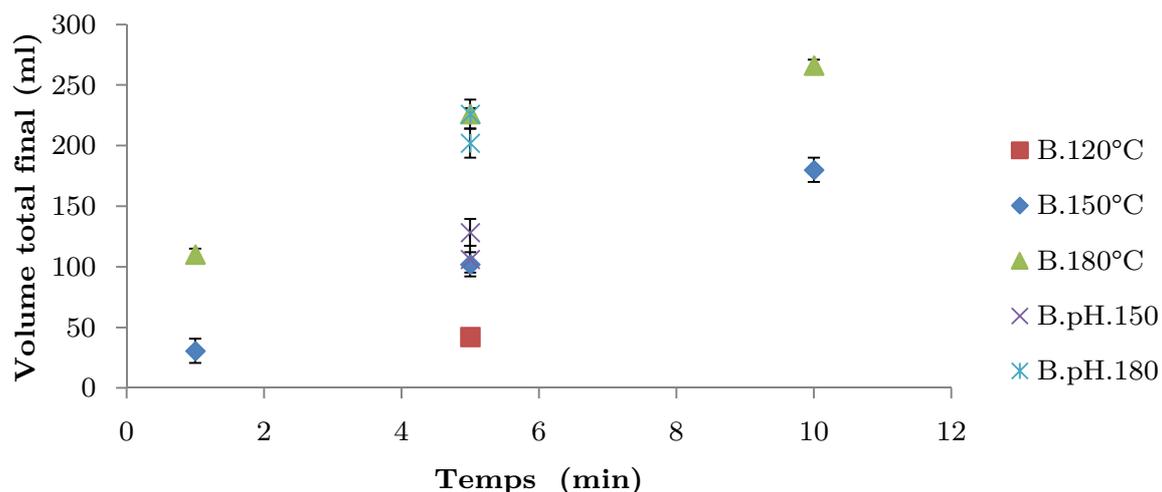


Figure 72. Volume de condensat en fonction des conditions de traitement d'explosion à la vapeur

Le pH des condensats de traitement à la vapeur a été mesuré à température ambiante (Figure 73). Le pH des condensats diminue durant le traitement d'explosion à la vapeur. Cette diminution du pH peut s'expliquer par la libération d'acide hexenuroniques ou glucuroniques provenant des xylanes de la pâte. Le pH est d'autant plus faible que la température et le temps de réaction sont élevés. Le pH est proche de celui observé pour une autohydrolyse de pâte à papier de feuillus [122].

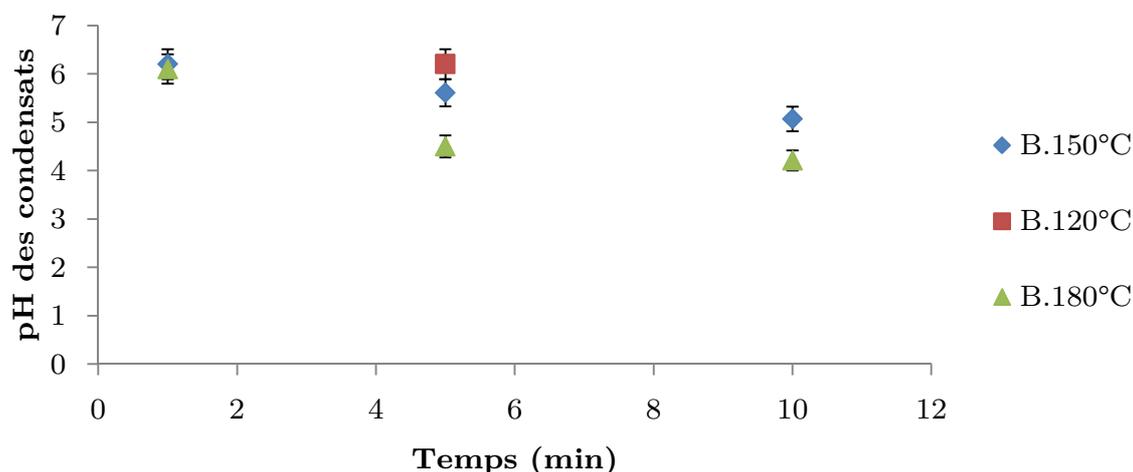


Figure 73. pH final des condensats en fonction du temps de traitement

Les conditions acides engendrées par le traitement à la vapeur peuvent entraîner une hydrolyse des hémicelluloses et/ou de la cellulose. La composition en sucres des hydrolysats d'explosion à la vapeur a été analysée.

Pour cela une hydrolyse secondaire des hydrolysats a été effectuée pour convertir les oligomères éventuellement présents en monomères. Le Tableau 35 indique la concentration en sucres des hydrolysats après hydrolyse secondaire.

Tableau 35. Composition en sucre des condensats d'explosion à la vapeur après hydrolyse secondaire (Signification échantillon : Température.Temps)

Echantillons	Arabinose (mg/l)	Galactose (mg/l)	Glucose (mg/l)	Xylose (mg/l)	Mannose (mg/l)
120.5	21	8	16	137	19
150.1	27	5	15	158	18
150.5	58	5	20	181	18
150.10	66	5	18	138	16
180.1	86	9	23	327	30
180.5	218	14	64	391	47
180.10	245	22	53	429	72

Une hydrolyse acide des hémicelluloses, en particulier des xylanes, se produit effectivement lors de l'explosion à la vapeur. La quantité de sucres extraits augmente avec l'intensité de traitement. Cependant, la quantité d'hémicelluloses extraites reste globalement faible. En effet, en supposant que l'hydrolysat restant dans la pâte est à la même concentration en sucres que l'hydrolysat recueilli après filtration, il est possible d'estimer la quantité d'hémicelluloses extraites par rapport à la quantité d'hémicelluloses présentes initialement dans la pâte. Par ce calcul, la quantité de xylane extraite est estimée entre 2 et 13,4% des xylanes initialement présentes dans la pâte selon la sévérité du traitement. Par contre l'extraction des glucomannanes reste très faible (Figure 74). Le taux d'extraction des xylanes et des glucomannanes d'une pâte kraft de résineux lors de l'explosion à la vapeur est inférieur à celui mesuré par l'application d'un stade A à haute température (150°C) (voir chapitre 2 Etude de l'influence des conditions du stade A sur une pâte de résineux).

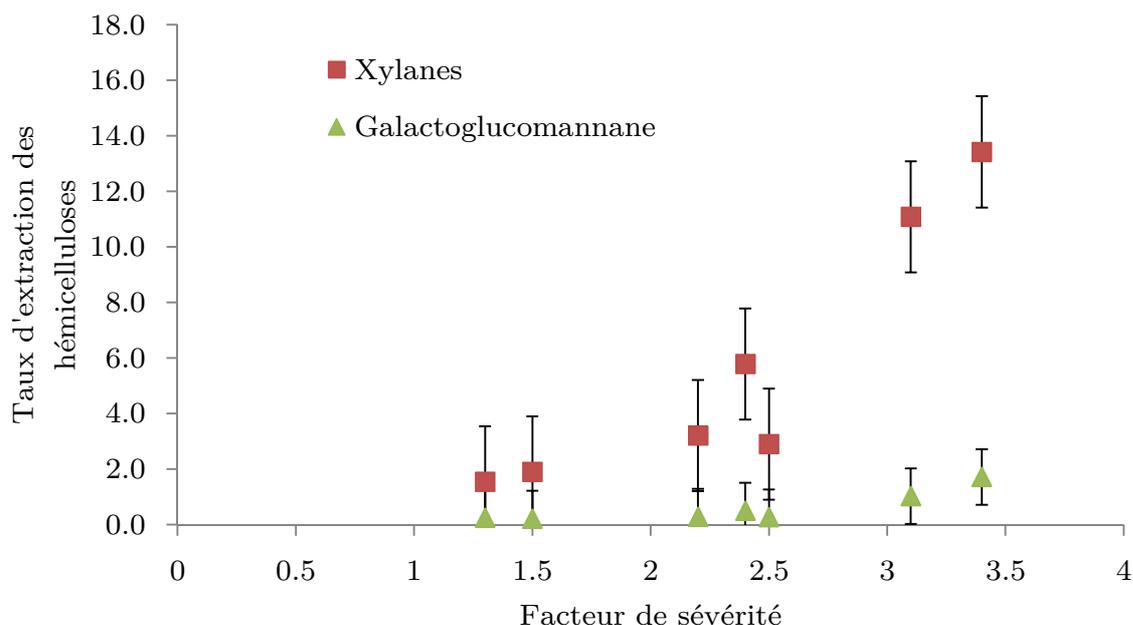


Figure 74. Taux d'extraction des xylanes et des glucomannanes par rapport à la quantité initiale de xylanes et glucomannanes présente dans la pâte en fonction de l'intensité d'explosion à la vapeur

2.3.Effet de l'explosion à la vapeur sur la morphologie des fibres :

L'effet du traitement d'explosion à la vapeur sur la morphologie des fibres a été analysé par mesure MorFi (Tableau 36). Une légère diminution de la longueur et une faible augmentation de largeur sont constatées au cours du traitement. De la même manière, le pourcentage de fibres cassées, l'indice de courbure et le pourcentage de fibre coudée augmentent légèrement avec l'intensité de traitement.

Tableau 36. Résultats des analyses MorFi des pâtes exposées à la vapeur

	Longueur (μm)	Largeur (μm)	Pourcentage de fibres cassées (%)	Indice de courbure (%)	Pourcentage de fibres coudées (%)
Ref	1810	31,9	32	13	53
120.10	1794	34	38	15	58
150.10	1796	33,5	38	16	60
180.10	1756	33,6	37	16	60

Influence sur le DP

L'influence du traitement à la vapeur sur le DP des pâtes a été mesurée (Figure 75).

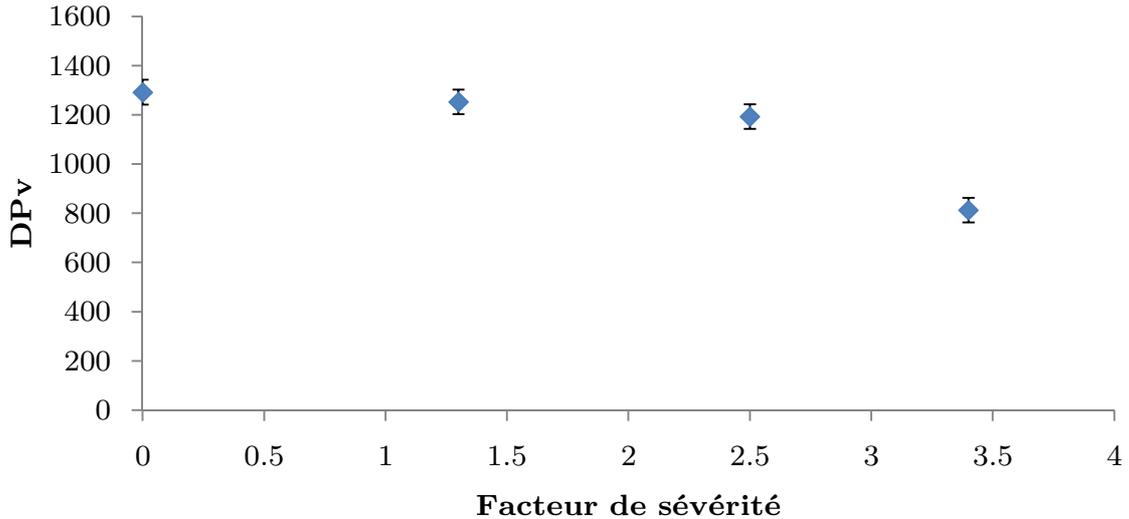


Figure 75. Influence de l'intensité de l'explosion à la vapeur sur le degré de polymérisation des pâtes

Le DP des pâtes diminue sensiblement jusqu'à une intensité de traitement de 2.5. Au-delà, une chute du DP est constatée. Elle est provoquée par une hydrolyse acide de la cellulose lors du traitement d'explosion à la vapeur. La chute de DP lors de l'explosion à la vapeur dans les conditions les plus sévère (180°C ; 10 min) est plus faible que celle observée pour un stade A à 150°C pendant 2 heures.

2.4. Influence de l'explosion à la vapeur sur l'activité enzymatique

2.4.1. Xylanase

Les pâtes ont été directement traitées (sans lavage après l'explosion à la vapeur) par des xylanases (selon la même procédure et dans les mêmes conditions que pour les pâtes raffinées). La Figure 76 représente le taux de xylane mesuré dans les pâtes après traitement à la vapeur et stade enzymatique. XB ref est une pâte uniquement traitée par les xylanases (pas d'explosion à la vapeur) alors que la pâte Ref est la pâte non traitée (ni d'explosion à la vapeur, ni de stade enzymatique).

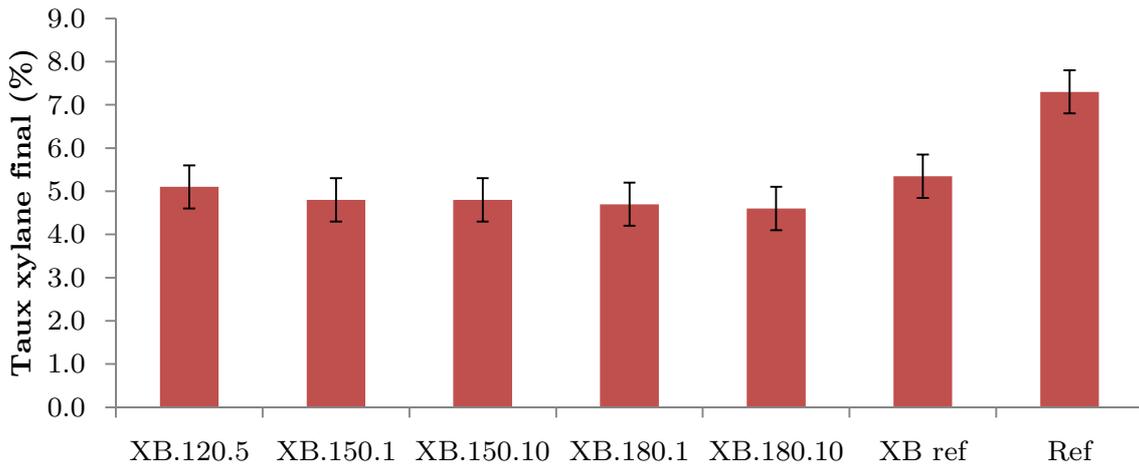


Figure 76. Taux de xylane final des pâtes (signification des échantillons XB (xylanase).Température (°C).Temps (min))

Le taux de xylane dans la pâte passe de 7.3% dans la pâte initiale (sans explosion ni traitement enzymatique) à des valeurs comprises entre 4.5 et 5.5% après traitements. Cela correspondant à des taux d'extraction des xylandes de 27 à 37% (Figure 77) suivant la sévérité du traitement d'explosion à la vapeur.

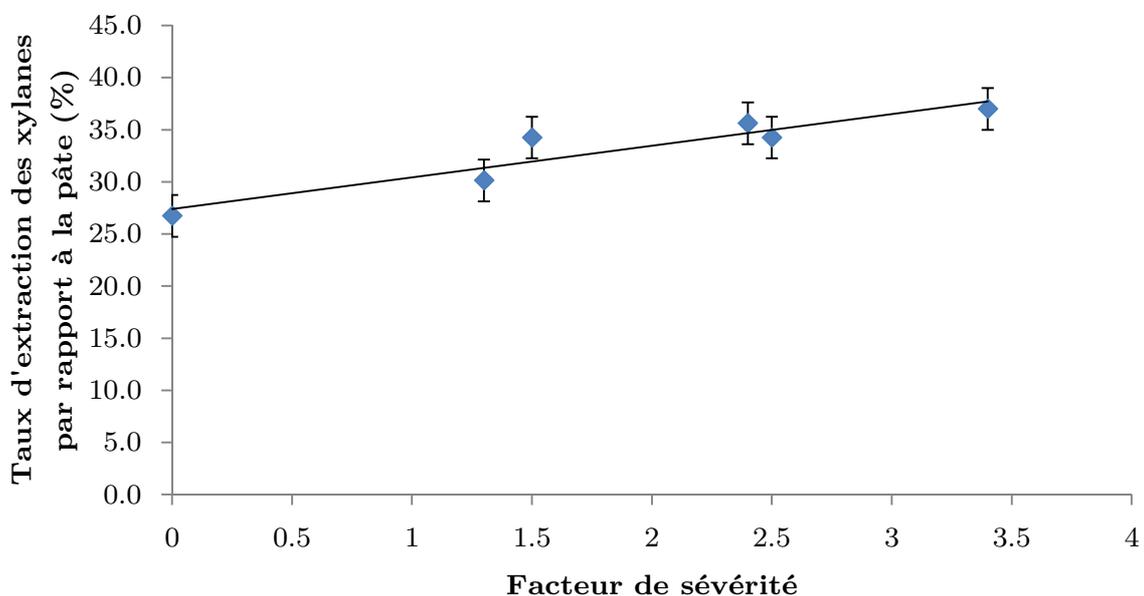


Figure 77. Taux d'extraction des xylandes par rapport à la pâte après steam explosion et extraction enzymatique en fonction de l'intensité de pré-hydrolyse.

Comme attendu, les taux de xylandes résiduelles les plus faibles correspondent aux conditions d'explosion les plus fortes mais le taux d'extraction demeure modeste. En

tenant compte du fait que l'explosion à la vapeur extrait également des xylandes, la conclusion est que le traitement à la vapeur dans les conditions réalisées a très peu d'impact sur l'activité enzymatique (Figure 78). Au contraire, est à une diminution de l'extraction enzymatique lorsque l'intensité d'explosion à la vapeur augmente. Ainsi, soit l'accessibilité n'est pas un facteur permettant d'améliorer significativement l'extraction des hémicelluloses soit le traitement n'a pas eu un effet suffisant sur les fibres pour améliorer l'accessibilité des hémicelluloses vis-à-vis des xylanases.

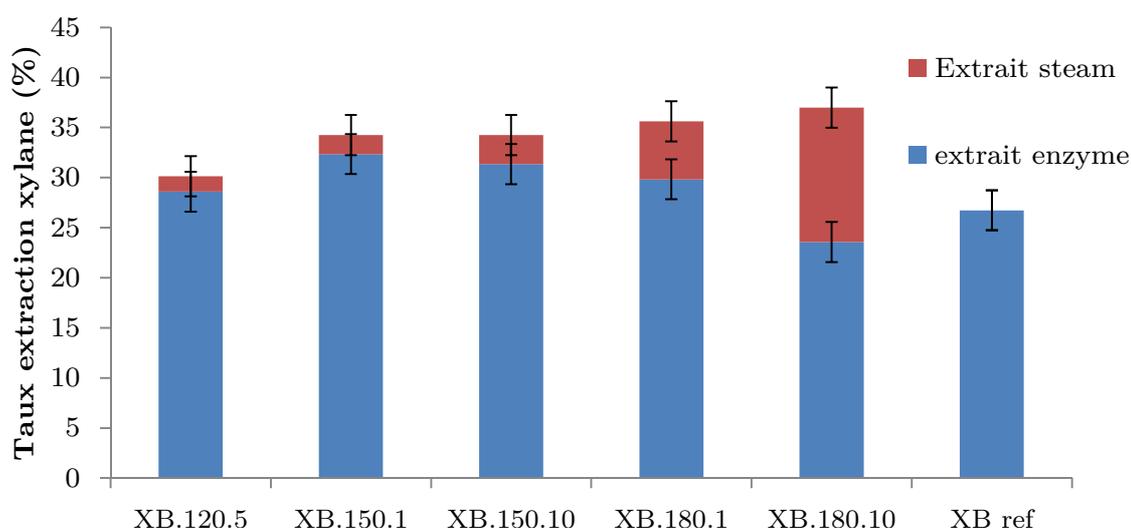


Figure 78. Répartition du taux extraction d'extraction des xylandes entre l'explosion à la vapeur et le traitement enzymatique (signification des échantillons XB (xylanase).Temperature (°C).Temps (min))

2.4.2. Mannanase

Les pâtes explosées à la vapeur ont également été traitées par des mannanases (Figure 79). Les conditions du stade mannanase sont celles décrites dans le chapitre 3. La concentration enzymatique la plus basse et un temps de réaction de 2 heures ont été utilisés.

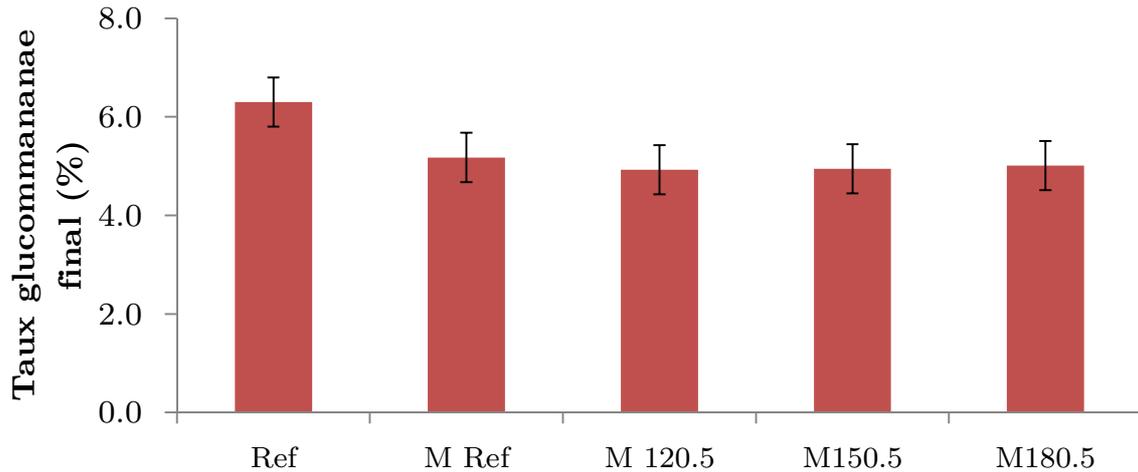


Figure 79. Taux de glucomannane final des pâtes (signification des échantillons M (Mannanase).Temperature (°C).Temps (min))

Le taux de glucomannane est réduit de 1 point lors du stade mannanase. L'ajout du pré-traitement à la vapeur ne permet pas de réduire significativement le taux de glucomannane des pâtes par rapport à l'échantillon de référence. Cette constatation est valable quelle que soit l'intensité d'explosion à la vapeur.

2.5.Influence sur la CCE

Les pâtes ont été directement traitées (sans lavage après l'explosion à la vapeur) par CCE. La Figure 80 représente les taux de xylane et de glucomannane mesurés dans les pâtes après traitement à la vapeur et CCE.

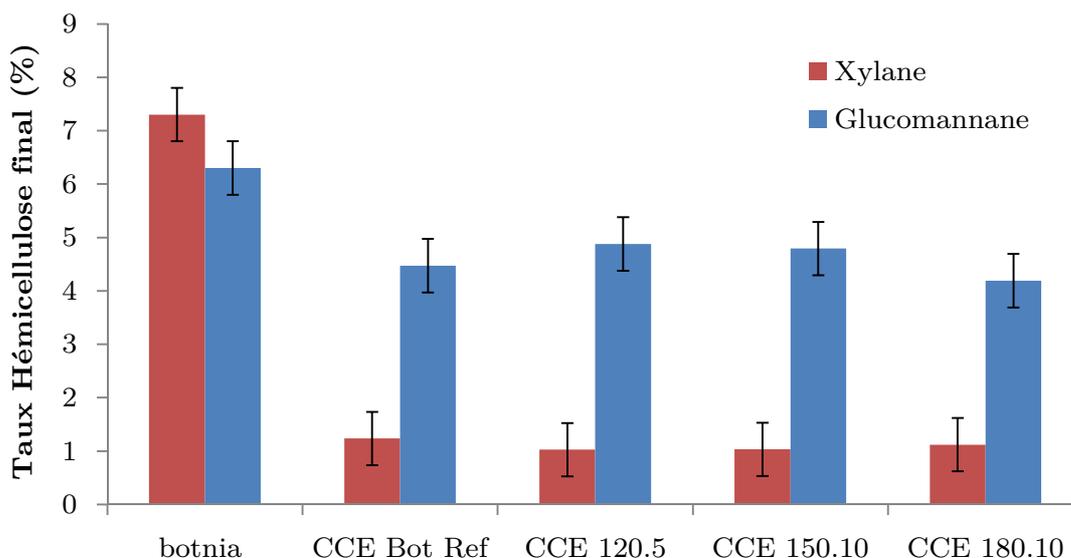


Figure 80. Taux d'hémicellulose des pâtes exposé à la vapeur après extraction alcaline à froid

Le prétraitement d'explosion à la vapeur n'a pas eu d'impact significatif sur le rendement d'extraction des hémicelluloses lors de l'extraction alcaline avec une concentration en soude de 10%. De la même façon que pour les pâtes raffinées, une CCE à 5% de concentration en soude a été réalisé sur l'échantillon traité à 180°C pendant 10 minutes. Dans ce cas, aucune différence n'a été constatée par rapport à la pâte de référence (non traitée à l'explosion à la vapeur).

2.6. Conclusion de l'effet du prétraitement d'explosion à la vapeur sur l'extraction enzymatique et par extraction alcaline à froid des hémicelluloses

L'explosion à la vapeur n'a pas eu un effet significatif sur l'extraction des hémicelluloses au cours des traitements enzymatiques ou par CCE. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. Premièrement, l'accessibilité ne serait pas un facteur permettant d'améliorer significativement l'extraction des hémicelluloses. Deuxièmement, le traitement d'explosion à la vapeur n'a pas eu un effet suffisant sur les fibres pour améliorer l'accessibilité des hémicelluloses. Une explosion à la vapeur dans des conditions plus fortes pourrait être testée pour vérifier ce point. Cependant, en augmentant l'intensité de traitement, le DPv de la cellulose risque d'être fortement

dégradé (comme entraperçu dans nos essais) ce qui limiterait l'application de l'explosion à la vapeur dans un procédé industriel.

3. Etude de l'influence de la solubilité des hémicelluloses par oxydation avec le système NaClO/NaBr/TEMPO.

L'objectif de l'étude d'oxydation d'une pâte kraft papetière par le système NaClO/NaBr/TEMPO (radical 2,2',6,6'-tetraméthylpiperidine-1-oxy) est d'introduire des groupes carboxyles au niveau du carbone C6 des unités glucose des glucomannanes. L'oxydation par le système NaClO/NaBr/TEMPO d'une pâte de cellulose se fait selon le mécanisme décrit dans la Figure 81.

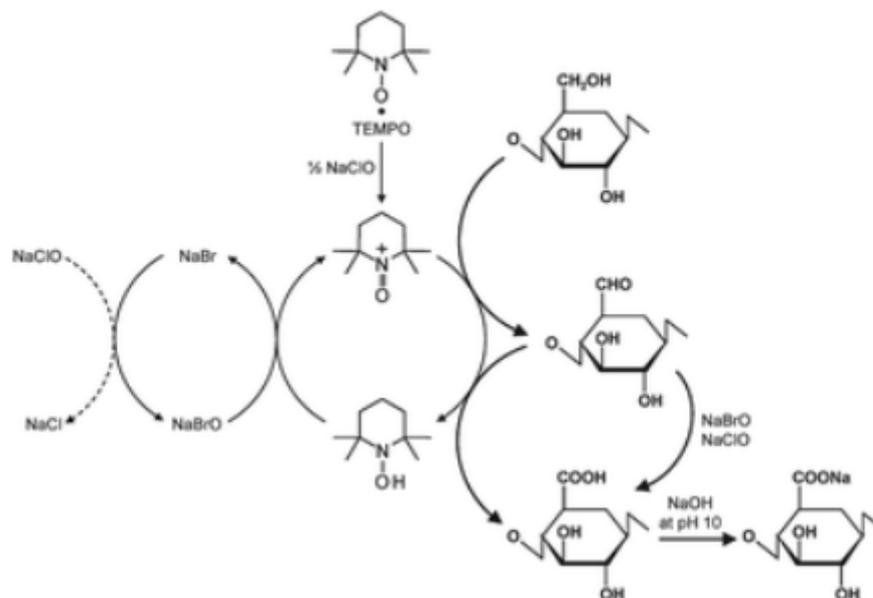


Figure 81. Principe de l'oxydation TEMPO de la cellulose à un pH de 10-11 [160]

L'oxydation commence par l'ajout de NaClO dans le système. Le NaBr et le TEMPO ont un rôle de catalyseur de l'oxydation. Dans les conditions de pH comprises entre 10 et 11, l'oxydation sélective des groupes hydroxyles du carbone C6 en groupes carboxyles (via un aldéhyde) est réalisée. Le maintien du pH est assuré par ajout de NaOH. La procédure d'oxydation mise en place est inspirée des travaux de [151], qui montre qu'il

est possible d'oxyder préférentiellement les composés de faible poids moléculaire en sélectionnant des conditions appropriées d'oxydation, à savoir une faible concentration de TEMPO et un faible temps de réaction. L'introduction de groupes carboxyles sur les glucomannanes doit à priori favoriser sa solubilisation lors d'une extraction alcaline à froid. Cependant, l'oxydation TEMPO peut avoir d'autres effets sur les pâtes papetières : une diminution du degré de polymérisation de la cellulose et une oxydation concurrente des unités glucose de la cellulose. Ces impacts ont été mesurés et sont discutés dans la partie suivante.

