

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université M'Hamed BOUGUERRA
Boumerdès



جامعة امحمد بوقرة
بومرداس

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

العلوم الهندسية

Département de génie de procédés

En vue de l'obtention du diplôme de magistère

Option : Chimie Industrielle. Spécialité : Technologie Textile

Thème

*BLANCHIMENT DE LA PÂTE FIBREUSE POUR
TRANSFORMATION CHIMIQUE*

Présenté par : M^{elle} Bouiri Baya

Président : HACHEMI Messaoud

Pr. UMBB.

Examineur : CHERFI Abdelhamid

MC/A UMBB.

Examineur : ZITOUNI Safiddine

MC/A EMP.

Encadreur : AMRANI Moussa.

MC/A UMBB.

Année scolaire : 2009/2010.

BOUMERDES 2010.

Dédicaces

A chaque étape cruciale de sa vie, il faut savoir dresser son bilan, reconnaître ses torts et ses raisons et rendre hommage à celui qui a été son bienfaiteur.

Ainsi, je dédis ce modeste travail à :

- *La mémoire de mon cher papa.*
- *A ma chère mère qui trouvera ici un modeste témoignage de reconnaissance pour les efforts et les sacrifices consentis tout le long de mon existence pour accomplir les exploits tant espérés depuis mon enfance.*
- *Mes chers adorables frères et sœurs ; ainsi qu'à mes neveux et à mes nièces sans oublier ma petite Randa.*
- *A mes très chères amies Karima, Nacéra, Samira, Saliha, Zohra. Sara, Abida, Faiza.*
- *A tous ceux qui m'ont encouragé à réaliser ce travail de près ou de loin surtout mes collègues du travail du CEM Ouannougha Isser et surtout mon ami Z. Hebbache.*

Je dédie cet ouvrage préparé minutieusement pour que mon nom soit porté sur la liste des étudiants ayant participé à la continuité et l'évolution de la recherche scientifique de notre cher et grand pays « L'Algérie ».

Baya BOURI

Remerciements

Nous remercions **DIEU** tout puissant de nous avoir accordé la santé, la patience, et la volonté pour accomplir ce travail.

Je commence tout naturellement par remercier fortement **M^r Moussa AMRANI** maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Ingénieur à l'Université de **Boumerdès** ayant encadré ce mémoire et qui s'est investi pleinement dans ce travail et m'a apporté une aide précieuse tant à la réalisation du travail qu'à la correction du manuscrit.

Merci pour son soutien inconditionnel, sa disponibilité, pour ses encouragements et sa sympathie.

Je remercie tout d'abord **M^r Maazouz A** de m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire de Chimie de bois et de la cellulose et d'avoir mis à ma disposition les moyens administratifs et les techniques nécessaires pour réaliser efficacement ce travail.

Je remercie les membres du jury ayant accepté de juger ce travail : **M^r Hachemi M.** Professeur à l'**UMBB** de **Boumerdès** d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'avoir également présidé mon jury de soutenance, ainsi pour son efficacité dans les tâches administratives et pour sa bonne humeur et ses conseils précieux.

Toute ma gratitude à **M^r Cherfi A.** maître de conférences à l'**UMBB** de **Boumerdès**, pour le temps consacré à juger ce travail en tant qu'examinateur.

Je souhaite également adresser mes remerciements à **M^r Zitouni S.** maître de conférences à (**EMP**) de **Bordj el Bahri** qui a accepté de participer au jury de cette soutenance.

Je voudrais également remercier **M^r Djaadi** pour m'avoir permis d'effectuer certaines analyses de mes échantillons au niveau de laboratoire de contrôle de qualité de l'Unité de production **70MC** emballage de **Bousmail**.

Je tiens à remercier les techniciens *Mahmoud, Nabila, Malika, Fatma* pour leur soutien et leur aide au sein des laboratoires de la Faculté des Sciences de L'Ingénieur de l'Université de *Boumerdès*.

J'adresse mes sincères remerciements à *M^r Akchiche O* pour ses conseils et aides sur le plan techniques au niveau du laboratoire de la chimie de bois et de la cellulose.

Je tiens à remercier tous les collègues avec qui j'ai partagé ces quatre années au laboratoire : *Karima, Nacéra, Hasni, Ammar, Nassima, Samira*.

Un grand remerciement est formulé également à *Zohra* pour lui exprimer tout ce que je ressens positivement envers elle. Grâce à elle et à son soutien continuuel j'ai pu mettre en œuvre un vœu dont je rêvais depuis mon enfance.

Je pense aussi à mes chères amies qui trouvent ici un grand merci et surtout *Salika*. En m'adressant à elle : je lui dirai : « tu resteras l'une des personnes les plus importantes pour moi. Même si la vie nous a fait prendre des chemins différents, tu es toujours dans mon cœur et tu sais que tu peux compter sur moi comme je sais que je peux compter sur toi. ».

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du CEM de *Ouanougha* à *Isser* et En particulier à *Yamina, Fadila* et à *Amel* pour leurs soutien moral.

Je ne peux me permettre de clôturer la liste de ceux qui méritent tous mes sincères remerciements sans ajouter les membres de ma famille et mes amies qui m'ont apportés une aide déterminante dans la réalisation du projet, et un soutien capital dans différentes phases de cet ouvrage surtout *Karima*.

Et enfin, merci à *Z. Hebbache* qui a été à mes côtés durant la rédaction de ce mémoire : j'espère qu'il le sera aussi pour beaucoup d'autres moments importants de ma vie. *Merci*.

Baya BOURI

Liste des abréviations

ClO₂: dioxyde de chlore

H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène;

NaClO: Hypochlorite de sodium;

TCF: Totally Chlorine Free,

ECF: Elementary Chlorine Free

HRGP: Hydroxyproline Rich Glyco Proteins

C: Carbone

O: Oxygène

H: Hydrogène

N : Azote

M : Lamelle mitoyenne ;

P : Paroi primaire ;

S : Paroi secondaire ;

S₁ : Sous couche externe ;

S₂ : Sous couche intermédiaire :

S₃ : Sous couche interne ;

pH : Potentiel d'hydrogène ;

UV : Ultraviolets ;

EO : Etape d'extraction avec NaOH, avec addition ultérieure d'oxygène gazeux comme agent de renforcement.

Ep : Etape d'extraction utilisant le NaOH avec addition ultérieure de solution **H₂O₂** comme agent de renforcement.

Eop : Etape de blanchiment par extraction alcaline utilisant du sodium hydroxyde avec addition ultérieure d'oxygène et de solution d'eau oxygénée comme agent de renforcement.

C : Traitement au Chlore,

E : Extraction alcaline,
D : Traitement au Dioxyde de chlore.
P : Traitement au peroxyde d'oxygène.
H: Hypochlorite de sodium
Z : Blanchiment a l'ozone utilisant le O₃ gazeux.
PO : Blanchiment par peroxyde sous pression
CMC : Carboxyméthylcelluloses
DS : Degré de substitution
HEC : Hydroxyéthyléthers de cellulose
SM : Substitution Moléculaire.
DCO: Demande chimique en oxygène;
DP: Degré de polymérisation;
SR: Shopper Regler
ISO: International Organization for Standardization
CTA: Cellulose Tri Acétate;

الخلاصة

الحلفاء (ستيبا تنسسيما) هي نبتة واسعة الانتشار في شمال إفريقيا وجنوب إسبانيا. خواص هذه الليفت الورقية (مرونة، نعومة، احتوائها على السليلوز) جعل منها مصدر لمادة نباتية أولية نفيسة لصناعة الورق. ولأن طول الليفة قصيرة فإن ورقة الحلفاء تأخذ خاصية رائعة في الطباعة.

في هذا الدراسة، أنتجت مادتين اثنتين سلولوزيتين [كرفت] من عناصر كيميائية مختلفة، واحدة من حلفاء أصلية والأخرى من حلفاء معالجة سلفا بحامض مخفف. بيضت المادة المحصل عليها كرفت بالتسلسل من تبييض دون كلور:

[DEPD] [دبد] ; [DEDP] [دبدب] .

أجريت لهذه المادة المحصل عليها التحاليل التالية الإنتاج، مؤشر كبا، السطوع واليباض وكذلك قيمة ألفا سليلوز. وقد أبدت المقارنة بين الحلفاء المعالجة سلفا بالحامض المخفف والحلفاء الأصلية أكثر سهولة في الطبخ ومعالجة المادة المحصل عليها بتبييض [دبد] أعطت معدلات عالية في السطوع أي البياض 94.8% ايزو، وألفا سليلوز 96.8% مع إنتاج 93.6%، مع أن تبييض [دبد] أعطت سطوع (92.8% ايزو، وألفا سليلوز 95.1% مع إنتاج 83.2%. إضافة إلى ذلك فالخصائص الفيزيوكيميائية للمادة المتحصل عليها لم تتأثر إلى حد كبير بعملية التبييض. كما أن طول التمزق أو القطع، ومؤشر التمزق والانفجار أو التكسر من صفيحة الورق مقبولة. بالنتيجة، تنتج مادة خاصة من الحلفاء يمكن أن تكون كمادة أولية للأوراق ذات الجودة العالية غير أنها تستعمل أيضا للمعالجة الكيميائية.

Résumé

L'Alfa (*Stipa tenacissima*) est une graminée vivace très répandue en Afrique du Nord et au sud de l'Espagne. Les propriétés de ses fibres foliaires (souplesse, finesse, teneur en cellulose) font de ce végétal une précieuse source de matière première pour l'industrie papetière. En raison de la longueur courte de sa fibre, le papier de l'Alfa prend bien les caractères d'imprimerie.

Dans cette étude, deux pâtes cellulosiques kraft de différentes compositions chimiques ont été produites, l'une à partir de l'Alfa originale et l'autre de l'Alfa traité préalablement par l'acide dilué. La pulpe kraft de ce dernier a été blanchie par les séquences de blanchiment sans chlore brute : **DEPD** et **DEDP**.

Le rendement, l'indice Kappa, la brillance et la teneur en α -cellulose des pulpes blanchies et écruées ont été déterminées. Il a été montré que l'Alfa prétraité se cuit plus facilement que l'originale et sa pulpe subissant la séquence de blanchiment **DEDP** a atteint des taux supérieurs

en brillance (94.8 % de norme **ISO**), en α -cellulose (96,8 %) avec un rendement de 93.6 %, comparé avec celle blanchie avec la séquence **DEPD** qui a une brillance de 92,8 % de norme **ISO**, une teneur en α -cellulose de 95,1% avec un rendement de 83.2 %. D'autre part, les propriétés physico-mécaniques de la pulpe n'ont pas été réduites considérablement par le processus de blanchiment. La longueur de rupture, l'indice de déchirure et de l'éclat des feuilles étaient acceptables. Par conséquent, la pulpe spéciale produite à partir de l'Alfa pu être considéré comme matière non seulement pour les papiers de haute qualité mais aussi pour le traitement chimique.

Abstract

Alfa, also known's as *Stipa tenacissima*, is grown in North Africa and south Spain. Due to its short fiber length, paper of halfa retains bulk and takes the block letters well.

In this study Alfa was evaluated for bleached pulp production. Two cellulose pulps with different chemical compositions were pulped by a conventional kraft process. One sample was taken from the original Alfa material and another from Alfa pretreated by diluted acid. The pulp produced from Alfa pretreated by diluted acid was bleached by elemental-chlorine-free sequences **DEPD** and **DEDP**.

Yield, Kappa number, brightness, and α - cellulose content of bleached and unbleached pulps were evaluated. The results show that during the chemical pulping process, treated Alfa cooked more easily than the original Alfa. The treated Alfa pulp also showed very good bleaching, reaching a brightness level of 94,8 % **ISO**, yield 93.6 % at an α -cellulose content 96.8 % with a **DEDP** bleaching sequence, compared to 83.2 % **ISO** brightness level, 92.8% yield, and 95.1 % α -cellulose content for bleached pulp with a **DEPD** bleaching sequence. On the other hand, the physical-mechanical properties of pulp were not notably reduced by the bleaching process. Breaking length, tear, and burst index of paper sheets was acceptable. Therefore, this Alfa material could be considered as a worthwhile choice for cellulosic fiber supply.

Table de matières

Sommaire

Introduction	01
---------------------------	----

Chapitre 1 : La matière lignocellulosique.

Introduction.....	04
I .1. Le bois.....	05
I .2. La matière végétale annuelle ou pérenne.....	05
I .2.1. Le coton.....	05
I .2.2. La canne à sucre.....	06
I .2.3. Le bambou.....	07
I .2.4. La paille.....	07
I .2.5. Le lin.....	07
I .2.6. Le chanvre.....	08
I .2.7. La ramie.....	08
I .2.8. Le raphia.....	09
I .2.9. L'alfa.....	09
I .3. Structure anatomique de la matière lignocellulosique.....	09
I.3.1. Plan ligneux.....	11
I.3.2. Ultra structure des parois cellulaires.....	12
I .4. Composition chimique de la matière lignocellulosique.....	15
I.4.1. La cellulose.....	17
I.4.2. Les hémicelluloses.....	18
I.4.3. La lignine.....	19
I.4.4. Les matières extractibles.....	21

Chapitre 2 : Chimie de production de la pâte fibreuse.

Introduction.....	23
II .1.Techniques de production de la pâte fibreuse.....	23
II.1.1. Les cuissons alcalines.....	23
II.1.1.1. Procédé à la soude.....	24
II.1.1.2. Procédé Kraft.....	24
II.1.1.2.1. Chimie de la fabrication de la pâte kraft.....	25
II.1.1.3. Procédé monosulfite.....	26

II.1.1.4. Procédé au bisulfite.....	27
II.1.2. Les cuissons acides.....	28
II.1.2.1. Chimie de la fabrication de la pâte au sulfite.....	29
II.1.3. Procédés à base de solvants.....	31
II .2. Les techniques de cuisson.....	32
II.2.1. Mise en copeaux.....	32
II.2.2. Cuisson discontinu.....	32
II.2.3. Cuisson continu.....	33

Chapitre 3 : Blanchiment de la pâte fibreuse.

Introduction.....	35
III.1. Les agents de blanchiment.....	35
III.1.1. Chlore et la soude.....	35
III.1.2. Hypochlorite.....	36
III.1.3. Chlorite de sodium (NaClO_2).....	37
III.1.4. Dioxyde de chlore ClO_2	38
III.1.5. Peroxyde d'hydrogène.....	39
III.1.6. L'acide peracétique.....	40
III.1.7. Peroxyde de sodium (Na_2O_2).....	41
III.1.8. Oxygène.....	41
III.1.9. Ozone.....	41
III.2. Les principaux processus physico-chimiques du blanchiment de la pâte fibreuse...	42
III.2.1. Blanchiment au chlore.....	42
III.2.2. Extraction alcaline.....	44
III.2.3. Extraction alcaline modifiée (E_0 , E_p ou E_{0p}).....	45
III.2.4. Blanchiment à l'hypochlorite.....	45
III.2.5. Blanchiment au dioxyde de chlore.....	46
III.2.6. Blanchiment aux peroxydes.....	47
III.2.7. Blanchiment à oxygène.....	47
III.3. Les facteurs influençant sur le processus de blanchiment et la qualité de la fibre cellulosique.....	48
III.3.1. La consommation de l'agent de blanchiment	49
III.3.2. La concentration de la pâte.....	49
III.3.3. Le pH du milieu.....	49

III.3.4. La température et la durée de blanchiment.....	49
III.4. Les séquences de blanchiment.....	49

Chapitre 4 : Utilisation de la fibre chimique.

Introduction.....	53
IV.1. Pâtes spéciales.....	53
IV.2. Accessibilité et réactivité de la cellulose.....	55
IV.2.1. Ethérification.....	57
IV.2.1.1. Méthylcellulose.....	57
IV.2.1.2. Les Carboxyméthylcelluloses (CMC).....	60
IV.2.1.3. Hydroxyéthyléthers de cellulose (HEC).....	61
IV.2.2. Estérification.....	62
IV.2.2.1. Nitrate de cellulose.....	63
IV.2.2.2. Nitrites de cellulose.....	64
IV.2.2.3. Sulfates de cellulose.....	64
IV.2.2.4. Procédé viscosé.....	65
IV.2.2.4.1. Procédé à la soude	65
IV.2.2.4.2. Procédé au cuivre.....	66
IV.2.2.5. Acétates de cellulose.....	67

Partie expérimentale.

1. Préparation de l'alfa pour la cuisson.....	68
2. Préhydrolyse de l'alfa	68
3. Cuisson.....	68
4. Préparation de la pâte écrue et techniques de blanchiment.....	70
4.1. Préparation du dioxyde de chlore.....	71
4.2. Blanchiment au dioxyde de chlore.....	72
4.3. Extraction alcaline.....	72
4.4. Blanchiment à l'eau oxygénée.....	72
5. Techniques des principales analyses.....	73
5.1. Indice kappa.....	73
5.2. Détermination de l' α -cellulose.....	74
5.3. Détermination de la blancheur de la pâte cellulosique.....	75
5.4. Détermination de la concentration de dioxyde de chlore.....	75

Résultats et interprétations.

1. Composition chimique de l'alfa.....	77
2. Caractérisation de la pâte écrue.....	78
3. Extraction d'alcali.....	81
4. Séquences de blanchiment	84
5. Caractéristiques physico-mécaniques de la pâte fibreuse.....	87

<i>Conclusion</i>	90
--------------------------------	----

<i>Références bibliographiques</i>	93
---	----

Annexes.

Introduction

« Plus une idée est belle, plus la phrase est sonore »

Gustave Flaubert

La consommation de la matière lignocellulosique dans le monde a augmenté de 50% pendant la dernière décennie, et la croissance quantitative de la production de papier et textile a été accompagnée d'une demande de nouvelles catégories et des développements technologiques en réponse aux défis écologiques. Dans ce sens, en raison du manque de bois, les matériaux non-bois tels que les plantes annuelles ont suscité plus d'attention ces dernières années pour produire la pulpe, le papier, le papier cartonné, et les dérivés de cellulose.

Actuellement, dans les pays développés, d'environ 60% de fibres de cellulose proviennent des matières premières annuellement renouvelables, telles que la bagasse (fibres de canne à sucre), la paille de céréale, le bambou, les roseaux, l'alfa (*Stipa tenacissima*), le jute, le lin textile, et le sisal.