3.1. Procédure expérimentale :

Dix grammes de pâte sont mis en suspension dans 750 ml d'eau distillée contenant 0.025g de TEMPO et 0.25g de bromure de sodium. Un volume de NaOCl (solution commerciale à 13%) correspondant à 0.15 et 0.3 mmol par gramme de fibre est ensuite ajouté. Le pH est maintenu à 10.5 par ajout de solution de NaOH 0.5M. Le temps de réaction a été fixé à 1h. L'oxydation est stoppée par ajout de 5 ml d'éthanol. La pâte est ensuite lavée à l'eau distillée.

3.2. Mesure du taux de carboxyle

Le taux de carboxyle des pâtes a été mesuré par la méthode au bleu de méthylène (voir chapitre 7 matériels et méthodes Taux de carboxyle par méthode au bleu de méthylène). L'influence de l'oxydation TEMPO seule sur le taux d'hémicellulose a également été mesurée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37. Taux de groupes carboxyle et taux d'hémicellulose en fonction des conditions d'oxydation (TEMPO 0,15 et 0,3 correspond respectivement à la pâte oxydée avec 0.15 et 0.3 mmol par 100 grammes de fibre)

	Référence	TEMPO 0,15	TEMPO 0,3
COOH en mmol/100g	4,2	6,8	8,7
Taux hémicellulose avant CCE (%)	14,1	14	13,8
DP _v	1292	550	420

Comme attendu le taux de groupes carboxyle augmente avec l'étape d'oxydation TEMPO. Le taux d'hémicellulose a très peu varié. L'oxydation TEMPO est accompagnée d'une sévère dépolymérisation de la cellulose.

3.3.Extraction alcaline à froid (CCE) des pâtes traitées par le TEMPO

Les pâtes oxydées par le traitement TEMPO ont été traitées par extraction alcaline à froid (Tableau 38).

Tableau 38. Taux d'hémicellulose et taux d'extraction des hémicelluloses après extraction CCE des pâtes traités TEMPO

	COOH mmol/100g	Cellulose (%)	Glucomannane (%)	Xylane (%)	Taux extraction glucomannane (%)	Taux extraction Xylane (%)
Ref	4,2	85,9	6,7	7,4		
Ref CCE	4,2	93,6	4,7	1,7	30	77
0,15 CCE	6,8	95,2	3,7	1,1	45	85
0,30 CCE	8,7	95,8	3,2	1,0	52	86

Le traitement par le TEMPO permet d'améliorer l'efficacité d'extraction des hémicelluloses lors d'une CCE puisque le taux d'extraction des glucomannanes passe de 30% pour la pâte non oxydée à 45 et 52% pour les pâtes traitées par le TEMPO. Comme attendu, l'oxydation des pâtes n'a que très peu d'effet sur la dissolution des xylanes qui ne devraient pas réagir avec le TEMPO. La légère amélioration observée pourrait provenir d'une baisse de DP des xylanes (Figure 82).

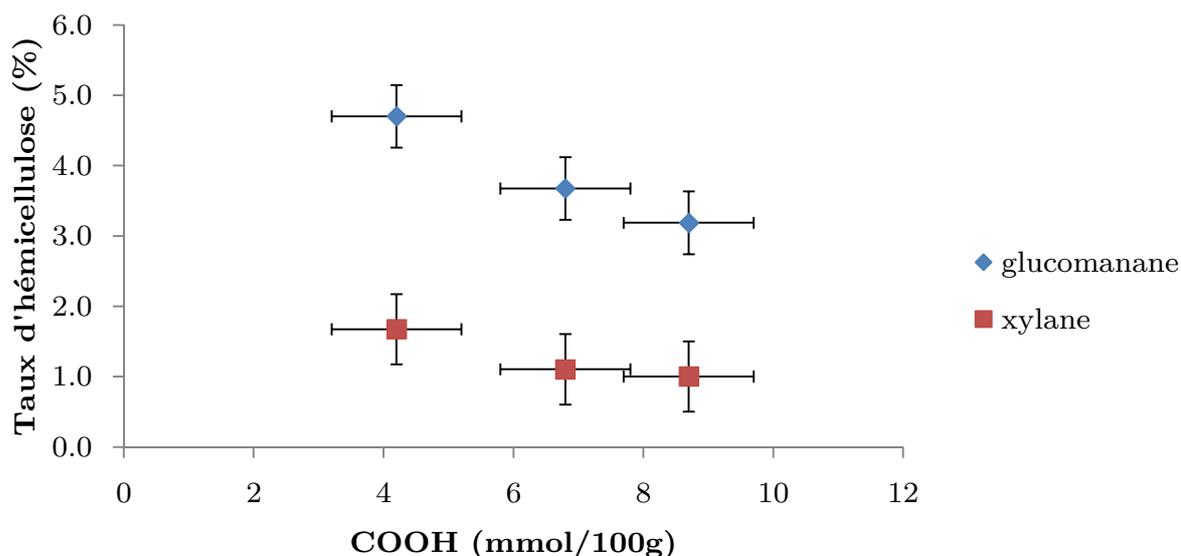


Figure 82. Taux d'hémicellulose après traitement CCE en fonction du taux de groupes carboxyle créés par le TEMPO

En conclusion, plusieurs effets du traitement TEMPO peuvent expliquer les améliorations observées:

- L'oxydation des glucomannanes augmente leur solubilité par introduction de groupements carboxyle en C6, ce qui est certainement le facteur prépondérant.
- L'oxydation partielle de la cellulose peut accentuer sa capacité de gonflement en milieu alcalin lors de la CCE.
- La dégradation des hémicelluloses, suggérée par la chute du DP des pâtes, facilite leur solubilisation. Ce dernier facteur pourrait intervenir dans le cas des xylandes.

Conclusion du chapitre 4

Les prétraitements mécaniques (raffinage et steam explosion) n'ont pas permis d'améliorer le taux d'extraction maximum atteint par une extraction alcaline à froid (CCE). Les modifications morphologiques engendrées par les traitements mécaniques ne sont pas suffisantes pour permettre une augmentation de gonflement ou une meilleure diffusion des hémicelluloses à travers les parois lors d'une extraction alcaline à 10% de

concentration en soude. Toutefois, un raffinage poussé permet d'envisager une réduction de la concentration en soude dans la CCE, sans impacter le rendement d'extraction des hémicelluloses.

L'effet des prétraitements mécaniques sur l'extraction enzymatique a également été évalué. D'une manière générale, ils permettent une amélioration du taux d'extraction des hémicelluloses lors d'un stade enzymatique. Toutefois, cette amélioration reste très faible.

Ces expériences montrent que soit les traitements effectués ne sont pas assez efficaces pour améliorer l'accessibilité, soit l'accessibilité des hémicelluloses n'est pas un facteur important pour leur extraction. Parmi les autres facteurs il semble que la solubilité des hémicelluloses soit un paramètre important. Ainsi une oxydation de la pâte par le TEMPO réalisée dans le but de créer de nouveaux groupes hydrophiles sur les glucomannanes améliore leur extraction de manière significative. Ce résultat positif peut être aussi dû à une baisse du DP des hémicelluloses. Dans les deux hypothèses la meilleure solubilité des hémicelluloses en serait la cause. Enfin, dans ces essais d'oxydation, on ne peut totalement exclure l'effet bénéfique d'un gonflement plus important des fibres en cas d'oxydation concurrente de la cellulose. Ce point sera vérifié dans le chapitre 5.

Chapitre 5 Observation microscopique du gonflement des fibres dans une solution de cupriethylenediamine : influence de différents traitements des pâtes à dissoudre et relation avec leur réactivité

La réactivité chimique des pâtes à dissoudre est déterminée par la réactivité des groupes hydroxyle de la cellulose. C'est une des caractéristiques les plus importantes de ces pâtes puisqu'elle définit leur capacité à être dérivées et/ou dissoutes. Ainsi, les rendements de réaction et de dissolution ainsi que la qualité des produits finaux dépendent directement de cette propriété [25]. [135].

La disponibilité des groupes hydroxyles de la cellulose à réagir avec les différents réactifs chimiques, est fortement limité par le réseau dense de liaisons hydrogènes et par la structure cristalline compacte dans laquelle se trouve généralement la cellulose dans les pâtes [4], [51], [52], [162]. Ainsi, une étape d'activation est nécessaire avant toute transformation des pâtes à dissoudre. Le gonflement de la cellulose est le procédé le plus communément utilisé. Par exemple, la première étape du procédé viscose consiste en un gonflement dans un bain de soude. Dans le cas de la production d'acétate de cellulose, la pâte est gonflée dans l'acide acétique.

Le présent chapitre s'intéresse au développement d'une nouvelle méthode de caractérisation du gonflement. La méthode est basée sur l'observation optique du gonflement des fibres dans une solution de cupriethylenediamine (CUEN). La CUEN est un excellent agent gonflant de la cellulose et aussi, à partir d'une certaine concentration, un solvant de la cellulose. On peut espérer bien différencier l'aptitude au gonflement des différentes pâtes par l'emploi de ce milieu. C'est une des raisons du choix de ce produit comme agent gonflant. La deuxième raison est le fait que la CUEN est un solvant alcalin, tout comme la soude qui est utilisée comme agent gonflant dans le procédé viscose.

Des méthodes d'observation au microscope du gonflement et de la dissolution de fibres de cellulose dans des solvants de la cellulose ont été déjà mis en place pour évaluer la

réactivité des pâtes à dissoudre [163] [164]. Des corrélations entre l'augmentation de largeur des fibres et des paramètres affectant la réactivité des pâtes à dissoudre ont été mises en évidence. Les avantages de ces approches sont leur simplicité de mise en œuvre et leur rapidité. Cependant, ces résultats sont basés sur l'observation d'un nombre très limité de fibres ce qui rend les peu représentatifs de la pâte étudiée.

La méthode proposée dans ce chapitre utilise comme appareil d'observation le MorFi. Il permet l'observation en continu d'une suspension fibreuse passant au travers d'un capillaire. Ainsi, un grand nombre de fibres peuvent être observées en une durée limitée (par exemple 5000 fibres en 5 minutes). Un logiciel d'analyse d'image permet d'obtenir les caractéristiques morphologiques des fibres. La nouvelle méthode développée dans ce chapitre permet donc de mesurer quantitativement le gonflement d'un grand nombre de fibres de manière simple et rapide.

Le plan du chapitre se divise en trois parties. La première s'intéresse au développement de la méthode. L'influence de la concentration en CUEN sur les changements morphologiques des fibres a tout d'abord été évaluée au microscope optique puis dans un second temps par l'appareil MorFi. Des conditions optimales de concentration et de temps pour permettre la mesure du gonflement des fibres ont été définies.

La seconde partie s'intéresse à l'influence de différents paramètres des pâtes et de différents traitements appliqués aux pâtes sur leur gonflement.

Dans la troisième partie, une corrélation entre le gonflement des fibres et une méthode standard de mesure de réactivité de pâte pour application visqueuse (réactivité Fock) a été recherchée.

1. Mise au point d'un protocole d'observation du gonflement des fibres dans une solution de cupriéthylènediamine

1.1. Observation du gonflement et de la dissolution des fibres au microscope optique :

1.1.1. Caractéristiques de la pâte étudiée

La pâte étudiée au cours de cette première partie est une pâte blanchie de résineux issue du procédé sulfite (pâte n°7). Ses caractéristiques principales sont décrites dans le Tableau 39 .

Tableau 39. Principales propriétés de la pâte utilisée au cours de la première partie de l'étude

Propriétés	Pâte sulfite de résineux blanchie (n°7)
Composition (%):	
Cellulose	98
Glucomannane	0,5
Xylane	1,5
DP _v	1670
Indice kappa	< 0,5

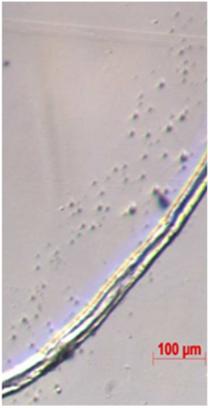
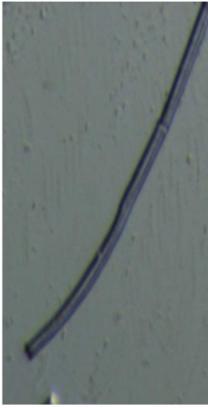
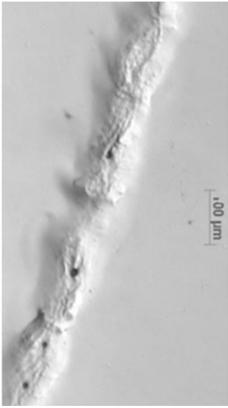
1.1.2. Procédure d'observation au microscope

Les fibres sont d'abord individualisées au moyen de pinces. Une des extrémités des fibres choisies est collée sur une plaque de verre transparente pour l'observation microscopique. Une lamelle est ensuite déposée sur les fibres individualisées. La solution de CUEN, contenue dans une pipette, est introduite entre les deux plaques diffuse par capillarité. Un stéréomicroscope Zeis Sycop Discovery équipé d'une caméra Axiocam est utilisé pour l'observation.

1.1.3. Impact de la concentration de la solution de CUEN sur le gonflement et la dissolution de la cellulose

L'impact de la concentration de la solution de CUEN sur le gonflement et la dissolution de la cellulose a tout d'abord été étudié par simple observation au microscope. Quatre concentrations, de 0,1 à 0,25 mol/L, de solution de CUEN ont été testées. Différentes situations peuvent être observées (Tableau 40). A des concentrations inférieures à 0,1 mol/L, aucun changement au niveau de la morphologie des fibres n'a été constaté. A 0,18 mol/L, un gonflement homogène des fibres, parfois accompagné du phénomène de ballonnement, est observé. A partir de 0,2 mol/l, un important ballonnement est observé, suivi d'une dissolution rapide des fibres. Ce phénomène de ballonnement a été décrit dans plusieurs études. Il résulte d'un gonflement non homogène le long des fibres [165], [166]. Pour des concentrations supérieures à 0,25 mol/L, les fibres gonflent et sont immédiatement dissoutes. Dans ces conditions, aucun phénomène de ballonnement n'a été constaté.

Tableau 40. Observation des fibres de celluloses au contact de solution de CUEN

Concentration en CUEN (mol/L)	0,10	0,18	0,20	0,25
Observations	Très faible Gonflement des fibres	Gonflement parfois accompagné de phénomène de ballonnement	Phénomène de ballonnement intense suivi d'une dissolution des fibres	Gonflement très important suivi d'une dissolution directe des fibres
Photo				
Temps approximatif de dissolution	Pas de dissolution	Pas de dissolution	6 minutes	1 minute

Ces différentes phases de gonflement et de dissolution des fibres dans une solution de CUEN sont observées avec de nombreux autres solvants tels que N-méthylmorpholine-N-oxide ou les liquides ioniques [17],[166]. Les résultats obtenus confirment que ce comportement n'est pas spécifique à un type de solvant mais dépend plutôt de la structure des fibres comme suggéré par [167].

L'observation individuelle de fibres au microscope a permis de visualiser l'impact de la concentration de CUEN sur l'intensité et la rapidité des phénomènes. Sur une gamme de concentrations de 0,1 à 0,2 mol/L, des comportements très différents sont observés. Le choix de la concentration retenue devra être bien défini. Dans tous les cas un gonflement important, associé éventuellement à un phénomène de ballonnement,

précède la dissolution. Celui-ci pourra être caractérisé par l'augmentation de la largeur moyenne des fibres. Une concentration supérieure à 0,2 mol/L devra être évitée car elle conduit à une dissolution trop rapide (en moins d'une minute). L'objectif de la prochaine partie est de définir les conditions expérimentales permettant de quantifier l'importance de ces phénomènes grâce à l'équipement MorFi.

1.2. Mesure du gonflement par mesure MorFi

1.2.1. Description du MorFi

Un appareil MorFi (TECHPAP) a été utilisé pour suivre l'évolution de la morphologie des fibres dans une solution de CUEN (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). La suspension fibreuse à analyser est versée dans un réservoir. Une pompe permet ensuite le passage de la suspension dans un capillaire où des images de la suspension sont prises par une caméra CCD. Les caractéristiques des fibres est analysées par analyse d'image.

1.2.2. Procédure et pâtes utilisées

0,5 g de pâte sèche est immergée dans 83 ml d'eau distillée pendant environ une nuit (environ 16 heures). La suspension (pâte + eau) est ensuite mélangée par un agitateur magnétique durant 10 minutes afin d'obtenir une suspension homogène. Un volume précis de solution commercial de CUEN 1M est ensuite ajouté à la suspension. Après 2 minutes de réaction sous agitation, la suspension est directement versée dans le MorFi et l'analyse est immédiatement effectuée. 5000 fibres sont alors analysées en environ 5 minutes. La méthode est répétée 3 fois pour chaque pâte. La même procédure est effectuée sans ajout de la solution de CUEN afin de mesurer les caractéristiques initiales des fibres.

La variation de longueur et de largeur est définie par l'équation 7

$$\text{variation de X (\%)} = \frac{(X_f - X_i) * 100}{X_i} \quad (7)$$

Où X est la longueur ou la largeur

Xi est la longueur ou la largeur des fibres avant ajout de la solution de CUEN

Xf est la longueur ou la largeur des fibres après réaction avec de la solution de CUEN.

Quatre pâtes ont tout d'abord été analysées selon la procédure de gonflement pour l'observation MorFi (Tableau 41). L'objectif de cette première approche est de quantifier les changements morphologiques des fibres durant le gonflement et la dissolution dans la CUEN. Basées sur les précédentes observations au microscope, plusieurs concentrations de CUEN ont été testées: 0,1 ; 0,13 ; 0,16 ; 0,18 et 0,2 mol/L.

Tableau 41. Propriétés des pâtes

N° de l'échantillon de pâte	n°1	n°3	n°6	n°9
Essence de bois	Eucalyptus	Eucalyptus	Pin	Pin
Procédé de cuisson	PHK	PHK	Kraft	Sulfite
Type de pâte	Viscose	Viscose	Papier	Acétate
Composition (%):				
Cellulose	96	95,5	86,3	98
Glucomannane	~0,5	~0,5	7,3	~0,5
Xylane	3,7	4,0	6,4	1,5
DPv	690	680	1292	1084

1.2.3. Mesure du gonflement

Après 2 minutes de contact avec la solution de CUEN, les mesures Morfi révèlent une même tendance pour toutes les pâtes. En effet, une augmentation de la largeur des fibres et une diminution de la longueur sont partout observées. Ces changements sont la conséquence du gonflement et de la fragmentation des fibres. La variation de largeur a été sélectionnée comme paramètre pour quantifier le phénomène de gonflement.

La concentration de la solution de CUEN a une forte influence sur la variation de largeur (Figure 83). A 0,1M, une variation de largeur de 4% a été mesurée et aucune différence n'a été constatée entre les différentes pâtes étudiées. A 0,13M jusqu' à 0,16M, la variation de largeur passe de 10 à 68% suivant le type de pâte. Pour une même concentration en CUEN, des différences notables de gonflement entre les fibres sont observées. La pâte sulfite présente un meilleur gonflement que les pâtes pré-hydrolyse kraft et que la pâte kraft. Le procédé de production a donc certainement une influence sur le gonflement des fibres. Cette influence est plus largement discutée dans la partie 2. La variation de largeur à 0,18M est supérieure à 60% pour toutes les fibres. Des différences entre les pâtes sont constatées mais de façon moins marquées. A 0,2M, les fibres sont trop rapidement dissoutes rendant impossible la mesure dans le MorFi. Les écarts maximaux de gonflement entre les fibres issues de différentes pâtes sont observés pour une concentration en CUEN de 0,16M. Cette concentration a été retenue dans la suite de ce travail pour observer les différences de gonflement entre des fibres provenant de différentes pâtes par la mesure MorFi.

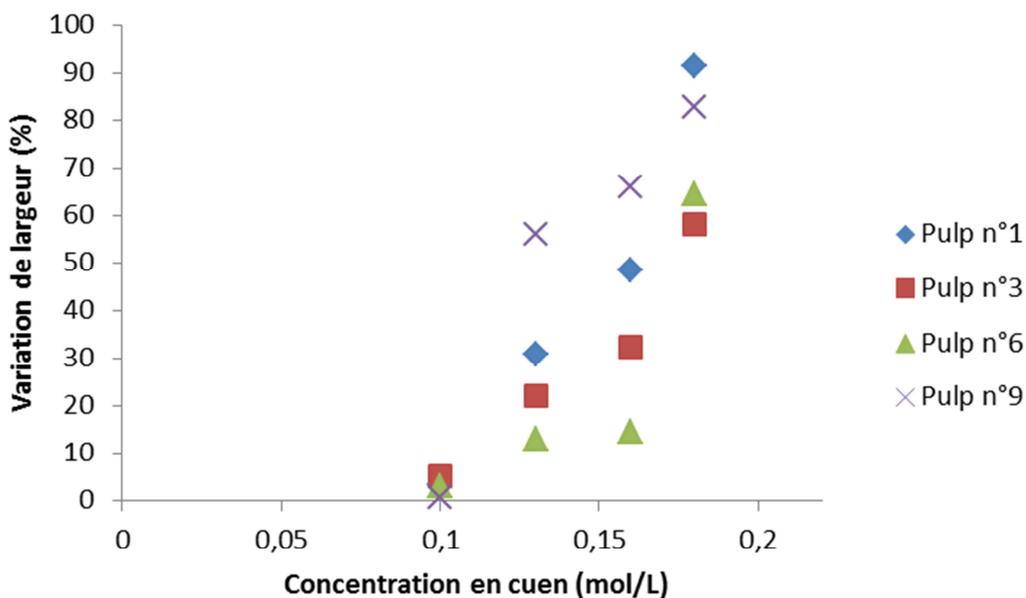


Figure 83. Variation de largeur mesurée par le MorFi en fonction de la concentration en CUEN

2. Influence des procédés et des propriétés des pâtes sur le gonflement des fibres : observation et quantification par mesure MorFi

La partie précédente a permis de mettre au point une mesure quantitative du gonflement des fibres de cellulose. Lors de la mise au point de cette méthode, des différences de capacité de gonflement ont été observées entre des fibres provenant de différentes origines (feuillus/résineux) et traitements (cuisson kraft, bisulfite...). L'objectif de cette partie est de mesurer l'impact de différents procédés et traitements sur le gonflement des fibres dans une solution de CUEN dans le but d'identifier les paramètres qui le gouvernent. Ainsi, l'influence des procédés de production a tout d'abord été étudiée. Par la suite, l'effet de plusieurs post traitements (stade cellulase, traitement CCE, traitement d'hydrolyse acide, traitement d'oxydation par le TEMPO) sur le gonflement a été mesuré.

2.1. Résultats d'ensemble de gonflement sur les différentes pâtes étudiées

Les résultats de gonflement sont rassemblés dans le Tableau 42 pour l'ensemble des échantillons testés. Ils montrent que les gonflements observés varient entre 14 et 66%, ce qui permet effectivement de bien différencier les pâtes en fonction de leur aptitude au gonflement et de déterminer les paramètres clés gouvernant ce phénomène. Globalement, 3 essences (eucalyptus : hybride entre Urophylla et Grandis, bouleau et pin), 3 procédés de cuisson (kraft, PHK et bisulfite), 2 procédés de blanchiment (ECF, TCF) et 5 post traitements (CCE, cellulase, hypochlorite, hypochlorite-borohydrure, TEMPO, hydrolyse acide) sont impliqués dans cette étude et leurs effets seront comparés. Il est important de préciser que toutes les pâtes ont été séchées à l'air à température ambiante avant l'étude de gonflement.

Tableau 42. Résultats des tests de gonflement

Pâte	Essence	Procédé de cuisson	Type de pâte	Post traitement	Largeur initial (µm)	Largeur final (µm)	Variation de largeur (%)
Pâte n°1	Bouleau	PHK	Viscose	Aucun	22,6	33,5	48,3
Pâte n°2	Bouleau	PHK	Viscose	CCE	21,8	24,9	14,4
Pâte n°3	Eucalyptus	PHK	Viscose	Blanchiment ECF	21,3	28,2	32,4
Pâte n°4	Eucalyptus	PHK	Viscose	Blanchiment ECF	21,5	28,0	30,2
Pâte n°5	Eucalyptus	PHK	Acétate	Aucun	22,3	27,9	25,1
Pâte n°7	Pin	Bisulfite	Acétate	Aucun	32,8	41	25,0
Pâte n°7+H	Pin	Bisulfite	Acétate	hypochlorite	32,6	43,2	32,5
Pâte n°8	Pin	Bisulfite	Acétate	hypochlorite + borohydrure	32,7	39,3	20,2
Pâte n°9	Pin	Bisulfite	Acétate	Cellulase	32,9	54,6	66,0
Pâte n°6	Pin	Kraft	Papier	Aucun	32,3	37,0	14,6
Pâte A3	Pin	Kraft	Papier	Acide 3h	32,8	48,3	47,3
Pâte A5	Pin	Kraft	Papier	Acide 5h	32,8	52,9	61,3
Pâte A8	Pin	Kraft	Papier	Acide 5h	32,6	51,9	59,2
Tempo 0,15	Pin	Kraft	Papier	Tempo 0,15	32	47,5	48,4
Tempo 0,30	Pin	Kraft	Papier	Tempo 0,30	32,6	50,1	53,7

Certaines pâtes utilisées dans cette étude proviennent d'une modification d'une pâte initiale par un traitement chimique. Ainsi, la pâte n°2 est issue de la pâte n°1 traitée par extraction alcaline à froid (CCE). Les pâtes n°3 et n°4 proviennent d'un même procédé de cuisson mais ont été blanchies par deux séquences différentes (ECF ou TCF). La pâte n°7+H provient de la pâte n°7 traitée par un stade hypochlorite. La pâte n°8 provient de la pâte n°7 traitée par un stade hypochlorite puis par un stade au borohydrure de sodium. La pâte n°9 provient de la pâte n°7 traitée par un traitement cellulase. Les pâtes A3, A5 et A8 proviennent de la pâte n°6 traitée par un stade acide d'une durée respective de 3, 5 et 8 heures. Les pâtes TEMPO 0,15 et TEMPO 0,30 proviennent de la pâte n°6 traitée par un traitement TEMPO avec deux charges différentes.

2.2. Influence du DP sur le gonflement

2.2.1. Conditions des traitements hypochlorite (H) et borohydrure de sodium (B)

Les conditions de traitement du stade hypochlorite (H) réalisé sur la pâte n°7 pour obtenir la pâte n°8 sont de 10% de consistance dans une solution tampon acétate 0.2M (pH 4.8) pendant 30 minutes à 25°C. La charge en hypochlorite a été de 0.5% par rapport à la pâte sèche. Le stade borohydrure a été effectué avec une charge de 5% de NaBH₄ par rapport à la pâte sèche, à une consistance de 10% pendant 30 minutes à 25°C.

2.2.2. Influence du DP sur le gonflement

La plupart des traitements dont l'effet sera discuté induisent une modification parfois importante du DP de la cellulose. Il est donc important d'essayer d'isoler l'effet de ce paramètre. C'est ce qui a été fait (Figure 84). La pâte n°7 (pâte de pin au bisulfite pour application acétate) a été traitée par un stade à l'hypochlorite (H), connu pour conduire à une dépolymérisation de la pâte et créer des groupements carbonyle sur la cellulose. Ces groupements carbonyle induisent une dépolymérisation de la cellulose lors de la mesure de son DP (réaction de β -élimination). Pour avoir une mesure du DP juste il est

nécessaire de traiter la pâte au borohydrure de sodium (B) ce qui réduit ces carbonyles en groupements alcools. La pâte a donc été traitée de cette façon. Elle possède un DP de 1000 notablement plus bas que la pâte n°7 (1670). Or le gonflement de ces 2 pâtes est très voisin. La conclusion est que le DP de la pâte n'a pas une influence déterminante sur le gonflement.

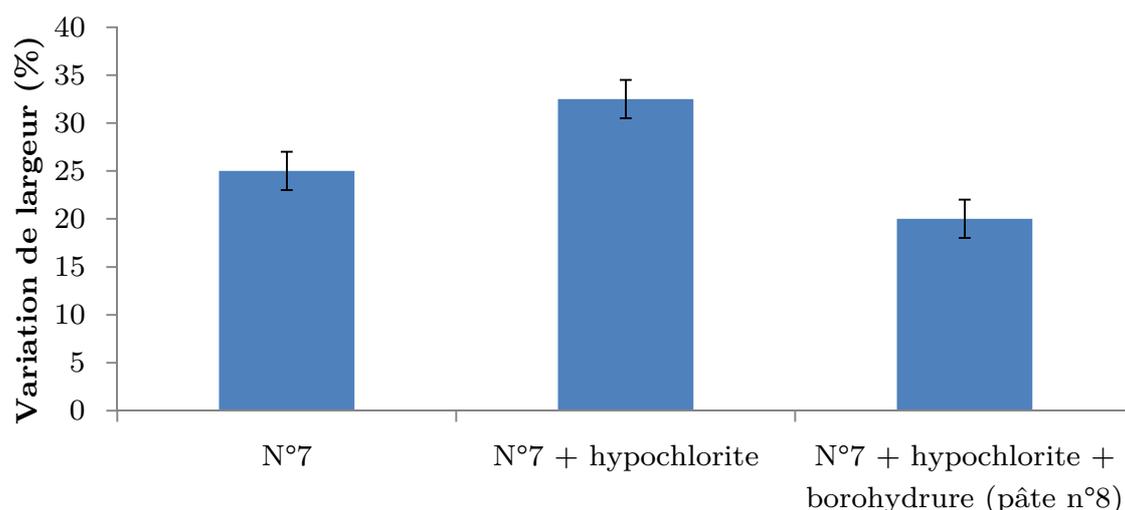


Figure 84. Impact d'un stade hypochlorite suivi d'une réduction au borohydrure sur le gonflement des fibres

L'amélioration du gonflement par le seul effet de H serait alors dû à la réaction de β -élimination, initiant le peeling ce qui rendrait la structure cellulosique plus accessible.

2.3. Influence des procédés de production sur le gonflement

Le gonflement des fibres d'une pâte issue du procédé kraft (pâte n°6) a été comparé à celui d'une pâte issue du procédé au bisulfite (pâte n°7). Les deux pâtes sont produites à partir de bois de pin. Ainsi, la principale différence entre ces deux pâtes est le procédé de cuisson du bois (Tableau 43).

Tableau 43. Propriétés des pâtes n°6 et n°7

N° de l'échantillon	n°6	n°7
Essence de bois	Pin	Pin
Procédé de cuisson	Kraft	Bisulfite
Type de pâte	Papier	Acétate
Composition (%):		
Cellulose	86,3	98,0
Glucomannane	7,3	0,5
Xylane	6,4	1,5
DP _v	1292	1670

Une différence significative de variation de largeur est observée entre les deux pâtes (Tableau 42). La pâte issue du procédé au bisulfite gonfle plus que celle issue du procédé Kraft. Cette observation est en accord avec les mesures de gonflement de fibres issues de pâte sulfite et kraft dans l'eau comme rapporté par [168].

Les fibres issues du procédé sulfite sont connues pour avoir un volume de pore plus important et des parois de fibres externes plus dégradées que celles issues des procédés kraft [168]. Ainsi, du fait de ces différences, on peut supposer que la pénétration des solvants est plus aisée et le gonflement est moins restreint dans les pâtes sulfite. La différence de taux d'hémicellulose entre les deux pâtes pourrait aussi être invoquée. Ce point méritera d'être approfondi mais il est peu vraisemblable que la présence de ces composés amorphes et plus hydrophiles que la cellulose nuise au gonflement.

L'effet du types de séquences de blanchiment peut être observé en comparant les pâtes n°3 et n°4. Les procédés de blanchiment ECF et TCF conduisent au même gonflement des pâtes d'eucalyptus. Les différences dans la chimie de ces deux procédés n'auraient donc pas d'effet.

2.4. Influence du traitement cellulase sur le gonflement

La pâte n°7 a été soumise à un traitement enzymatique par une cellulase (Celluclast®, Sigma Aldrich) pour donner la pâte n°9 (Tableau 44). Le traitement a été mené à 50°C pendant 2 heures à un pH de 5 (tampon acétate). La charge enzymatique est de 100 ECU/g de pâte sèche.

Tableau 44. Propriétés des pâtes n°6 et n°7

N° de l'échantillon de pâte	n°7	n°9
Essence de bois	Pin	Pin
Procédé de cuisson	Bisulfite	Bisulfite
Type de pâte	Acétate	Acétate
Post traitement	Aucun	Cellulase
Composition (%):		
Cellulose	98	98
Glucomannane	0,5	0,5
Xylane	1,5	1,5
DPv	1670	1085

Le traitement par la cellulase a un impact très fort sur le gonflement des fibres comme le montre la différence de variation de largeur des fibres (Tableau 42). Les cellulases créent vraisemblablement une structure plus poreuse dans les fibres par solubilisation de cellulose ce qui peut favoriser le gonflement des fibres [169]. Elles peuvent aussi s'attaquer et solubiliser les parois extérieures des fibres qui peuvent restreindre le gonflement [170]. Comme montré précédemment la grande différence de DP ne devrait pas être à l'origine d'une telle différence de gonflement.

2.5. Influence d'un traitement par CCE sur le gonflement

L'impact du traitement d'extraction alcaline à froid (CCE) sur le gonflement dans une solution de CUEN a été étudié. Une pâte PHK blanchie de bouleau (pâte n°1) a été soumise à une CCE pour produire la pâte n°2 (Tableau 45). Pour ce faire une solution de soude à 11% (w/w%) a été appliquée sur la pâte à 10% de consistance et à 25°C.

Tableau 45. Propriétés des pâtes n°1 et n°2

N° de l'échantillon de pâte	n°1	n°2
Essence de bois	Bouleau	Bouleau
Procédé de cuisson	PHK	PHK
Type de pâte	Viscose	Viscose
Post traitement	Aucun	CCE
Composition (%):		
Cellulose	96	97
Glucomannane	0,5<	0,5<
Xylane	3,8	2,1
DPv	690	710

Le gonflement des fibres de la pâte n°2 traitée CCE est nettement inférieur à celui de la pâte n°1 (Tableau 42). La présence de cellulose II (environ 70 à 80% dans cet échantillon) est certainement à l'origine de la diminution de gonflement. Le réseau plus dense de liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose II rendent probablement le gonflement plus difficile.

2.6. Influence d'un traitement d'hydrolyse acide sur le gonflement

L'effet d'un stade d'hydrolyse acide sur le gonflement des fibres a été évalué sur une pâte kraft de résineux (pâte n°6, pâte à papier kraft). Les conditions du stade A, pour la production des pâtes A3, A5 et A8, sont pH=3 (ajusté par une solution d'acide

sulfurique 4N), 90°C, et une consistance de 10%. Trois temps de réaction ont été testés (3h, 5h et 8h).

Le stade A améliore fortement le gonflement des fibres (Tableau 42). Cette augmentation ne peut qu'être liée à la coupure des chaînes de cellulose et à la création d'unités terminales réductrices. Cependant, il a été vu plus haut que la baisse du DP ne peut expliquer une telle différence de comportement. Une explication serait à rechercher dans la présence d'unités terminales réductrices qui initieraient une réaction de peeling dans le milieu alcalin du test et donc la formation d'une structure plus poreuse ou en tout cas plus accessible. Ce point méritera une étude plus précise.

2.6.1. Influence d'un traitement d'oxydation TEMPO

Les pâtes traitées par le TEMPO (chapitre 5) ont été soumises au test de gonflement dans la solution de CUEN. Le traitement TEMPO a été mené sur 10 grammes de pâte mis en suspension dans 750 ml d'eau distillée contenant 0,025 g de TEMPO et 0,25 g bromure de sodium. Un volume de NaOCl (solution commerciale à 13%) correspondant à 0,15 et 0,3 mmol par gramme de fibre est ensuite ajouté. Le pH a été maintenu à 10,5 par ajout de solution de NaOH 0,5M. Le temps de réaction a été fixé à 1h. Les taux de groupements carboxyle formés ont été mesurés

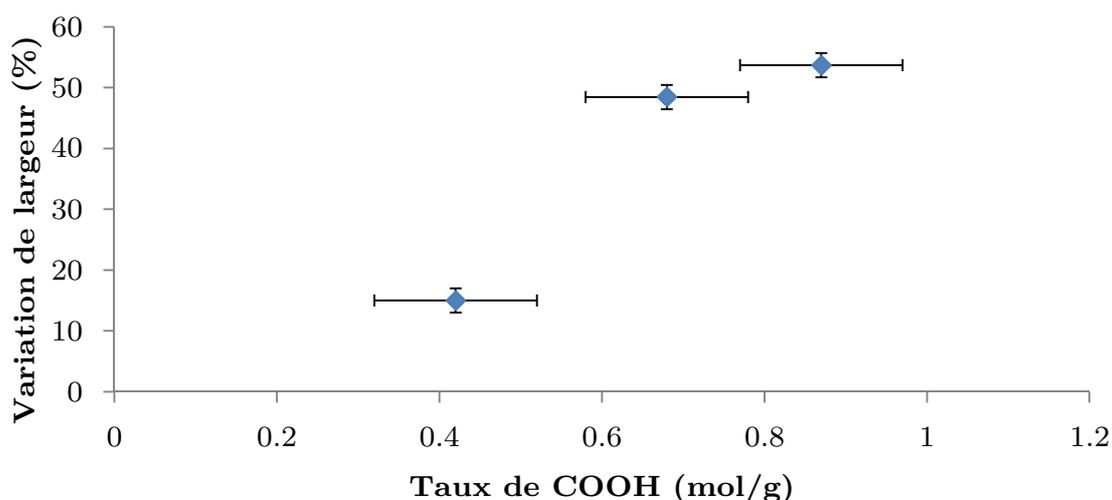


Figure 85. Variation de longueur en fonction du taux de carboxyles dans les pâtes

Une augmentation du gonflement est constatée lorsque le taux de groupes carboxyle augmente (Figure 85). Ce résultat est en accord avec les observations décrites dans la littérature [171] et résulterait de l'augmentation du caractère hydrophile. Le traitement au TEMPO induit une forte dépolymérisation mais à nouveau cet effet ne peut expliquer le résultat obtenu.

2.7. Conclusion sur les effets des procédés et traitements sur le gonflement dans la solution de CUEN

L'impact de différents procédés et traitements sur le gonflement des fibres dans une solution de CUEN a été mesuré. Il apparaît que les procédés et les post-traitements appliqués sur les pâtes ont un effet important sur le gonflement des fibres dans une solution de CUEN. La dégradation des fibres de cellulose par traitement acide ou enzymatique semble favoriser leur gonflement. La raison ne serait pas la simple réduction du DP de la cellulose, mais serait plutôt liée à une amélioration de l'accessibilité de la cellulose par dissolution partielle d'une partie des chaînes se produisant soit avant gonflement (cas de la cellulase), soit en cours de gonflement (cas d'une hydrolyse acide). L'introduction de groupes carboxyle par traitement TEMPO favorise également le gonflement. A l'opposé, un traitement CCE à 10% de concentration en soude diminue fortement le gonflement. La présence de cellulose II, qui crée un réseau plus dense de liaisons hydrogènes, nuit certainement à l'accessibilité des fibres. D'une manière générale, cette étude a permis de dégager des tendances sur les effets des procédés sur le gonflement des fibres. Cependant, une étude plus poussée doit être envisagée afin d'étudier de manière plus précise l'impact des paramètres des pâtes et des fibres sur le gonflement dans une solution de CUEN.

3. Corrélation entre la réactivité Fock et la mesure de gonflement Morfi

Une méthode standard de mesure de la réactivité d'une pâte à dissoudre pour application visqueuse est la réactivité Fock. Le test Fock est une reproduction à échelle

laboratoire des étapes de production de la solution de viscosité [147]. Il détermine la quantité de cellulose dissoute dans la solution de viscosité. Il donne ainsi une indication sur le rendement de production de viscosité à partir d'une pâte donnée. Cependant, cette méthode est longue à mettre en œuvre et utilise un réactif toxique, le disulfure de carbone CS₂ dont l'utilisation dans les laboratoires est maintenant proscrite, sauf à mettre en place un protocole de sécurité très contraignant. Une méthode alternative plus simple et plus rapide à mettre en œuvre serait d'un grand intérêt.

Le gonflement de la pâte en milieu alcalin est la première étape de la procédure du test Fock (et du procédé viscosité). Cette étape permet de rendre la cellulose plus accessible au CS₂. L'objectif de cette dernière partie est de vérifier s'il existe une corrélation entre le gonflement des fibres mesuré par la méthode précédente et la mesure de réactivité Fock. Le test de gonflement développé dans ce chapitre, de mise en œuvre très simple, pourrait être alors une méthode alternative à la mesure de réactivité Fock.

3.1. Pâtes étudiées

La mesure de la réactivité Fock a été réalisée selon le protocole décrit dans le chapitre 7 « matériels et méthodes ». 9 pâtes issues de l'étude précédente ont été étudiées (Tableau 46). Quatre pâtes (n° 1, 3, 4, 5) sont des pâtes à dissoudre de feuillus produites par le procédé pré hydrolyse kraft. A partir de ces quatre échantillons de pâtes, cinq autres pâtes ont été produites par modification chimique ou enzymatique. Ainsi, un plus large spectre de réactivité de pâtes a été obtenu. La pâte n° 2 est issue du traitement de la pâte n°1 par extraction alcaline à froid. La pâte n° 6 est une pâte à papier kraft de résineux. La pâte n°7 est une pâte à dissoudre de résineux pour des applications acétates de cellulose. Elle a été produite par le procédé sulfite. La pâte n°8 est issue de la pâte n°7 traitée avec un stade hypochlorite suivi d'une réduction au borohydrure. La pâte n°9 provient de la pâte n°7 traitée par un stade enzymatique cellulase.

Tableau 46. Caractéristiques des pâtes

Numéro échantillon	Nom des échantillons	Procédé de cuisson	Espèce de bois	Post traitement	DP_v
1	PHK1	Pré Hydrolyse Kraft	Bouleau	non	690
2	PHK1 CCE	Pré Hydrolyse Kraft	Bouleau	Cold Caustic extraction	710
3	PHK 2 ECF	Pré Hydrolyse Kraft	Eucalyptus	non	680
4	PHK 3 TCF	Pré Hydrolyse Kraft	Eucalyptus	non	720
5	PHK acetate	Pré Hydrolyse Kraft	Eucalyptus	non	930
6	Kraft paper pulp	Kraft	Pin	non	1292
7	Acetate pulp	Sulfite	Pin	non	1670
8	Acetate pulp +HB	Sulfite	Pin	Stade hypochlorite + réduction au borohydrure	1000
9	Acetate pulp+ Enz	Sulfite	Pin	Cellulase	1084

Les conditions de l'extraction alcaline à froid appliquées à la pâte n°1 pour obtenir la pâte n°2 sont une solution de soude à 11% (w/w%), 10% de consistance à 25°C. Les

conditions de traitement du stade hypochlorite (H) réalisé sur la pâte n°7 pour obtenir la pâte n°8 sont 10% de consistance dans une solution tampon acétate 0.2M (pH 4.8). La charge en hypochlorite a été de 0.5% par rapport à la pâte sèche. Le traitement cellulase de la pâte n°7 pour produire la pâte n°9 a été fait par une 1,4-(1,3:1,4)- β -D-Glucan 4-glucano-hydrolase (Celluclast®). Le traitement a été réalisé à 50°C pendant 120 min à un pH de 5. La charge enzymatique a été de 100 Ecu/ g de pâte sèche.

3.2. Corrélation entre la réactivité Fock et la mesure de gonflement par le Morfi

La réactivité Fock de ces 9 échantillons de pâte a été mesurée (Tableau 47). La Figure 86 représente la réactivité Fock en fonction de la variation de largeur. Une corrélation linéaire est observée ($R^2=0.82$) entre la mesure de la réactivité Fock et le gonflement de la pâte pour les échantillons, à l'exception de deux. Comme indiqué précédemment, les résultats du test Fock dépendent évidemment de la réactivité de la pâte avec le CS_2 , qui est elle-même dépendante du gonflement de la pâte en un milieu alcalin. Ainsi, une corrélation entre les mesures de gonflement faite dans la solution de CUEN avec la procédure Morfi et la réactivité Fock était attendue.

Tableau 47. Résultats des analyses MorFi et des réactivités Fock

Numéro échantillon	Nom de la pâte	DP	Variation de largeur (%)	Réactivité Fock (%)
1	PHK1	690	48	80
2	PHK1 CCE	710	14	35
3	PHK 2 ECF	680	32	70
4	PHK 3 TCF	720	30	78
5	PHK acetate	930	25	76
6	Kraft paper pulp	1292	15	55
7	Acetate pulp	1670	25	30
8	Acetate pulp +HB	1000	20	65
9	Acetate pulp+ Enz	1084	66	94

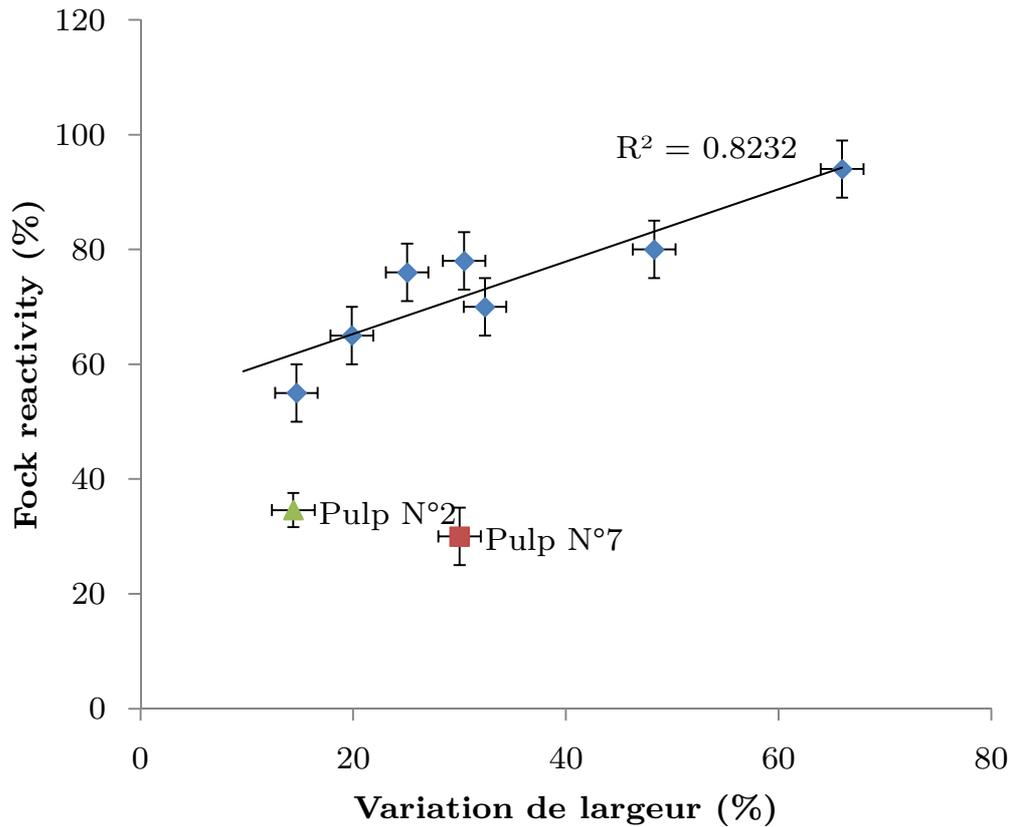


Figure 86. Réactivité Fock en fonction de la variation de largeur mesurée dans le Morfi

Cependant, les échantillons n°2 et n°7 sont exclus de cette corrélation. Cette observation montre que si un bon gonflement est un prérequis pour une bonne réaction entre la pâte et le CS_2 et donc, au final, une bonne dissolution de la pâte, cette propriété n'est pas suffisante. En effet, la dissolution implique que les chaînes de cellulose deviennent indépendantes les unes des autres. Par conséquent, d'autres paramètres que le gonflement influencent la dissolution et donc la réactivité Fock. Ainsi, il semble logique qu'une cellulose de haut DP, tel que dans la pâte n°7 se dissolvent moins facilement durant le test Fock [159], [172]. Pour preuve, quand le DP de la pâte n°7 est réduit par des post traitement (pâte n°8), la valeur de la réactivité Fock est augmentée et le point rejoint la corrélation gonflement/réactivité. Dans le cas de la pâte n°2, elle aussi exclue de la corrélation, la cellulose se trouve en majorité sous sa forme cristalline II. Le plus grand nombre d'interactions entre les chaînes de cellulose dans la cellulose II comparé à la cellulose I explique son faible gonflement mais certainement

aussi la difficile séparation des chaînes. Toutefois, il est intéressant d'observer qu'une corrélation entre la variation de la largeur des fibres, mesurée par la technique développée dans ce chapitre, et la réactivité Fock de pâte de différentes origines et procédés a pu être trouvée ce qui ouvre la voie à une caractérisation rapide et simple de la qualité d'une pâte à dissoudre.

Conclusion du chapitre 5

Une nouvelle méthode simple et rapide de caractérisation du gonflement de fibres issues de pâte à dissoudre ou papetière a été développée. La variation de largeur, prise comme indice de gonflement a été mesurée par l'appareil Morfi, capable d'acquérir et d'analyser la morphologie de 5000 fibres en moins de 5 minutes. Dans cette méthode, une solution diluée de CUEN a été sélectionnée comme agent de gonflement.

Dans un premier temps, cette méthode a été testée pour mesurer l'influence de différents traitements sur le gonflement des fibres. Il apparaît que les procédés et les post-traitements appliqués sur les pâtes ont un effet important sur le gonflement des fibres dans une solution de CUEN. Le traitement des fibres de cellulose par traitement acide à chaud ou par une cellulase et l'introduction de groupes carboxyle par traitement TEMPO favorisent leur gonflement. A l'opposé, un traitement CCE à 10% de concentration en soude (ce qui correspond à une CCE conventionnelle) diminue fortement le gonflement. La formation de cellulose II, qui crée un réseau plus dense de liaisons hydrogènes, en est certainement la cause. Cependant, une étude plus poussée doit être envisagée afin d'étudier de manière plus précise l'impact des paramètres des pâtes et des fibres sur le gonflement dans une solution de CUEN. Le test développé ici devrait grandement faciliter l'expérimentation.

Une application de cette méthode est la caractérisation de la qualité d'une pâte à dissoudre. En effet, une corrélation entre le gonflement des fibres et le test Fock, qui est une mesure courante de la capacité d'une pâte à se solubiliser au cours du procédé viscosé, a été trouvée. Cependant, cette corrélation n'est pas parfaite. En effet, la

dissolution de la cellulose implique non seulement le gonflement des fibres, qui facilite leur réaction avec CS_2 , mais aussi une dispersion des chaînes de cellulose ainsi dérivée. Nos mesures montrent qu'un DP élevé nuit à la dissolution de la cellulose alors qu'il affecte peu le gonflement des fibres. La corrélation obtenue n'est donc pertinente qu'avec des pâtes de DP compris dans une fenêtre restreinte, de 600 à 1000 environ, zone habituelle de DP pour les pâtes à dissoudre. Dans ce domaine, la mesure de gonflement par l'appareil Morfi mise au point dans cette étude pourrait remplacer le test de réactivité Fock beaucoup plus lourd et contraignant.

Conclusion générale et perspectives

Les pâtes à dissoudre sont la matière première pour la production de fibres cellulosiques régénérées (viscose, Lyocell...) et de dérivés cellulosiques (ester, éther ou nitrate de cellulose). En tant qu'alternative aux matériaux et aux fibres issues de ressources pétrolières, ces produits connaissent actuellement un fort regain d'intérêt. Ainsi, la production de pâte à dissoudre devrait croître fortement au cours de la prochaine décennie. Une partie des usines kraft Européennes ou Nord-Américaines produisant actuellement de la pâte à papier pourrait être les futurs producteurs de pâte à dissoudre. En effet, pour faire face à la concurrence des usines Sud-Américaines, plus modernes et de plus grande capacité de production, elles se doivent de trouver d'autres sources de revenus en proposant des produits de plus haute valeur ajoutée. Les pâtes à dissoudre peuvent en faire partie. Cependant, les usines kraft papetières voulant actuellement se convertir pour la production de pâte à dissoudre n'ont d'autre choix que d'investir dans la technologie de pré-hydrolyse pour extraire les hémicelluloses avant cuisson kraft et ainsi atteindre la pureté en cellulose requise pour satisfaire les exigences de qualité des pâtes à dissoudre. Cette technologie est coûteuse et représente un changement majeur dans la ligne de production puisqu'elle est située en amont de la cuisson kraft.

L'objectif de cette thèse était de proposer un procédé de production de pâte à dissoudre directement à partir d'une pâte papetière par extraction des hémicelluloses de la pâte. L'ajout d'une étape d'extraction d'hémicelluloses après la cuisson est a priori plus simple et moins coûteux qu'une pré-hydrolyse des copeaux. Il offrirait également une plus grande flexibilité, puisque l'usine pourrait facilement choisir de produire alternativement de la pâte à papier et de la pâte à dissoudre, suivant la situation du marché. Le développement et l'optimisation de procédés efficaces d'extraction d'hémicelluloses de pâte à papier kraft et l'obtention par cette voie de pâtes à dissoudre ayant les qualités requises sont les enjeux principaux de cette thèse.

Trois méthodes d'extraction d'hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux ont tout d'abord été étudiées. La première se base sur le principe de l'extraction alcaline à froid (CCE). Les conditions de température lors de cette extraction ont été modifiées par rapport aux conditions traditionnellement utilisées, dans le but de combiner la solubilisation des hémicelluloses par phénomène de gonflement et par dégradation chimique. En parallèle la formation de cellulose II a été suivie par spectroscopie RMN du ^{13}C . Il a été confirmé que la solubilisation des hémicelluloses n'est efficace qu'à des températures basses, inférieures à 50°C , mais qu'après cette phase un accroissement de la température (jusqu'à 110°C dans notre étude) entraîne une élimination supplémentaire des hémicelluloses par réaction chimique avec la soude (hydrolyse alcaline et/ou peeling). Cette procédure a permis la solubilisation de 70% des hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux, permettant d'atteindre les caractéristiques en termes de taux d'hémicelluloses proches d'une pâte à dissoudre. Les conditions dans lesquelles se forme la cellulose II ont pu être précisées. Dans ce procédé, une grande partie de la cellulose est effectivement convertie en cellulose II, celle-ci étant connue pour diminuer la réactivité des pâtes à dissoudre.