L'Alfa est une plante endémique du bassin méditerranéen occidental, qui se développe dans les conditions semi arides de l'Afrique du Nord et du sud de l'Espagne. On l'estime, la surface couverte par l'Alfa, approximativement à 4,5 millions d'hectares en Algérie ; l'information plus récente a donné 3 millions d'hectares seulement. En Algérie, l'Alfa se développe principalement sur les hauts plateaux. Le rendement de l'exploitation change avec la densité de la nappe d'Alfa de 400 à 2000 kilogrammes/ha.

Les fibres de l'Alfa ont les murs épais et sont courtes, moins de 3 millimètres de longueur, avec une longueur moyenne de 1,5 millimètre. Le diamètre de fibre change d'environ 0,005 à 0,015 millimètre, avec une moyenne d'environ 0.012 millimètre, donnant une longueur au rapport de diamètre de 125. L'Alfa contient 65 -70 % d'holocellulose, 18 - 25 % de lignine, 25 - 30 % de pentosanes et 4 - 5 % de matières minérales. La bonne solubilité de cette lignine dans un liquide alcalin a permis d'employer des cuissons avec une alcalinité moins active et une température moins élevée.

L'obtention de fibres blanches nécessite un traitement complémentaire de blanchiment afin d'éliminer les restes de lignine fortement colorés. Ces fibres de cellulose sont utilisées principalement pour la production de papier blanc pour impression. Une très faible proportion est destinée, après traitement chimique supplémentaire, à la production de cellulose pure pour usages chimiques. Cette dernière application offre une meilleure valeur ajoutée et suscite aujourd'hui un grand intérêt du fait du potentiel offert par la cellulose pour la synthèse de polymères et de produits divers issus de la biomasse, matière première renouvelable. Les obstacles, à une utilisation chimique plus importante de la cellulose, sont sa contamination par des hémicelluloses,

son manque de réactivité en raison de sa structure fibreuse et son trop grand degré de polymérisation. L'opération préalable de blanchiment nécessaire pour toutes ces applications est difficile.

L'utilisation du chlore élémentaire dans le processus de blanchissement de la pâte cellulosique cause la formation des produits chimiques toxiques tels que des dioxines, des furannes, et des halogénures organiques adsorbables dans l'eau [34]. Les caractéristiques des effluents de la fabrication de la pâte blanche ont le potentiel d'être dangereuses pour l'être humain et à la vie marine. À cet effet, Au cours des quinze dernières années, les impacts environnementaux du blanchiment de la pâte à papier fabriquée par voie chimique ont été fortement réduits grâce au développement rapide des nouvelles technologies dites **ECF** (*Elemental Chlorine Free*).

La séquence de blanchiment **ECF** utilise le dioxyde de chlore comme réactif principal de délignification. Celui-ci agit comme agent délignifiant en début de séquence (stade D₀), puis comme agent blanchissant, réagissant sur les ultimes structures oxydables de la lignine résiduelle. En effet, selon une étude théorique fondée sur le mécanisme de délignification par **ClO₂**, l'ouverture des noyaux aromatiques de la lignine et la formation d'unités acides carboxyliques, impliquant un transfert de 4 équivalents redox par noyau aromatique, devrait suffire à assurer la solubilisation et l'extraction de la lignine. Le bioxyde de chlore est un réactif de blanchissement très sélectif, oxydant préférentiellement la lignine en présence des hydrates de carbone, là en préservant la qualité de fibre. En outre, le ClO₂ produit de moins de produits organiques chlorés ou de composés organiques chlorés absorbables que le chlore [34].

L'objectif de notre étude sera donc de réduire l'Alfa en pâte blanchie en vue d'obtenir une pâte fibreuse destinée au traitement chimique.

Nos travaux se décomposent en deux parties : théorique et expérimentale.

La partie théorique renferme quatre chapitres :

- **Le chapitre I** : Ici nous décrivons la matière lignocellulosique, en insistant plus particulièrement sur sa composition élémentaire et chimique. Nous rappelons également la matière végétale annuelle et pérenne.

- **Le chapitre II** est consacré à la chimie de production de la pâte fibreuse. Dans un premier temps, nous avons exposé les techniques de cuisson de la matière lignocellulosique et les principaux procédés de cuisson. Nous avons présenté également des schémas réactionnels simplifiés de chaque procédé .

- Dans **le chapitre III**, nous avons décrit les agents de blanchiment les plus utilisés, le processus de blanchiment, les facteurs influant le blanchiment et les séquences de blanchiment de la pâte fibreuse.

- Dans **le chapitre IV** , nous avons présenté la fibre spéciale et son utilisation à des fins chimiques.

- Dans la partie expérimentale, nous avons décrit le dispositif expérimental de cuisson et de blanchiment ainsi que les méthodes d'analyses et de préparation des agents de blanchiment. Les résultats obtenus des expériences de la caractérisation de l'Alfa , de la cuisson, du blanchiment sont traités et interprétés.

Partie Théorique

« Le savoir n'est pas toujours la vérité, il y'a une vérité au delà de la connaissance »

Shakespeare

Chapitre I :
La matière
lignocellulosique.

Introduction

La matière lignocellulosique est composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans des quantités variables. Elle contient aussi jusqu'à 8 % de substances minérales (cendres, silice) et son taux d'humidité varie de (10 à 80) %. Les proportions de carbone, hydrogène et oxygène varient d'un type de biomasse à l'autre mais restent relativement semblables : environ 50 % de **C**, 40 % de **O** et 6 % de **H** ainsi que très peu de **N** (de 0,4 à 1,2 % environ) [1 - 5].

Les différents constituants de la matière lignocellulosique présents dans une biomasse sont agencés de manière très complexe (**Fig.1**) [6]. La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre ; les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses et les lamelles de jonction inter-fibres sont composées presque uniquement de lignine. Un réseau supplémentaire de pectines (polymères de polysaccharides acides) augmente la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines **HRGP** (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

Pour la plupart des applications, tant au sein de l'industrie textile que d'autres secteurs, ces matières doivent être purifiées de manière contrôlée. Généralement, cette étape consiste à éliminer partiellement des composants non-cellulosiques à l'intérieur de la fibre, entre les fibres, et/ou à la surface de la matière [6].

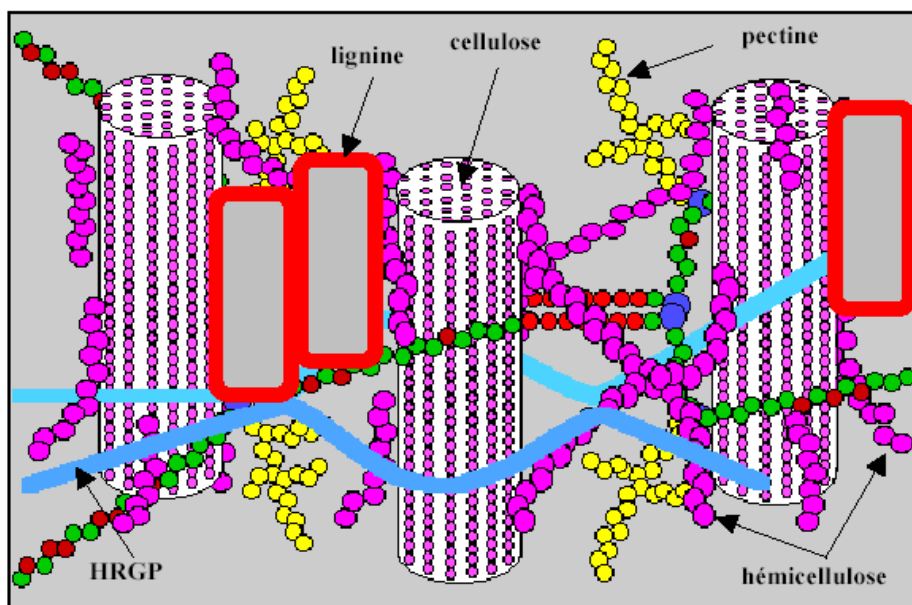


Figure 1. Représentation schématique d'une fibre de bois.

I.1. Le bois

Le bois est la principale source des produits lignocellulosiques. Le bois provient du tronc et des branches des plantes arborescentes gymnospermes et angiospermes. Le tronc (**Fig.2**) est un cylindre régulier lignifié; qui croît en longueur ainsi qu'en épaisseur à la suite de l'activité du cambium : fine membrane cellulosique, périphérique, de tissu embryonnaire. Ce dernier est le siège de divisions et différenciations cellulaires qui entraînent un accroissement de la tige dans deux sens opposés.

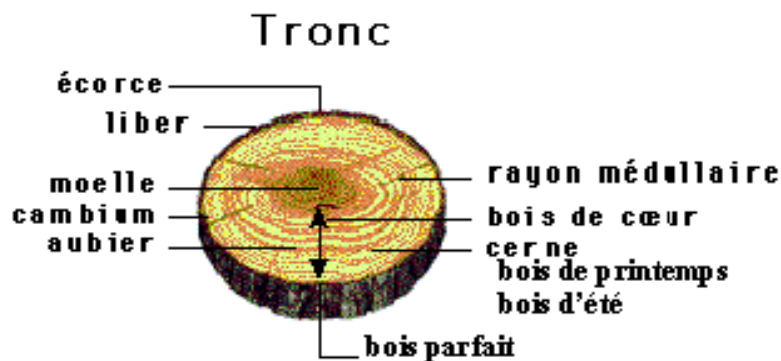


Figure 2. Coupe transversale d'un tronc du pin.

Vers l'extérieur, il donnera les cellules divisées à parois cellululosiques du liber secondaire, celles-ci entourées par des tissus d'origines différentes; l'ensemble forme ce qu'on appelle: l'écorce de l'arbre. Vers l'intérieur, le cambium donnera naissance aux cellules également lignifiées et sériées: le bois secondaire, qui joue dans l'arbre un rôle de soutien et de conduction [7].

I.2. La matière végétale annuelle ou pérenne

I.2.1. Le Coton

La dénomination « coton » avec ou sans qualificatif s'applique exclusivement aux fibres provenant des graines du cotonnier (*gossypium*) qui est un arbuste originaire de l'Inde, cultivé dans de nombreux pays chauds pour les fibres qui entourent les graines à maturité du fruit. On dénombre une trentaine d'espèces sauvages et quatre espèces cultivées : ***Gossypium Arborium***, ***G. Herbacium*** (coton dit Indien à fibres épaisses et courtes), ***G. Barbadense*** (coton égyptien à fibres longues et fines), ***G. Hirsutum*** (espèce la plus couramment cultivée à fibres de taille moyenne). Suivant les

pays, la plante est plus ou moins arborescente mais c'est le cotonnier herbacé (50-60) cm qui donne les plus belles fibres [8].

La coupe transversale d'une fibre de coton montre une structure en plusieurs couches :

- Une paroi primaire externe mince (0.1µm d'épaisseur) composée de cellulose, de cire, de lipides et de pectine, c'est la gaine de la fibre ;
- Une paroi secondaire interne plus épaisse (0.4 µm d'épaisseur) formée de trois couches cellulodiques formant une spirale ;
- Un canal ou lumen occupe le centre de la fibre qui contient les constituants cellulaires.

Le poil de coton jeune est cylindrique, à maturité le cytoplasme central disparaît, le lumen s'aplatit et les poils se vrillent.

La production mondiale s'élève à 25 millions de tonnes par an, soit cinq fois plus que toutes les autres fibres naturelles réunies. Les principaux pays producteurs sont la **Chine**, les **États-Unis**, l'**Inde**, le **Pakistan**, l'**Ouzbékistan** et le **Brésil** [9].

I.2.2. La canne à sucre

Le terme canne à sucre désigne un ensemble d'espèces de plantes de la famille des *Poaceae* et du genre *Saccharum*. Elles sont cultivées pour leurs tiges, dont on extrait du sucre. Ce sont les premières plantes cultivées au plan mondial avec près de 23 % de la masse totale produite en agriculture dans le monde.

La canne à sucre est une grande graminée tropicale herbacée à port de roseau, d'une hauteur allant de 2,5 à 6 mètres. Les tiges, d'un diamètre de 1,5 à 6 cm, sont pleines. Les feuilles alternes sont réparties en deux files opposées et ont un limbe de 1 m de long environ sur 2 à 10 cm de large. Elles sont au nombre de dix sur les plantes en pleine croissance, la partie inférieure de la tige se dénudant au fur et à mesure que les feuilles basses se dessèchent [10].

La canne récoltée, sous forme de tronçons de tiges, est transportée dans une unité de transformation, le plus souvent une sucrerie, pour être traitée. Les tiges sont broyées dans un moulin et produisent un liquide sucré, le jus de canne, ainsi qu'un résidu fibreux, la bagasse qui pourra être utilisée pour faire du papier [11].

I.2.3. Le Bambou

Les bambous sont des plantes monocotylédones appartenant à la famille des *Poaceae*. Ils constituent la sous-famille des *Bambusoideae* qui compte environ 80 genres et plus de 1200

espèces. Ils sont caractérisés par des tiges formées d'un chaume creux lignifié à la croissance très rapide. Les bambous sont présents naturellement sur tous les continents (**Amériques, Asie, Afrique et Océanie**) à l'exception de l'**Europe** (bien que certaines espèces puissent y pousser) et de l'Antarctique, et se sont adaptés à de nombreux climats (tropicaux, subtropicaux, et tempérés).

Avec plus d'un millier d'espèces connues et d'innombrables applications, le bambou conquiert aujourd'hui le marché du textile. Un processus similaire à la transformation de la pâte à papier en rayonne permet de changer des pousses robustes en un tissu soyeux hautement absorbant et antibactérien ou parfumé par adjonction d'additifs. Des boutiques spécialisées, et même certaines chaînes nationales américaines, commercialisent désormais des vêtements et du linge de maison à base de fibre de bambou. En **2004**, la Chine - premier producteur mondial de bambous - a exporté pour l'équivalent d'un million de dollars de bambous destinés au secteur du textile. En **2006**, ce montant a été multiplié par dix [12].

I.2.4. La paille

La paille est la partie de la tige de certaines graminées, dites céréales à paille (blé, orge, avoine, seigle, riz), coupée lors de la moisson et rejetée, débarrassée des grains sur le champ par la moissonneuse-batteuse sous forme d'andains. La partie de la tige, de faible hauteur, qui reste au sol s'appelle le chaume.

La hauteur de la paille varie selon les espèces et variétés cultivées. Certaines variétés de blé, par exemple, dites à paille courte, ont été sélectionnées précisément pour prévenir le risque de verse.

La paille, riche en cellulose, peut servir de matière première pour la fabrication de papier, notamment la paille de riz [13].

I.2.5. Le lin

Le lin, *linum sp*, famille des linaceae, est une plante herbacée annuelle de régions tempérées, à croissance rapide. La croissance des fibres se fait en deux temps :

La formation des fibres se fait tout au long de la croissance de la plante en périphérie des tissus conducteurs. Une tige comporte trente à quarante faisceaux de fibres disposés longitudinalement. Un faisceau (nommé en filature « **fibre technique** ») est composé de dix à quarante fibres, il peut renfermer une certaine proportion de lignines (2 à 5 % de la matière sèche) déposées en fin de maturation essentiellement au niveau des lamelles moyennes. Chaque fibre est

une seule cellule très allongée de 6 à 10 cm, et d'un diamètre de 7 à 40 µm, composé de 70 à 80 % de cellulose [12].

La synthèse de cellulose est maximale au moment de la floraison et se poursuit pendant la fructification ; elle dure de deux à quatre semaines pour une fibre donnée. Au cours de la synthèse de cellulose, le lumen se réduit progressivement. Les dépôts récents de cellulose (à l'intérieur) sont fortement réactifs aux tests des polysaccharides [14].

La fibre de lin a une structure en trois couches assez semblable à celle du coton. L'orientation des fibrilles dans les différentes couches subit des variations plus ou moins chaotiques qui aboutissent à la formation de pliures ou « genoux » [15].

I.2.6. Le chanvre

Le chanvre, *cannabis sp*, famille des cannabaceae, est une plante annuelle herbacée à feuilles palmées. Il est originaire d'Asie centrale et s'est répandu vers la **Chine**. Selon les variétés, la plante atteint trois à cinq mètres de haut. Les pieds mâles de la plante matures produisent des nuages de pollen qui fécondent les pieds femelles qui produisent des graines.

Les fibres de chanvre sont situées en périphérie des tissus conducteurs de la tige, comme chez le lin, mais elles sont plus fortement lignifiées . La longueur moyenne des fibres de chanvre est de 20 mm pour une largeur de 25 µm. Ces fibres sont utilisées très raffinées pour des papiers fins comme les papiers cigarettes et les papiers filtres. Leurs caractéristiques physiques, principalement leur résistance à la traction et à la déchirure sont particulièrement intéressantes [14].

I.2.7. La ramie

Les fibres des tiges de la ramie (*Boehmeria nivea (L) Gandish Urticaceae*) sont constituées de cellulose quasi pure de très bonne qualité, et utilisées pour le tissage et la fabrication de papiers résistants [15].

Les fibres sont longues (50 à 250) mm, très solides, imputrescibles, brillantes de sorte que les étoffes rappellent la soie. Depuis longtemps, les chinois utilisent la ramie comme fibre textile.

En Europe, la ramie sert à fabriquer des étamines (toiles très fines) utilisées dans l'industrie fromagère pour égoutter certains fromages.

I.2.8. Le raphia

Le raphia est une fibre provenant des feuilles d'un palmier le *Raphia ruffia* (***Raphia farinifera***) originaire de **Madagascar**. Les feuilles peuvent atteindre 25 m sur 4m. On extrait de la feuille de raphia des lanières de fibres sous-épidermiques avec lesquelles on fabrique des nattes, des liens (horticulture), des chapeaux, des mules, des objets décoratifs.

I.2.9. L'Alfa

L'Alfa (***Stipa tenacissima* L.**) est une plante herbacée (graminées) vivace de la famille des poacées, originaire des régions arides de l'ouest du bassin de la Méditerranée . Elle pousse en touffes d'environ un mètre de haut, formant de vastes « nappes » dans les régions d'aridité moyenne. Elle couvre notamment de vastes zones des hauts plateaux algériens.