Le second procédé développé se divise en deux étapes successives : un stade acide à haute température (150°C) suivie d'une extraction alcaline à chaud à 110°C (HCE). L'extraction des hémicelluloses est alors le résultat de l'hydrolyse acide des hémicelluloses combinée avec une étape de peeling. En effet, une extraction alcaline à chaud n'a aucun effet sur une pâte kraft puisque la chimie du procédé kraft a déjà fait intervenir les réactions avec la soude. La création par hydrolyse acide de nouvelles extrémités réductrices (hémiacétals) permet de relancer la réaction de peeling. Appliqué sur une pâte kraft de résineux blanchie à l'oxygène, 60% à 70% des hémicelluloses ont pu être extraites. Aucune cellulose II n'a été formée, ce qui laisse entrevoir une bonne réactivité de la pâte. Cependant, le DP de la pâte a été réduit au cours du traitement acide. Il reste toutefois acceptable pour des applications viscoses, à la condition que la pâte en sortie de cuisson possède un degré de polymérisation suffisamment élevé (par exemple de l'ordre de 1500 ou plus)

Une troisième voie d'extraction d'hémicelluloses a été étudiée : l'hydrolyse enzymatique. Trois enzymes commerciales (une xylanase, une mannanase et une cellulase) ont été utilisées. Cette étude permet de conclure que la production de pâte à dissoudre à partir de pâte kraft de résineux par le seul traitement par les enzymes sélectionnées n'est pas réalisable. En couplant l'extraction enzymatique avec une extraction alcaline à froid (CCE), il a par contre été possible d'obtenir des pâtes à dissoudre de résineux avec un taux d'hémicellulose inférieur à 4%. Il a été montré que l'ajout d'une extraction alcaline à froid en amont du traitement enzymatique donnait de meilleurs résultats que la combinaison inverse. L'efficacité du stade enzymatique est ainsi améliorée par l'action préalable de la CCE, vraisemblablement en raison du gonflement que cette dernière provoque.

Dans les trois voies d'extraction étudiées, l'extraction des hémicelluloses n'a jamais atteint 100%. Il semble ainsi très difficile d'extraire sélectivement, sans dégrader outre mesure la cellulose, toutes les hémicelluloses d'une pâte kraft de résineux. Une fraction d' hémicelluloses plus résistante à l'extraction, semble ainsi exister. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette constatation.

Premièrement, une fraction des hémicelluloses présentes dans les pâtes kraft serait moins « accessible ». Ces hémicelluloses seraient plus profondément situées dans les parois des fibres ce qui compliquerait leur extraction. Cette hypothèse a été étudiée en appliquant deux prétraitements sur les pâtes avant extraction alcaline ou enzymatique : un prétraitement de raffinage et un prétraitement d'explosion à la vapeur. Ces prétraitements mécanique (raffinage) ou mécano-chimique (explosion à la vapeur) n'ont pas permis d'améliorer significativement le taux d'extraction maximum atteint par une extraction alcaline à froid ou par un stade enzymatique. Toutefois, un raffinage poussé permet d'envisager une réduction de la concentration en soude lors d'une étape de CCE sans impacter le rendement d'extraction des hémicelluloses. Ainsi, par exemple, une concentration en soude de 5% conduirait au même taux d'hémicelluloses résiduelles normalement atteint avec une concentration de 10%. D'après notre étude sur la formation de cellulose II en fonction des conditions de la CCE, ceci réduirait

considérablement la quantité de cellulose II et améliorerait donc la réactivité de la pâte. Il n'en demeure pas moins que le problème d'accessibilité des hémicelluloses ne serait pas ce qui explique la difficulté à extraire les derniers pour cents.

La deuxième hypothèse envisagée est que la fraction résistante des hémicelluloses lors d'une extraction alcaline à froid (CCE) est moins soluble que la fraction qui s'est solubilisée. L'origine de la moins bonne solubilité peut être notamment due à une différence dans la structure chimique des hémicelluloses ou à une masse moléculaire plus élevée. Un traitement d'oxydation TEMPO avec pour objectif d'introduire des groupes carboxyle au niveau du carbone C6 des unités glucose des glucomannanes et de les rendre ainsi plus solubles dans une extraction alcaline à froid a été effectué. Le traitement TEMPO a effectivement permis d'améliorer l'efficacité d'extraction des hémicelluloses lors d'une CCE et en particulier des glucomannanes. L'effet positif du traitement TEMPO sur l'extraction des xylanes, alors que les xylanes ne peuvent pas être théoriquement oxydés par ce traitement, pose néanmoins question. Une explication pourrait être que la cellulose est également oxydée lors du traitement TEMPO ce qui permet d'accroître sa capacité de gonflement en milieu alcalin et donc la facilité d'extraction des hémicelluloses. Enfin, lors de ce traitement, la masse moléculaire des hémicelluloses doit certainement être réduite puisque la cellulose subit une forte diminution de son DP. Ceci peut contribuer à leur meilleure extraction. Deux des trois hypothèses émises iraient dans le sens d'une solubilité insuffisante des hémicelluloses résistant à l'extraction.

Une dernière explication à la présence d'une fraction d'hémicellulose résistant à l'extraction, mais qui n'a pas été vérifiée lors de ces travaux de thèse, est l'existence de liaisons chimiques entre les hémicelluloses et la cellulose. Ces liaisons potentiellement créées lors de la cuisson kraft limiteraient l'extraction des hémicelluloses. L'existence de telles liaisons n'a pas été prouvée mais une étude suspecte l'existence des liens forts entre la cellulose et les glucomannanes sans toutefois préciser leur nature [173]. L'étude des réactions entre les hémicelluloses et la cellulose au cours de la cuisson kraft constituerait ainsi une perspective de travail pour la suite de cette thèse.

La dernière partie des travaux s'intéresse au gonflement des pâtes à dissoudre. Le gonflement des pâtes à dissoudre permet de rendre les chaînes de cellulose plus accessibles aux réactifs chimiques et constitue la première étape du processus de dissolution. La mesure du gonflement et la connaissance des facteurs influençant cette propriété sont donc d'un grand intérêt pour caractériser la qualité des pâtes à dissoudre. Les travaux ont abouti à la création d'une nouvelle méthode simple et rapide de caractérisation du gonflement de fibres issues de pâtes cellulosiques. Dans cette méthode, une solution diluée de cupriéthylènediamine (CUEN) a été sélectionnée comme agent de gonflement. La variation de largeur des fibres, prise comme indice de gonflement a été mesurée dans un appareil Morfi, capable d'acquérir et d'analyser la morphologie de 5000 fibres en moins de 5 minutes. Cette méthode a permis de mesurer l'effet de divers traitements sur le gonflement des fibres et de mettre en évidence les paramètres les plus influents. L'hydrolyse des fibres de cellulose par traitement acide ou enzymatique et l'introduction de groupes carboxyle par traitement TEMPO favorisent leur gonflement. A l'opposé, un traitement CCE à 10% de concentration en soude (condition classique) diminue fortement le gonflement. Par contre le DP de la pâte n'aurait que peu d'effet sur son gonflement. Une autre application de cette méthode est la mesure de la réactivité d'une pâte à dissoudre. En effet, dans la dernière partie du chapitre, une corrélation entre le gonflement des fibres et le résultat du test Fock, qui est une mesure courante de la réactivité des pâtes à dissoudre, a été trouvée. Cependant, cette corrélation n'est pas parfaite. D'autres paramètres que le gonflement influencent à l'évidence la dissolution et donc la réactivité Fock. C'est le cas du DP. En effet, même si le DP n'intervient pas sur le gonflement, il influence la facilité de séparation des chaînes les unes des autres. Ainsi, en comparant des pâtes avec un DP compris dans une fenêtre de DP restreinte (600-1000), la méthode Morfi peut être considérée comme une méthode simple et rapide de mesure de la réactivité.

Une étude plus poussée devrait être envisagée afin d'étudier de manière plus précise l'impact des paramètres de fabrication des pâtes et de qualité des fibres sur le gonflement dans une solution de CUEN ou dans d'autres milieux (soude, acide

acétique...)). Ce type d'étude, peu traité dans la littérature, et qui sera facilité par l'utilisation de la méthode développée, devrait apporter des informations précieuses sur les paramètres qui gouvernent la qualité des pâtes à dissoudre en fonction des applications envisagées.

Chapitre 6. Matériels et méthodes

1. Analyse des pâtes

1.1. Indice kappa

L'indice kappa est une mesure indirecte du taux de lignine résiduelle contenu dans une pâte à papier. Sa détermination est basée sur l'oxydation de la lignine résiduelle par une solution de permanganate de potassium. L'indice kappa est défini comme le volume en millilitres, de permanganate de potassium 0.1N consommé par 1 gramme de pâte pendant 10 minutes à 25°C.

La procédure appliquée pendant la thèse suit le standard ISO 302-1981. Les réactifs utilisés sont de:

- Acide sulfurique (H_2SO_4) 4N
- Iodure de potassium (KI), 1M
- Permanganate de potassium (KMnO_4), 0,2N
- Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0,2N

La mesure de l'indice kappa est réalisée sur une pâte séchée à l'air dont la siccité est préalablement connue. La masse de pâte prélevée pour le test est choisie pour que la consommation en permanganate de potassium soit proche de 50%. Si la consommation après le test est comprise entre 30% et 70% du permanganate introduit, un facteur de correction est appliqué. En dehors de cette gamme le test doit être réalisé de nouveau avec une masse de pâte introduite plus adaptée. L'échantillon de pâte est mis en suspension dans 950 ml d'eau dans un bécher de 2L. 100 ml d'acide sulfurique 4N et 50 ml de solution de permanganate de potassium 0,2N sont introduit. Après 10 minutes, la réaction est arrêtée par ajout de 20 ml de solution d'iodure de potassium 0,2N. La quantité de diode libérée est ensuite dosée par la solution de thiosulfate de sodium 0,2N. Le test doit être mené à 25°C. Dans le cas contraire un facteur de correction doit être

appliqué. Un essai à blanc sans ajout de pâte est également réalisé. L'indice kappa est alors défini par l'équation 8:

$$Kappa = \frac{V \times fc}{m} \times ft \text{ avec } v = (V_b - V_{eq}) \times \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{0.1} \quad (8)$$

Où V est le volume de $KMnO_4$ consommé durant le test (en ml)

V_b est le volume de $Na_2S_2O_3$ consommé pendant le blanc (en ml)

V_{eq} est le volume de $Na_2S_2O_3$ à l'équivalence (en ml)

$N_{Na_2S_2O_3}$ est la normalité de la solution de thiosulfate de sodium

fc est le facteur de correction de la consommation à 50% donné dans la norme

ft est le facteur de correction de la température

m est la masse comptée en sec de l'échantillon de pâte introduit (en g)

1.2. Mesure des acides hexeneurioniques

La mesure des acides hexeneurioniques est réalisée par spectrophotométrie UV. La pâte à analyser est séchée à l'air libre et sa siccité est déterminée. 0,05g de pâte sèche est introduite dans un flacon de 25ml. 10 ml de solution d'hydrolyse contenant 0,6% de chlorure de mercure ($HgCl_2$) et 0,7% d'acétate de sodium tri-hydrate ($CH_3COONa, 3H_2O$) sont ajoutés dans le flacon. Le flacon est alors fermé, agité manuellement puis mis au bain marie à 70°C pendant 30 min. Après 30 min de réaction, la solution est directement filtrée (filtre nylon 0,2 μm) dans une cuve en quartz pour spectrophotométrie. L'absorbance est mesurée à 260 et 290 nm. La solution d'hydrolyse est utilisée comme solution référence. La teneur en acide hexeneurioniques est donnée par l'équation (9) :

$$Hexa = 0.287 \times \frac{(A_{260nm} - 1.2 \times (A_{290nm})) \times V}{m} \quad (9)$$

Où A_{260nm} est l'absorbance à 260 nm

A_{290nm} est l'absorbance à 290 nm

V est le volume de solution d'hydrolyse (en ml)

m la masse de pâte sèche introduite (en g)

1.3. Composition des pâtes en polysaccharides

La composition en polysaccharides des pâtes est déterminée par hydrolyse des pâtes en sucres. L'analyse de la composition en sucre est ensuite réalisée par chromatographie haute performance d'échange d'anions à haute pression couplée à un détecteur à ampérométrie pulsée (HPAEC-PAD).

0,350 g de pâte sèche (la siccité est déterminée au préalable) sont prélevés dans un tube à essai. 3 ml d'acide sulfurique H₂SO₄ 72% sont ensuite ajoutés. Le tube est alors placé dans un bain- marie à 30°C pendant une heure. Après une heure, 84 ml d'eau distillée sont ajoutés. La solution est ensuite placée dans un autoclave pendant une heure à 120°C. Après hydrolyse, la solution est filtrée sur creuset n°4. La composition en sucre est ensuite analysée par chromatographie haute performance d'échange d'anions à haute pression couplée à un détecteur à ampérométrie pulsée (HPAEC-PAD). L'appareil utilisé est un Dionex ICS 5000. La colonne utilisée pour la séparation des sucres est une CarboPac PA 10 (250 mm * 4 mm, Dionex). La composition en cellulose (C), xylane (X) et glucomannane (G) sont calculées à partir de la concentration en monosaccharide par les équations (10), (11) et (12) :

$$C = \left(\text{Glc} - \frac{\text{Man}}{4.15} \right) \times \frac{162}{180} \quad (10)$$

$$X = (\text{Ara} + \text{Xyl}) \times \frac{132}{150} \quad (11)$$

$$G = (\text{Gal} + \text{Glc} + \text{Man}) \times \frac{162}{180} - C \quad (12)$$

Où Glc, Gal, Man, Xyl et Ara sont respectivement la concentration en glucose, galactose, mannose, xylose et arabinose.

1.4. Cellulose II

Le taux de cellulose II a été déterminé par RMN du solide du ^{13}C CP-MAS (Cross Polarization-Magic Angle spinning) par un spectromètre Bruker MSL.

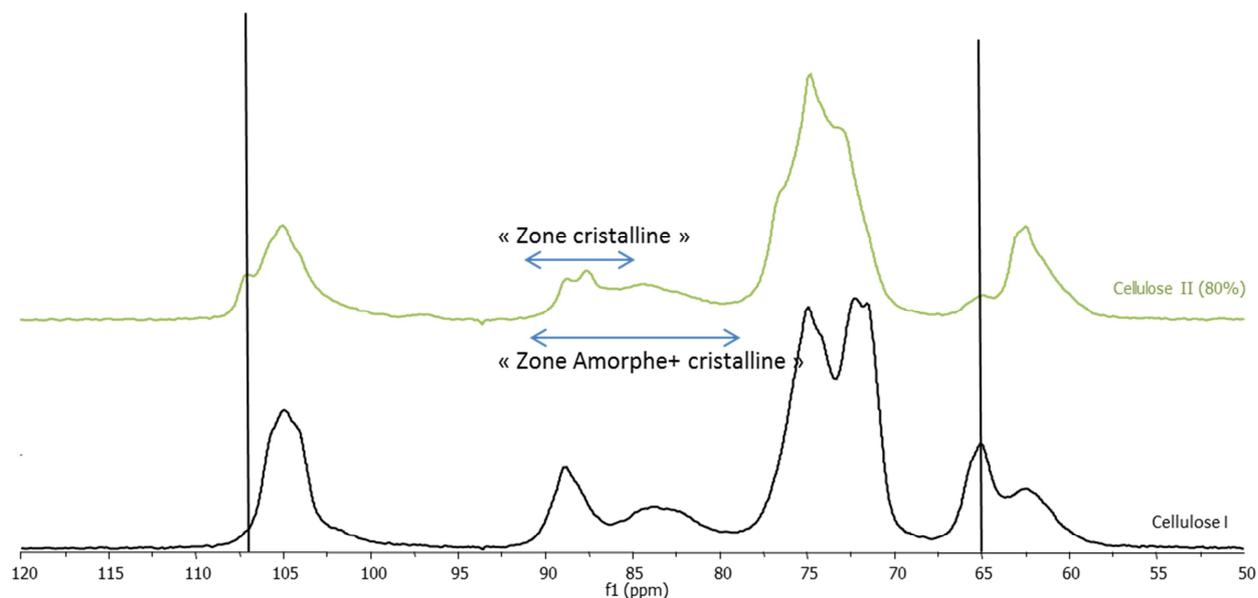


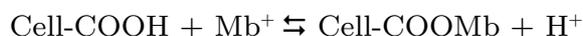
Figure 87. Spectre RMN de cellulose I et de cellulose II

La conversion de cellulose I en cellulose II est observée par l'apparition d'un signal à 107 ppm, correspondant au signal de la partie cristalline de la cellulose II attribué au carbone C6, et par la diminution simultanée du signal correspondant à la partie cristalline de la cellulose I attribué au carbone C1 à 65 ppm (Figure 87) [49]. Le taux de cellulose II est alors mesuré par proportionnalité des aires entre deux échantillons de référence : un échantillon totalement mercerisé (100% de cellulose II) et un échantillon non mercerisé (0% de cellulose II) [49].

La cristallinité peut être également estimée par RMN. Elle est calculée comme l'intégrale des contributions cristallines assignées au carbone C4 (87 à 93 ppm) sur la somme des contributions cristallines et amorphes assignées au carbone C4 (80 à 93 ppm)[50].

1.5. Taux de carboxyle par méthode au bleu de méthylène

Le dosage des groupes carboxyles de la cellulose repose sur l'échange cationique entre le bleu de méthylène et les fonctions acides carboxyliques de la cellulose :



La méthode consiste en un dosage en retour du bleu de méthylène fixé à la cellulose.

Les réactifs utilisés pendant la procédure sont :

-Une solution tampon de barbital 0,06M ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$)

-Une solution de bleu de méthylène réalisée selon le protocole suivant : 0,1 mmol de bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) est dissous dans 200 ml d'eau désionisée. Le tout est transféré dans une fiole de 250 ml. 2,5 ml de solution tampon sont ensuite ajoutés puis le volume est complété à 250 ml. La solution doit être préparée juste avant utilisation.

-Une solution d'acide chloridrique (HCL) 1N

Une masse précise et voisine de 0.125 g de pâte (mesurée en sec) est pesée dans un creuset n°2. La pâte est ensuite lavée avec environ 200 ml de solution d'HCL puis 750 ml d'eau désionisée, sans application de vide. La pâte est ensuite transférée dans un erlen et 50 ml de solution de bleu de méthylène sont ajoutés. L'erlen est ensuite bouché et laissé à l'obscurité pendant une nuit à température ambiante. La solution de bleu de méthylène est également placée à l'obscurité. Après une nuit de réaction, la solution est récupérée par filtration sans appliquer de vide. La solution récupérée est ensuite dosée par spectrophotométrie. Pour cela, une courbe d'étalonnage est réalisée à partir de la solution mère de bleu de méthylène et de 4 solutions filles diluées 25, 50, 100 et 200 fois avec une solution de barbital 0,6 mM (dilution par 100 de la solution mère de barbital). La solution de bleu de méthylène récupérée est diluée 25 fois avec la solution de barbital 0.6mM. L'absorbance de la solution à 664 nm est ensuite mesurée. Le taux de carboxyle est alors calculé par l'équation 13 :

$$\text{COOH} \left(\frac{\text{mol}}{100\text{g}} \text{ de pâte sèche} \right) = \frac{(c-c') \cdot 500}{m} \quad (13)$$

Où c est la concentration de la solution de bleu de méthylène avant réaction

c' est la concentration de la solution de bleu de méthylène après réaction

m est la masse sèche de pâte introduite initialement

1.6. Blancheur ISO

La mesure de blancheur ISO suit la norme ISO 2470-2:2008. Elle consiste en la mesure de la réflectance du papier à 457 nm. La mesure a été effectuée par l'appareil Colour Touch DATA COLOR de Technidyne Corporation.

1.7. Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) d'une pâte à dissoudre est mesuré par viscosimétrie. La pâte blanchie (sans lignine) est dissoute dans une solution de cupriéthylène diamine. 0,250g de pâte sèche et de siccité connue est pesé dans un flacon en verre de 50 ml. 25 ml d'eau désionisée sont ajoutés. Cinq petites billes en verre sont également ajoutées. Le flacon est alors mis en agitation par un agitateur type « va et vient » pendant 24 heures. 25 ml de solution de cupriéthylènediamine 1M sont alors ajoutés. Le haut du flacon est purgé à l'azote puis mis sous agitation pendant 2 heures à l'abri de la lumière. La viscosité de la solution est ensuite mesurée dans un viscosimètre standardisé à une température de 25°C.

La viscosité est ensuite reliée au degré de polymérisation par la relation d'Evans et Wallis :

$$DP^{0,9} = 1,65[\eta]$$

1.8. Mesure de la distribution de masse moléculaire

La distribution de masse moléculaire des pâtes a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Avant analyse chromatographique, la cellulose contenue dans la pâte blanchie est dérivée en tricarbonylate de cellulose par réaction entre les groupes hydroxyles de la cellulose et du phénylisocyanate.

La SEC a ensuite été réalisé dans du THF à 1 mL/min, 35 °C., par l'appareil Viscotek

TDA-302 équipé d'une colonne 3TSK Viscogel TM GMHHR-H (7.8 × 300).

1.9. Réactivité Fock

Avant la mesure de la réactivité Fock, les pâtes sont séchées afin d'atteindre une siccité proche de 92%. 0,50 g de pâte (calculé en sec) est pesé et transféré dans un erlenmeyer. 50 ml d'une solution de NaOH 9% (m/m) sont ajoutés dans l'erlenmeyer et la suspension est placée sous agitation magnétique pendant 10 minutes. Afin de contrôler la température durant l'agitation, l'erien est immergé dans un bain d'eau à 19°. Après 10 minutes d'agitation, 3 ml de disulfure carbone (CS₂) sont ajoutés dans l'erlenmeyer. La réaction de xanthation est conduite pendant 3 heures, sous agitation et à une température de 19°C. Après 3 heures, de l'eau distillée est ajoutée dans l'erien afin d'atteindre une masse de solution proche de 100g. La masse de la solution est mesurée exactement (P1). La solution est ensuite transférée dans un tube de centrifugation et est centrifugée à 4500 rpm pendant 15 min. Cette étape permet de séparer la cellulose qui n'a pas suffisamment réagi pour être dissoute dans la solution. 10 ml du surnageant sont ensuite prélevés et pesés (P2) puis transférés dans un ballon à fond rond de 100 ml. Les 10 ml de solution sont alors neutralisées par ajout de 3 ml de solution d'acide sulfurique à 20% (m/m) et sont maintenues à l'air libre pendant 20 heures environ. Ceci provoque la régénération de la cellulose dissoute. La quantité de cellulose régénérée (correspondant à la cellulose dissoute au cours de la réaction de xanthation) est ensuite quantifiée. Pour ce faire, 20 ml d'acide sulfurique à 68 % (m/m) sont ajoutés dans le ballon à fond rond. La suspension est alors agitée pendant 1 heure. Après une heure, 10 ml de solution 1/6 M de dichromate de potassium sont ajoutés. Le mélange est placé sous chauffage à reflux pendant 1 heure afin d'oxyder la cellulose. La solution est ensuite refroidie à température ambiante et diluée dans une fiole de 100 ml. 20 ml de la solution sont alors prélevés et transférés dans un erlen de 250 ml. Ensuite, 5 ml (V1) d'iodure de potassium (C1=0.1 M) sont ajoutés. La solution est alors titrée par du thiosulfate de sodium (C2=0.1 M). Le volume de thiosulfate ajouté est mesuré (V2). Le

pourcentage de cellulose qui a réagi pendant la réaction de xanthation (ou réactivité) est calculé selon l'équation (14) :

$$Fock\ reactivity = \frac{(c_1 v_1 - (c_2 v_2 \times \frac{100}{20}) \times \frac{1}{6} \times M \times \frac{1}{4} \times \frac{P_1}{P_2})}{m} \times 100 \quad (14)$$

Où M est la masse moléculaire d'une unité glucose (162g/mol),

m est la masse sèche de l'échantillon initial (g)

V1 est le volume d'iodure de potassium (C1=0.1 M) ajouté (L),

V2 est le volume de thiosulfate à la concentration C2 ajouté (L),

P1 est la masse réelle de la solution après xanthation (100g)

P2 (10.4g) est la masse des 10 ml de solution prélevée après centrifugation

Le ratio (100/20) correspond au fait que 20 ml de solution (pris dans la solution de 100 ml) sont oxydés avant titration, le (1/6) est du au fait que chaque ion dichromate consomme six ions thiosulfate et le ratio (1/4) provient du fait que chaque unité glucose consomme quatre ions dichromate.

1.10. Analyse Morfi

L'appareil MorFi LB-01 est utilisé pour l'analyse morphologique de suspensions fibreuses. Il a été développé conjointement par le CTP et le LGP2 et est commercialisé par la société TechPap S.A. Son principe repose sur l'acquisition d'images de suspensions fibreuses via une caméra. Un traitement des images est ensuite effectué par un logiciel spécifique de détermination de la morphologie des objets. Chaque pâte est soumise à trois essais, chacun étant basé sur 0,3 g de pâte sèche. Pour cela, 4 L d'une solution concentrée en pâte sèche à 1,2 g/L sont préparés. Trois essais sont effectués par pâte. La suspension fibreuse à analyser est versée dans un réservoir (Figure 88). Une pompe permet ensuite le passage de la suspension dans un capillaire où des images de la suspension sont prises par une caméra CCD. Les caractéristiques des fibres est analysées par analyse d'image.

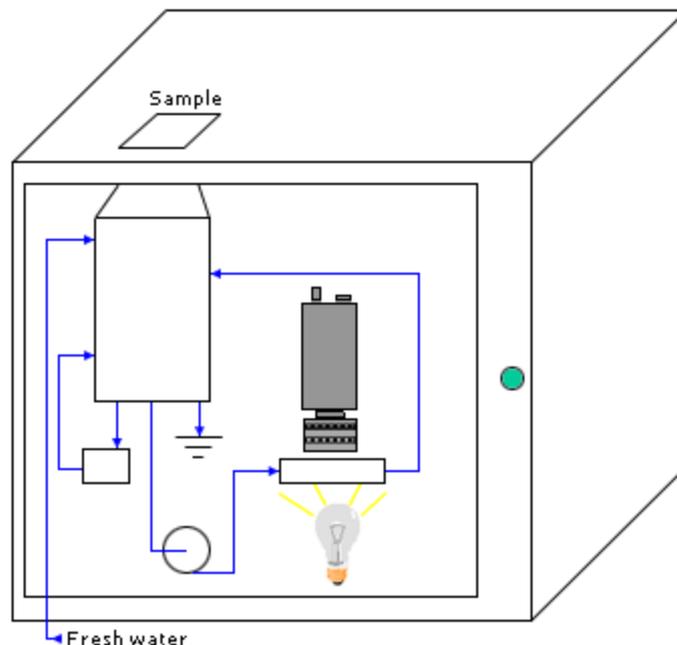


Figure 88. Schéma de fonctionnement du MorFi [174]

2. Protocole de traitement des pâtes

2.1.Extraction alcaline à froid (CCE)

Les extractions alcalines à froid ou « cold caustic extraction » (CCE) ont été réalisées sur des échantillons de pâte de 5g à 20g secs. L'échantillon de pâte est placé dans un sac polyéthylène. La consistance est ajustée à 10% par ajout d'une solution de soude NaOH concentré. Plusieurs concentrations de la solution de NaOH ont été testées durant ce travail. Après ajout de la solution de soude, le sac est thermo-scélé puis immergé dans un bain marie pour réguler la température du traitement. Plusieurs températures ont également été testées durant cette thèse. Les extractions alcalines à froid ont été conduites pendant 30 minutes. Après réaction, la pâte est lavée avec de l'eau distillée puis filtrée (creuset n°1) jusqu'à ce que le pH du filtrat devienne neutre. La pâte est ensuite soit séchée soit maintenue humide en fonction des analyses et des expériences effectuées.

2.2.Extraction alcaline à chaud (HCE)

Les extractions alcalines à chaud ont été effectuées dans un réacteur un multi-obus ERTAM. Il est composé de six obus en acier inoxydable d'une capacité de 3,3 litres chacun placés dans un bain d'huile. Pendant les extractions, le tout est en rotation. Un logiciel permet de réguler le bain d'huile en température. Il permet de paramétrer les durées de montée et descente en températures ainsi que des paliers, dans les limites des possibilités de l'appareil.

Les conditions de HCE sont: 10% de consistance, 2 heures de réaction, une température de 110°C. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium est de 1.3% (m/m). Les essais de couplage ont été réalisés pour cinq températures différentes de stade A d'une durée de 120 minutes.

2.3.Stade Enzymatique

Les stades enzymatiques ont été effectués à une consistance de 3% en milieu tamponné. Le tampon utilisé est fonction de l'enzyme utilisée. Les stades enzymatiques ont été réalisés dans des flacons en verre. Les enzymes ont tout d'abord été mélangés à la solution puis la pâte est ensuite ajoutée. L'incubation a été réalisée dans un bain-marie. La température dépend de l'enzyme utilisée. Les flacons ont été agités toutes les 30 minutes. Après réaction, la pâte est filtrée (filtre n°3) et lavée avec de l'eau chaude à 90°C. Pour désactiver les enzymes, la pâte est ensuite mélangée avec de l'eau chaude à 90°C et placée dans un bain marie à 90°C pendant 30 min. La pâte est ensuite lavée et filtrée avec un litre d'eau distillée. Pour chaque test, un essai de contrôle à blanc sans ajout d'enzyme a été effectué.

2.4.Stade Acide (Stade A)

20 g de pâte sèche ont été utilisées pour le stade A. La pâte est tout d'abord mise en suspension dans de l'eau distillée, mélangée avec un mixeur, puis filtrée. De l'eau distillée est ensuite ajoutée pour atteindre une consistance de 10%. Le pH est ensuite ajusté par ajout d'H₂SO₄ 4N ou d'acide acétique 1N. La réaction a été réalisée dans un

réacteur multi-obus ERTAM. Le profil de température est le suivant: 30 min pour atteindre la température cible, puis 30, 60 ou 120 min de réaction à la température cible puis finalement 20 min de refroidissement jusqu'à 50°C. Après réaction, la pâte est lavée et filtrée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre.

2.5. Stade de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (stade P)

20 g de pâte sèche ont été utilisés pour le blanchiment au peroxyde d'hydrogène (stade P). La pâte est tout d'abord mise en suspension dans de l'eau distillée, mélangée avec un mixeur, puis filtrée. La pâte est ensuite introduite dans un sac en polyéthylène. La solution de NaOH (99%, Roth, Allemagne) et de H₂O₂ (35%, Roth, Allemagne) est ensuite ajoutée dans cet ordre. Finalement, de l'eau distillée est ajoutée pour ajuster la consistance à 10%. La pâte est ensuite placée dans un bain marie à la température cible. Après réaction, la pâte est lavée et filtrée jusqu'à ce que le filtrat soit transparent.

2.6. Stade Z

20 g de pâte sèche ont été utilisées pour le blanchiment à l'ozone (stade Z). La pâte est tout d'abord mise en suspension dans de l'eau distillée et mélangée avec un mixeur. Le pH est ensuite ajusté à 3 par ajout d'acide sulfurique 4N. La pâte est ensuite filtrée puis centrifugée pour atteindre une consistance comprise entre 35 et 40%. Elle est ensuite « fluffée » à haute consistance puis introduite dans le réacteur d'ozonation. Il est constitué d'une enceinte en verre dans laquelle l'ozone est introduit par l'intermédiaire d'une tige en verre perforé. Cette tige permet également l'évacuation du mélange gazeux après réaction. Le tout est mis en rotation au cours du blanchiment. La pâte est ozonée pendant un temps calculé préalablement, permettant d'obtenir la charge d'ozone souhaitée. Après réaction la pâte est lavée et filtrée jusqu'à ce que le filtrat soit transparent.

2.7. Stade H

5 g de pâte sèche ont été utilisées pour le stade hypochlorite (stade H). La pâte est tout d'abord mise en suspension dans de l'eau distillée, mélangée avec un mixeur, puis filtrée. La pâte est ensuite introduite dans un flacon en verre. La solution tampon

acétate 0.2M (pH 4.8) et la solution d'hypochlorite de sodium (80%,Roth,Allemagne) est ensuite ajoutée pour atteindre une consistance de 10%. La température de la réaction est de 70°C (maintenue dans un bain marie). La charge en hypochlorite a été de 0,5% par rapport à la pâte sèche. Après une heure de réaction la pâte est lavée trois fois avec de l'eau distillée et filtrée.

2.8.Stade B

5 g de pâte sèche ont été utilisés pour le stade au borohydrure de sodium (stade B). La pâte est tout d'abord mise en suspension dans de l'eau distillée, mélangée avec un mixeur, puis filtrée. La pâte est ensuite introduite dans un flacon en verre. La solution de borohydrure de sodium, préparé à partir de poudre fournit par Roth (>97%, Allemagne), est ensuite ajoutée. De l'eau distillée est également ajoutée pour atteindre une consistance de 10%. La température de la réaction est de 70°C (maintenu dans un bain marie). La charge en hypochlorite a été de 5% par rapport à la pâte sèche. Après 30 minutes, la pâte est lavée trois fois avec de l'eau distillée et filtrée.

2.9.Stade Tempo

10 grammes de pâte sont mises en suspension dans 750 ml d'eau distillée contenant 0,025 g de TEMPO (Sigma-Aldrich) et 0,25 g bromure de sodium (Sigma-Aldrich). Un volume de NaOCl (solution commerciale à 13%, Sigma-Aldrich) correspondant à 0,15 et 0,3 mmol par gramme de fibre est ensuite ajouté. Le pH est maintenu à 10,5 par ajout de solution de NaOH 0,5M. Le temps de réaction a été fixé à 1h. L'oxydation est stoppée par ajout de 5 ml d'éthanol. La pâte est ensuite lavée à l'eau distillée.

3. Traitement mécanique

3.1.Raffinage

Les étapes de raffinage ont été réalisées par un raffineur PFI (Techlab System). Il est constitué d'un bol cylindrique et d'un rotor muni de lames (Figure 89). 30 g de pâte de pâte sèche sont mis en suspension dans de l'eau distillée à une consistance de 10%. La

pâte humide est plaquée sur les bords intérieurs du bol. Lors de la rotation du rotor et du bol en sens opposé, les fibres subissent à la fois une compression et un cisaillement. L'intensité du traitement est mesurée en nombres de tour du rotor.

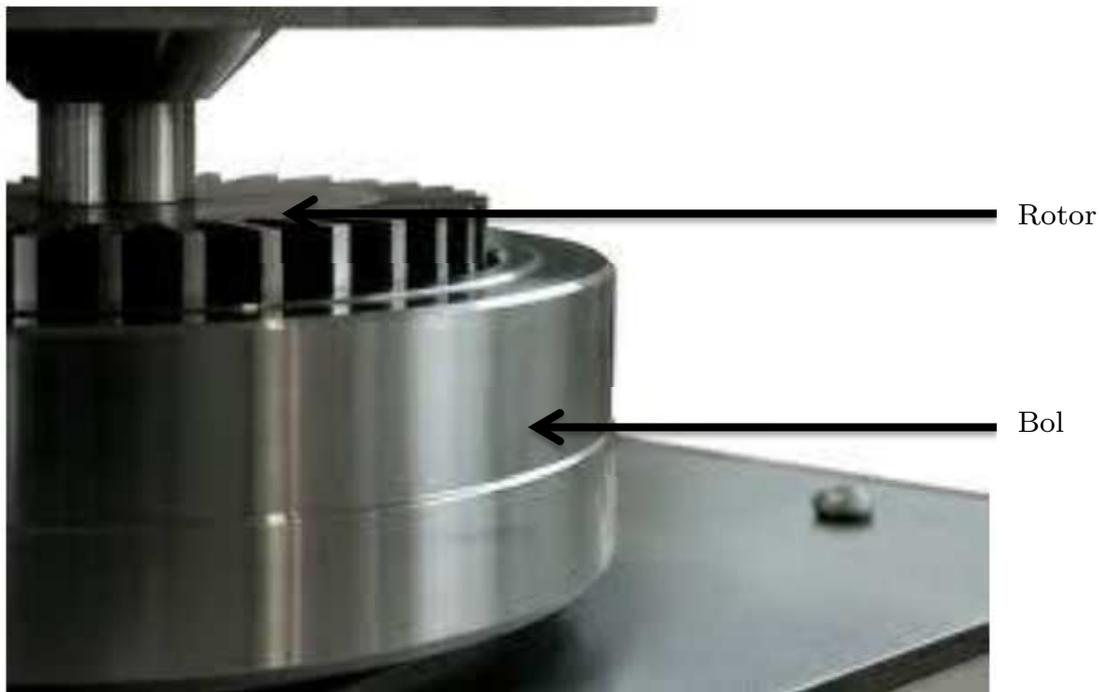


Figure 89. Photo du raffineur PFI

3.2. Explosion à la vapeur

Les traitements d'explosion à la vapeur ont été effectués dans un autoclave de capacité de 1,2L (Figure 90). Chaque expérience a été réalisée avec un échantillon de 50 g de pâte sèche à 40% de siccité soit une masse de 125g.

L'autoclave est alimenté en vapeur sèche par un générateur de vapeur. La plage de pressions disponibles en sortie de l'appareil est de 1 à 10 bars correspondant à une température allant de 100 à 180°C. Avant chaque utilisation, le circuit d'alimentation de vapeur de l'autoclave est purgé. L'autoclave est installé dans un support calorifugé pour limiter les pertes de chaleur. Après ajout de la pâte l'autoclave est fermé. L'étanchéité est assurée par un joint. La température est mesurée au cours de l'expérience par un capteur de température. A t_0 , la vapeur est introduite dans l'autoclave par ouverture de la valve d'alimentation. Le chronomètre est déclenché au temps t_1 lorsque la température cible est atteinte. Le temps de montée en température

est d'environ 2 minutes (t_1 2min). Durant le traitement, la température est régulée par une légère ouverture ou fermeture de la vanne d'alimentation. Au temps t_i , correspond à la durée du traitement, l'alimentation en vapeur est fermée et la pression est subitement relâchée par ouverture de la vanne de détente. Une bouteille collecte les condensats et la pâte potentiellement aspirée durant la détente.

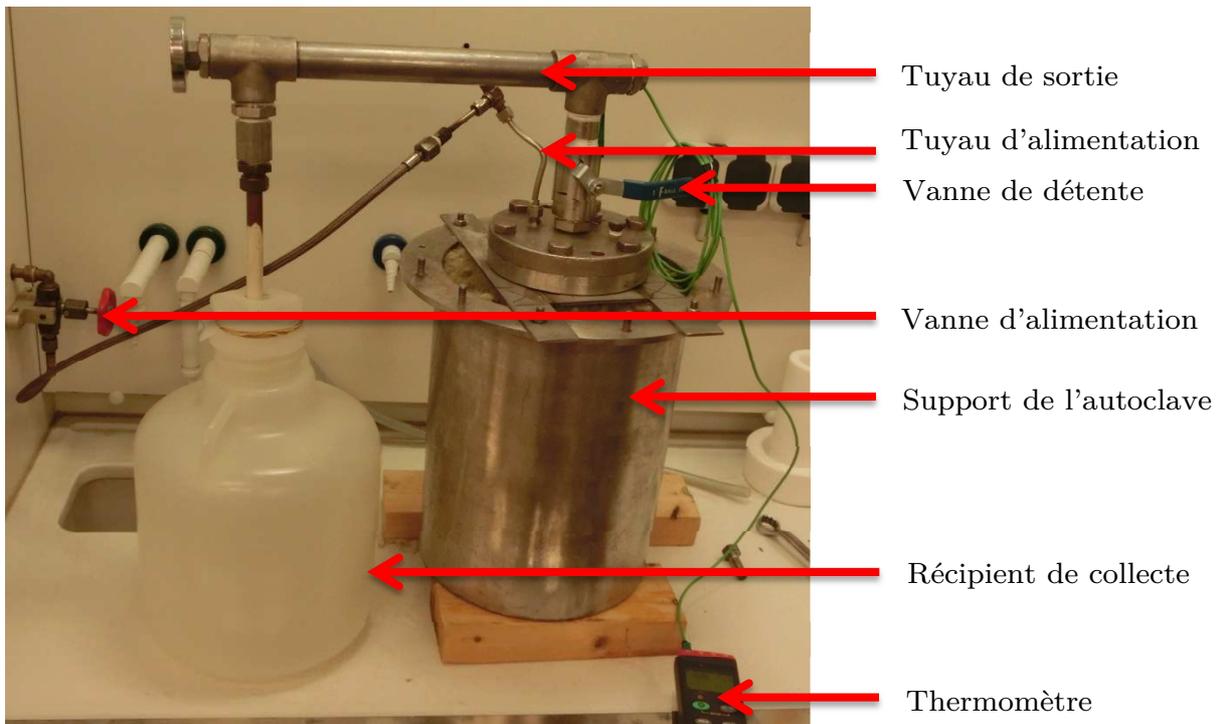


Figure 90. Appareil d'explosion à la vapeur

Références bibliographiques

- [1] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH. Herbert Sixta, 2006.
- [2] D. Fengel et G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 1983.
- [3] F. F. P. Kollmann et W. A. Côté, *Principles of Wood Science and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1968.
- [4] Krassig, *Cellulose; Structure, Accessibility and Reactivity*, vol. 11. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
- [5] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, et W. Wagenknecht, « General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose: Section 2.1–2.1.4 », in *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998, p. 9-29.
- [6] D. N.-S. Hon et N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised, and Expanded*. CRC Press, 2000.
- [7] S. Perez et K. Mazeau, « Conformations, structures, and morphologies of celluloses. », in *Polysaccharides*, Dekker., Marcel Dekker, Inc., 2005, p. 41-68.
- [8] P. A. Navi, F. Heger, et P. Morlier, *Comportement thermo-hydrromécanique du bois: applications technologiques et dans les structures*. Lausanne, Suisse: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [9] R. Alén, *Biorefining of Forest Resources*. Paperi ja Puu Oy, 2011.
- [10] J. Gullichsen et H. Paulapuro, *Forest Product Chemistry*, Fapet Oy. Fapet Oy, 2000.
- [11] E. Kontturi, T. Tammelin, et M. Osterberg, « Cellulose--model films and the fundamental approach », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n° 12, p. 1287-1304, déc. 2006.
- [12] F. J. Kolpak et J. Blackwell, « Determination of the Structure of Cellulose II », *Macromolecules*, vol. 9, n° 2, p. 273-278, mars 1976.
- [13] E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Gulf Professional Publishing, 1993.
- [14] B. Lindman, G. Karlström, et L. Stigsson, « On the mechanism of dissolution of cellulose », *J. Mol. Liq.*, vol. 156, n° 1, p. 76-81, sept. 2010.
- [15] A. Ehrhardt, S. Groner, et T. Bechtold, « Swelling behaviour of cellulosic fibres - part I: Changes in physical properties. », *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 15, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 46-48, 2007.
- [16] T. Okano et A. Sarko, « Mercerization of cellulose. I. X-ray diffraction evidence for intermediate structures », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, n° 12, p. 4175–4182, 1984.
- [17] C. Cuissinat et P. Navard, « Swelling and Dissolution of Cellulose Part II: Free Floating Cotton and Wood Fibres in NaOH–Water–Additives Systems », *Macromol. Symp.*, vol. 244, n° 1, p. 19-30, déc. 2006.

- [18] G. A. Richter et K. E. Glidden, « Cellulose sheet swelling: Effect of Temperature and Concentration of Sodium Hydroxide Solutions », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 32, n° 4, p. 480-486, avr. 1940.
- [19] J.-L. Wertz, O. Bédué, et J. P. Mercier, *Cellulose Science and Technology*. EPFL Press, 2010.
- [20] T. Heinze et A. Koschella, « Solvents applied in the field of cellulose chemistry - a mini review », *Polímeros Ciênc. E Tecnol.*, vol. 15, n° 2, p. 84-90, 2005.
- [21] H. Sobue, H. Kiessig, et K. Hess, « The cellulose-sodium hydroxidewater system as a function of the temperature », *Z Phys. Chem B*, vol. 43, p. 309-328, 1939.
- [22] J. Cai et L. Zhang, « Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions », *Macromol. Biosci.*, vol. 5, n° 6, p. 539-548, juin 2005.
- [23] G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, H. Roeder, T. Roeder, et H. Sixta, « Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications. », *Lenzing. Berichte*, vol. 84, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 71-85, 2005.
- [24] C. Woodings, *Regenerated Cellulose Fibres*. Woodhead Publishing, 2001.
- [25] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, et W. Wagenknecht, « Introduction », in *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998, p. 1-7.
- [26] J. Wetterling, « Modelling of Hemicellulose Degradation during Softwood Kraft Pulping », Chalmers University of Technology, 2012.
- [27] L. S. Jasna S. Stevanic, « The primary cell wall studied by dynamic 2D FT-IR: Interaction among components in Norway spruce (*Picea abies*) », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 40, n° 9-10, p. 761-767, 2006.
- [28] M. Lawoko, *Lignin Polysaccharide Networks in Softwood and Chemical Pulps: Characterisation, Structure and Reactivity*. 2005.
- [29] E. Adler, « Lignin chemistry—past, present and future », *Wood Sci. Technol.*, vol. 11, n° 3, p. 169-218, sept. 1977.
- [30] M. P. Pandey et C. S. Kim, « Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 34, n° 1, p. 29–41, 2011.
- [31] J. Ralph, G. Brunow, et W. Boerjan, « Lignins », in *eLS*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [32] L. Salmen et A.-M. Olsson, « Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationships », *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 24, n° 3, p. 99-103, 1998.
- [33] M. Åkerholm et L. Salmén, « Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy », *Polymer*, vol. 42, n° 3, p. 963-969, févr. 2001.
- [34] « 1. Les composites bois polymère : étude bibliographique ». [En ligne]. Disponible sur: <http://theses.ulaval.ca/archimede/fichiers/21360/ch02.html>. [Consulté le: 19-juin-2015].

- [35] H. Meier et K. C. B. Wilkie, « Distribution of polysaccharides in the cell wall of tracheids of pine (*Pinus silvestris*). », *Holzforschung*, vol. 13, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 177-82, 1959.
- [36] R. M. Rowell, « Cell Wall Chemistry », in *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*, CRC Press, 2005.
- [37] A. Bjorkman, « Lignin and lignin-carbohydrate complexes. Extraction from wood meal with neutral solvents. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 49, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 1395-8, 1957.
- [38] Pöyry, « Dissolving pulp: The Great ComeBack », présenté à TAPPI PEERS Dissolving Pulp Forum, 2011.
- [39] K. Patrick, « Dissolving pulp gold rush in high gear », *Paper 360°*, p. 8-12, oct-2011.
- [40] F. M. Hämmerle, « The cellulose gap (the future of cellulose fibres) », 2011, p. 12-21.
- [41] Risi, « World dissolving pulp monitor », 2013 Outlook for the global dissolving pulp market, 2014.
- [42] « Introduction to polymerisation technology: Manufacture of phenol formaldehyde, viscose rayon and nylon ». [En ligne]. Disponible sur: <http://nptel.ac.in/courses/103103029/module7/lec40/2.html>. [Consulté le: 22-juin-2015].
- [43] E. Sjoestrom, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. Academic, 1993.
- [44] M. J. Kocurek, E.-O. V. Ingruber, et E.-A. Wong, *Sulfite Science and Technology (Pulp and Paper Manufacture Series)*. .
- [45] A. Pinkert, K. N. Marsh, et S. Pang, « Reflections on the Solubility of Cellulose. », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, p. 11121-11130, 2010.
- [46] H. Steinmeier, « 3. Acetate manufacturing, process and technology 3.1 Chemistry of cellulose acetylation », *Macromol. Symp.*, vol. 208, n° 1, p. 49–60, 2004.
- [47] E. Sjöström et R. Alen, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [48] J. T. Oberlerchner, T. Rosenau, et A. Potthast, « Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose », *Molecules*, vol. 20, n° 6, p. 10313-10341, juin 2015.
- [49] E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy, et L. Heux, « Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→cellulose II », *Cellulose*, vol. 9, n° 1, p. 7-18, mars 2002.
- [50] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, et D. K. Johnson, « Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance », *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, n° 1, p. 10, mai 2010.
- [51] P. Strunk, « Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers », dissertation, Umeå University, 2012.
- [52] K. E. Christoffersson, M. Sjöström, U. Edlund, \AA Lindgren, et M. Dolk, « Reactivity of dissolving pulp: characterisation using chemical properties, NMR

- spectroscopy and multivariate data analysis », *Cellulose*, vol. 9, n° 2, p. 159–170, 2002.
- [53] Q. Miao, L. Chen, L. Huang, C. Tian, L. Zheng, et Y. Ni, « A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulase treatment », *Bioresour. Technol.*, vol. 154, p. 109-113, févr. 2014.
- [54] C. F. Goldthwait, « Alcoholic dyeing: a test for variations in the fine structure of cotton fibers. », *Text. Chem. Color.*, vol. 10, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 232-7, 1978.
- [55] M. Lewin, H. Guttman, et N. Saar, « New aspects of the accessibility of cellulose. », *Appl. Polym. Symp.*, vol. 28, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 791-808, 1976.
- [56] J. L. Morrison, « Deuterium–Hydrogen Exchange between Water and Macromolecules: Accessibility of Cellulose », *Nature*, vol. 185, n° 4707, p. 160-161, janv. 1960.
- [57] J. Mann et H. J. Marrinan, « The reaction between cellulose and heavy water. Part 1. A qualitative study by infra-red spectroscopy », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 52, n° 0, p. 481-487, janv. 1956.
- [58] L. X. Phuong, M. Takayama, S. Shida, Y. Matsumoto, et T. Aoyagi, « Determination of the accessible hydroxyl groups in heat-treated *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and ²H NMR spectroscopy », *Holzforschung*, vol. 61, n° 5, p. 488–491, 2007.
- [59] H. Tarkow et A. J. Stamm, « Reaction of formic acid with carbohydrates. II. Polysaccharides: a new method for determining accessibility. », *J. Phys. Chem.*, vol. 56, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 266-71, 1952.
- [60] P. Strunk, « Characterization of cellulose for acetate and viscose production », Umea University, Sweden, 2012.
- [61] H. Schleicher et B. Borrmeister, « Investigations on the state of solution of viscose. », *Lenzing. Berichte*, vol. 78, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 7-11, 1998.
- [62] L. Testova, M. Borrega, L. K. Tolonen, P. A. Penttila, R. Serimaa, P. T. Larsson, et H. Sixta, « Dissolving-grade birch pulps produced under various prehydrolysis intensities: quality, structure and applications. », *Cellul. Dordr. Neth.*, vol. 21, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 2007-2021, 2014.
- [63] F. Siclari, « Polynosic fibers from different types of dissolving pulps. », *Pure Appl. Chem.*, vol. 14, n° 3-4, p. 423-33, 1967.
- [64] A. A. Serkov, N. A. Kuzicheva, V. K. Fedotova, et N. I. Kruglova, « Effect of hemicellulose on the productivity of mercerizing units and viscose filterability », *Fibre Chem.*, vol. 17, n° 5, p. 364-366, sept. 1986.
- [65] J. D. Wilson et R. S. Tabke, « Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems. », *Tappi*, vol. 57, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 77-80, 1974.

- [66] O. Samuelson, « Influence of cellulose properties on filterability of viscose. », *Sven. Papperstidning*, vol. 51, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 331-5, 1948.
- [67] C.-J. F. Johan Gullichsen, *Chemical pulping*. .
- [68] A. Ragauskas, « Technical Reviews ». [En ligne]. Disponible sur: http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/ragauskas_tech_reviews.html. [Consulté le: 24-juin-2015].
- [69] S. A. Rydholm, *Pulping processes*. Interscience Publishers, 1965.
- [70] M. MacLeod, « The top ten factors in kraft pulp yield. », *Pap. Ja Puu*, vol. 89, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 417-423, 2007.
- [71] J. Fahlén et L. Salmén, « Cross-sectional structure of the secondary wall of wood fibers as affected by processing », *J. Mater. Sci.*, vol. 38, n° 1, p. 119-126, janv. 2003.
- [72] I. Šimkovic, J. Alföldi, et M. Matulová, « A ¹³C-n.m.r. study of the alkaline degradation products of polysaccharides », *Carbohydr. Res.*, vol. 152, p. 137-141, sept. 1986.
- [73] O. Dahlman, A. Jacobs, et J. Sjöberg, « Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps », *Cellulose*, vol. 10, n° 4, p. 325-334, déc. 2003.
- [74] I. Duchesne, E. Hult, U. Molin, G. Daniel, T. Iversen, et H. Lennholm, « The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ¹³C-NMR », *Cellulose*, vol. 8, n° 2, p. 103-111, juin 2001.
- [75] J. Sjöberg, M. Kleen, O. Dahlman, R. Agnemo, et H. Sundvall, « Analyses of carbohydrates and lignin in the surface and inner layers of softwood pulp fibers obtained employing various alkaline cooking processes. », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 17, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 295-301, 2002.
- [76] Hortling, « Investigation of residual lignin in chemical pulps Part 2. Purification and characterization of residual lignin after enzymatic hydrolysis of pulps », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 07, n° 03, p. 144-151, sept. 1992.
- [77] P. M. Froass, A. J. Ragauskas, et J. Jiang, « Chemical Structure of Residual Lignin from Kraft Pulp », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 16, n° 4, p. 347-365, janv. 1996.
- [78] « Wiley: Handbook of Paper and Board, 2nd Revised and Enlarged Edition, 2 Volume Set - Herbert Holik ». [En ligne]. Disponible sur: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527331840.html>. [Consulté le: 26-juin-2015].
- [79] Treimanis, « Wood pulp fiber structure and chemical composition, their influence on technological processes », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 11, n° 03, p. 146-151, sept. 1996.
- [80] M. Borrega, L. K. Tolonen, F. Bardot, L. Testova, et H. Sixta, « Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping. », *Bioresour. Technol.*, p. Ahead of Print, 2012.

- [81] B. Saake, R. Lehnen, S. Lummitsch, et H. H. Nimz, « Production of dissolving and paper grade pulps by the Formacell process. », in *Int. Symp. Wood. Pulping Chem., 8th*, 1995, vol. 2, p. 237-242.
- [82] H. Sixta, H. Harms, S. Dapia, J. C. Parajo, J. Puls, B. Saake, H.-P. Fink, et T. Röder, « Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability », *Cellulose*, vol. 11, n° 1, p. 73-83, mars 2004.
- [83] C. Vila, V. Santos, et J. C. Parajó, « Dissolving pulp from TCF bleached acetosolv beech pulp », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, n° 10, p. 1098–1104, 2004.
- [84] M. Iakovlev, X. You, A. van Heiningen, et H. Sixta, « SO₂-ethanol-water (SEW) fractionation of spruce: kinetics and conditions for paper and viscose-grade dissolving pulps », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 4, p. 1938-1950, déc. 2013.
- [85] J. Boucher, C. Chirat, et D. Lachenal, « Extraction of hemicelluloses from wood in a pulp biorefinery, and subsequent fermentation into ethanol. », *Energy Convers. Manag.*, vol. 88, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 1120-1126, 2014.
- [86] G. Garrote, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, n° 11, p. 1101-1109, nov. 1999.
- [87] E. L. Springer, « Prehydrolysis of hardwoods with dilute sulfuric acid », *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 24, n° 4, p. 614-623, déc. 1985.
- [88] J. Boucher, « Etude des possibilités de production d'éthanol hémicellulosique dans le cadre d'une bioraffinerie papetière », Université de Grenoble, Grenoble, 2014.
- [89] H. Sixta et G. Schild, « A new generation kraft process », *Lenzing. Berichte*, vol. 87, n° 1, p. 26–37, 2009.
- [90] O. A. Ajao, « Development of Hemicelluloses Biorefineries for Integration Into Kraft Pulp Mills », phd, École Polytechnique de Montréal, 2014.
- [91] L. Boiron, « Etude de l'impact de l'extraction des hémicelluloses du bois sur les procédés d'obtention de cellulose et d'éthanol dans le cadre d'une bioraffinerie lignocellulosique », Université de Grenoble, Saint Martin d'Hères, 2012.
- [92] J. Li et G. Gellerstedt, « Improved lignin properties and reactivity by modifications in the autohydrolysis process of aspen wood », *Ind. Crops Prod.*, vol. 27, n° 2, p. 175-181, mars 2008.
- [93] M. G. S. Chua et M. Wayman, « Characterization of autohydrolysis aspen (P. tremuloides) lignins. Part 1. Composition and molecular weight distribution of extracted autohydrolysis lignin », *Can. J. Chem.*, vol. 57, n° 10, p. 1141-1149, mai 1979.
- [94] T. Rauhala, A. W. T. King, G. Zuckerstatter, S. Suuronen, et H. Sixta, « Effect of autohydrolysis on the lignin structure and the kinetics of delignification of birch wood. », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 26, n° 4, p. 386-391, 2011.
- [95] D. L. Christine Chirat, « Bleaching ability of pre-hydrolyzed pulps in the context of a biorefinery mill », *Tappi J.*, vol. 12, n° 11, p. 49-53, 2013.