L'Alfa est utilisée pour la fabrication de cordage, d'espadrilles de tissus grossiers, de papier, tapis, paniers, d'une façon générale, la fabrication d'objets en fibres végétales se nomme sparterie [8].

C'est une plante qui présente aussi un intérêt sur le plan écologique pour lutter contre l'érosion dans les régions de steppes arides.

I.3. Structure anatomique de la matière lignocellulosique

Dans ce sous-chapitre; nous nous limiterons à une description succincte de l'anatomie du bois, indispensable pour la localisation et la répartition des différents constituants pariétaux des fibres.

Pour élaborer un processus de transformation quelconque d'un bois en un matériau fibreux : aggloméré, contreplaqué, placage, cellulose pour papiers et cartons, une connaissance de l'anatomie et des éléments structuraux de l'espèce d'essence végétale utilisée est indispensable; cette étude de la structure anatomique du bois nous permet d'anticiper la qualité du produit fini [16].

On peut distinguer de la **figure 3** qui illustre une section transversale de la grume, les parties suivantes :

- La première enveloppe protectrice ou écorce externe (rhytidome) qui est constituée de cellules mortes ;
- L'écorce interne (liber) qui conduit la sève élaborée ;
- L'assise génératrice ou cambium, invisible à l'œil nu, qui produit vers l'extérieur le liber et vers l'intérieur les cellules du bois ;

- Et le bois proprement dit (xylème) qui se présente sous forme de couches concentriques correspondant aux accroissements saisonniers (cernes annuels de croissance) [17].

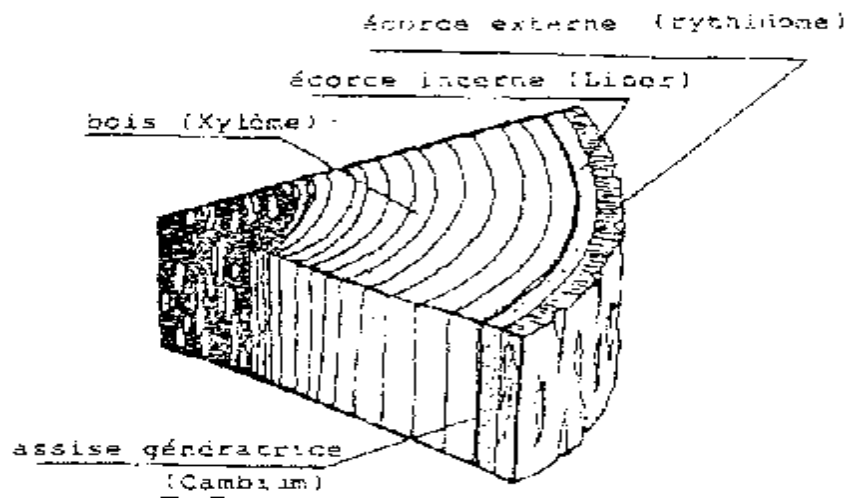


Figure 3. Section transversale de la grume.

Le bois d'aubier occupe les couches externes. Il est constitué de cellules vivantes conductrices de la sève brute. Le bois de cœur (duramen) occupe l'intérieur de la grume. Les cellules qui le constituent, ne contribuent plus à la circulation de la sève.

A l'échelle de quelques dizaines de micromètres, la couche de matrice ligneuse à l'intérieur du cerne de croissance est assimilable à une structure du type "nid d'abeille", à cellules orientées préférentiellement selon l'axe du tronc (**fig. 4**). Ces cellules végétales ou fibres sont liées les unes aux autres par un ciment rigide riche en lignine et en hémicelluloses, contenant peu de pectines et très peu de cellulose [18].

A : fibres ; B : vaisseaux ; C : rayons ; D : ponctuations

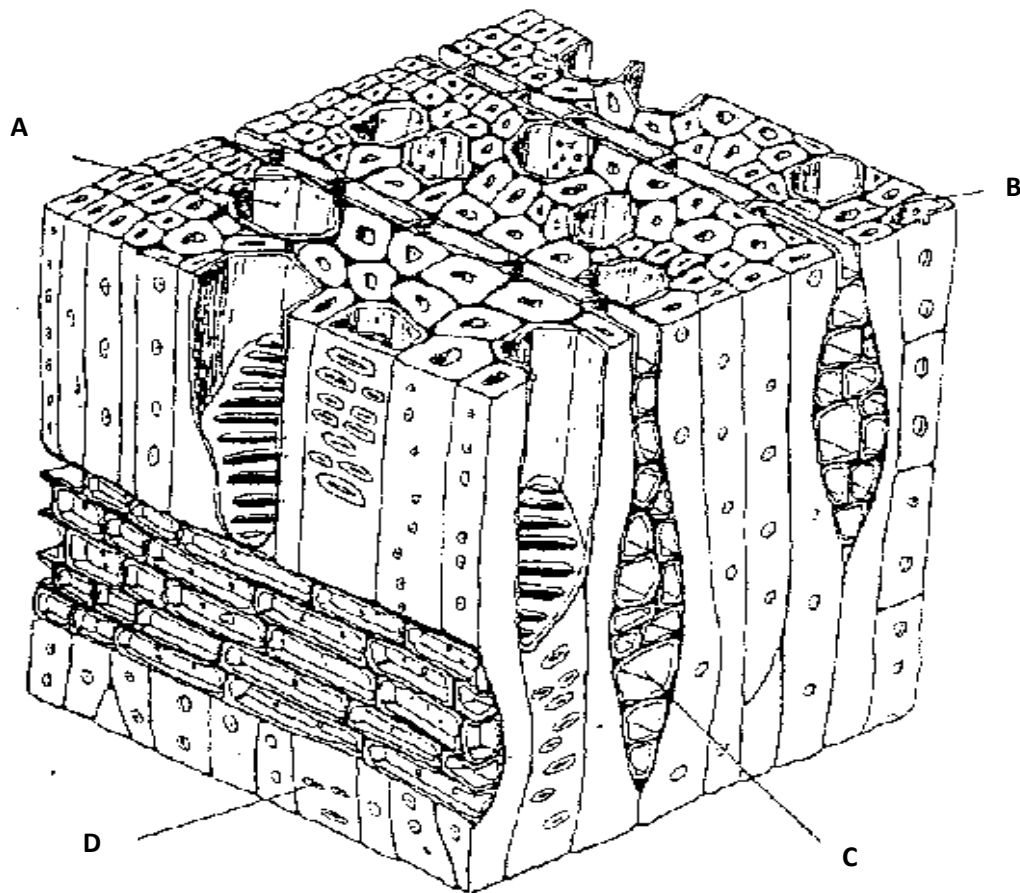


Figure 4. Organisation cellulaire d'un bois de feuillu.[7]

I.3.1. Plan ligneux

En rapport aux arrangements très variés des cellules dont l'activité cambiale est à l'origine, chaque espèce végétale possède une structure; donc un plan ligneux propre à chacune d'elles, (**fig.5**). Une identification de l'espèce végétale qui a donné un bois est importante pour connaître les caractères pratiques de ce bois. Pour restituer le volume réciproque de ses éléments anatomiques constitutifs, une coupe d'un échantillon de bois est soumise à une observation au microscope sous trois plans différents :

- Le plan transversal, perpendiculaire à l'axe du tronc ;
- Le plan radial passant par l'axe ;
- Le plan tangentiel, passant à une distance variable de l'axe.

En coupe transversale d'un tronc on observe, en son centre, une moelle autour de laquelle se concentrent les cernes annuels (accroissements du bois). Ces anneaux sont formés de cellules effilées à ouvertures variables selon qu'il s'agisse du bois de printemps (initial) ou d'automne (final). (fig.5) [16].

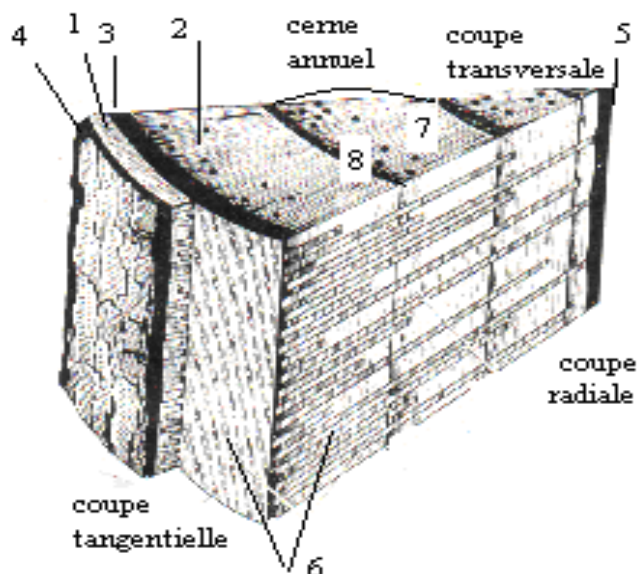


Figure 5. Structure générale d'un bloc de bois de pin.

1- liber, 2- canaux de résine, 3- cambium, 4- écorce, 5- moelle, 6- rayons médullaires,
7- bois de printemps, 8- bois d'automne.

I.3.2. Ultra structure des parois cellulaires

La membrane cellulaire d'une trachéide de bois est constituée de : la lamelle mitoyenne **M**, la paroi primaire **P**, la paroi secondaire **S**, comportant trois sous couches : **S₁**(externe). **S₂** (intermédiaire) et **S₃**(interne) que certains appellent paroi tertiaire (fig.6). Ces couches se distinguent les unes des autres par : leur composition chimique, les angles d'inclinaison des microfibrilles, la densité de leurs enchevêtrements et leur comportement vis-à-vis des réactifs chimiques dans les processus de délignification.

La lamelle mitoyenne (**M**) ou moyenne, est commune aux fibres adjacentes, c'est une membrane complexe, renfermant principalement de la lignine (60 à 90) % qui sert de lien entre les fibres, le reste (10 à 40) % des substances pectiques, hémicelluloses et cellulose. Sous l'action des réactifs de cuisson, la lamelle moyenne est dissoute, les cellules se détachent les unes des autres.

La paroi primaire (**P**) est la première couche de la membrane cellulaire; elle est aussi riche en lignine que la lamelle mitoyenne, la cellulose y est présente en bonne place : un tiers de son volume. Les microfibrilles cellulosiques de la paroi primaire sont entrelacées et forment une sorte de filet. L'épaisseur est de l'ordre de 0,3microns.

Une grande partie de la membrane cellulaire est occupée par la paroi secondaire dont le constituant prépondérant de la structure s'avère la cellulose. Les microfibrilles cellulosiques sont disposées en ordre serré parallèlement les unes par rapport aux autres et forment, en quelque sorte, des lamelles superposées .

L'épaisseur de la sous-couche externe **S₁** est de l'ordre de 0,2-0,3microns, les microfibrilles qui la constituent sont presque perpendiculairement orientées par rapport à l'axe de la fibre

La sous couche intermédiaire **S₂** de la paroi secondaire est la plus épaisse : 7-9 microns pour une trachéide d'automne. Elle est constituée principalement de strates de microfibrilles de nature cellulósique, superposées et concentriques. Ces microfibrilles sont orientées entre 10 et 30° par rapport à l'axe de la fibre.

La sous couche interne **S₃** de la paroi secondaire a une épaisseur de 0,1-0,2microns, elle est limitrophe du lumen, ses microfibrilles sont aussi disposées en strates et orientées presque perpendiculairement à l'axe de la fibre **[16]**.

Figure 6. Structure du bois (observation multi échelles par Microphotographique).

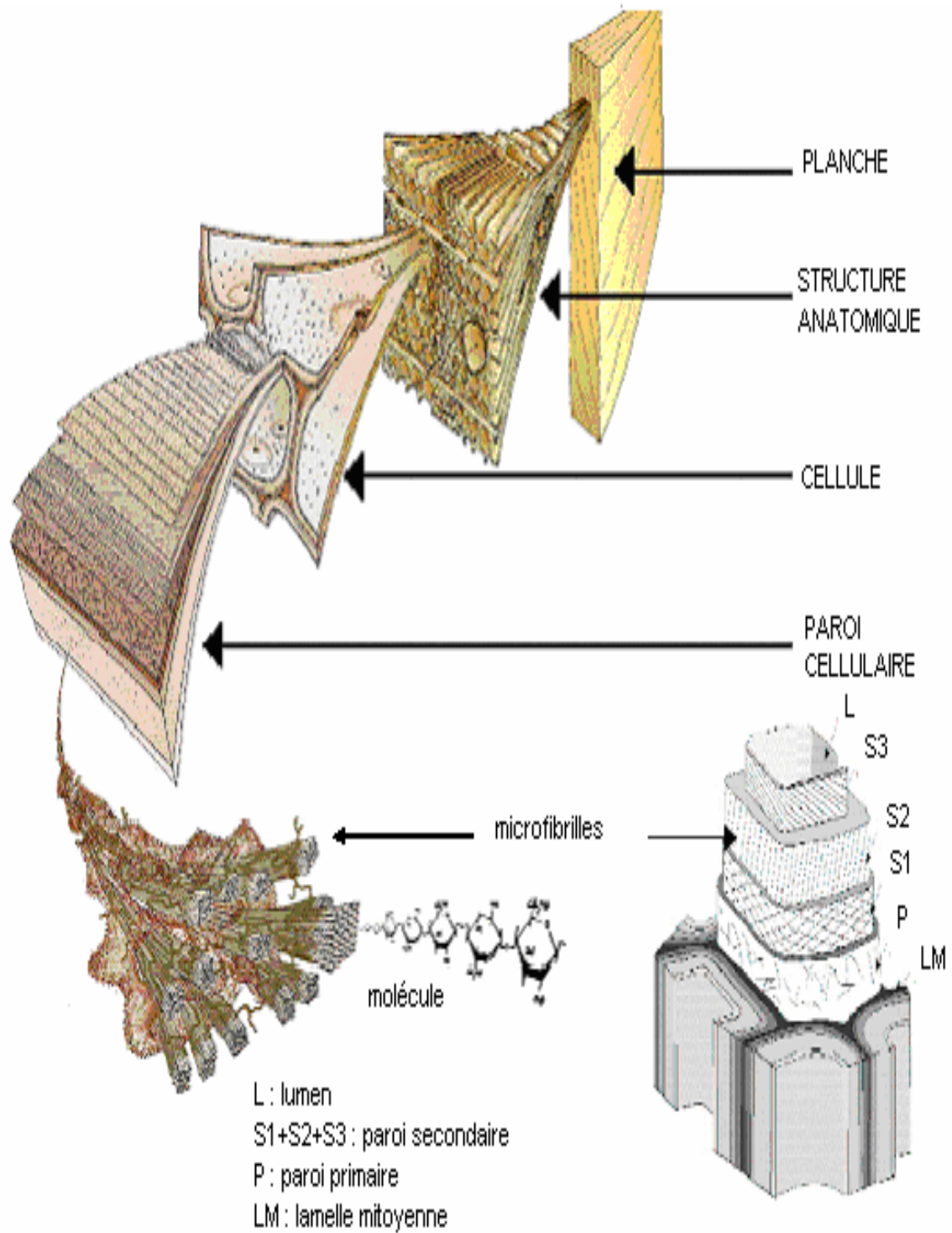


Figure 6. Structure du bois (observation multi échelles par Microphotographique).

I.4. Composition chimique de la matière lignocellulosique

Quelque soit le végétal on considère sa composition regroupant les éléments suivants représentés dans la figure 7 [7].

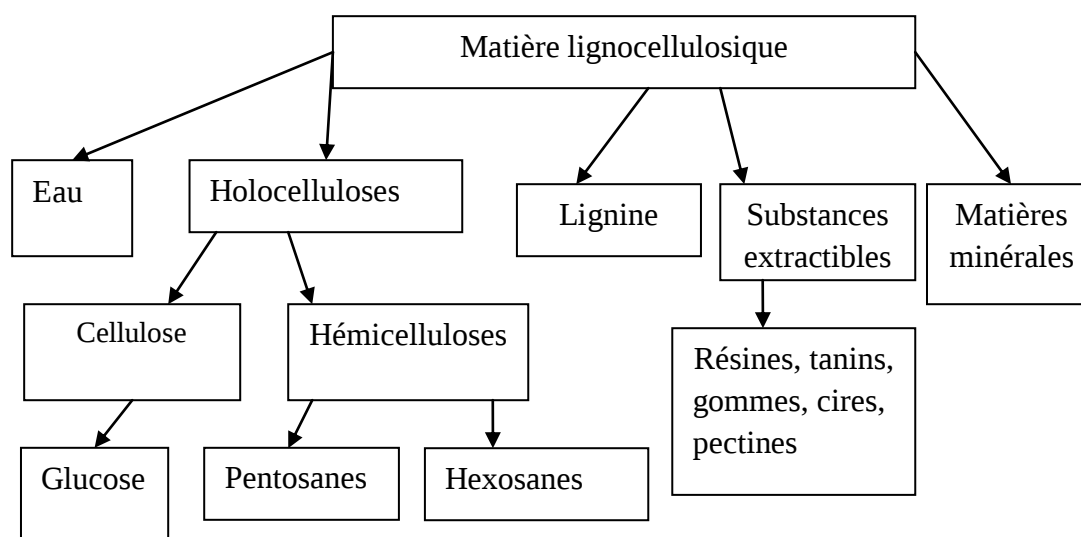


Figure 7. Composition chimique de bois.

La composition chimique du bois est complexe. Une première distinction peut être faite entre les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses et lignine) et ceux minoritaires à bas poids moléculaires tels que les substances minérales et extractibles. Les proportions et la composition chimique de la lignine et des polyoses diffèrent suivant les types de bois (**Tableau 1**).

Ces polymères végétaux ne sont pas distribués uniformément au sein des parois cellulaires. De plus, leurs concentrations varient d'une région morphologique à une autre [18, 19].

Tableau 1. Composition chimique de certaines fibres naturelles [20].

Type de fibre	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicelluloses (pentoses) (%)	Cendres (%)	Silice (%)
Fibres de pailles					
Riz	28-36	12-16	(23-28)	15-20	9-14
Blé	29-35	16-21	27(26-32)	4,5-9	3-7
Orge	31-34	14-15	(24-29)	5-7	3-6
Avoine	31-37	16-19	(27-38)	6-8	4-6.5
Seigle	33-35	16-19	(27-30)	2-5	0,5-4
Fibres de canne à					
Sucre	32-44	19-24	22(27-32)	1,5-5	0,7-3,5
Bambou	26-43	21-31	15(15-26)	1,7-5	0,7
Fibres d'herbes.					
Alfa(Esparto)	33-38	17-19	(27-32)	6-8	-
Sabai	22-0	23-9	(24)	6	-
Fibres de roseaux	43-75	22-8	20(20-0)	3	2
Fibres de périlibériennes					
Lin	43-47	21-23	16(24-26)	5	-
Kénaf	31-39	15-19	19(22-23)	2-5	-
Jute	45-53	21-26	15(18-21)	0,5-2	-
Fibres de centrales					
Kénaf	31-44	15-21	(18-24)	2-4	-
Jute	41	24	(18-22)	0,6-1	-
Fibres de feuilles					
Abaca	60.8	8.8	20(15-17)	1.1	-
Sisal (agave)	43-56	7-9	12(21-24)	0,6-1	-
Fibres de graines					
Linters de coton	80-85	-	(1-3)	0,8-2	-
Fibres de bois					
Conifères	40-45	26-34	(7-14)	<1	-
Feuillus	38-49	23-30	(19-26)	<1	-

I.4.1. La cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton et des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie.

La molécule de cellulose est un polymère monotone uniquement constitué de cellulbiose (= 2 glucoses liés en bêta 1-4) (**Fig.8**). La chaîne est monotone. Par suite de la liaison bêta 1-4, les fonctions homologues des monomères se trouvent alternativement au dessus et en dessous du plan. La molécule est donc linéaire. La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranose constituant une chaîne de cellulose. La cellulose n'est pas isomoléculaire mais possède une faible polydispersité. Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranose est d'environ 15000, alors que pour la cellulose du bois elle peut atteindre 10000 [18].

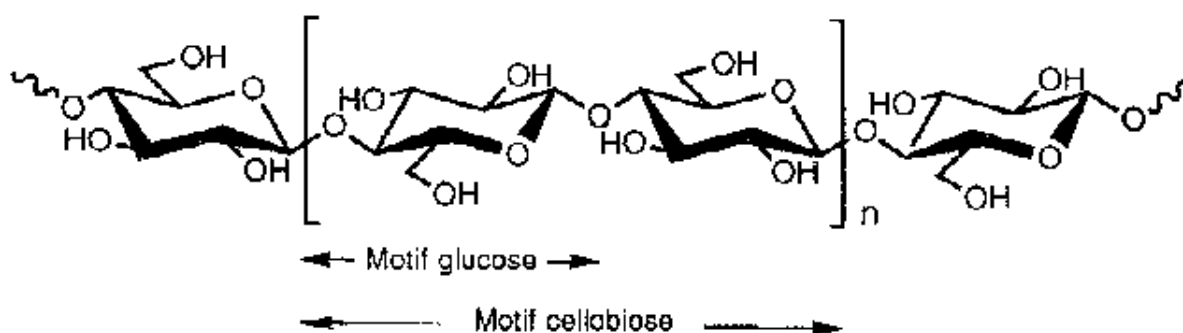


Figure 8. Représentation schématique de la molécule de cellulose.

Les nombreux groupements hydroxyles sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leur position dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyles adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (**liaisons intramoléculaires**) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (**liaisons intermoléculaires**). Ces dernières sont responsables de la formation des microfibrilles. Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine pour constituer la paroi cellulaire [21].

Comme nous l'avons déjà souligné, la cellulose composée de zones amorphes et de zones cristallines, se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 mm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 nm et de longueur infinie. Les zones cristallines sont constituées de mailles monocliniques ($a = 8,35 \text{ \AA}$; $b = 10,3 \text{ \AA}$; $c = 7,9 \text{ \AA}$; $\beta = 84^\circ$) [22].

I.4.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont définies comme étant des polysaccharides (polyosides) non cellulosiques présents dans les parois cellulaires des végétaux. Ces macromolécules polyosidiques présentent une grande diversité de structure. En effet, les chaînes ont un degré de polymérisation moyen de 150 ; elles sont plus courtes que celles de la cellulose et sont souvent ramifiées. Elles correspondent à des polymères dont l'unité monomère est un sucre (fig.9).

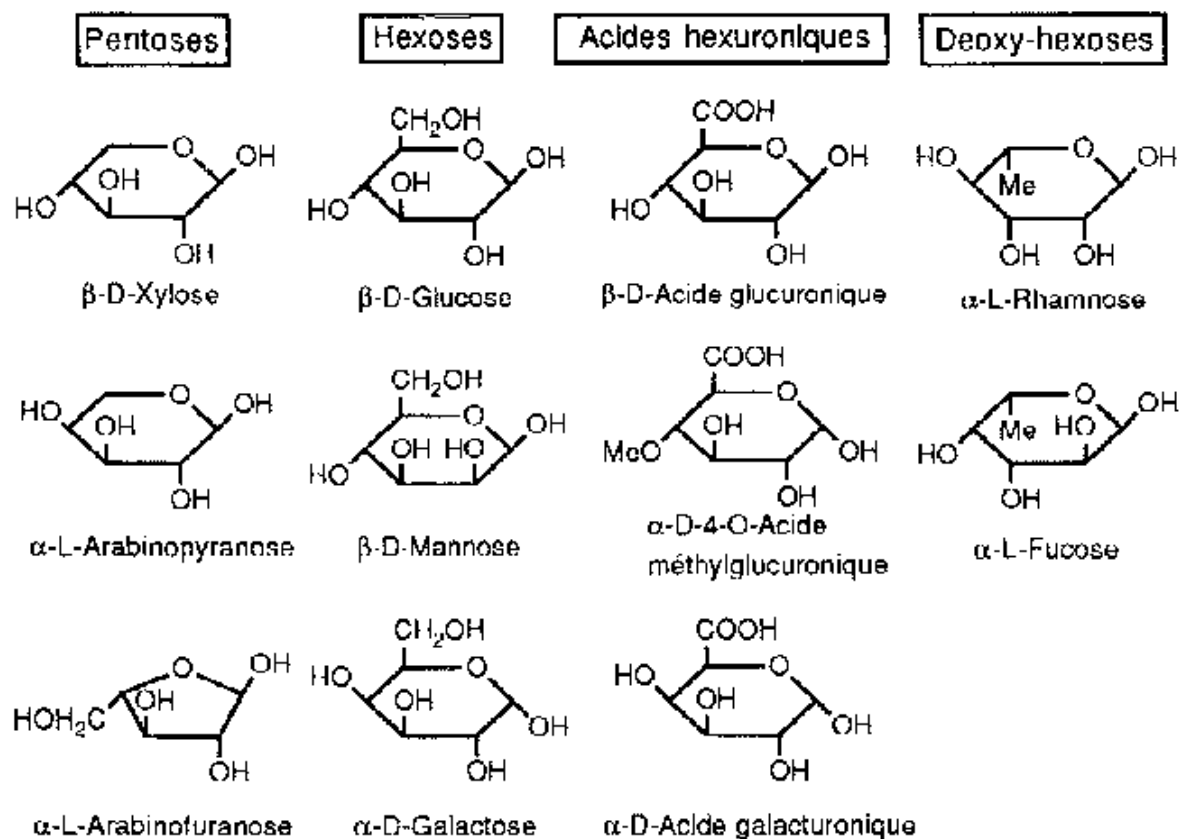


Figure 9. Formules des sucres (unités monomériques) composant les hémicelluloses.

De même que pour la cellulose, les hémicelluloses possèdent un grand nombre de fonctions hydroxyles. Comme elles ne forment pas de réseaux cristallins, leur fonctionnalisation est par conséquent plus facile que celle de la cellulose.

Les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la production de sucres. En effet, en milieu acide, l'hydrolyse de la plupart des hémicelluloses conduit aux monomères constitutifs tels que le xylose, le glucose, l'arabinose [23- 25].

I.4.3. la lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante la surface de la terre. La lignine originelle ou "protolignine" est la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales. C'est la matière "incrustante" de la cellulose [18].

La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type phénylpropane : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (**fig.10**).

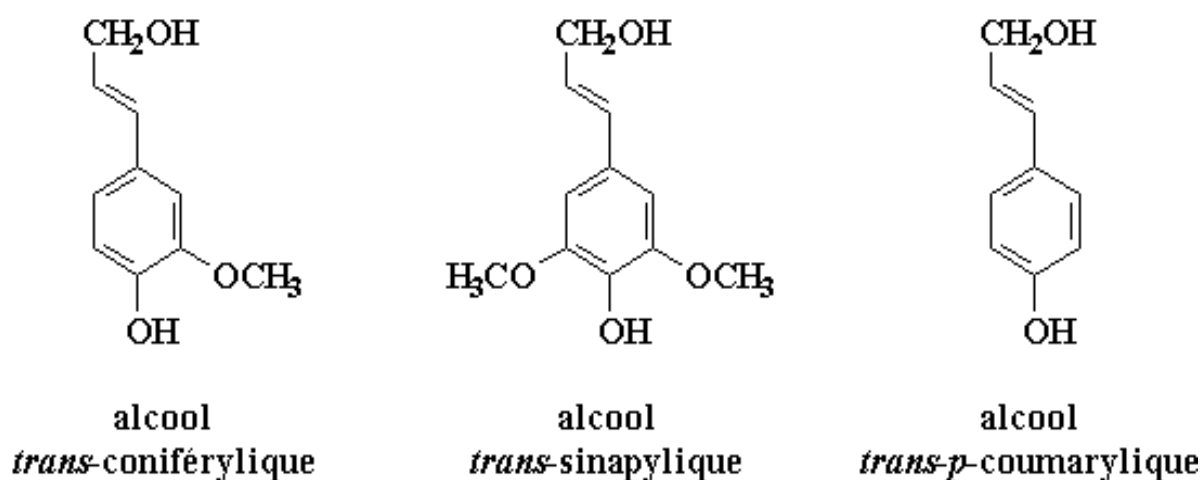


Figure 10. Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.

A l'inverse de la cellulose, la lignine ne comporte pas de motifs répétitifs et possède une grande diversité de liaisons intermonomériques (**fig.11**) [26].

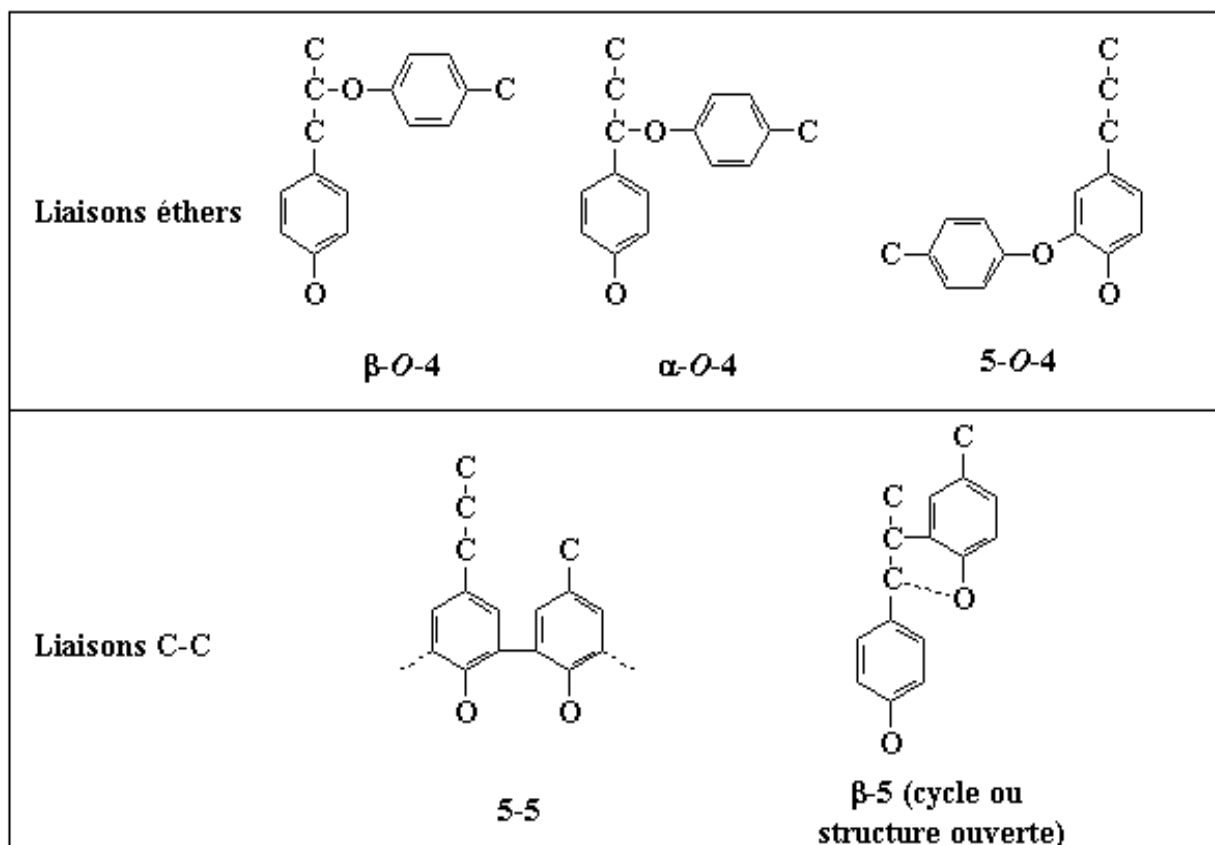


Figure 11. Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines.

Sa composition est différente suivant les espèces végétales, et pour le même végétal, elle varie selon qu'il s'agisse de lignine de la lamelle ou de celle des parois des fibres [18]. La lignine de bois résineux est constituée principalement de groupements guaiacylpropane avec une faible quantité de groupements parahydroxyphénylpropane. Par contre, la lignine de bois de feuillus comprend des groupements guaiacylpropane et syringylpropane, en proportions variables, ainsi que des groupements parahydroxyphénylpropane.

La structure complexe de la lignine comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers explique sa grande réactivité. Cependant, leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle du réseau moléculaire mais aussi par la distribution de ce polymère parmi les autres constituants de la paroi cellulaire de la matière végétale. Par exemple, avec les hémicelluloses, la lignine forme des complexes à l'aide de liaisons covalentes et hydrogènes (fig.12) [27 - 32].

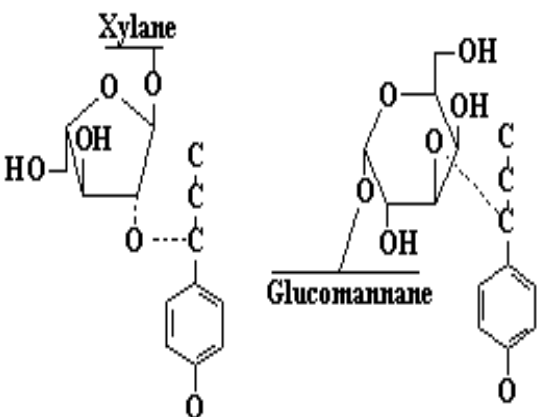
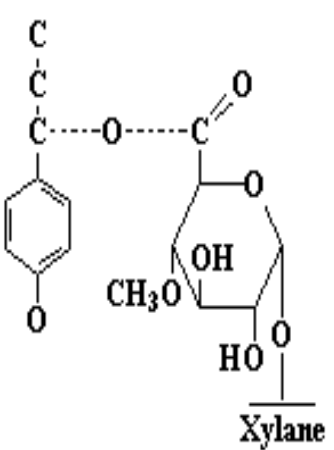
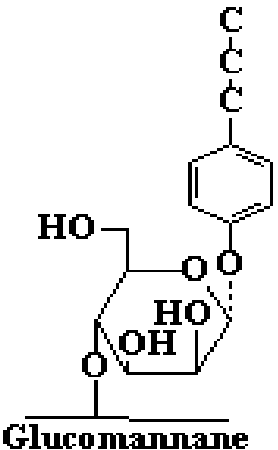
Éthers benzyliques	Esters benzyliques	Phénylglycosides
		
Bois tendres	Bois durs et tendres	

Figure 12. Liaisons lignines hémicelluloses les plus fréquemment rencontrées dans le bois.

I.4.4. Les matières extractibles

Les matières extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau. Ce terme d'« extractibles » peut englober les constituants du bois autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines [7]. Dans les bois de résineux, nous trouvons souvent des quantités considérables des acides résiniques, les acides gras, les composés terpéniques et les alcools, et les tanins qui sont des phénols polyhydroxyliques que l'on trouve dans le bois de cœur et dans l'écorce de nombreuses essences. Le caoutchouc est tiré de l'écorce interne de certains arbres sous forme de latex. On peut aussi extraire des huiles aromatiques et des sucres hydrosolubles; l'huile de « cèdre » et le sucre d'érable en sont des exemples bien connus.

Le terme « **résine** » est souvent utilisé pour englober tous les extractibles lipophiles (exceptions faites des substances phénoliques) pouvant être extraits par des solvants organiques non polaires. De manière générale, les composants majeurs des résines des bois résineux sont des acides gras ou leurs esters glycériques, et des terpènes (fig.13) [33].

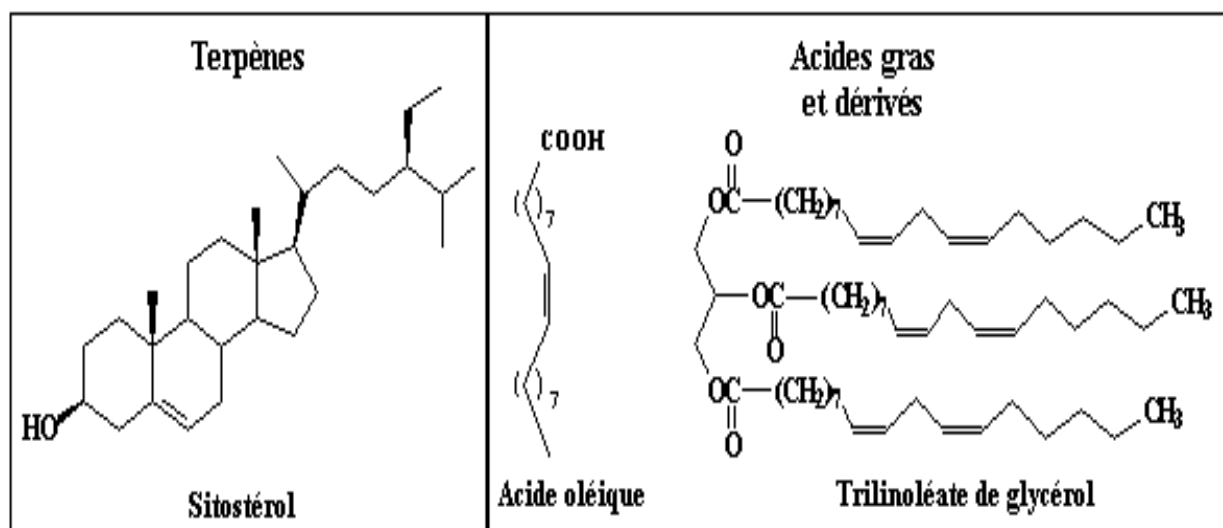


Figure 13. Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres.