- [96] R. Scott, « Hemicellulose distribution in pulp fibers and alkaline extraction rates. », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 4, n° 2, p. 199-218, 1984.
- [97] G. Saito, « The behavior of cellulose in solutions of alkalis. VII. Comparison of the action of LiOH, NaOH and KOH solutions on cellulose. », *Kolloid-Beih.*, vol. 49, p. 451-4, 1939.
- [98] K. Hempel, « Solubility of cellulose in alkalis and its technical significance. », *Przegląd Pap.*, vol. 5, p. 62-9,73-81, 1949.
- [99] B. Lindberg, « Recent advances in methods of isolating and purifying hemicelluloses », *Pure Appl. Chem.*, vol. 5, n° 1-2, p. 67-76, 1962.
- [100] M. Balaban et G. Ucar, « The effect of the duration of alkali treatment on the solubility of polyoses. », *Turk. J. Agric. For.*, vol. 23, n° 6, p. 667-671, 1999.
- [101] R. W. Scott, « Influence of cations and borate on the alkaline extraction of xylan and glucomannan from pine pulps. », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 38, n° 5, p. 907-14, 1989.
- [102] J. K. Hamilton et G. R. Quimby, « The extractive power of lithium, sodium, and potassium hydroxide solutions for the hemicelluloses associated with wood cellulose and holocellulose from western hemlock. », *Tappi*, vol. 40, p. 781-6, 1957.
- [103] J. Puls, R. Janzon, et B. Saake, « Comparative removal of hemicelluloses from paper pulps using nitren, cuen, NaOH, and KOH. », *Lenzing. Berichte*, vol. 86, p. 63-70, 2006.
- [104] R. Janzon, B. Saake, et J. Puls, « Upgrading of paper-grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: properties of nitren extracted xylans in comparison to NaOH and KOH extracted xylans », p. 161-175, août 2007.
- [105] J. Puls, N. Schroeder, A. Stein, R. Janzon, et B. Saake, « Xylans from oat spelts and birch kraft pulp. », *Macromol. Symp.*, vol. 232, n° Hemicelluloses, p. 85-92, 2006.
- [106] K. D. Sears, J. F. Hinck, et C. G. Sewell, « Highly reactive wood pulps for cellulose acetate production. », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, n° 12, p. 4599-610, 1982.
- [107] H. Sixta, « Comparative evaluation of TCF bleached hardwood dissolving pulps. », *Lenzing. Berichte*, vol. 79, p. 119-128, 2000.
- [108] A. Varhimo, C. Hoffstedt, A. Samuelsson, T. Helin, et A. Suurnäkki, « Extraction of xylan from bleached hardwood kraft pulp », présenté à NWBC 2014, Stockholm, 2014.
- [109] D. Lachenal et M. Muguet, « Degradation of residual lignin in kraft pulp with ozone. Application to bleaching. », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 7, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 25-9, 1992.
- [110] R. Rautonen, T. Rantanen, L. Toikkanen, et R. Malinen, « TCF bleaching to high brightness -- bleaching sequences and pulp properties. », *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 22, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. J306-J314, 1996.

- [111] A. Metais, J.-C. Hostachy, et B. Van Wyk, « Ozone bleaching for dissolving pulp. », *Paper360°*, vol. 8, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 38, 40-41, 2013.
- [112] V. Koepcke, D. Ibarra, P. T. Larsson, et M. Ek, « Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp. », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 25, n° 1, p. 31-38, 2010.
- [113] G. Schild, H. Sixta, et L. Testova, « Multifunctional alkaline pulping, delignification and hemicellulose extraction. », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 44, n° 1-3, p. 35-45, 2010.
- [114] V. Gehmayr et H. Sixta, « Dissolving pulps from enzyme treated kraft pulps for viscose application. », *Lenzing. Berichte*, vol. 89, p. 152-160, 2011.
- [115] G. Schild et H. Sixta, « Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell. », *Cellul. Dordr. Neth.*, vol. 18, n° 4, p. 1113-1128, 2011.
- [116] R. Janzon, J. Puls, A. Bohn, A. Potthast, et B. Saake, « Upgrading of paper grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: yields, molecular and supramolecular structures of nitren extracted pulps. », *Cellul. Dordr. Neth.*, vol. 15, n° 5, p. 739-750, 2008.
- [117] K. Nieminen, M. Paananen, et H. Sixta, « Kinetic Model for Carbohydrate Degradation and Dissolution during Kraft Pulping », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 28, p. 11292-11302, juill. 2014.
- [118] M. Paananen, T. Tamminen, K. Nieminen, et H. Sixta, « Galactoglucomannan stabilization during the initial kraft cooking of Scots pine », *Holzforschung*, vol. 64, n° 6, p. 683-692, oct. 2010.
- [119] H. Li, A. Saeed, M. S. Jahan, Y. Ni, et A. van Heiningen, « Hemicellulose Removal from Hardwood Chips in the Pre-Hydrolysis Step of the Kraft-Based Dissolving Pulp Production Process. », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 30, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 48-60, 2010.
- [120] S.-H. Yoon, K. Macewan, et H. Van Adriaan., « Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery. », *Tappi J.*, vol. 7, n° 6, p. 27-32, 2008.
- [121] H. Heikkil, M. Lindroos, J. Sundquist, S. Kauliomki, et R. Rasimus, « Preparation of chemical pulp and xylose, utilizing a direct acid hydrolysis on the pulp », US patent 6,752,902, juin-2004.
- [122] M. Borrega et H. Sixta, « Purification of cellulosic pulp by hot water extraction », *Cellulose*, vol. 20, n° 6, p. 2803-2812, déc. 2013.
- [123] L. Clavijo, M. N. Cabrera, S. Kuitunen, S. Liukko, T. Rauhala, et T. Vuorinen, « Changes in a eucalyptus kraft pulp during a mild acid treatment at high temperature. », *Papel*, vol. 73, n° 4, p. 59-64, 2012.
- [124] J. Buchert, E. Bergnor, G. Lindblad, L. Viikari, et M. Ek, « Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps », in *TAPPI Journal*, vol. 80:6, s. 165-171, TAPPI Journal, 1997.

- [125] X. Petit-Breuilh, C. Zaror, et R. Melo, « Hexenuronic acid removal from unbleached kraft eucalyptus pulp by peroxymonosulfuric acid », *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 49, n° 4, p. 355-360, déc. 2004.
- [126] H. G. Higgins, V. Goldsmith, et A. W. McKenzie, « The reactivity of cellulose. IV. The activation energy for heterogeneous acid hydrolysis », *J. Polym. Sci.*, vol. 32, n° 124, p. 247-252, oct. 1958.
- [127] M. L. Nelson, « Apparent activation energy of hydrolysis of some cellulosic materials », *J. Polym. Sci.*, vol. 43, n° 142, p. 351-371, avr. 1960.
- [128] M. T. Maloney, T. W. Chapman, et A. J. Baker, « Dilute acid hydrolysis of paper birch: Kinetics studies of xylan and acetyl-group hydrolysis », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 27, n° 3, p. 355-361, mars 1985.
- [129] M. H. Johansson et O. Samuelson, « Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degradation », *Wood Sci. Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 251-263, déc. 1977.
- [130] N. K. Bhardwaj, P. Bajpai, et P. K. Bajpai, « Use of enzymes in modification of fibres for improved beatability », *J. Biotechnol.*, vol. 51, n° 1, p. 21-26, 1996.
- [131] E. M. Cadena, A. I. Chriac, F. I. J. Pastor, P. Diaz, T. Vidal, et A. L. Torres, « Use of cellulases and recombinant cellulose binding domains for refining TCF kraft pulp », *Biotechnol. Prog.*, vol. 26, n° 4, p. 960-967, août 2010.
- [132] J. Buchert, M. Tenkanen, A. Kantelinen, et L. Viikari, « Application of xylanases in the pulp and paper industry. », *Bioresour. Technol.*, vol. 50, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 65-72, 1994.
- [133] K. Harazono, R. Kondo, et K. Sakai, « Bleaching of kraft pulp with lignin-degrading enzymes. », *Palpu Chongi Gisul*, vol. 29, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 83-90, 1997.
- [134] A. Suurnakki, T. A. Clark, R. W. Allison, L. Viikari, et J. Buchert, « Xylanase- and mannanase-aided elemental (ECF) and totally (TCF) chlorine-free bleaching. », *Tappi J.*, vol. 79, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 111-117, 1996.
- [135] D. Ibarra, V. Köpcke, P. T. Larsson, A.-S. Jääskeläinen, et M. Ek, « Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 19, p. 7416-7423, oct. 2010.
- [136] V. Gehmayr, G. Schild, et H. Sixta, « A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application », *Cellulose*, vol. 18, n° 2, p. 479-491, déc. 2010.
- [137] T. K. Hakala, T. Liitiä, et A. Suurnakki, « Enzyme-aided alkaline extraction of oligosaccharides and polymeric xylan from hardwood kraft pulp », *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, n° 1, p. 102-108, mars 2013.
- [138] V. Köpcke, « Conversion of Wood and Non-wood Paper-grade Pulps to Dissolving-grade Pulps », dissertation, KTH, 2010.
- [139] L. Rahkamo, L. Viikari, J. Buchert, T. Paakkari, et T. Suortti, « Enzymatic and alkaline treatments of hardwood dissolving pulp », *Cellulose*, vol. 5, n° 2, p. 79-88, juin 1998.

- [140] H. Wang, B. Pang, K. Wu, F. Kong, B. Li, et X. Mu, « Two stages of treatments for upgrading bleached softwood paper grade pulp to dissolving pulp for viscose production », *Biochem. Eng. J.*, 2013.
- [141] L. P. Christov et B. A. Prior, « Repeated treatments with *Aureobasidium pullulans* hemicellulases and alkali enhance biobleaching of sulphite pulps », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 244-250, mars 1996.
- [142] G. M. Gübitz, T. Lischig, D. Stebbing, et J. N. Saddler, « Enzymatic removal of hemicellulose from dissolving pulps », *Biotechnol. Lett.*, vol. 19, n° 5, p. 491-495, mai 1997.
- [143] L. P. Christov et B. A. Prior, « Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of *Aureobasidium pullulans* », *Biotechnol. Lett.*, vol. 15, n° 12, p. 1269-1274, déc. 1993.
- [144] L. S. Jackson, J. A. Heitmann, et T. W. Joyce, « Production of dissolving pulp from recovered paper using enzymes. », *Tappi J.*, vol. 81, n° 3, p. 171-178, 1998.
- [145] J. F. Kennedy et P. S. Panesar, « Handbook of Size Exclusion Chromatography and related Techniques. Edited by Chi-San Wu. Marcel Dekker, Inc., NY, USA, 2004. », *Carbohydr. Polym.*, vol. 63, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 569, 2006.
- [146] D. I. Viviana Köpcke, « Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 25, n° 1, p. 31-38, 2010.
- [147] D. I. Viviana Köpcke, « Optimization of treatments for the conversion of eucalyptus kraft pulp to dissolving pulp », *Polym. Renew. Resour.*, vol. 1, n° 1, p. 17-34, 2010.
- [148] S. Das, D. Lachenal, et N. Marlin, « Production of pure cellulose from Kraft pulp by a totally chlorine-free process using catalyzed hydrogen peroxide », *Ind. Crops Prod.*, vol. 49, p. 844-850, août 2013.
- [149] C. Froschauer, M. Hummel, M. Iakovlev, A. Roselli, H. Schottenberger, et H. Sixta, « Separation of Hemicellulose and Cellulose from Wood Pulp by Means of Ionic Liquid/Cosolvent Systems. », *Biomacromolecules*, p. Ahead of Print.
- [150] A. Roselli, M. Hummel, A. Monshizadeh, T. Maloney, et H. Sixta, « Ionic liquid extraction method for upgrading eucalyptus kraft pulp to high purity dissolving pulp », *Cellulose*, p. 1-12, juill. 2014.
- [151] J. Milanovic, S. Schiehser, P. Milanovic, A. Potthast, et M. Kostic, « Molecular weight distribution and functional group profiles of TEMPO-oxidized lyocell fibers », *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, n° 1, p. 444-450, oct. 2013.
- [152] J. Li, Y. Liu, C. Duan, H. Zhang, et Y. Ni, « Mechanical pretreatment improving hemicelluloses removal from cellulosic fibers during cold caustic extraction », *Bioresour. Technol.*, vol. 192, p. 501-506, sept. 2015.
- [153] N. Jacquet, N. Quievy, C. Vanderghem, S. Janas, C. Blecker, B. Wathelet, Devaux, et M. Paquot, « Influence des traitements de steam explosion sur la dégradation thermique des fibres de cellulose », *Récents Prog. En Génie Procédés*, vol. 101, déc. 2011.

- [154] D. Y. Dererie, S. Trobro, M. H. Momeni, H. Hansson, J. Blomqvist, V. Passoth, A. Schnürer, M. Sandgren, et J. Ståhlberg, « Improved bio-energy yields via sequential ethanol fermentation and biogas digestion of steam exploded oat straw », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 6, p. 4449-4455, mars 2011.
- [155] P. Adapa, L. Tabil, G. Schoenau, et A. Opoku, « Pelleting characteristics of selected biomass with and without steam explosion pretreatment. », *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, vol. 3, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 62-79, 2010.
- [156] Kokta, in *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*, New York: J. Wiley, 1998.
- [157] T. Yamashiki, T. Matsui, M. Saitoh, K. Okajima, K. Kamide, et T. Sawada, « Characterization of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1. Influence of cellulose resources on changes in morphology, degree of polymerization, solubility and solid structure. », *Br. Polym. J.*, vol. 22, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 73-83, 1990.
- [158] T. Yamashiki, T. Matsui, M. Saitoh, K. Okajima, K. Kamide, et T. Sawada, « Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 2: Effect of treatment conditions on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility in aqueous sodium hydroxide and supermolecular structure of soft wood pulp during steam explosion », *Br. Polym. J.*, vol. 22, n° 2, p. 121-128, janv. 1990.
- [159] M. Kihlman, O. Wallberg, L. Stigsson, et U. Germgaard, « Dissolution of dissolving pulp in alkaline solvents after steam explosion pretreatments. », *Holzforschung*, vol. 65, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 613-617, 2011.
- [160] C. Blecker, M. Paquot, C. Vanderghem, et N. Jacquet, « La steam explosion : application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique », *Base*, nov. 2010.
- [161] A. Isogai, T. Saito, et H. Fukuzumi, « TEMPO-oxidized cellulose nanofibers », *Nanoscale*, vol. 3, n° 1, p. 71-85, 2011.
- [162] K. Fischer, I. Schmidt, et S. Fischer, « Reactivity of Dissolving Pulp for Processing Viscose », *Macromol. Symp.*, vol. 280, n° 1, p. 54-59, 2009.
- [163] C. Chaudemanche et P. Navard, « Swelling and dissolution mechanisms of regenerated Lyocell cellulose fibers », *Cellulose*, vol. 18, n° 1, p. 1-15, févr. 2011.
- [164] V. Gehmayr, A. Potthast, et H. Sixta, « Reactivity of dissolving pulps modified by TEMPO-mediated oxidation », *Cellulose*, vol. 19, n° 4, p. 1125-1134, août 2012.
- [165] E. Ott et H. M. Spurlin, *Cellulose And Cellulose Derivatives Part II*. Interscience Publishers Inc., 1954.
- [166] N. Le Moigne, « Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres. », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [167] C. Cuissinat, P. Navard, et T. Heinze, « Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. », *Carbohydr.*

- Polym.*, vol. 72, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 590-596, 2008.
- [168] R. A. Young, « Comparison of the properties of chemical cellulose pulps », *Cellulose*, vol. 1, n° 2, p. 107-130, juin 1994.
- [169] S. Park, R. A. Venditti, D. G. Abrecht, H. Jameel, J. J. Pawlak, et J. M. Lee, « Surface and pore structure modification of cellulose fibers through cellulase treatment », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, n° 6, p. 3833-3839, mars 2007.
- [170] P. Navard et C. Cuissinat, « Cellulose swelling and dissolution as a tool to study the fiber structure », présenté à 7th International Symposium "Alternative Cellulose: Manufacturing, Forming, Properties, Rudolstadt, Germany, 2006.
- [171] I. Racz et J. Borsa, « Swelling of carboxymethylated cellulose fibres », *Cellulose*, vol. 4, n° 4, p. 293-303, déc. 1997.
- [172] M. A. Javed et U. Germgard, « The reactivity of prehydrolysed softwood kraft pulps after prolonged cooking followed by chlorite delignification », *BioResources*, vol. 6, n° 3, p. 2581-2591, mai 2011.
- [173] Karlsson, « The significance of glucomannan for the condensation of cellulose and lignin under kraft pulping conditions », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 12, n° 03, p. 203-206, sept. 1997.
- [174] R. Passas, « Tutorial/course: morphi for paper pulp characterization ». [En ligne]. Disponible sur: <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/EFPG-days/2003/page24.htm>. [Consulté le: 27-oct-2015].
- [175] C. Tian, « Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp », *Tappi J.*, vol. 12, n° 11, p. 21-26, 2013.
- [176] D. B. Lanieri, G. V. Olmos, I. C. Alberini, et M. G. Maximino, « Rapid estimation of gamma number of viscose by UV spectrophotometry. », *Papel*, vol. 75, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 60-65, 2014.
- [177] B. Arnoul-Jarriault, C. Chirat, et D. Lachenal, « Removal of hemicelluloses from kraft paper pulp by chemical ways: search for optimal conditions », présenté à EWLP, Sevilla, 2014, p. 179-181.
- [178] R. Hiraoki, Y. Ono, T. Saito, et A. Isogai, « Molecular Mass and Molecular-Mass Distribution of TEMPO-Oxidized Celluloses and TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils », *Biomacromolecules*, vol. 16, n° 2, p. 675-681, févr. 2015.
- [179] M. Strlic, J. Kolar, M. Zigon, et B. Pihlar, « Evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the determination of molecular masses of oxidised cellulose », *J. Chromatogr. A*, vol. 805, n° 1, p. 93-99, mai 1998.
- [180] J. Perrin, F. Pouyet, C. Chirat, et D. Lachenal, « Formation of carbonyl and carboxyl groups on cellulosic pulps: effect on alkali resistance. », *BioResources*, vol. 9, n° Copyright (C) 2015 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 7299-7310, 12 pp., 2014.
- [181] M. Ott, *Cellulose And Cellulose Derivatives Part I*. Interscience Publishers Inc., 1954.
- [182] C. Cuissinat et P. Navard, « Swelling and dissolution of cellulose part 1: free floating cotton and wood fibers in N-methylmorpholine-N-oxide-water

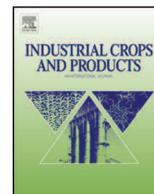
- mixtures. », *Macromol. Symp.*, vol. 244, n° Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 1-18, 2006.
- [183] R. Eckhart, U. Hirn, et W. Bauer, « A method capable to determine damage of the outer fibre wall layers », in *Fine structure of papermaking fibres*, 2011, p. 115-124.
- [184] E. W. Unger, H. P. Fink, et B. Philipp, « Morphometrische Untersuchungen des Quell- und Lösevorgangs von Cellulosefasern in EWNN und LiCl/Dimethylacetamid », *Das Papier*, p. 297-307, 1995.
- [185] F. Pouyet, C. Chirat, A. Potthast, et D. Lachenal, « Formation of carbonyl groups on cellulose during ozone treatment of pulp: Consequences for pulp bleaching », *Carbohydr. Polym.*, vol. 109, p. 85-91, août 2014.
- [186] M. Kihlman, F. Aldaeus, F. Chedid, et U. Germgård, « Effect of various pulp properties on the solubility of cellulose in sodium hydroxide solutions », *Holzforschung*, vol. 66, n° 5, janv. 2012.



Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop



Upgrading softwood bleached kraft pulp to dissolving pulp by cold caustic treatment and acid-hot caustic treatment

Benoît Arnoul-Jarriault^{a,*}, Dominique Lachenal^a, Christine Chirat^a, Laurent Heux^b

^a Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), Grenoble-INP Pagora, CS10065, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, France

^b Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales—CNRS, affiliated with the Joseph Fourier University of Grenoble, BP53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2014

Received in revised form

23 September 2014

Accepted 27 September 2014

Available online xxx

Keywords:

Kraft pulp

Dissolving pulp

Hemicellulose extraction

Cold caustic extraction

Cellulose II

Acidolysis.

ABSTRACT

Two chemical processes for hemicellulose extraction have been applied on a softwood kraft pulp in an attempt to convert paper pulp into dissolving grade pulp. The cold caustic extraction process (CCE) was performed under conventional and unconventional conditions. Alkali concentration ranged from 3% to 12% and temperature from 25 to 110 °C. As expected, the results showed that NaOH concentration had a predominant effect on xylan and glucomannan removal. The effect of temperature was more complex since the best removal was observed below 40 °C or above 80 °C. The unexpected good results obtained at high temperature would be due to the contribution of some alkaline degradation. Under the best conditions, 80% of the xylan and 60% of the glucomannan were removed. The cellulose II content was measured by solid state NMR spectroscopy. Formation of cellulose II increased with the concentration of caustic soda and was correlated to the extraction of hemicellulose. A second process consisting in an acid stage at high temperature (up to 150 °C) followed by a hot caustic extraction (A-HCE) was also tested. Promising results in terms of hemicellulose removal were obtained when temperature in A was above 140 °C. This might be due to a combination of acidolysis during A and peeling reactions during HCE. However, cellulose was partly depolymerized because of the severity of the A step. The two processes were compared in the context of getting to a viscose grade dissolving pulp.

© 2014 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Dissolving wood pulps have seen a market growth over the past ten years, mainly driven by the demand for regenerated fibres for textile application but also by a new interest in the production of cellulose derivatives for additives and plastics. Market studies predict that this increase will carry on during the next decades (Hämmerle, 2011; Sixta et al., 2013). Therefore, additional capacities in the production of wood dissolving pulp must be created.

Dissolving pulps are characterized by high cellulose content (>90% of the dry mass) and low amount of organic and inorganic impurities (Sixta, 2006). As compared to paper pulp production, an intensive removal of hemicelluloses is required. Additional pre-treatment such as prehydrolysis, or post treatments such as hot caustic extraction (HCE) or cold caustic extraction (CCE) must be added to a conventional pulping. Up to now, dissolving wood

pulps are produced by prehydrolysis kraft pulping (PHK) or by acid sulphite processes followed by bleaching and purification stages (Sixta, 2006).

Several kraft paper pulp producers, affected by the decrease of some paper grade consumption and the competition from large and modern mills in South America and Asia, consider the production of dissolving pulp as a new opportunity of benefits (Patrick, 2011). However, the conversion from kraft to prehydrolysis kraft involves costly changes and still represents a technical challenge in the case of continuous operation (Mateos-Espejel et al., 2013). A more straightforward way to produce dissolving pulp would be the direct purification of kraft paper pulp by adding stages of purification in the existing bleaching sequence.

Kraft paper pulps after cooking contains around 20% of hemicelluloses (Sixta, 2006). The removal of hemicelluloses from paper kraft pulp is the main challenge to convert it into dissolving pulp. Cold caustic extraction (CCE), commonly used as post treatment to PHK pulp for acetate grade dissolving pulp production can dissolve selectively hemicelluloses (Rydholm, 1965; Sixta, 2006). The dissolution of hemicelluloses during CCE is related to structural change of cellulose pulps when they are subjected to concentrated sodium

* Corresponding author. Tel.: +33 4 76 82 69 74.

E-mail address: benoit.arnoul-jarriault@pagora.grenoble-inp.fr (B. Arnoul-Jarriault).

Table 1
Main pulp characteristics.

Properties	Fully bleached softwood kraft pulp	Oxygen bleached softwood kraft pulp	Oxygen bleached pulp no. 2
Composition (%)			
Cellulose	85.9	84	85.9
Glucomannan	7.4	8.6	6.7
Xylan	6.7	7.8	7.4
Degree of polymerization	1000	1270	1580
Kappa number	0.5<	13.4	17.7
Hexeneuronic acid ($\mu\text{mol/g}$)	Non-determined	36	33.8
Cellulose II content (%)	0	Non-determined	0

hydroxide solution. The short chain carbohydrates dissolution is due to the swelling of cellulose structure in 2–4 M NaOH solution at 20–50 °C temperature (Rydholm, 1965). The time of hemicellulose removal is reported to be around 10 min (Koeppcke et al., 2010). In parallel to hemicellulose dissolution, a change of cellulose crystal lattice from cellulose I to cellulose II polymorph is observed. The crystal transition by concentrated soda solution, called mercerization, starts at around 5–7% NaOH on cellulose pulp (by weight) at 20 °C (Janzon et al., 2008). The partial conversion of cellulose I to cellulose II occurring during CCE treatment is reported to be detrimental to dissolving pulp reactivity (Krässig, 1993).

The direct application of CCE on paper pulps has been studied by several researchers (Gehmayr et al., 2010; Ibarra et al., 2010; Puls et al., 2006; Schild et al., 2010). Experiments have shown that CCE can successfully extract xylan to achieve the viscose grade pulp specification (xylan content less than 5%). However, the removal of glucomannan is limited to about 50% (versus 90% for xylan). This difference of behaviour may be attributed to the presence of carboxyl groups in xylan which enhance the solubility in sodium hydroxide solution (Schild and Sixta, 2011). Then, it is anticipated that CCE performed under conventional conditions is certainly not efficient enough for softwood pulp purification to dissolving grades.

A way to extract glucomannan more intensively would be to introduce a peeling reaction in the extraction procedure since peeling is known to cause the extraction of a large part of the wood glucomannan during kraft pulping. This reaction occurs under the alkaline conditions already at low temperature (80–110 °C). One possibility to reactivate the peeling reaction would be to increase the temperature of the CCE. Moreover, an increase in the CCE temperature might reduce the cellulose II formation in the pulp (Sobue et al., 1939).

Another approach for peeling enhancement could be the creation of new reducing end groups on hemicellulose. One solution is the introduction of a controlled acid hydrolysis step before an alkaline treatment. Acid stages (A) are already introduced in bleaching sequence in order to remove hexeneuronic acids (Marechal, 1993). Temperature is around 90 °C. However higher temperatures would be needed to create new reducing groups on the hemicelluloses. (Clavijo et al., 2012) have shown that it is possible to increase the temperature of these A stages without any major impact on cellulose. However, at higher temperature the effect of A on hemicellulose removal has never been studied.

The purpose of this work was to evaluate two hemicellulose removal processes with the aim to convert a softwood kraft paper pulp into a dissolving pulp. CCE was first investigated. The conditions of the CCE stage (temperature, alkali charge) were varied in an attempt to favor the dissolution of the glucomannan. The CCE treatment was applied on a fully bleached softwood kraft pulp, as already practiced in the industry. The second process consisted in the combination of a hot acid treatment (A) followed by a hot alkaline extraction (HCE). A stages are commonly performed ahead of bleaching in the industry. Therefore the A+HCE combination was carried out on the unbleached softwood kraft pulp. This study was

focused on the effect on hemicellulose removal, formation of cellulose II and cellulose depolymerization.

2. Experimental

2.1. Chemicals

The chemicals used in the study are: NaOH (Roth, 99% minimum purity), 2 M H₂SO₄ solution (prepared from Acros organic solution, 96% minimum purity).

2.2. Chemical composition of pulp

The pulps were subjected to acid hydrolysis consisting of a pre-hydrolysis with 72% H₂SO₄ followed by dilute acid hydrolysis in an autoclave for 1 h at 120 °C (according to TAPPI T 249 cm-00) in order to determine their chemical composition. After hydrolysis, the suspensions were filtered and the residues were measured gravimetrically (TAPPI T 222 om-02) and reported as acid-insoluble lignin. Monosaccharides were determined by high-performance anion exchange chromatography with pulse amperometric detection (HPAEC PAD) in a Dionex ICS 5000 apparatus. Sugar separation was done by a CarboPac PA column 10 (250 mm × 4 mm, Dionex). The cellulose, xylan and glucomannan content where calculated from the amount of monosaccharide by the formula given by Yoon et al. (2010).

2.3. Quantification of cellulose II by solid state ¹³C CP-MAS NMR measurements

The amount of cellulose II was measured by ¹³C CP-MAS NMR analyses. The quantification method was based on the evolution of two independent and isolated signal arising from cellulose I and II, respectively: the decrease of the height of the peak near 65 ppm, assigned to the C6 in the crystalline part of cellulose I and the increase of the peak near 107 ppm, assigned to the C1 in the crystalline part of cellulose II. The amount of cellulose II is evaluated after the subtraction of a cellulose I reference spectrum to the studied sample spectrum, which contains both contributions. The proportion of each phase was then calculated by comparing the scaled integrals of the initial and difference spectra.

More information on the method is given in Dinand et al. (2002).

2.4. Pulp characterization

The pulps were characterized according to the following standards: Kappa number: ISO 302-1981, Degree of polymerization (DPv): Tappi Test Method T230 om-99 and Hexeneuronic acid groups in pulp: TAPPI/ANSI T 282 om-13.

Table 2
Conditions of the “cold caustic extraction”.

Normalized value for temperature	Normalized value for NaOH concentration	Temperature (°C)	Sodium hydroxide solution concentration (%)
–1	–1	35	5
1	–1	85	5
–1	1	35	11
1	1	85	11
–1.414	0	25	8
1.414	0	95	8
0	–1.414	60	3.8
0	1.414	60	12.2
0	0	60	8

2.5. Pulp samples and purification processes

A mill Elemental Chlorine Free (ECF) bleached mixed softwood kraft pulp was used for the cold caustic extraction tests. For the A + HCE experiments, a mixed softwood oxygen bleached kraft pulp from the same mill was used. The characteristics of both pulp samples are described in Table 1. A third softwood pulp sample (oxygen bleached) from another mill was added in the study to see the sensitivity of the DP after hemicellulose extraction to the initial DP.

2.5.1. Cold caustic extraction (CCE)

Cold caustic extractions of the pulp were carried out in polyethylene bags at a consistency of 5% for 30 min. The concentration of the NaOH solution and the temperature of the reaction for the experiments are given in Table 2. After introduction of the reagents, the bag was placed in a thermostated water bath. The temperature profile was consequently divided in two parts: first a temperature rise (from room temperature to the reaction temperature) and then reaction at the target temperature.

Another procedure was also tested in which the reagents (pulp and caustic soda solution) were first heated separately to the target temperature and then mixed and kept at the temperature in a water bath during 30 min.

2.5.2. Hot acid stage (A)

The A stage was performed with sulphuric acid at pH 3 (around 3 ml of 4N H₂SO₄ solution), 10% consistency, at 5 different temperatures ranging from 90 to 150 °C and 3 reaction time, 30, 60 and 120 min. Reaction was done in an autoclave placed in a ERTAM rotating reactor. The profile of temperature was: 30 min to reach the target temperature, 30, 60 or 120 min reaction at the target temperature and 20 min down to 50 °C.

2.5.3. Hot caustic extraction (HCE)

Hot caustic extractions were carried out in an autoclave placed in an ERTAM rotating reactor. HCE were conducted at 10% consistency during 2 h. The temperature was set at 110 °C and the concentration of the sodium hydroxide solution was 1.3% (w/w).

2.6. Experimental design for evaluation of the cold caustic extraction

A central composite experimental design with two factors was used in order to evaluate the influence of the temperature and the concentration of the sodium hydroxide solution on hemicellulose extraction. It consists in an experimental plan of four tests with a centre point completed by four “star tests”. Thus, the total number of experiments was nine. The test at the centre point was repeated for repeatability test. The distance from the centre point to the “star points” was set at 1414. The experimental conditions are presented in Table 2.

The experimental results were fitted to the following second order polynomial model (Eq. (4)):

$$Y = a_0 + a_1 \times X_c + a_2 \times X_t + a_3 \times X_c \times X_t + a_4 \times X_c^2 + a_5 \times X_t^2 \quad (4)$$

where Y is the response of the experiment; X_c is the normalized variable representing sodium hydroxide concentration (w/w%); X_t is the normalized variable representing temperature (°C); a₁, ..., a₅ are the coefficients of the model.

The coefficients of the model were determined by multi-linear regression using the Excel regression function.

2.7. Extraction rate

The extraction rate defined by Eq. (5) was used in the discussion to evaluate the efficiency of the treatments.

$$\text{Extraction rates (\%)} = \left(1 - \frac{X_f}{X_i}\right) \times 100 \quad (5)$$

where X_f is the xylan or glucomannan content of the pulp after extraction and X_i is the initial xylan or glucomannan content of the pulp.

3. Results and discussion

3.1. Cold caustic extraction (CCE): results of the experimental design

The efficiency of the cold caustic extraction in terms of hemicellulose removal was first evaluated on a fully bleached softwood kraft pulp. Table 3 shows the carbohydrate composition of the extracted pulp under the conditions applied in the experimental design.

In order to observe the influence of the temperature and the NaOH concentration during CCE on hemicellulose removal, the evolution of the extraction rate of xylan and glucomannan was modelled by multi-linear regression.

3.1.1. Effect on hemicelluloses extraction

As expected, the hemicellulose content was reduced with an increase of the sodium hydroxide concentration. This observation was in accordance with common knowledge about CCE in this range of NaOH concentration (Sixta, 2006). The influence of the temperature was secondary. Nevertheless, it can be noticed that the extraction was minimum around 60 °C and increased when temperature goes down or goes up beyond this value. This observation can be explained by the opposite effect of two phenomena. On the one hand, cellulose swelling is enhanced when temperature decreases, which favors hemicellulose removal. On the other hand, when temperature increases, peeling reaction can be activated and may contribute to some hemicellulose degradation and dissolution.

Figs. 1 and 2 show the specific evolution of the glucomannan and the xylan content (respectively) with sodium hydroxide concentration and temperature. In both case, sodium concentration was the most important parameter. However, a difference in extraction rate was noticed between glucomannan and xylan (60% and 85%, respectively, at the highest efficiency). This difference of behavior was already noticed in the literature (Janzon et al., 2008) and is essentially linked to the presence of carboxyl groups on the xylan molecules.

In the best experimental conditions, a final hemicellulose content of 5.4% was obtained, which is at the higher side of common values for dissolving pulp grades. Nevertheless, the model suggests that at higher temperature a better extraction should be achieved. One test at higher temperature (110 °C) was realized to enhance

Table 3
Carbohydrates composition content of the samples after CCE carried out on the fully bleached softwood kraft pulp.

Temperature (°C)	NaOH solution concentration (w/w %)	Cellulose content (%)	Glucmannan content (%)	Glucmannan extraction rates (%)	Xylan content (%)	Xylan extraction rates (%)	Hemicellulose content (%)	Hemicellulose extraction rates (%)
35	5	90.9	6.3	14.9	2.8	58.2	9.1	35.5
85	5	91.2	6.1	17.6	2.7	59.7	8.8	37.6
35	11	93.7	4.7	36.5	1.6	76.1	6.3	55.3
85	11	94.6	4.1	44.6	1.3	80.6	5.4	61.7
25	8	93.3	5.0	32.4	1.7	74.6	6.7	52.5
95	8	93.2	5.2	29.7	1.6	76.1	6.8	51.8
60	3.8	89.5	7.0	5.4	3.5	47.8	10.5	25.5
60	12.2	94.5	4.1	44.6	1.4	79.1	5.5	61.0
60	8	92.5	5.6	24.3	1.9	71.6	7.5	46.8

Table 4
Results of the CCE test at 110 °C for the fully bleached pulp.

Temperature (°C)	NaOH solution concentration (w/w %)	Cellulose content (%)	Glucmannan content (%)	Xylan content (%)	Hemicellulose content (%)	Cellulose degree of polymerisation
110	11	95.9	3.2	0.9	4.1	800
85	11	94.6	4.1	1.3	5.4	1045
35	11	93.7	4.7	1.6	6.3	1155

glucmannan removal by peeling reaction. The result of this test is presented in Table 4.

The results confirmed the model prediction. The hemicellulose content was reduced from 5.4% to 4.1%. It shows that temperatures higher than 90 °C have a positive effect on hemicellulose removal. However, under these conditions a decrease of the cellulose degree of polymerization occurred, as shown in Table 5. This indicates that in spite of the relatively low temperature range some alkaline hydrolysis took place.

3.1.2. Evolution of the cellulose II content

At this level of caustic soda concentration cellulose mercerization occurs. Mercerization consists in the conversion of cellulose I polymorph (native cellulose) into cellulose II. Formation of cellulose II is the result of the swelling of cellulose. The cellulose II was reported to be detrimental to dissolving pulp reactivity (Krässig, 1993). The objective was to investigate the influence of the temperature in CCE on cellulose II formation. ¹³C solid state NMR spectroscopy was used to measure the cellulose II content of the pulp after cold caustic extraction carried out under the conditions

of Table 2. Conversion of cellulose I to II was followed by the appearance of a signal at 107 ppm, typical for cellulose II, and by the simultaneous decrease of the C6 signal intensity at 65 ppm, typical for cellulose I (Dinand et al., 2002).

Cellulose II content was measured after each test of the experimental design. Results are reported for the experiments with 11% NaOH concentration only (Table 5). Unexpectedly, the values are very similar (around 70%) at the two temperatures applied (35 and 85 °C). Further experiments were carried with another procedure for the caustic extraction as described in materials and methods section (procedure 2). In this second procedure, pulps and NaOH solution were separately heated and then mixed together whereas in the procedure of the experimental design (procedure 1) pulp and NaOH solution were mixed without pre-heating. With this procedure, no cellulose II was detected at 90 °C and a low hemicellulose extraction was obtained.

It is well known that pulp swelling decreases with a temperature increase and occurs in a short time (Sixta, 2006). Same observations can be done for cellulose II content since cellulose II formation is the result of swelling. Since pulp swelling must favor hemicellulose

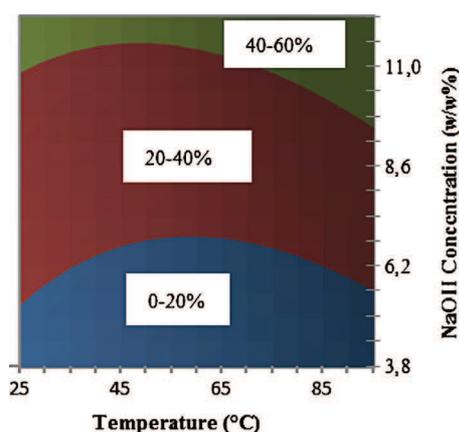


Fig. 1. Evolution of the glucomannan extraction rates with NaOH concentration and temperature for the fully bleached pulp. Model equation is $Y_{glucmannan} = 24.63 + 0.91X_t + 13.11X_c + 1.68X_t \times X_c + 3.13X_t^2 + 0.35X_c^2$ ($R^2 = 0.951$). $Y_{glucmannan}$ denotes the extraction rate of glucomannan during the CCE. X_c and X_t represent the normalized variable representing the sodium hydroxide concentration (w/w%) and the temperature (°C), respectively.

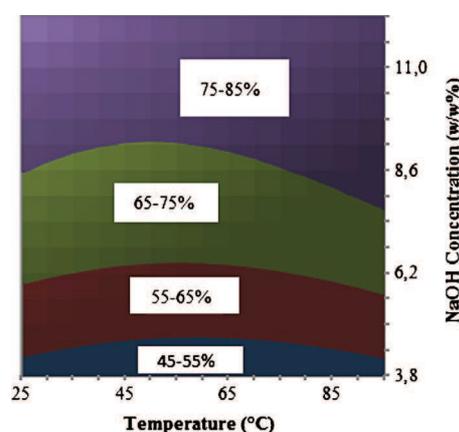


Fig. 2. Evolution of the xylan extraction rates with NaOH concentration and temperature for the fully bleached pulp. Model equation is $Y_{xylan} = 71.64 + 1.01X_t + 10.39X_c + 0.75X_t \times X_c + 1.68X_t^2 - 4.29X_c^2$ ($R^2 = 0.982$). Y_{xylan} denotes the extraction rate of xylan during the CCE. X_c and X_t represent the normalized variable representing the sodium hydroxide concentration (w/w%) and the temperature (°C), respectively.

Table 5
 Impact of temperature on cellulose II content.

Procedure	Temperature (°C)	NaOH solution concentration (w/w %)	Cellulose content (%)	Glucmannan content (%)	Xylan content (%)	Hemicellulose content (%)	Cellulose II content (%)
1	85	11	94.6	4.1	1.3	5.4	68
	35	11	93.7	4.7	1.6	6.3	72
2	90	11	86.9	7.1	6.1	13.1	0
	25	11	95.4	3.8	0.9	4.7	70

Table 6
 Comparison of CCE and A-HCE hemicellulose extraction processes.

	CCE 11%–35 °C	“CCE” at 11% 110 °C	A+HCE
Final DP (initial)	1080 (1000)	800 (1000)	650 (1600)
Final xylan content (initial) (%)	1.6 (6.7)	0.9 (6.7)	2.9 (7.4)
Xylan extraction rates (%)	76	87	60
Final glucmannan content (initial) (%)	4.7 (7.4)	3.2 (7.4)	2.6 (6.7)
Glucmannan extraction rates (%)	36	57	60
Yield (%)	90	Non-determined	74
Cellulose II (%)	72	65	0

extraction, the result of procedure 2, where high temperature is applied immediately, is quite expected, since swelling must be very poor, as indicated by the absence of cellulose II. In the procedure 1, the gradual increase of temperature does not prevent cellulose from swelling which leads to good removal of hemicellulose (but also cellulose II formation). The fact that the result is better at 90–110 °C than at 35 °C would be due to the contribution of hemicellulose degradation by NaOH (peeling and alkaline hydrolysis).

3.2. A stage + HCE

Acid treatment of kraft pulp (pH 3 at 90–95 °C during 2–4 h) is known to remove hexenuronic acids (hexA) which otherwise would consume some of the expensive bleaching chemicals. To improve the efficiency of this treatment, Clavijo et al. (2012) have suggested to increase the temperature beyond 100 °C. The results showed that a more effective removal of hexA can be achieved at higher temperature with a limited additional degradation of the cellulose. However, this study did not mention any impact on hemicellulose removal. The extraction of hemicellulose by acid treatment of wood chips has been extensively covered during the past 10 years (Yoon et al., 2008; Li et al., 2010) but very few studies dealt with acid extraction of kraft pulps. One recent patent described a method for the extraction of xylan by direct application of acid on pulp (Heikkil et al., 2004). Also recently, a study focused on hot water extraction (temperature treatment comprise between 200 and 240 °C) of a hardwood kraft pulp (Borrega and Sixta, 2013). The residual xylan was around 5–7% which might be suitable for viscose application.

In this study, the acid stage (A) at temperature from 90 to 150 °C was tested on an oxygen bleached pulp, which is the normal location of an acid treatment in industrial bleaching operations, to measure the influence of this treatment, associated with a hot caustic treatment on hemicellulose extraction. It is expected that the acid stage would not only depolymerize the hemicelluloses but also create new reducing end groups which would favor peeling reactions in the subsequent hot alkaline treatment. This process (A-HCE) could represent an alternative to CCE for pulp purification. The main advantages would be a significant reduction of the quantity alkali used (120 kg of NaOH) per ton of pulp instead of a

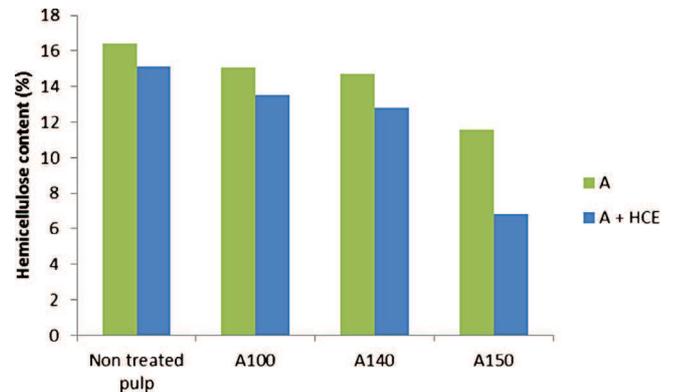


Fig. 3. Hemicellulose content after A and A-HCE (110 °C, 12% NaOH on pulp oxygen bleached pulp); non-treated pulp columns correspond to the original pulp and HCE alone applied on original pulp.

minimum of 1000 kg/ton for CCE) and thereby no cellulose II should be formed.

3.2.1. Impact of A-HCE on hemicellulose content

The hemicellulose content of the pulps after 2 h of acid treatment at different temperatures (up to 150 °C) was measured. A limited extraction of hemicellulose was observed which confirmed that under these temperature conditions the removal of hexA is rather selective and is not caused by extensive hydrolysis of the xylosidic linkages (Fig. 3).

However, this does not mean that the hemicelluloses have not been partially hydrolyzed and new reducing end groups have not been formed. If so, a subsequent alkaline extraction stage should be beneficial in providing both peeling reaction and hemicellulose solubilization. A substantial reduction of the hemicelluloses content was actually observed after hot caustic extraction (110 °C, 12% NaOH on pulp) when the A stage had been performed at 150 °C (Fig. 3). Then, the total extraction rate was of 63% which led to a residual content close to 6%.

A severe depolymerization of the cellulose chains stage was observed (Fig. 4). Plotting the DP versus the hemicellulose content

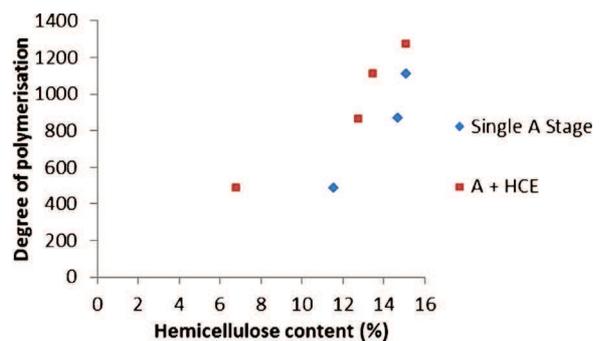


Fig. 4. Degree of polymerisation versus hemicellulose content (initial DP 1270).

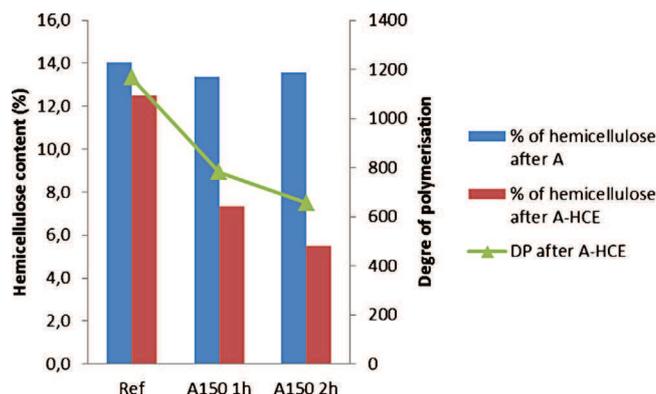


Fig. 5. Hemicellulose content after A and A-HCE and degree of polymerization after A-HCE (pulp of initial DP 1600).

after A and HCE shows that the severity of the A stage is the main cause of the depolymerization while the removal of the hemicellulose during HCE is not accompanied by any DP change.

The final DP is obviously related to its initial value in the untreated pulp. Similar tests were carried out on a softwood kraft pulp from another mill with a DP of 1600 after oxygen bleaching (Fig. 5). Final DP was significantly higher. This shows that acceptable DP can be reached after A-HCE provided that the initial DP is sufficient (a value of around 1600 is quite conventional). However, subsequent bleaching steps are required to remove the remaining lignin and get full brightness. If this bleaching operation is not going to affect the hemicellulose content, it may reduce somewhat the degree of polymerization of the pulp depending on the chemical used.

Although the A-HCE process led to hemicellulose contents which were rather in the upper range for some of the applications sought (higher grade dissolving pulp) this approach deserves consideration since no cellulose II was formed.

3.2.2. Impact of A+HCE on hexA content

A side advantage of the A+HCE process is that part of the hexenuronic acids present after oxygen delignification are removed during the A step. The influence of temperature and time on hexenuronic acid removal is presented in Fig. 6. The removal of hexenuronic acid increased with the temperature and time. It can be noticed that the removal was almost complete when the temperature was higher than 120 °C. This result is in accordance with previous work (Clavijo et al., 2012).

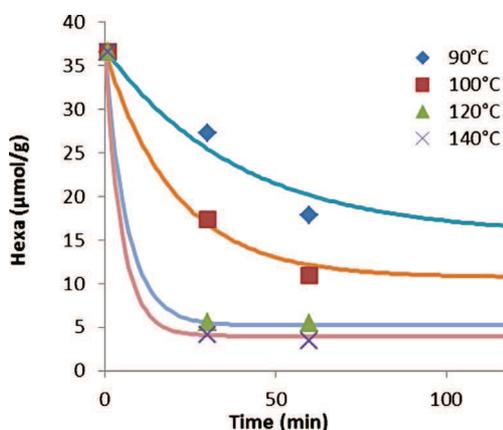


Fig. 6. Evolution of hexA pulp content as a function of time and temperature for the oxygen bleached pulp.

3.3. Comparison of the CCE and A+HCE stage

Table 6 makes a comparison of the CCE and A+HCE processes. A similar glucomannan extraction rate was observed in both processes but a higher extraction of xylan is achieved with CCE. A good preservation of cellulose chains is observed during CCE whereas an important DP loss occurred during A-HCE. However, cellulose II was not produced by A-HCE process, which should lead to better reactivity (Christoffersson, 2004).

4. Conclusion

70% of the hemicellulose could be removed from a softwood kraft pulp by a modified CCE process in which the caustic soda solution was mixed with the pulp at room temperature and then the mixture was heated up to 90–110 °C. This procedure combined good swelling and some chemical degradation of the hemicellulose. In this process most of the cellulose was converted to cellulose II. An alternative approach was investigated in an attempt to avoid the formation of cellulose II totally. It consisted in an acid stage at high temperature (up to 150 °C) followed by a hot caustic extraction at 110 °C (A-HCE). Directly applied on the oxygen treated softwood pulp an efficient hemicellulose removal (>60%) was achieved, slightly below the CCE performance. This effect must be the result of some acid hydrolysis of the hemicellulose chains combined with the peeling of the fragments. Some alkaline hydrolysis might also occur. No cellulose II was formed during this process, which should favor the pulp reactivity. However the cellulose DP suffered from the A treatment, but could be kept at an acceptable level for viscose grades.

Acknowledgment

This work has been conducted in the framework of the “Polywood project” financed by French R&D National Agencies.

References

- Borraja, M., Sixta, H., 2013. Purification of cellulosic pulp by hot water extraction. *Cellulose* 20, 2803–2812, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-013-0086-1>.
- Clavijo, L., Cabrera, M.N., Kuitunen, S., Liukko, S., Rauhala, T., Vuorinen, T., 2012. Changes in a eucalyptus kraft pulp during a mild acid treatment at high temperature. *Papel* 73, 59–64.
- 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, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1015877021688>.
- Christoffersson, E., 2004. *Dissolving pulp: Multivariate Characterisation and Analysis of Reactivity and Spectroscopic Properties*. Umeå University, Umeå.
- Gehmayr, V., Schild, G., Sixta, H., 2010. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application. *Cellulose* 18, 479–491, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9483-x>.
- Hämmerle, F.M., 2011. *The cellulose gap (the future of cellulose fibres)*. *Lenzinger Berichte* 89, 12–21.
- Heikkilä, H., Lindroos, M., Sundquist, J., Kauliomki, S., Rasimus, R., 2004. Preparation of chemical pulp and xylose, utilizing a direct acid hydrolysis on the pulp. US patent 6,752,902.
- Ibarra, D., Köpcke, V., Larsson, P.T., Jääskeläinen, A.-S., Ek, M., 2010. Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp. *Bioresour. Technol.* 101, 7416–7423, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.050>.
- Janzon, R., Puls, J., Bohn, A., Potthast, A., Saake, B., 2008. Upgrading of paper grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: yields, molecular and supramolecular structures of nitren extracted pulps. *Cellul. Dordr. Neth.* 15, 739–750, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-008-9224-6>.
- Koepcke, V., Ibarra, D., Larsson, P.T., Ek, M., 2010. Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 25, 31–38.
- Krässig, H.A., 1993. In: Huglin, M.B. (Ed.), *Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity*. Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon.
- Li, H., Saeed, A., Jahan, M.S., Ni, Y., van Heiningen, A., 2010. Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process. *J. Wood Chem. Technol.* 30, 48–60, <http://dx.doi.org/10.1080/02773810903419227>.

- Marechal, A., 1993. Acid extraction of the alkaline wood pulps (kraft or soda/anthraquinone) before or during bleaching. Reason and opportunity. *J. Wood Chem. Technol.* 13, 261–281, <http://dx.doi.org/10.1080/02773819308020517>.
- Mateos-Espejel, E., Radiotis, T., Jemaa, N., 2013. Implications of converting a kraft pulp mill to a dissolving pulp operation with a hemicellulose extraction stage. *Tappi J.* 12, 29–38.
- Patrick, K., 2011. Dissolving pulp gold rush in high gear. *Pap.* 360°, 8–12.
- Puls, J., Janzon, R., Saake, B., 2006. Comparative removal of hemicelluloses from paper pulps using nitren, cuen, NaOH, and KOH. *Lenzing Berichte* 86, 63–70.
- Rydholm, S.A., 1965. *Pulping Processes*. Interscience Publishers.
- Schild, G., Sixta, H., 2011. Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell. *Cellul. Dordr. Neth.* 18, 1113–1128, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-011-9532-0>.
- Schild, G., Sixta, H., Testova, L., 2010. Multifunctional alkaline pulping, delignification and hemicellulose extraction. *Cell. Chem. Technol.* 44, 35–45.
- Sixta, H., 2006. *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH, Herbert Sixta.
- Sixta, H., Iakovlev, M., Testova, L., Roselli, A., Hummel, M., Borrega, M., Heiningen, A., Froschauer, C., Schottenberger, H., 2013. Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose* 20, 1547–1561, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-013-9943-1>.
- Sobue, H., Kiessig, H., Hess, K., 1939. The cellulose–sodium hydroxidewater system as a function of the temperature. *Z. Phys. Chem. B* 43, 309–328.
- Yoon, S.-H., Cullinan, H.T., Krishnagopalan, G.A., 2010. Reductive modification of alkaline pulping of southern pine integrated with hydrothermal pre-extraction of hemicelluloses. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 5969–5976, <http://dx.doi.org/10.1021/ie100005v>.
- Yoon, S.-H., Macewan, K., Van Adriaan, H., 2008. Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery. *Tappi J.* 7, 27–32.

Benoît Arnoul-Jarriault*, Raphaël Passas, Dominique Lachenal and Christine Chirat

Characterization of dissolving pulp by fibre swelling in dilute cupriethylenediamine (CUEN) solution in a MorFi analyser

DOI 10.1515/hf-2015-0167

Received July 27, 2015; accepted November 5, 2015; previously published online xx

Abstract: The swelling of dissolving pulps has been investigated by a new method based on the MorFi[®] analyser, which is measuring the width variation of thousands of fibres in a cupriethylenediamine (CUEN) solution in a few minutes. Pulps from various origins were analysed coming from softwood, birch wood, eucalyptus wood, kraft pulps, sulphite pulps and ECF and TCF bleached pulps, which were modified by several treatments including chemical (cold caustic extraction, hypochlorite) or enzymatic (cellulase) methods. The swelling was much affected by the crystalline form of cellulose and the hemicellulose content but did not depend neither on the cellulose DP nor on the fibre structure (hardwood vs. softwood). The dissolving pulp reactivity in the viscose process was also assessed by swelling in dilute solutions of cupriethylenediamine (CUEN) instead of the Fock's method.