Chapitre II :

Chimie de

production de la

pâte fibreuse.

Introduction

La réduction en pâte est le procédé par lequel la matière lignocellulosique est transformée en une masse fibreuse. Autrement dit, il s'agit des moyens mis en œuvre pour briser les liens présents dans la structure ligneuse. Cette opération peut être accomplie de façon mécanique, thermique, chimique ou par combinaison de ces différentes techniques [34].

Les pâtes cellulosiques destinées à la fabrication des papiers sont produites par délignification du bois et la matière végétale renouvelable. L'obtention de fibres blanches nécessite un traitement complémentaire de blanchiment afin d'éliminer les restes de lignines fortement colorés. Ces fibres de cellulose sont utilisées principalement pour la production de papier blanc pour impression. Une très faible proportion est destinée, après traitement chimique supplémentaire à la production de cellulose spéciale pour usages chimiques. Cette dernière application offre une bien meilleure valeur ajoutée et suscite aujourd'hui un grand intérêt du fait du potentiel offert par la cellulose pour la synthèse de polymères et de produits divers issus de la biomasse [35].

On étudie en détail dans ce chapitre la production des pâtes fibreuses et toutes les techniques de cuisson de la matière lignocellulosiques.

II.1. Techniques de production de la pâte fibreuse

Les différents procédés de délignification se distinguent par les diverses substances chimiques utilisées au cours de la cuisson. Il existe des cuissons alcalines, des cuissons acides et des cuissons organosolubles.

II.1.1. Les cuissons alcalines

Les principaux types de cuisson alcaline sont :

- Soude (NaOH) pure ou mélange de soude et Na_2CO_3 .
- Procédé kraft : $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$.
- Monosulfite : $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

La cuisson alcaline est le procédé le plus communément utilisé. Les feuillus et les résineux peuvent être employés indifféremment pour ce procédé.

Un agent de cuisson est incorporé dans ces lessiveurs afin de dissoudre les incrustants de la cellulose. Cet agent chimique est pour le procédé alcalin de la soude associé à du sulfure de sodium.

Les caractéristiques de la pâte obtenue par ce procédé sont une bonne résistance mécanique, un bon indice de déchirure et une bonne longueur de rupture. Par contre, cette pâte sera plus difficile à blanchir qu'une pâte issue d'un procédé acide. Elle sera utilisée dans l'emballage, pour les papiers impression écriture lorsqu'elle est blanchie ou encore en mélange [36].

II.1.1.1. Procédé à la soude

La soude agit sur la lignine qui est acide : le « **lignate** » obtenu est soluble dans l'eau :



Le carbonate qui libère de l'alcali par hydrolyse, peut remplacer la soude :



Son action est progressive et plus douce, le pH est moins élevé que par emploi d'une solution équivalente d'alcali et la dégradation de la cellulose est moins à craindre.

La soude attaque la lignine des tissus, et d'abord ceux de la lamelle mitoyenne avec formation d'alcali lignines solubles. Elle produit la rupture de liaisons lignine hémicelluloses vraisemblablement par hydrolyse de groupes phénylpropane et salification d'oxyhydryles acides. Les hémicelluloses et les pectines après hydrolyse sont partiellement dissoutes. Les matières grasses sont saponifiées. Les résines, les tannins, et d'autres acides sont éliminés à l'état de sels ainsi que des matières minérales, notamment la silice [11].

Selon **Sixta** [37], la cellulose ne serait attaquée par la soude, à l'abri de l'air, qu'à des températures élevées, mais en pratique on ne peut éviter complètement les dégradations par l'oxygène, en milieu alcalin.

II.1.1.2. Procédé kraft

Le procédé **kraft** ou au sulfate représente environ 80 % de la production mondiale de pâte à papier. Le terme "**sulfate**" est dérivé du produit chimique d'appoint, le sulfate de sodium, que l'on ajoute au cours du cycle de régénération pour compenser les pertes de produits chimiques.

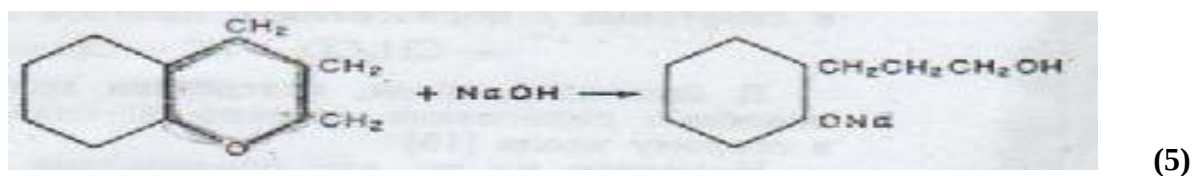
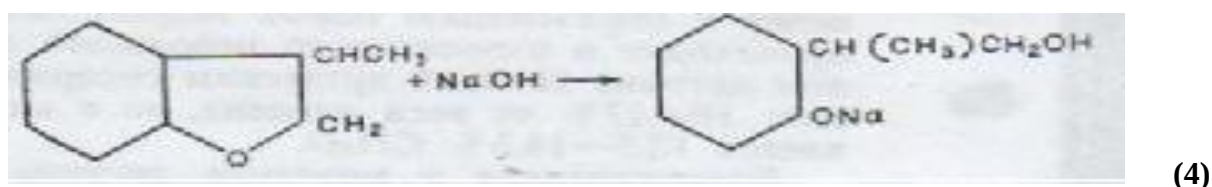
Dans le procédé **kraft**, les produits chimiques actifs de cuisson (liqueur blanche) sont l'hydroxyde de sodium (**NaOH**) et le sulfure de sodium (**Na₂S**). En raison de l'importante quantité d'hydroxyde de sodium utilisée, au début de la cuisson, la valeur du **pH** est comprise entre 13 et 14 (méthode de fabrication de la pâte alcaline). Elle baisse continuellement pendant la cuisson du fait de la libération d'acides organiques contenus dans la lignine et les hydrates de carbone au cours de la réaction.

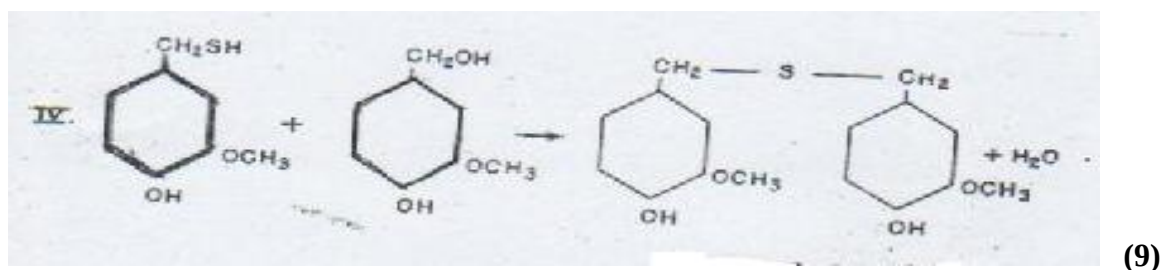
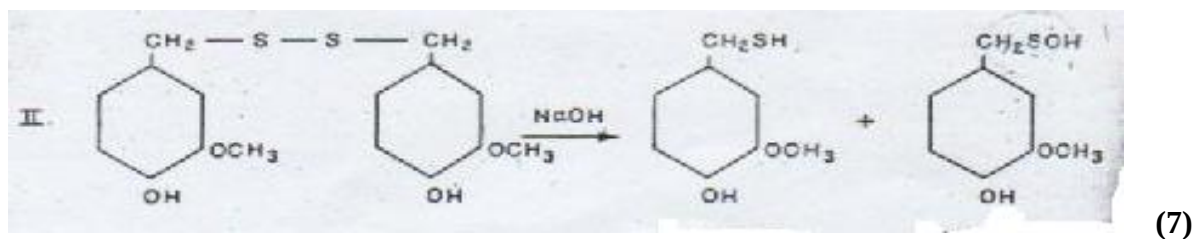
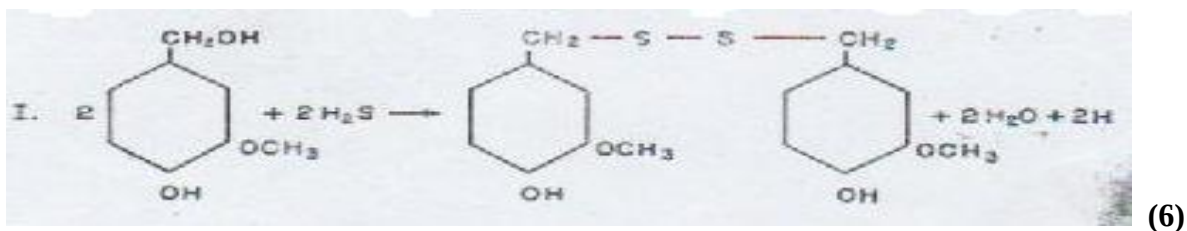
Aujourd'hui, le procédé **kraft** est le procédé de fabrication de la pâte chimique le plus répandu dans le monde en raison des meilleures propriétés de résistance de la pâte obtenue par rapport au procédé au sulfite, de son application à toutes les espèces de bois, ainsi qu'aux systèmes efficaces de récupération des produits chimiques qui ont été développés et mis en œuvre. Mais la chimie de ce processus **kraft** est indissociable d'un problème potentiel inhérent lié aux composés malodorants.

Les réactions chimiques qui se produisent lors de la cuisson entraînent la formation de groupes chromophores de la lignine résiduelle qui donnent à la pâte une couleur plus sombre que celle du bois d'origine. Du fait du **pH** plus élevé, le procédé **kraft** comporte plus de chromophores que le procédé au sulfite et la pâte kraft non blanchie (écru) a un degré de blancheur initial considérablement inférieur à celui de la pâte sulfite non blanchie [38].

II.1.1.2.1 Chimie de la fabrication de la pâte kraft

Le procédé **kraft** met en jeu des réactions complexes qui ne sont pas parfaitement comprises. Comme le résume **Kleppe [16]**, les connaissances actuelles indiquent que la lignine gonflée dans les copeaux de bois est désintégrée en fragments par les ions hydroxydes (**OH⁻**) et sulfhydrates (**SH⁻**) présents dans la liqueur blanche (**Equations 4 – 9**).





Les fragments de lignine sont ensuite dissous sous forme d'ions phénolates ou carboxyles. Par ailleurs, les hydrates de carbone, surtout les hémicelluloses et une partie de la cellulose, sont aussi attaqués chimiquement et dissous dans une certaine mesure.

Dans les conditions appropriées, les fragments de lignine peuvent prendre part aux réactions de condensation, que ce soit entre eux ou avec les hydrates de carbone ; tandis que, l'ion sulfhydrate réduit le nombre des réactions de condensation en bloquant les groupes réactifs (par exemple, l'hydroxyle dans les alcools benziliques) [34].

II.1.1.3 Procédé monosulfite

La liqueur de cuisson est une solution de sulfite de sodium Na_2SO_3 contenant, en outre, des quantités plus ou moins importantes de bicarbonate de sodium ou de soude ; suivant le pH auquel est effectuée la cuisson.

Pendant la cuisson, les réactions de délignification entraînent la formation d'acide organique. Le milieu devient alors favorable à la dissolution des hydrates de carbones bas moléculaires (hémicelluloses) surtout dans la dernière phase (fin du palier). Ceci affecte le rendement et les propriétés physico-mécaniques et optiques de la pâte (teinte foncé et faible résistance mécanique).

Les cuissons sont réalisées, comme pour les pâtes chimiques, dans des lessiveurs ; la tendance pour ce type de pâte est d'utiliser de plus en plus des dispositifs de cuisson en continu [39].

Les avantages de ce procédé

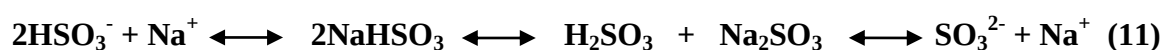
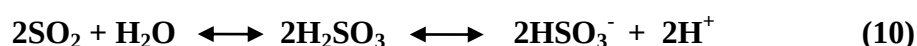
- Les pâtes écruës sont aussi claires que les pâtes au bisulfite écruës de résineux.
- Ces pâtes se raffinent avec assez de facilité.

Les inconvénients

- Leur blanchiment nécessite des quantités importantes de produits chimiques ;
- Elles s'égouttent en général assez mal.

II.1.1.4. Procédé au bisulfite

Le procédé de cuisson au bisulfite est basé sur l'utilisation de dioxyde de soufre aqueux (SO_2) et d'une base de calcium, sodium, magnésium ou ammonium.



Aujourd'hui, on n'a plus recours à la base au calcium relativement bon marché car elle ne permet pas de récupérer les produits chimiques. La méthode la plus répandue de fabrication de pâte au bisulfite en Europe est celle au magnésium, et quelques usines utilisent le sodium en tant que base. Ces deux dernières bases autorisent la récupération des produits chimiques. On peut utiliser les lignosulfonates présents dans la liqueur de cuisson comme matière première pour fabriquer différents produits chimiques.

Le procédé au bisulfite est caractérisé par sa grande souplesse par rapport au procédé kraft, qui est une méthode très uniforme, qui ne peut être exécutée qu'avec une liqueur de cuisson très alcaline. En principe, avec le procédé au bisulfite, on peut utiliser toute la plage de pH en modifiant le dosage et la composition des produits chimiques. Cela explique que ce

procédé permet de produire de nombreuses pâtes à papier de types et de qualités très variés, pour un large éventail d'applications. Ce procédé au bisulfite peut se répartir, en fonction du réglage du **pH**, en différents types de fabrication de pâte dont les principaux utilisés en Europe sont récapitulés dans **le tableau 2 [40]**.

Tableau 2. Les principaux procédés de fabrication de pâte au bisulfite en Europe.

Procédé	pH	Base	Réactif actif	Température de cuisson °C	Rendement de la pâte %	Applications
(Bi) sulfite acide	1-2	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H^+ , HSO_3^-	125-143	40-50	Pâte pour transformation chimique, papiers à usage sanitaire et domestique, papier d'impression, papiers spéciaux
Bisulfite (bisulfite de magnésium)	3-5	Mg^{2+} , Na^+	HSO_3^- , H^+	150-170	50-65	Papier d'impression, papiers à usage sanitaire et domestique
Sulfite neutre (NSSC) ⁽²⁾	5-7	Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}	160-180	75-90	Papiers pour ondulé, pâte mi-chimique
Sulfite alcalin	9-13.5	Na^+	SO_3^{2-} , OH^-	160-180	45-60	Pâte type kraft

II.1.2. Les cuissons acides

Les cuissons acides se font par bisulfite de magnésium, de sodium ou d'ammonium : $\text{SO}_2 + \text{M}(\text{HSO}_3)_2$.

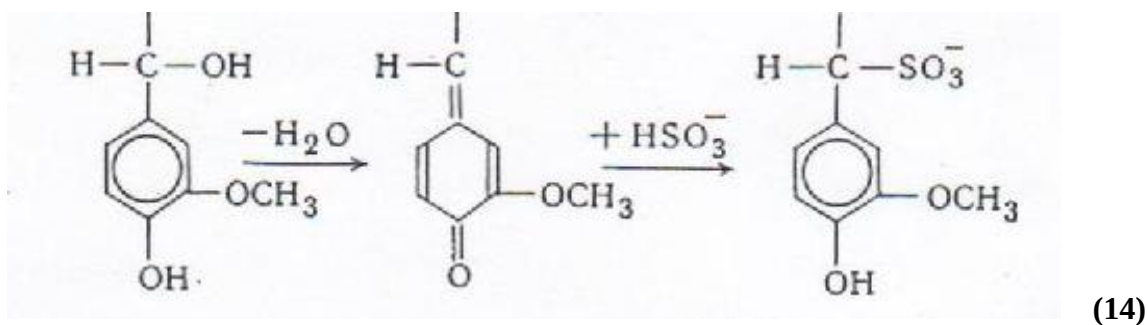
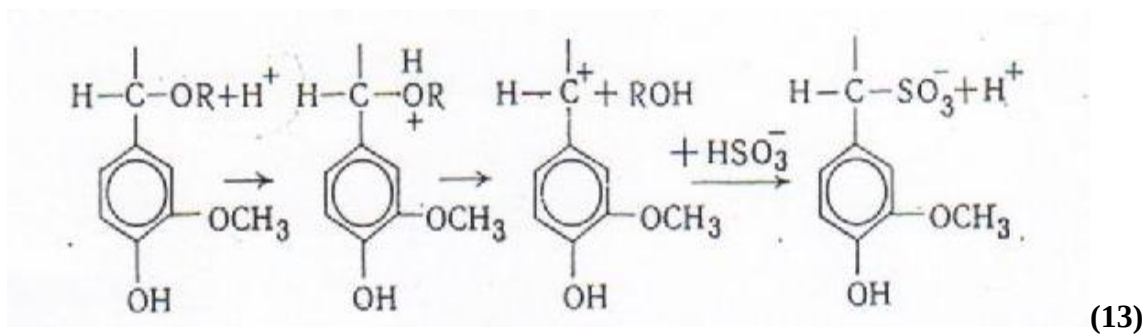
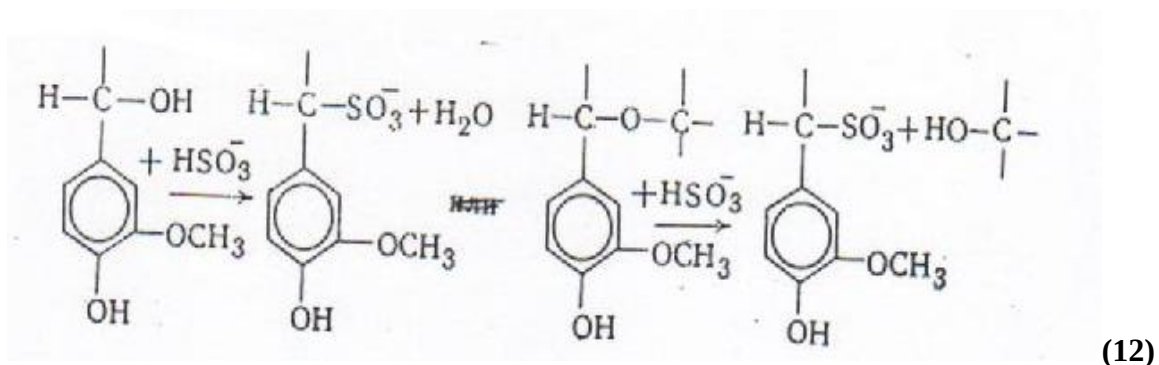
Le procédé acide donne au papier des caractéristiques mécaniques plus faible surtout en déchirure, mais la pâte est plus claire, se raffine plus vite et se blanchit plus facilement sans

chlore. Cependant, pour des raisons environnementales, elle n'est presque plus utilisée, sauf pour les papiers très raffinés comme les ingraissables, ou encore pour les ouates de cellulose car elle apporte souplesse, douceur et possède des qualités d'absorption [36].