Keywords: cellulose swelling, cupriethylenediamine (CUEN), dissolving pulp, fibre morphology, Fock's reactivity

Introduction

Dissolving pulp is the raw material for production of regenerated cellulose and cellulose derivatives. The demand on textile fibres, for example, is increasing and the improvement of the quality of dissolving pulps is still a research topic. For example, several pre-treatment of dissolving pulps in order to enhance their properties

have been investigated (Kihlman et al. 2011; Li et al. 2012; Ambjörnsson et al. 2014). The various dissolving pulps have common that their processing involves, in most cases, chemical reactions and that their reactivity is one of the most important parameters for quality evaluation. A reactive pulp improves the efficiency of the subsequent process in terms of reaction speed resulting in a more homogeneous and more valuable material, while the consumption of chemicals is reduced (Ibarra et al. 2010). The pulp reactivity is a general concept, which is defined as the capacity of a pulp to participate in diverse chemical reactions, i.e. the concept is related to the accessibility of the hydroxyl groups of cellulose to chemical reagents and depends on the structure and morphology of the fibre and on the reaction conditions, among others on the pH (Krassig 1993; Christoffersson et al. 2002; Fischer et al. 2009; Strunk et al. 2011). In the viscose process, which is the main application of dissolving pulp, cellulose dissolution is governed by its reaction with carbon disulfide (CS₂) to form the soluble cellulose xanthate. An alkaline pretreatment is practiced to for fibre swelling, which increases the OH groups' accessibility and facilitates the xanthate formation. Shortly, good swelling is a prerequisite to an acceptable reactivity.

The assessment of pulp suitability to the viscose process is commonly performed by Fock's method. It is a simplified reproduction of the viscose production at the laboratory scale (Tian 2013), in the course of which the percentage of solubilized cellulose after reaction with CS₂ is determined. By combining the results of this test with other characteristics, a broad information on the reactivity is obtained; in this context the gamma number, which represents the degree of substitution of cellulose in the cellulose xanthate (Lanieri et al. 2014), and the filter value, which is a quantification of the undissolved particles in the viscose solution (Schleicher and Bormeister 1998) are relevant. However, these methods are time consuming and require specific equipments (Christoffersson et al. 2002). Furthermore, concern about CS₂ toxicity limits their application in academic laboratories.

In this context, the fibres' thickness swelling and dissolution ability also attracted attention, which can

*Corresponding author: Benoît Arnoul-Jarriault, Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers(LGP2), Grenoble-INP Pagora, CS10065, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, France, Phone: +33 4 76 82 69 74, e-mail: benoit.arnoul-jarriault@pagora.grenoble-inp.fr

Raphaël Passas, Dominique Lachenal and Christine Chirat: Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers(LGP2), Grenoble-INP Pagora, CS10065, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, France

be observed microscopically in the Fetna system, which is a mixture of FeCl_3 /sodium tartrate/ NaOH , and in LiCl/DMAc (Unger et al. 1995). In the same way, combined with microscopic observation, N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) and cupri-ethylenediamine (CUEN) were also applied as swelling/dissolving agents by Gehmayr et al. (2012) based on the method developed by Chaudemanche and Navard (2011). However, the value of these studies is limited because only a few number of fibres could be observed and therefore the data are not necessarily representative of the behaviour of the whole pulp.

The objective of the present study was to test the MorFi apparatus for characterisation of the swelling of dissolving pulp in relation to its reactivity. The apparatus is designed to register the length, width, coarseness, kinks, and curls of 5000 fibres in <5 min. The swelling medium was CUEN as a good cellulose swelling agent. The final purpose was to assess the parameters which may control pulp swelling, like cellulose DP, cellulose crystallinity, fibre morphology, etc., and to establish a correlation between swelling ability and dissolution performance in industrial processes such as in the viscose process. The underlying hypothesis is that some correlation should exist between the swelling measures found by means of the MorFi equipment in CUEN and the Fock's values for pulp reactivity. The expectation was to find a more convenient method instead of the laborious Fock's characterisation.

Materials and methods

Preparation of pulp samples: Nine different pulps were studied (Table 1). Three pulps (# 1, 3, 4) are hardwood viscose grade dissolving pulps from the prehydrolysed kraft process (PHK), which means kraft cooking of prehydrolysed chips, which were provided by several mills (PHK1: ECF birch, PHK2 and PHK3: ECF and TCF eucalyptus, respectively). Pulp # 2 corresponds to pulp # 1 after treatment with an extra cold caustic extraction. This treatment, which is used in some

mills to extract hemicelluloses, modifies the crystalline allomorphs of cellulose, i.e. cellulose II is formed to an extent as a function of the treatment's alkalinity. The conditions given below are supposed to transform cellulose I into cellulose II with 70 to 80% cellulose II (Arnoul-Jarriault et al. 2015). Pulp # 5 is a eucalyptus acetate grade pulp obtained also by the prehydrolysed kraft process. It differs from the others by its higher DP (900 against around 700 for the others). Pulps # 6 is a softwood (pine) kraft paper pulp. It has a higher DP than dissolving pulp for viscose and contains more hemicelluloses (15% instead of around 5% in dissolving pulps for viscose). Pulp # 7 is a commercial softwood (pine) sulphite dissolving pulp (acetate grade). Like in any acetate grade pulp cellulose, it has higher DP than in viscose grade pulp. Here, the cellulose DP is particularly high (1670). Pulp # 8 corresponds to pulp # 7, which was obtained after a post treatment with NaClO (industrial abbreviation: H) followed by a reductive stage with NaBH_4 (industrial abbreviation: B). The former is performed for DP reduction (to 1000 instead of 1670). As this treatment also generates carbonyl groups, which may lead to further depolymerisation in CUEN solution (Strlic et al. 1998; Hiraoki et al. 2015), a subsequent reductive stage with NaBH_4 is needed. Pulp # 9 corresponds to pulp # 7 after a post treatment with cellulase which is another way to decrease the cellulose DP. NaClO , NaBH_4 , and NaOH solution were provided by Roth. All the pulp samples were air dried prior to the swelling experiments.

The conditions of the cold caustic extraction (CCE) applied to pulp # 1 were: 11% NaOH solution, 10% consistency at 25°C as described by Arnoul-Jarriault et al. (2015). The H stage was performed at 10% consistency in a 0.2 M acetate buffer solution (pH 4.8). The NaClO charge was 0.5% (based on oven dried pulp), as described by Perrin et al. (2014). The B stage was performed with 5% NaBH_4 (based on pulp) at 10% consistency and 25°C in a plastic bag. After 30 min, the treated pulp was washed three times.

The cellulase treatment was performed with 1,4-(1,3;1,4)- β -D-Glucan 4-glucano-hydrolase (Celluclast®, Sigma Aldrich). The treatment was performed at 50°C, for 120 min at a pH close to 5 (acetate buffer). The enzyme charge was 100 ECU g^{-1} dry weight pulp according to Koepcke et al. (2010).

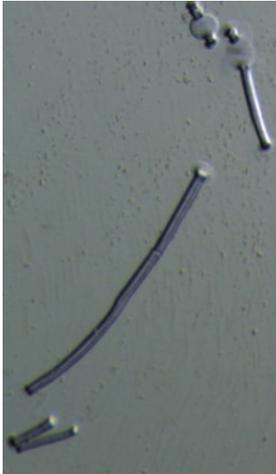
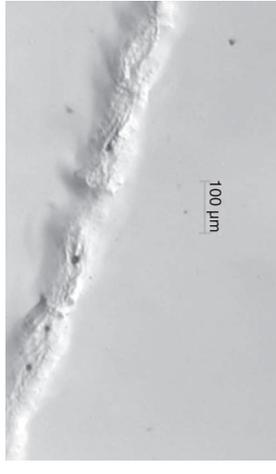
Observation by stereomicroscopy (Zeis Sycop Discovery stereomicroscope equipped with an Axiocam camera): Individual fibres were isolated from pulp at dry state by means of pliers. One extremity of cellulose fibre was attached on the plate by a small glue point. A second plate was put on the top of the previous one. The 1 M CUEN commercial solution (Panreac AppliChem) was diluted as needed (Table 2) and introduced between the two plates by capillarity.

Table 1: Pulp samples.

#	Pulp	Wood species	Post treatment	DPv	Hemi-celluloses (%)
1	PHK 1 ^a	Birch	no	690	3.8
2	PHK 1 CCE	Birch	CCE ^c	710	2.1
3	PHK 2 ECF	Eucal. ^b	no	680	4.1
4	PHK 2 TCF	Eucal. ^b	no	720	3.9
5	PHK acetate	Eucal. ^b	no	930	1.9
6	Kraft paper pulp	Pine	no	1000	15
7	Acetate pulp, sulfite	Pine	no	1670	1.5
8	Acetate pulp+H→B sulfite	Pine	HClO+NaBH ₄	1000	1.5
9	Acetate pulp+Enz, sulfite	Pine	Cellulase	1084	1.5

^aPHK: Prehydrolysis kraft pulp; ^beucalyptus; ^ccold caustic extraction.

Table 2: Microscopic observation of the influence of CUEN's concentration on pulp fibres.

CUEN concentration (mol l ⁻¹)			
0.10	0.18	0.20	0.25
No change	Moderate ballooning followed by partial dissolution	Intensive ballooning followed by total dissolution	Strong swelling followed by a direct dissolution
			
No dissolution	partial dissolution	6 min for dissolution	<1 min for dissolution

Description of MorFi apparatus: The evolution of fibre morphology in the CUEN solution was followed by a MorFi analyser (TECH-PAP, Grenoble, France). More information about the use of MorFi is described by Passas et al. (2001). The fibre length and width were assessed by image analysis of the flowing fibre suspension in the CUEN solution in a transparent channel equipped by a CCD video-camera. The weighted width and length were calculated by Eq. 1.

$$L(W) = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i} \quad (1)$$

$L(W)$ is the weighted length (or weighted width); n_i is the number of fibres in the i^{th} class; l_i is the mean length (or the mean width) of the i^{th} class.

A total of 0.5 g of dry pulp was immersed in 83 ml of distilled water during one night (around 16 h). The pulp water suspension was mixed with a magnetic stirrer during 10 min to obtain a homogeneous suspension. A defined volume of commercial 1 M CUEN solution was added to the suspension and the reaction was let to proceed during 2 min under agitation. After 2 min, the suspension was directly introduced in the MorFi apparatus (around 5 l) and the analysis was run directly. Five thousand fibres were analysed per sample in about 5 min. The method was repeated three times for each pulp. The same procedure was done in water suspension (without CUEN) to measure the initial morphological characteristics.

The variation of length (or width) is defined by Eq. (2).

$$\text{Variation of } X (\%) = \frac{(X_f - X_i) * 100}{X_i} \quad (2)$$

Where X is the length or width; X_i is the length or width without CUEN; X_f is the length or width after CUEN reaction.

Fock's test measurements: Before the Fock's test analysis, the pulp sample was air dried until it reached a dry matter content close to

92%. Around 0.5 g of pulp sample (oven dry basis) was weighted and introduced in an Erlenmeyer flask with a stopper. Fifty millilitres of 9% (w/w) NaOH solution was added and the solution was shaken during 10 min with a magnetic stirrer at 19°C (water bath). Then, 3 ml of CS₂ was added and the Erlenmeyer was closed with a stopper. The reaction (xanthation) took place for 3 h, under stirring and at 19°C. After 3 h, distilled water was added (total solution weight 100 g, P_1). The solution was centrifuged at 3400 g for 15 min to separate the unreacted cellulose from the solution. Then, 10 ml of the supernatant was weighted (P_2) and transferred into a 100 ml round bottom flask and neutralized with 3 ml of 20% (w/w) H₂SO₄ solution. The solution was degassed and the cellulose was regenerated in around 20 h. The quantity of regenerated cellulose (corresponding to the dissolved cellulose during xanthation) was measured according to the following procedure: 20 ml of H₂SO₄ 68% (w/w) was added to the round bottom flask and the suspension was shaken during 1 h. Then, 10 ml of 1/6 M K₂Cr₂O₇ solution was added and the mixture was refluxed during 1 h to complete cellulose oxidation. Thereafter, the solution was cooled to room temperature (r.t.) and diluted to 100 ml. Twenty millilitres of the solution was transferred into a 250 ml Erlenmeyer. Then 5 ml (v_1) KI ($c_1=0.1$ M) was added and the solution was titrated with Na₂S₂O₃ ($c_2=0.1$ M) with starch as indicator. The volume of consumed Na₂S₂O₃ is v_2 in Eq. 3. The percentage of reacted cellulose during xanthation (or Fock's reactivity) was calculated:

$$\text{Fock reactivity} = \frac{\left(c_1 v_1 - \left(c_2 v_2 \times \frac{100}{20} \right) \times \frac{1}{6} \times M \times \frac{1}{4} \times \frac{P_1}{P_2} \right)}{m} \times 100 \quad (3)$$

Where, M is the molecule weight of glucose unit (162 g mol⁻¹), m is the oven dry weight of the pulp sample (g), v_1 is the volume of KI added (L), c_1 is the concentration of KI solution (mol/l), v_2 is the volume of consumed Na₂S₂O₃ (L), c_2 is the concentration of Na₂S₂O₃ solution, P_1 is the real mass of the xanthation solution (≈ 100 g) and P_2 (≈ 10.4 g)

is the mass of the 10 ml taken out from the viscose solution. The (10/2) ratio results from the fact that 20 ml of oxidised sample (out of 100 ml) is used for titration, the (1/6) ratio results from the fact that each dichromate ion consumes six thiosulfate ions and the (1/4) ratio is due to the consumption of four dichromate ions by each glucose unit.

Results and discussion

Observation of individual fibres placed in a CUEN solution

For the microscopy observations of the swelling in CUEN, the commercial acetate pine pulp was selected (pulp # 7). Four CUEN concentrations were tested from 0.10 to 0.25 mol l⁻¹. The behaviours observed are summarized in Table 2. At a concentration of 0.10 mol l⁻¹, no change in the fibre morphology was observed. At 0.18 mol l⁻¹ a ballooning phenomenon appeared and was followed by a partial dissolution of the fibre ballooning in CUEN was observed before and results from a non-homogenous swelling along the fibre. Its origin was linked to the morphological variations between the between the different cell wall as proposed by Ott (1954) and more recently by Le Moigne and Navard (2009). At 0.20 mol l⁻¹, an intense ballooning occurred quickly and was followed by a total dissolution of the fibre after 6 min. At 0.25 mol l⁻¹ the fibre swelled (without ballooning) and totally dissolved in less than 1 min. This behaviour must be very general because it was also observed for the swelling and dissolution of cotton and wood fibres in N-methylmorpholine-N-oxide-water mixtures and in ionic liquids as well (Cuissinat and Navard 2006; Cuissinat et al. 2008). It shows that the swelling and dissolution mechanism do not depend necessarily on the type of solvent but rather on cellulose characteristics or fibre structure as suggested by Cuisinat et al. (2008).

Swelling quantification with the MorFi^R analyser

Four pulps (# 1, 3, 6, 9) were first analysed according to the MorFi procedure. Several CUEN concentrations were selected based on the previous microscopic observations, i.e. 0.10, 0.13, 0.16, 0.18, and 0.20 mol l⁻¹. After 2 min contact with the CUEN solutions, the MorFi^R analysis revealed the same trend for all the pulp samples, i.e. an increase of the fibre width and a decrease of the fibre length. These changes were the consequence of

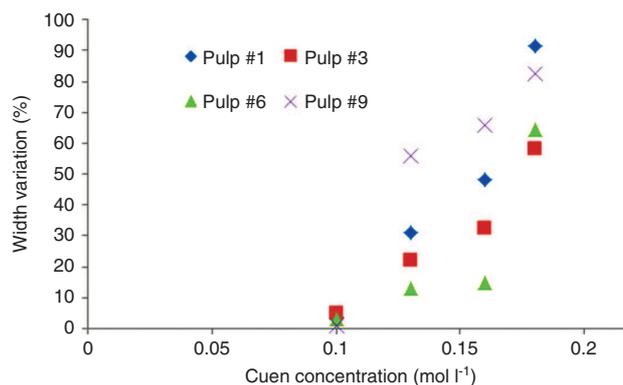


Figure 1: Influence of CUEN concentration on width variation.

fibre swelling and fragmentation. The variation of width was selected as a relevant parameter to quantify the swelling phenomenon. This parameter had been also selected in some previous studies to characterize the degree of swelling of pulp in various solvents by conventional optical observation (Unger et al. 1995; Eckhart et al. 2011).

The influence of CUEN concentration on width variation is presented in Figure 1. At 0.10 mol l⁻¹, a width variation of 4% was measured. No difference was observed between the pulps. From 0.13 to 0.18 mol l⁻¹, the width variation ranged from 10 to 92% depending on the pulp sample. At 0.20 mol l⁻¹, the fibres were notably dissolved or strongly disintegrated which made the MorFi^R results useless. These results combined with others conducted after different reaction times allowed the determination of appropriate conditions for differentiating the pulp samples with regard to swelling in CUEN. Two min retention time in 0.16 mol l⁻¹ CUEN solution at 20°C was chosen as the best condition for the following experiments.

Fibre swelling of the pulp samples

Width variation was calculated and was selected as an indirect measure of fibre swelling (Table 3). Theoretically, length shortening could also be suited as a potential indicator of morphology change due to swelling. However, the previous microscopy observation clearly indicated that the possible fibre splitting may detract the value of the results. Swelling was higher for the birch pulp (# 1) than for the eucalyptus pulps (# 3 and 4). An interesting result is the negative effect of cold caustic extraction (pulp # 2). Swelling of cellulose II is much more retarded than that of cellulose I, likely because of the higher number of hydrogen bonds between the cellulose chains. This is in line with several studies showing

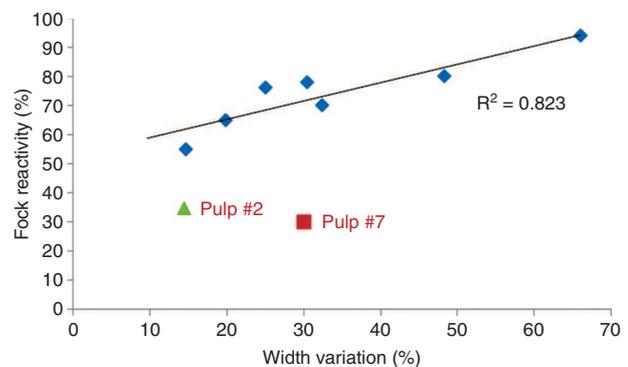
Table 3: MorFi analysis of the selected pulp samples.

#	Pulp	DP	Length			Width			Fock's reactivity (%)
			Initial (μm)	Final (μm)	Variation (%)	Initial (μm)	Final (μm)	Variation (%)	
1	PHK 1 birch	690	866	555	-36	22.6	33.5	48	80
2	PHK 1+CCE	710	713	665	-7	21.8	24.9	14	35
3	PHK 2 ECF eucal.	680	736	623	-15	21.3	28.2	32	70
4	PHK 3 TCF eucal.	720	756	642	-15	21.5	28.0	30	78
5	PHK acetate eucal.	930	695	614	-12	22.3	27.9	25	76
6	Kraft paper pulp (pine)	1000	2178	1431	-34	32.3	37.0	15	55
7	Sulfite acetate pulp (pine)	1670	2056	1731	-16	32.8	41.0	25	30
8	Sulfite acetate pulp+H→B	1000	1800	1501	-17	33.7	40.4	20	65
9	Sulfite acetate pulp+Enz	1084	1241	590	-52	32.9	54.6	66	94

that the presence of cellulose II is an obstacle to dissolution in the viscose process. Comparison between pulps # 3 and # 4 indicates that ECF and TCF bleaching processes led to the same swelling, despite the fact that the carbohydrates in TCF pulp must be more oxidised (Pouyet et al. 2014). Slightly less swelling was observed for the acetate grade pulp (# 5). Some cellulose II may be present as in this case a light CCE treatment had been performed in the mill as part of the purification process. In summary, the swelling of pine pulps did not differ much from that of hardwood pulps. As an example, the two acetate pulps (# 5 and # 7) revealed the same width variation. Therefore, swelling would not depend much on the fibre structure in terms of hardwood or softwood. The effect of DP, if any, would also be marginal, considering the difference of DP between these two acetate pulps. The fact that the pine paper grade pulp exhibited very poor swelling indicates again that more factors than DP have an influence. In this latter case, the difference is the much higher hemicelluloses content, which may increase the number of hydrogen bonds and thereby hinders the swelling. Most interesting is the comparison between pulps # 8 and # 9, which are both of the same origin (pine acetate grade pulp) and have the same DP. They differ by the nature of the chemical treatment that they have received. They exhibit drastic differences in their swelling ability. While the HB treatment, the purpose of which was to decrease the DP of the acetate pulp, had no effect on swelling, but the cellulase treatment improved the swelling considerably. For explanation, it can be postulated that the cellulase enzymes have a heterogeneous action, which creates a microporous structure leading to better accessibility of cellulose chains, which facilitates the swelling in CUEN. A second explanation could be that cellulase removes firstly the outer part of the fibre wall which otherwise would restrict the swelling (Navard and Cuisinat 2006).

Correlation between CUEN swelling and Fock's reactivity

Fock's reactivity is the conventional way to qualify a dissolving pulp for viscose application. It is a rather tedious test and needs the hazardous CS_2 , thus the incentive is strong to find alternative procedures for predicting the pulp suitability to viscose manufacture. The result of the Fock's test is governed by the pulp reactivity with CS_2 , which should have a relation to swelling in the alkaline medium. In Figure 2, the Fock's values in Table 3 are plotted against the width variations. A linear correlation was observed for most of the samples ($R^2=0.82$). However, 2 samples were clearly excluded from this correlation (pulps # 2 and 7). This may be explained by the fact that swelling is not the only parameter influencing the reaction with CS_2 , although good swelling is certainly a prerequisite for this. A good dissolution implies that the glucane chains of cellulose become separated from each other. It is reasonable to assume that cellulose with very high DP (pulp # 7) will not be dissolved easily during the Fock's procedure. When post treatments are performed to reduce the DP (# 8) the Fock's value was considerably

**Figure 2:** Fock's reactivity as a function of width variation.

increased and the moved closer to the correlation line in the plot (Figure 2). The effect of DP on Fock's values was previously discussed (Javed and Germgard 2011; Kihlman et al. 2012). In the case of pulp # 2, cellulose II is predominant, with more interactions between the chains than in case of cellulose I, which may explain its bad solubility as already observed by Krassig (1993). In summary, there is a fair correlation between width variations and Fock's values although such different fibres such as eucalyptus, birch, softwood, sulphite and kraft fibres were compared.

Conclusion

The Morfi^R analyser equipped with a CCD camera is well suited for detection of fibre swelling in CUEN (cupriethylenediamine), while 5000 fibres are analysed within a few minutes. However, the CUEN concentration and swelling time have to be optimised. Swelling is influenced by the cellulose allomorphy (cellulose I or II) and by the hemicellulose content. Contrary to expectations, neither the fibre origin from hardwood or softwood nor the DP of cellulose have significant effects on swelling. The width swelling in CUEN under optimised conditions shows fairly well correlation to dissolution properties obtained by the Fock procedure. Remarkably, fibres of various sources such as eucalyptus wood, birch wood, pine (as softwood), sulphite and kraft pulps are close by to a linear correlation line. The DP of cellulose in the Fock procedure affects more the dissolution than the width swelling in CUEN. Nevertheless, the method requires that the DP of the tested pulp is within the 600–1000 range, which is the conventional level for viscose applications.

Acknowledgements: This work has been conducted in the framework of the “Polywood project” financed by French R&D national Agencies. The authors thank Pr.Evtuguin from Aveiro University and the company Caima for assistance in the Fock's Test measurement.

References

- Ambjörnsson, H.A., Östberg, L., Schenzel, K., Larsson, P.T., Germgård, U. (2014) Enzyme pretreatment of dissolving pulp as a way to improve the following dissolution in NaOH/ZnO. *Holzforchung* 68:385–391.
- Arnoul-Jarriault, B., Lachenal, D., Chirat, C., Heux, L. (2015) Upgrading softwood bleached kraft pulp to dissolving pulp by cold caustic treatment and acid-hot caustic treatment. *Ind. Crops Prod.* 65:565–571.
- Chaudemanche, C., Navard, P. (2011) Swelling and dissolution mechanisms of regenerated Lyocell cellulose fibers. *Cellulose* 18:1–15.
- Christoffersson, K.E., Sjöström, M., Edlund, U., Lindgren, A.A., Dolk, M. (2002) Reactivity of dissolving pulp: characterisation using chemical properties, NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *Cellulose* 9:159–170.
- Cuissinat, C., Navard, P. (2006) Swelling and dissolution of cellulose part 1: free floating cotton and wood fibers in N-methylmorpholine-N-oxide-water mixtures. *Macromol. Symp.* 244:1–18.
- Eckhart, R., Hirn, U., Bauer, W. (2011) A method capable to determine damage of the outer fibre wall layers in the fine structure of papermaking fibres. *Cost Office* 1:115–124.
- Fischer, K., Schmidt, I., Fischer, S. (2009) Reactivity of dissolving pulp for processing viscose. *Macromol. Symp.* 280:54–59.
- Gehmayr, V., Potthast, A., Sixta, H. (2012) Reactivity of dissolving pulps modified by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 19:1125–1134.
- Hiraoki, R., Ono, Y., Saito, T., Isogai, A. (2015) Molecular mass and molecular-mass distribution of TEMPO-oxidized celluloses and TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* 16:675–681.
- Ibarra, D., Köpcke, V., Larsson, P.T., Jääskeläinen, A.-S., Ek, M. (2010) Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp. *Bioresour. Technol.* 101:7416–7423.
- Javed, M.A., Germgard, U. (2011) The reactivity of prehydrolyzed softwood kraft pulps after prolonged cooking followed by chlorite delignification. *BioResources* 6:2581–2591.
- Kihlman, M., Aldaeus, F., Chedid, F., Germgård, U. (2011) Effect of various pulp properties on the solubility of cellulose in sodium hydroxide solutions. *Holzforchung* 66:613–617.
- Koepcke, V., Ibarra, D., Larsson, P.T., Ek, M. (2010) Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 25:31–38.
- Krassig H.A. *Cellulose; Structure, Accessibility and Reactivity*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1993.
- Lanieri, D.B., Olmos, G.V., Alberini, I.C., Maximino, M.G. (2014) Rapid estimation of gamma number of viscose by UV spectrophotometry. *Papel.* 75:60–65.
- Le Moigne, N., Navard, P. (2009) Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water. *Cellulose* 17:31–45.
- Li, D., Sevastyanova, O., Ek, M. (2012) Pretreatment of softwood dissolving pulp with ionic liquids. *Holzforchung* 66:935–943.
- Navard, P., Cuissinat, C. Cellulose swelling and dissolution as a tool to study the fiber structure. Presented at the 7th International Symposium “Alternative Cellulose”: Manufacturing, Forming, Properties, Rudolstadt, Germany, 2006.
- Ott, M. *Cellulose and Cellulose Derivatives Part I*. Interscience Publishers Inc, New York, 1954.
- Passas, R., Voillot, C., Tarrajat, G., Caucau, G., Khelifi, B., Tourtollet, G.E.P. (2001) Morfi as a novel technology for morphological analysis of fibers. *Recents Progres Genie Procedes.* 15:259–264.
- Perrin, J., Pouyet, F., Chirat, C., Lachenal, D. (2014) Formation of carbonyl and carboxyl groups on cellulosic pulps: effect on alkali resistance. *BioResources* 9:7299–7310.
- 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.
- Schleicher, H., Borrmeister, B. (1998) Investigations on the state of solution of viscose. *Lenzing. Berichte* 78:7–11.
- Strlic, M., Kolar, J., Zigon, M., Pihlar, B. (1998) Evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the determination of molecular masses of oxidised cellulose. *J. Chromatogr. A.* 805:93–99.
- Strunk, P., Eliasson, B., Hägglund C., Agnemo, R. (2011) The influence of properties in cellulose pulps on the reactivity in viscose manufacturing. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 26:81–89.
- Tian, C. (2013) Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp. *Tappi J.* 12:21–26.
- Unger, E.W., Fink, H.P., Philipp, B. (1995) Morphometrische Untersuchungen des Quell- und Lösevorgangs von Cellulosefasern in EWNN und LiCl/Dimethylacetamid. *Papier.* 297–307.