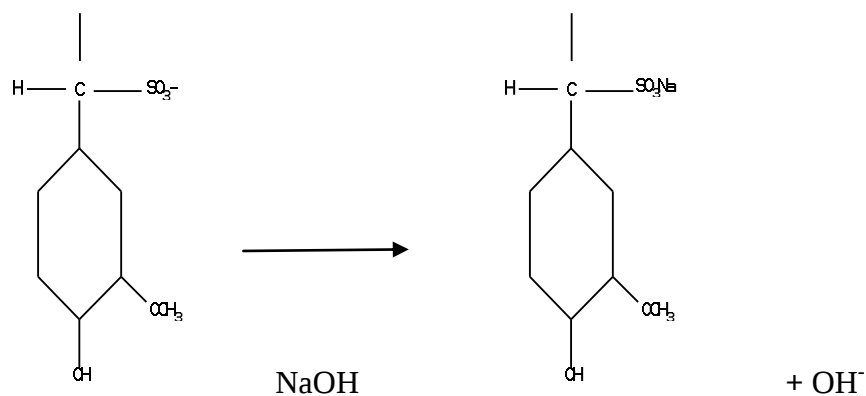
II.1.2.1. Chimie de la fabrication de la pâte au sulfite

On présume que les principales réactions à prendre place pendant la cuisson au sulfite sont les suivantes :

- 1- L'acide sulfureux libre se combine avec la lignine pour produire de l'acide liginosulfonique relativement insoluble(**Equations 12 – 14**).

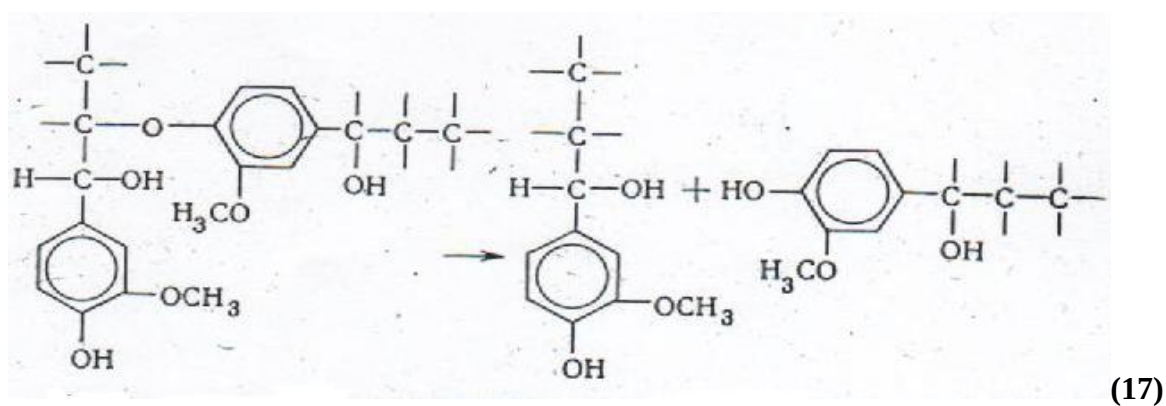
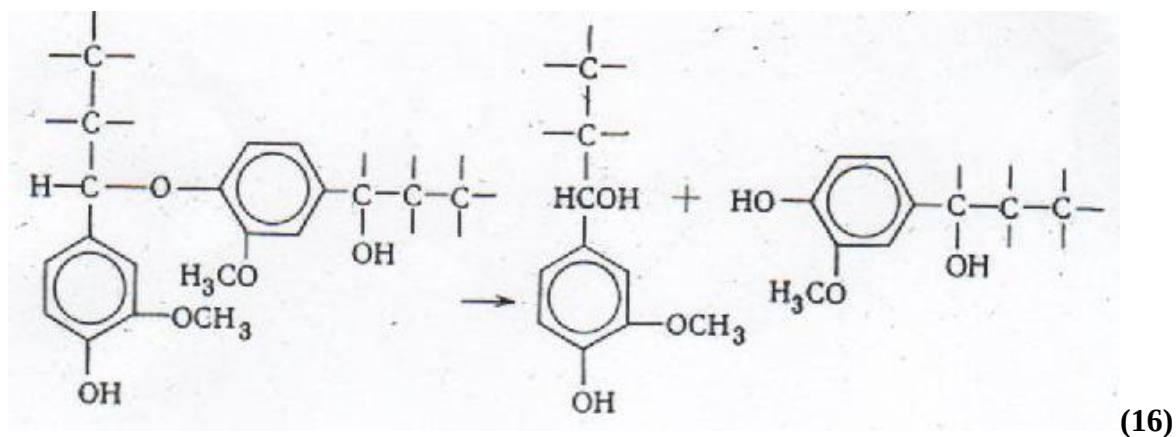


- 2- La présence de la base entraîne la formation des sels liginosulfoniques plus solubles ;
(**Equation 15**).



Sel lignosulfonique (15)

3- La lignine sulfonée se clive par hydrolyse en fragments moléculaires plus petite et plus solubles(Equations 16 - 17).



L'hémicellulose se convertit par hydrolyse en sucres solubles, tandis que la cellulose résiste relativement bien aux attaques chimiques de la liqueur bisulfite, leur principal effet pendant la cuisson étant une réduction du degré de polymérisation. Cependant, à un

rendement de 45 %, la cellulose devient plus vulnérable aux réactions hydrolytiques et une portion du composé est dissoute à des degrés de rendement moins élevés.

En raison d'une élimination importante de hémicellulose par une cuisson sulfite prolongée (mettant en œuvre une température et une acidité un peu plus élevées) rend possible la production d'une pâte d'une pureté cellulosique élevée, se prêtant à la transformation chimique.

La polycondensation de la lignine est une réaction hautement indésirable qui peut se produire lorsque la concentration d'acide ou la température sont élevées. Les composées insolubles de couleurs sombres formées par la réaction ont donné à son produit le nom de pâte brûlée. La polycondensation de la lignine se produit toujours lorsque l'acide sulfureux est le seul agent de mise en pâte utilisé. En présence d'une base, le système se trouve amorti et la polycondensation est ordinairement évitée. L'utilisation de bases monovalentes comme le sodium et l'ammonium rend beaucoup moins probables les réactions de polycondensation, surtout pour le degré de **pH** correspondant aux cuissons au bisulfite et au bisulfite acide. En raison d'une pénétration plus rapide et d'une plus faible concentration en acide, les liqueurs à base monovalente permettent une élévation de température plus rapide et l'utilisation de températures plus élevées : elles rendent donc possible la mise en œuvre d'un temps de cuisson beaucoup plus court que celui exigé par le bisulfite acide à base de calcium [34].

II.1.3. Procédés à base de solvants

Les procédés à base de solvants peuvent être utilisés pour les deux types de matières premières : bois et non-bois. Ces procédés, appelés organosolves, fabriquent de la pâte à l'aide des solvants suivants, entre autres : acide formique, acide peroxyformique, acide acétique, éthanol, méthanol et acétone. La plupart des méthodes de cuisson à l'alcool et l'acide sont des procédés sans soufre, et mènent à des pâtes faciles à blanchir. Certaines des méthodes de cuisson basées sur des solvants sont mieux adaptées pour les bois durs et quelques matières premières à base de bois tendres. Aucune de ces techniques proposées cependant n'a pu être validée commercialement, et les lignes pilotes de production ont été arrêtées. La validité de systèmes à base de solvant pour des matériaux non-bois a été étudiée (par ex., Alcell, Milox, Chempolis) [41].

Des essais au laboratoire pour comparer le procédé **Kraft** traditionnel appliqué aux matières premières non-bois, ont montré que le rendement pour des pâtes organosolubles non-bois est plus élevé en utilisant les procédés à l'éthanol soude [42].

II .2. Les techniques de cuisson

II.2.1. Mise en copeaux

La mise en copeaux est l'une des opérations fondamentales de la fabrication des pâtes. Le végétal est transformé en copeaux suffisamment petits pour que la pénétration de la lessive se fasse correctement. A la sortie des coupeuses les copeaux sont classés pour éliminer les sciures inaptes à donner de la pâte, les gros éclats et les pelards dans lesquels la pénétration des lessives serait mauvaise (incuits).

Le chargement des cuiseurs en copeaux doit être effectué rapidement pour réduire les temps morts et à une densité de chargement maximum pour augmenter la production du cuiseur. On peut employer un tassement soit par courant d'air (**système Fresk**), soit par jet de vapeur (**système Svenson**) [43].

II.2.2. Cuisson discontinu

Dans la cuisson en discontinu (**Fig.14**), le cuiseur est rempli de copeaux qui sont recouverts de liqueur. La charge de cuiseur est alors chauffée selon un programme prédéterminé, d'habitude par circulation forcée de la liqueur dans un échangeur de chaleur. L'air et les autres gaz incondensables sont évacués par l'intermédiaire d'une vanne de régulation de la pression située dans la partie supérieure du récipient. De façon générale, la température maximale est atteinte après une période allant de 1 à 1,5 h, ce qui est suffisant pour que les copeaux puissent s'imprégner de liqueur de cuisson. La température maximale ordinaire d'environ 170 °C est alors maintenue pendant 1 à 2 h pour mener à terme les réactions de cuisson.

Après la cuisson, la charge du cuiseur est soufflée dans un réservoir de décharge où les copeaux amollis sont désintégrés en fibres ; la vapeur est condensée dans un échangeur de chaleur pour fournir l'eau chaude utilisée pour le lavage ultérieur de la pâte [35].

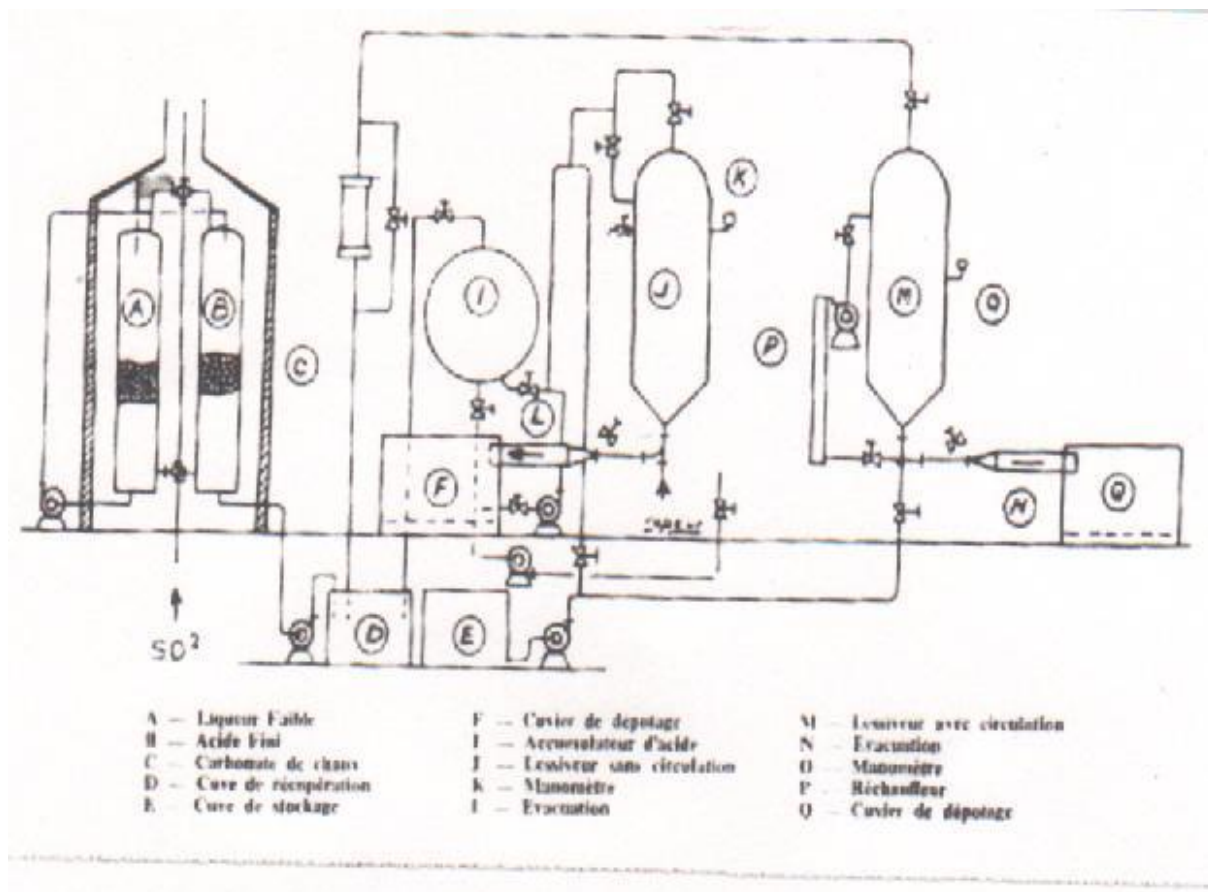


Figure 14. Installation pour cuisson en discontinue.

II.2.3. Cuisson continu

Dans la cuisson en continu (**Fig.15**), avant d'être admis dans le cuiseur, les copeaux sont d'ordinaire préchauffés dans un réservoir d'étuvage pour en éliminer l'air et les autres gaz incondensables. Une fois dans le cuiseur, les copeaux et la liqueur sont maintenus à une température intermédiaire de 115 à 120 °C pendant une période déterminée afin de permettre une pénétration uniforme de la liqueur de cuisson. Le mélange est alors porté à la température de cuisson, soit par circulation forcée de la liqueur dans un échangeur de chaleur soit par injection de vapeur, et il y est maintenu pendant une période de 1 à 1,5 h.

Après la cuisson, la liqueur résiduaire chaude évacuée dans un récipient basse pression qui alimente en vapeur le réservoir d'étuvage.

Afin de préserver les propriétés mécaniques des fibres, la pâte est d'ordinaire rapidement ramenée à une température inférieure à 100 °C à l'aide de liqueur résiduaire avant d'être évacuée du cuiseur.

La pâte est séparée de la liqueur résiduaire au moyen d'un procédé minutieusement réglé connu sous le nom de lavage de la pâte brune.

La méthode la plus répandue fait appel à une série de tambours laveurs où le lavage se fait à contre courant pour assurer l'extraction de la liqueur avec une dilution minimale. Dans certains cuiseurs en continu l'extraction de la liqueur résiduaire et le refroidissement de la pâte s'accompagnent d'un lavage dans un diffuseur. Après le lavage, la pâte est classée et épurée [35].

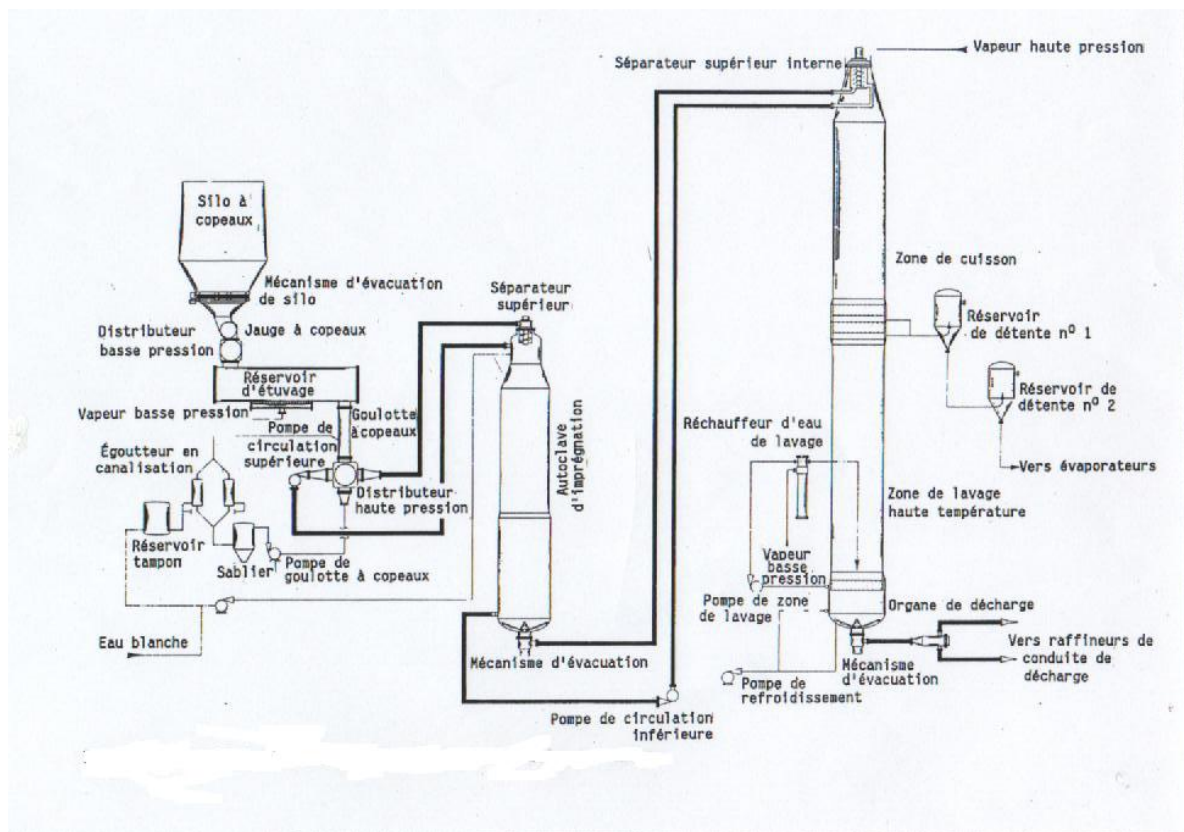


Figure 15. Installation à deux autoclaves Kamyr pour cuisson en continue.

Chapitre III :
Blanchiment de
la pâte fibreuse.

Introduction

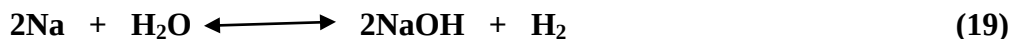
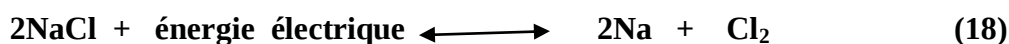
L'obtention de fibres blanches nécessite un traitement complémentaire de blanchiment afin d'éliminer les restes de lignine fortement colorés. Ces fibres de cellulose sont utilisées principalement pour la production de papier blanc pour impression. Une très faible proportion est destinée, après traitement chimique supplémentaire, à la production de cellulose pure pour usages chimiques.

Actuellement dans l'industrie en utilisant comme principaux agents de blanchiment le chlore et les hypochlorites, tandis que les chlorites, le bioxyde de chlore et les peroxydes sont employés pour des types particuliers de pâtes ou pour compléter l'action de blanchiment du chlore et des hypochlorites [43].

III.1. Les agents de blanchiment

III.1.1. Chlore et la soude

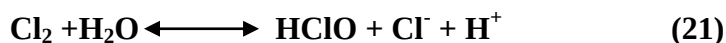
Le chlore est préparé, en même temps que la soude, par électrolyse du chlorure de sodium dissous selon les deux réactions suivantes :



Le chlore gazeux donne des produits d'addition avec des corps non saturés et des produits de substitution avec de nombreuses substances, il y'a formation d'une molécule d'acide chlorhydrique par atome de chlore substitué [34]. Par sa réaction avec l'eau, il peut intervenir comme oxygénant :



En fait, il s'hydrolyse partiellement :



Par élévation de température et le taux de dilution de la solution, la concentration de la solution en **HCl** et **HClO** augmente et celle de **Cl₂** diminue.

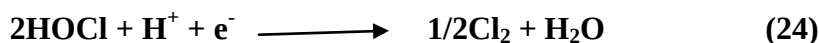
L'acide hypochloreux **HClO** est instable et facilement se décompose en produisant de l'oxygène et l'acide chlorhydrique selon l'équation suivante :



Le chlore est un oxydant énergétique, son potentiel est de 1,30 v pour des **pH** inférieurs à 4.



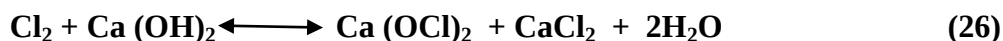
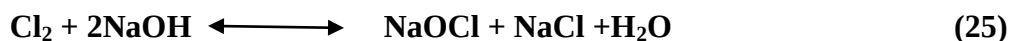
Aux **pH** plus élevés, le chlore est progressivement remplacé par l'acide hypochloreux, oxydant plus énergétique encore dont le potentiel est de 1,66 v à **pH**=0, décroissant quand le **pH** s'élève [44].



III.1.2. Hypochlorite

Quand on effectue l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium dans un bac à électrolyse sans diaphragme, le chlore et la soude qui diffusent dans le bain réagissent l'un sur l'autre et donnent de l'hypochlorite de sodium **NaClO**, on obtient ainsi des solutions étendues [43].

La solution des mélanges d'hypochlorite et de chlorure de sodium ou de calcium est préparée par action du chlore sur une solution de soude diluée et froide ou sur une boue de **Ca(OH)₂**, selon les réactions ci-après :



Ces réactions sont réversibles. Un excès d'alcali est nécessaire pour faire tendre la réaction vers la droite et aussi pour éviter la décomposition de l'hypochlorite en chlorate. Cependant, cette décomposition peut se produire même en présence d'alcali à haute température. Comme les réactions ci-dessus sont exothermiques, il faut refroidir le système pour maintenir au-dessous de la température de 50 °C (en particulier après extraction de la chaux) [34].

Les hypochlorites sont ionisés en solution ; sels d'acide faible et de base forte **Ca(OH)₂** ou très forte (**NaOH**). Ils s'hydrolysent en donnant une solution alcaline;



Dans les produits commerciaux, le **pH** de la solution est encore élevé par la présence de chaux, ou d'un excès de soude, qui stabilisent les hypochlorites, faisant rétrograder l'hydrolyse avant emploi.

Le degré chlorométrique, même à l'abri de l'air, diminue avec le temps, par suite de phénomènes d'auto-oxydo-réduction qui donnent, dans certaines conditions transitoirement des chlorites et toujours finalement des chlorates.

L'addition d'acide aux solutions, neutralisant les ions (OH^-), augmente l'hydrolyse, et la teneur en ClOH croît à mesure que le pH de la solution est abaissé, au pH inférieur à 4, il y a libération de chlore [44].

III.1.3. Chlorite de sodium (NaClO_2)

Le chlorite de sodium à l'état sec se présente comme un trihydrate ($\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Il est assez stable et peut être stocké longtemps dans des endroits sombres et secs. Ce produit est explosif en présence de différents composés organiques, toxique et bien soluble dans l'eau (40 % à la température de 20 °C). Les solutions de chlorite de sodium possèdent un pH= 10.

Le chlorite de sodium est un oxydant doux, son potentiel d'oxydation dépend du pH du milieu (Fig.16). Il est dans l'intervalle allant jusqu'à 1000 mV [45].

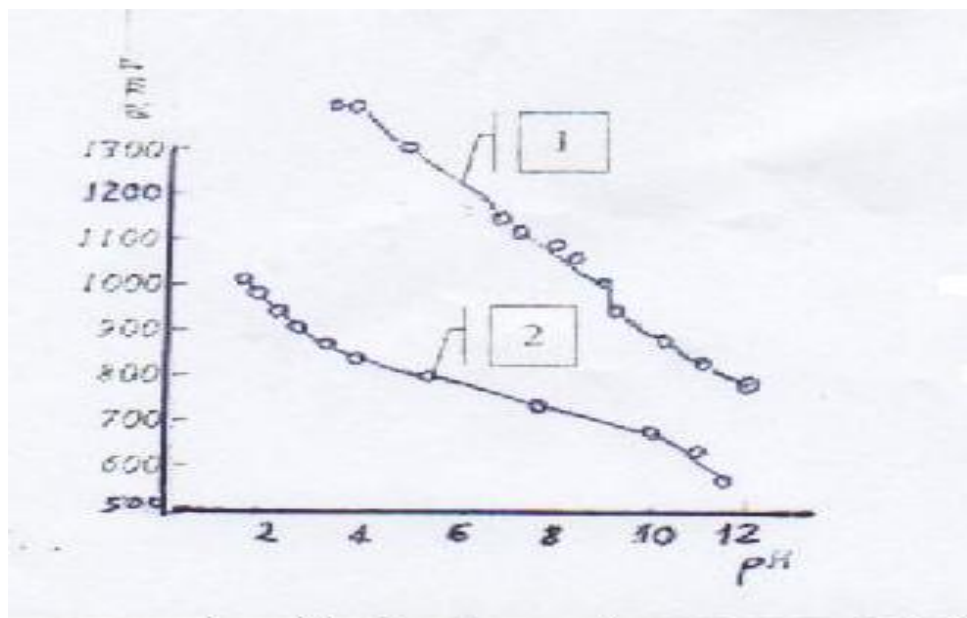


Figure 16. Potentiel Redox des solutions de l'hypochlorite de soude (1) et du chlorite de soude (2) en fonction du pH.

Le chlorite de sodium oxyde seulement les groupes aldéhydiques à la fin de la macromolécule de cellulose. Ceci s'explique par son faible potentiel d'oxydation, lequel est

insuffisant pour oxyder les groupes hydroxyles de la cellulose et détruire les liaisons entre les atomes de carbone dans les restes de glucose.

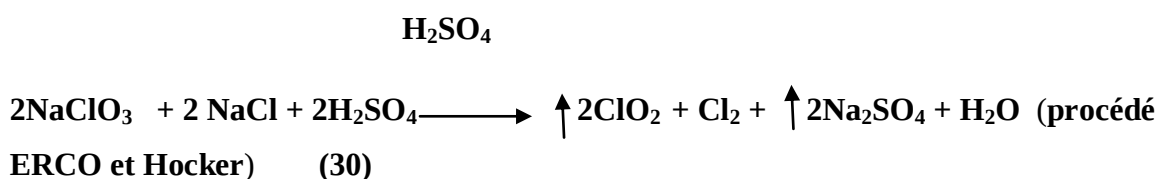
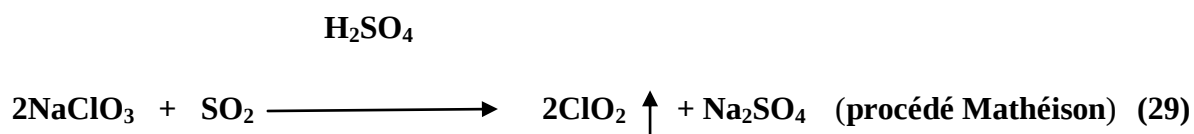


L'utilisation du chlorite de sodium permet de diminuer la durée de blanchiment (grande vitesse de blanchiment) et de détruire les impuretés de la cellulose telles que la lignine, les protéines et les pectines en les transformant en produits solubles dans l'eau par les chlorite. Ceci nous permet d'exclure l'opération alcaline de débouillissage. Mais, son utilisation nécessite un équipement à base de métaux à forte teneur en titane et lors du blanchiment a lieu un dégagement d'un gaz toxique et explosif : le dioxyde de chlore [45].

III.1.4. Dioxyde de chlore ClO_2

Le dioxyde de chlore (ClO_2) est un gaz à température et pression ordinaires ; il se liquéfie à 11 °C. Cependant, c'est un produit instable, qui peut exploser quand il est pur. Mélangé à de l'air, il détonne facilement lorsqu'il est exposé à la chaleur, à la lumière, au mercure et à différentes substances organiques. Des mélanges riches en air peuvent provoquer de graves explosions ; des mélanges moins concentrés (à moins de 20 %) ne donnent que de légères explosions.

Le dioxyde de chlore est un peu plus soluble dans l'air que le chlore (environ 10 à 11 g/l à 4 °C). On ne peut donc pas transporter ni à l'état pur, ni en solution concentrée. Le ClO_2 est toujours fabriqué sur place sous forme gazeuse en réduisant du chlorate de sodium dans une solution fortement acide ; le gaz est adsorbé dans l'eau froide, ce qui donne une solution de ClO_2 à environ 7 g/l de concentration. Les réactions principales sont :

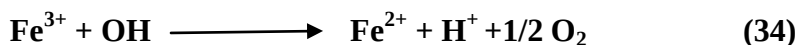
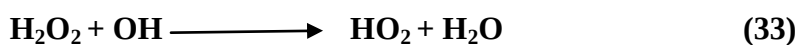
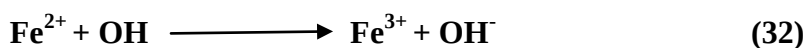
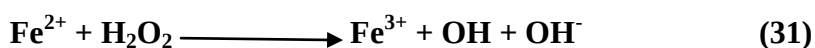


III.1.5. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible, soluble en milieu alcalin, se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il se décompose rapidement en milieu alcalin en présence de contaminants tels que les métaux ainsi qu'à forte température.

Sa décomposition provoque une perte en peroxyde ainsi que la formation de radicaux libres qui attaquent les fibres (perte de résistance mécanique).

Le peroxyde d'hydrogène est connu plutôt comme un agent blanchissant à des températures d'environ 60 °C [14]. Sa constante de dissociation est égale à $1,55 \cdot 10^{-12}$ à la température de 20 °C. Sa décomposition est lente en l'absence des catalyseurs.

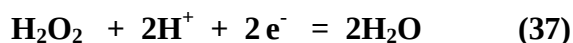


La stabilité du peroxyde d'hydrogène est à $\text{pH} = 1$ à 3. Lorsque sa stabilité est faible, en milieu alcalin, possède des propriétés oxydantes.

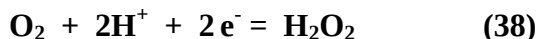
Le peroxyde d'hydrogène se forme dans la réaction entre l'hydrogène atomique et l'oxygène. Dans l'industrie on produit le peroxyde d'hydrogène surtout par des procédés électrochimiques, notamment par oxydation anodique des solutions d'acides sulfurique ou d'hydrosulfate d'ammonium, suivie de l'électrolyse de l'acide persulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ formé. Ces processus peuvent être décrits par le schéma suivant :



Le peroxyde d'hydrogène manifeste aussi bien des propriétés d'oxydant que des propriétés de réducteur et présente donc une dualité d'oxydo-réduction. Cependant ce sont les propriétés oxydantes qui prédominent, car le potentiel standard du système électrochimique.



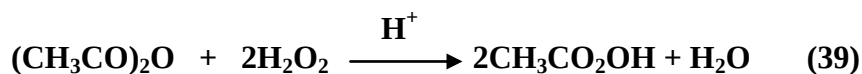
Où H_2O_2 est l'oxydant, est égale à 1,766 v, tandis que le potentiel standard du système électrochimique



Où le peroxyde d'hydrogène est le réducteur, n'est égale qu'à 0,682 v.

III.1.6. L'acide peracétique

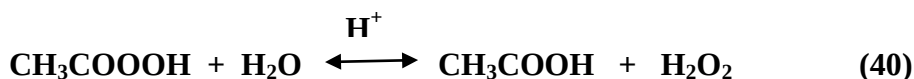
L'acide peracétique CH_3COOH est le plus simple de peracides organiques. Il est dérivé du peroxyde d'hydrogène par substitution d'un groupement acétyl à un atome d'hydrogène. Sa préparation peut s'effectuer selon plusieurs techniques. Une des plus courantes consiste à faire agir avec précaution de l'eau oxygénée sur de l'anhydride acétique en présence de H_2SO_4 agissant comme catalyseur [46].



On peut également utiliser de l'acide acétique ou du chlorure d'acétyl en remplacement de l'anhydride acétique.

L'acide peracétique pur est un liquide de densité 1,226, bouillant à 105 °C. Mais il ne peut être utilisé que dilué car à l'état pur est même à concentration supérieur à 50 %, il est donc de propriétés d'explosives.

L'acide peracétique a des propriétés oxydantes. Selon le **pH**, il réagit différemment. En milieu acide se décompose en acide acétique et de l'eau



En milieu alcalin, il y'aurait formation d'ion peracétate qui se décompose en dégageant de l'oxygène [47].



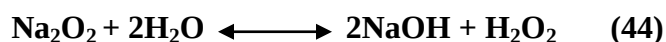
Pour stabiliser CH_3COOOH , on ajoute dans le bain un stabilisateur, le plus souvent on utilise le pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) ou (Na_2SiO_3) 1g /l, MgSO_4 (0,2g/l), CaCl_2 (1g/l) [46].

III.1.7. Peroxyde de sodium (Na_2O_2)

Le peroxyde de sodium est un composé de formule Na_2O_2 . Il se forme en même temps que l'oxyde lors de la combustion du sodium dans l'air. Grâce à la relation facile avec laquelle il perd son électron, pour former l'ion Na^+ , le sodium réagit avec des non métaux pour former des composés ioniques. Par ailleurs, le sodium rentre en interaction avec l'oxygène pour former l'oxyde de formule Na_2O solide, lorsque l'apport d'oxygène est limité, mais il forme Na_2O_2 lorsqu'il y'a un excès d'oxygène [48].

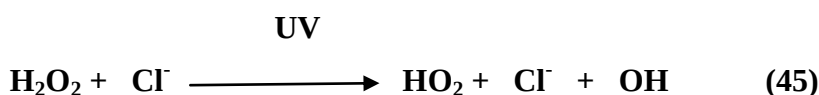


Le Na_2O_2 , qui contient l'anion basique O_2^{2-} , réagit avec l'eau pour former du peroxyde d'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium [11].

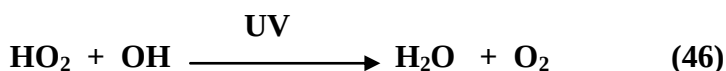


III.1.8. Oxygène

Le blanchiment par cette forme excitée de l'oxygène consiste aux traitements successifs par l'hypochlorite de soude et le peroxyde d'hydrogène avec une activation combinée aux rayons ultraviolets et infrarouges :



Les radicaux HO_2 et OH réagissent entre eux avec un dégagement d'une molécule d'eau et d'une molécule de l'oxygène.



A son tour la molécule d'oxygène activée au moment de son dégagement par les rayons ultraviolets et infrarouges se transforme en oxygène activé qui joue le rôle d'un agent de blanchiment très effectif [46].



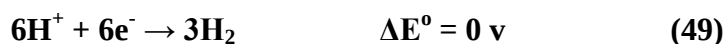
III.1.9. Ozone

L'ozone est un composé chimique comportant 3 atomes d'oxygène (O_3). Sa structure est une résonance entre trois états. Métastable aux conditions ambiantes, l'ozone a tendance à

se décomposer naturellement en dioxygène. À température ambiante, c'est un gaz bleu pâle. Il se liquéfie à -111,9 °C sous forme d'un liquide bleu foncé particulièrement instable et se solidifie à -192,5 °C.

À l'échelle industrielle, l'ozone est produit en utilisant des radiations ultraviolettes de courtes longueurs d'ondes émises par une lampe à vapeurs de mercure ou par le procédé de décharge à froid (décharge corona) qui utilise un champ électrique élevé [14].

En laboratoire, l'ozone peut être produite par électrolyse en utilisant une batterie de 9 V, une cathode de graphite, une anode de platine et l'acide sulfurique comme électrolyte. Les demi-réactions qui ont lieu sont :



Trois équivalents d'eau sont utilisés pour produire un équivalent d'ozone. Cette réaction est en compétition avec celle de formation d'oxygène.

III.2. Les principaux processus physico-chimiques du blanchiment de la pâte fibreuse

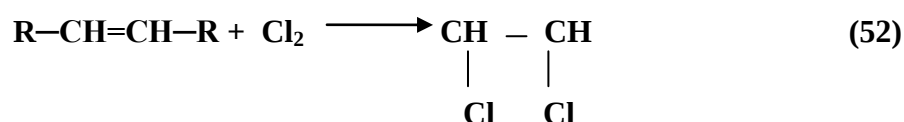
III.2.1. Blanchiment au chlore

Le chlore réagit avec la lignine par voie surtout de réaction de substitution et de type oxydation. Dans les réactions de substitution, le chlore remplace un atome d'hydrogène dans la molécule organique, formant simultanément une molécule d'acide chlorhydrique et de chlorolignines selon l'équation ci-dessous:



Où **RH** est la molécule de la lignine.

Dans les réactions d'addition, le chlore se fixe sur le carbone suite à la rupture de la double liaison (C=C):



On peut représenter l'oxydation par la formation d'oxygène élémentaire qui peut ensuite réagir avec la pâte.



La quantité de **HCl** formé pendant la chloration est une indication de l'équilibre de la réaction. En général, plus de 50 % de chlore réagit par substitution, qui est le mode de réaction préféré. Les réactions de type d'oxydation ont des effets de dégradation de la cellulose plus marqués.

La chloration s'effectue généralement à faible concentration (de 2,5 à 3,5 %) pour faciliter la dissolution et le mélange du chlore gazeux et dissiper la chaleur de réaction qui est importante.

La plus part des tours de chloration ont des temps de séjour fixes, de 45 à 90 min dans les conditions normales de fonctionnement. En accord avec la tendance aux chlurations à haute température, certaines usines ont installé des tours à temps de séjour variable ou des réacteurs avec des temps de séjour fixes mais courts. Cependant, dans les chlurations à haute température, les réactifs doivent être totalement consommés en un court laps de temps, il en résulte autrement une dégradation importante de la cellulose.

Le **pH** est une variable très importante pour les installations renfermant du chlore et de l'eau car il détermine sous quelle forme prépondérante se trouve le chlore. En milieu acide, il existe l'équilibre suivant :



La proportion du chlore, d'acide hypochloreux et d'ions hydrochlorite en solution dépend du **pH**, comme la montre **la figure 17**.

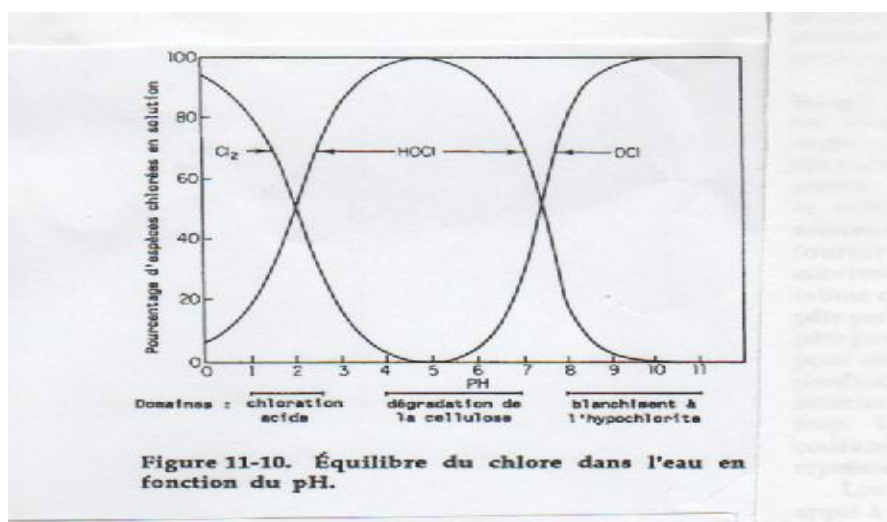


Figure 17. Équilibre du chlore dans l'eau en fonction du pH

Chaque espèce chlorée possède des propriétés qui lui sont propres et attaque la lignine et la cellulose de façon différente. L'acide hypochloreux est d'ordinaire considéré comme destructeur pour la cellulose et c'est pourquoi on évite les blanchiments dans la gamme de **pH** de 2 à 9.

Pendant les blanchiments traditionnels avec de l'eau claire, il se forme une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour maintenir le **pH** au-dessous de 2, où l'espèce dominante est la molécule de chlore. Le recyclage des effluents de chloration permet d'abaisser davantage le **pH** dans la phase de chloration et ainsi d'éliminer presque tous les effets destructeurs de l'acide hypochloreux. Une forte concentration en ions chlorure sert aussi à déplacer l'équilibre de la réaction (56) ci-dessus vers une concentration élevée en molécules de chlore [34].

III.2.2. Extraction alcaline

Pendant la phase d'extraction alcaline, on élimine la lignine chlorée et oxydée en la solubilisant. Cette phase d'extraction est réalisée à haute concentration de 12 à 15 %, à une température comprise entre 60 et 80 °C, le temps de séjour pouvant atteindre deux heures et la soude de 0,5 à 2 % par rapport à la pâte absolument sèche. Le **pH** final doit être supérieur à 10,8 pour que la solubilisation soit totale. L'introduction de la soude dépend directement de l'utilisation du chlore dans la phase de chloration précédente. Dans les stades suivants de la séquence de blanchiment, l'extraction alcaline a pour objectif d'éliminer les produits colorés et dégradés et de rendre la fibre plus sensible à la phase d'oxydation [34].

III.2.3. Extraction alcaline modifiée (Eo, Ep ou Eop)

L'oxygène et le peroxyde d'hydrogène peuvent également être utilisés dans un procédé intermédiaire, après le premier stade de délignification au chlore ou au dioxyde de chlore, en renforcement du stade d'extraction alcaline : stades **Eo**, **Ep** ou **Eop**. Le procédé consiste à bien mélanger le réactif avec la pâte à moyenne concentration. Cette technique a pour intérêt d'être facile à exploiter et de demander un faible coût d'investissement, contrairement à la mise en place d'un stade oxygène conventionnel en début de séquence, qui nécessite l'installation d'une tour de blanchiment à l'oxygène. La technologie de blanchiment incorporant un stade **Eo** a été introduite au début des années 80 en **Suède** et huit ans après, plus de 250 installations étaient opérationnels dans le monde. Actuellement mis en œuvre sous diverses formes, ce procédé permet également de diminuer les besoins en réactifs chlorés au sein de la séquence de blanchiment.

III.2.4. Blanchiment à l'hypochlorite

L'hypochlorite est un véritable agent chimique de blanchiment électrophile qui réagit avec toutes les structures insaturées, à savoir les structures lignines; les produits de dégradation des polysaccharides, tels que l'acide hexenuronique ; et les structures extractives qui contiennent des doubles liaisons carbone-carbone. Il peut réagir avec différents atomes de carbone aromatiques insaturés dans la lignine.

Ces réactions de chloration ou de dépolymérisation rendent la lignine soluble dans l'alcali; elle peut ensuite être séparée de la pâte pendant l'étape de blanchiment alcaline de la séquence de blanchiment [41].

Il est relativement facile de blanchir à l'hypochlorite les pâtes au sulfite car la lignine résiduelle est partiellement sulfonée et qu'elle se solubilise aisément. Avec les pâtes kraft, la lignine ou les dérivés de la lignine restants sont moins réactifs, plus condensés, et moins accessibles. Comme on ne peut pas obtenir une blancheur très élevée en blanchissant une pâte **kraft** à l'hypochlorite sans dégrader sévèrement la cellulose, on limite l'application de cette méthode à la production de pâtes mi-blanchies ou à une phase intermédiaire d'un blanchiment complet au dioxyde de chlore ou au peroxyde (par exemple **CEHDED** ou **CEHEDP**).

Il est essentiel de maintenir le **pH** à un seuil approprié pendant un blanchiment à l'hypochlorite pour prévenir l'attaque de la cellulose. On ajoute habituellement un excès de

soude suffisant pour être certain que le **pH** final sera au moins égal à 9. L'acide chlorhydrique, tout comme l'acide carbonique et les acides organiques produits de la réaction doivent être neutralisés pour éviter que le **pH** ne chute dans la zone où l'acide hypochloreux est actif [34].

Les conditions de blanchiment à l'hypochlorite de sodium sont :

Taux d'hypochlorite de sodium 0,5 - 1,0 %

Concentration en pâte 6 - 8 %

Température de 35 à 40 °C

Durée 2 à 3 h

pH maintenu à 9 par addition de soude

III.2.5. Blanchiment au dioxyde de chlore

A l'inverse du chlore, le dioxyde de chlore (ClO_2) est très utilisé actuellement. Il peut être employé tout au long de la séquence de blanchiment des pâtes chimiques écrues ; les différents stades **D** ne sont séparés que par des phases de lavage de la pâte et des stades d'extraction alcaline (séquence **DEDED** par de blanchiment) [49].

On peut attribuer l'adoption rapide du dioxyde de chlore comme agent de blanchiment à sa grande sélectivité qui lui permet de détruire la lignine sans dégrader la cellulose ou les hémicelluloses, préservant ainsi les caractéristiques mécaniques de la pâte tout en lui donnant une blancheur élevée et stable [34].

Les conditions de blanchiment au dioxyde de chlore sont :

Taux de ClO_2 : 0,31 – 3 %

Concentration en pâte : 4 - 10 %,

Température : 50 – 90 °C

Durée : 0,5 - 4h

pH 3 – 4.

III.2.6. Blanchiment aux peroxydes

On utilise les peroxydes pour blanchir aussi bien les pâtes à haut rendement que les pâtes chimiques. Le peroxyde est un agent de blanchiment qui préserve la lignine, améliorant

la blancheur des pâtes à forte teneur en lignine sans faire chuter le rendement. Dans les conditions plus sévères (de 70 à 80 °C), le peroxyde est utilisé dans les dernières phases du blanchiment des pâtes chimiques pour augmenter la blancheur finale en améliorant la stabilité.

Le **pH** joue un rôle très marqué dans le blanchiment au peroxyde ; pour obtenir les meilleurs résultats, on doit le régler et le tamponner autour de 10,5. La concentration en ions peroxyde actifs augmente avec le **pH**, selon la réaction :



Au de la d'un **pH** de 10,5, le déplacement de la réaction dans le sens indésirable diminue l'action de blanchiment. On règle le **pH** en ajoutant de la soude et du silicate de sodium. Le silicate (généralement ajouté avec le sulfate de magnésium) a une action à la fois de stabilisateur et de tampon dans le système de blanchiment au peroxyde.

Bien que des températures élevées accélèrent les réactions de blanchiment au peroxyde, les réactions indésirables peuvent prendre une importance plus grande. La stabilité du peroxyde est menacée à haute température, en particulier en présence des ions des métaux lourds. Une phase acide préliminaire et l'introduction d'agents de chélation fournissent une protection supplémentaire contre les ions métalliques [34].

III.2.7. Blanchiment à oxygène

Suite aux travaux initiés par le **Professeur Robert** de *l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques (EFPG)* à la fin des années 60, l'oxygène est actuellement l'un des réactifs les plus utilisés au premier stade de la séquence de blanchiment des pâtes chimiques **kraft**. Il remplace progressivement les deux premiers stades **DE** du blanchiment conventionnel. Les stades à l'oxygène se déroulant à **pH** alcalin, il n'est pas nécessaire de les faire suivre par un stade d'extraction alcaline. Les unités de lignine oxydées au cours du traitement sont directement solubilisées et éliminées au cours du lavage [49].

Les conditions de blanchiment par l'oxygène dépendent de la délignification de la pâte écrue et des stades de blanchiment ultérieurs, comme pour les autres réactifs, mais également des propriétés attendues pour la pâte finale.

L'oxygène, contrairement au chlore et au dioxyde de chlore, n'est pas un réactif sélectif, il réagit partiellement sur la lignine seulement en milieu alcalin et à partir de 100 °C. Dans ces conditions, il attaque simultanément la lignine et la cellulose ce qui est préjudiciable

à la qualité du papier. Lors, du blanchiment par l'oxygène, il est donc nécessaire d'utiliser un agent protecteur qui inhibe partiellement la dégradation de la cellulose. Cela permet d'obtenir des pâtes chimiques blanchies possédant de bonnes caractéristiques. L'agent protecteur de la cellulose peut être du carbonate de magnésium ou du sulfate de magnésium.

Dans les conditions conventionnelles d'utilisation, l'oxygène permet d'éliminer 50 % de la lignine, tout en limitant la dégradation de la cellulose. Le blanchiment à l'oxygène doit cependant être complété par différents stades de blanchiment conventionnels pour retirer la lignine résiduelle des pâtes **kraft**. Ces stades sont en général constitués d'une succession de traitements au dioxyde de chlore et d'extraction alcaline, avec lavage intermédiaire.

Les conditions de blanchiment à l'oxygène sont :

Pression O_2 : 4 - 8 bars

Concentration en pâte : 10 - 30 %

Température : 100 – 120 °C

Durée 1 h maximum

Taux de soude : 2 - 4 %

III.3. Les facteurs influençant sur le processus de blanchiment et la qualité de la fibre cellulosique

Les facteurs les plus importants et qui influent le processus de blanchiment et la qualité de la fibre cellulosique sont :

- 1- La consommation de l'agent de blanchiment.
- 2- La concentration de la pâte.
- 3- Le **pH** du milieu.
- 4- La température du milieu.
- 5- La durée de blanchiment.

III.3.1. La consommation de l'agent de blanchiment

La quantité de réactif de blanchiment doit être suffisante pour réagir avec la totalité de la lignine résiduaire dont la quantité dépend du processus de cuisson précurseur et sa solubilisation maximale ; mais l'excès des produits chimiques de blanchiment provoque une décomposition de la fibre cellulosique qui n'est pas souhaitable [50].

III.3.2. La concentration de la pâte

La concentration de la pâte à l'origine est assez faible de l'ordre de 3 à 5 %, le blanchiment s'effectuait alors en pile. Mais le blanchiment à haute densité s'est rapidement développé, il donne un rendement plus élevé et permet une économie de place et de vapeur pour chauffer la pâte. Actuellement, dans la plus part des usine, on emploie couramment des concentrations de l'ordre de 9 à 10 %. Le contrôle doit être assez rigoureux à ces concentrations de la pâte élevée par suite de la concentration plus élevée du réactif qui peut entrainer une dégradation de la cellulose.

III.3.3. Le pH du milieu

Il a été constaté des variations importantes d'acidité entre le début et la fin du traitement. L'ampleur de la variation du **pH** dépend de l'agent chimique employé au cours du processus de blanchiment. Ce phénomène présente de graves inconvénients, en particulier une augmentation importante de la consommation d'agent de blanchiment et une dégradation de la cellulose qui se traduit par l'affaiblissement des fibres et la diminution des caractéristiques physiques de la pâte. Pour éviter ces préjudices, il faut maintenir le **pH** optimal soit par l'ajout de la soude ou de l'acide. On remédie à cet inconvénient en faisant réagir des solutions d'hypochlorites contenant un excès de soude.

III.3.4. La température et la durée de blanchiment

La température est aussi un facteur très important pour le blanchiment de la pâte fibreuse; une élévation de la température entraîne une vitesse de réaction plus grande ce qui fait d'une part la réduction de la durée de blanchiment et d'autre part l'activation les réactions indésirables qui aboutissent à la dégradation de la cellulose. Mais, si la température est basse, le blanchiment devient moins efficace pour une même quantité d'agent chimique de blanchiment consommé [43].

III.4. Les séquences de blanchiment

Le blanchiment des pâtes chimiques est effectué en plusieurs stades, l'ensemble étant appelé "*Séquence de blanchiment*". Les stades sont symbolisés par une lettre majuscule ; **C** : traitement au Chlore, **E** : Extraction alcaline, **D** : traitement au Dioxyde de chlore. **P** : traitement à l'eau oxygénée.

Pour les pâtes **kraft** à bois tendre, on utilise couramment un certain nombre de séquences de blanchiment, de quatre à six, afin d'obtenir des niveaux de blancheur « *blanchiment total* » (niveau 89–91 %). Les séquences de blanchiment (blancheur total) comme **CEHDED** et **CEDED** étaient en opération dans les années '60 et '70 puis plus récemment **DEDED** [34].

Le chlore et le dioxyde de chlore réagissent exclusivement sur les unités de lignine contenues dans la pâte et les modifient chimiquement (oxydation). Cependant, les chlorolignines formées sont peu solubles en milieu acide. Un stade d'extraction alcaline, solubilisant ces composés chlorés, est donc nécessaire pour les éliminer totalement au cours du lavage suivant.

Jusqu'au début des années 80, le chlore (Cl_2) était encore employé classiquement pour le blanchiment des pâtes dans la plupart des usines. Pour des raisons environnementales, le chlore a ensuite été remplacé progressivement par le dioxyde de chlore (ClO_2), qui nécessite de moins grandes quantités pour être efficace et génère donc moins d'effluents chlorés. Ce changement a débuté en **Scandinavie**, avant de s'étendre au **Canada**, à l'**Australie**, à la **Nouvelle-Zélande**, au **Japon** et au reste de l'**Europe**. Néanmoins, certaines usines de pâtes continuent à utiliser le chlore dans leur séquence de blanchiment, comme c'est le cas parfois en **Asie**, en **Afrique** ou en **Amérique**.

Le déroulement d'une séquence de blanchiment classique de type **C(ou D)EDED** est le suivant: après chloration (stade **C** ou **D**), la pâte est lavée à l'eau, puis elle est soumise à une extraction alcaline (stade **E** avec 1 à 3 % de soude par rapport à la pâte sèche, concentration en pâte : 10 %, température : 60 °C, durée : 1 à 1,5 h). La pâte est relavée puis soumise à un stade **D** et à un nouveau lavage avant de subir une seconde extraction alcaline (stade **E** avec 1 % de soude environ). La pâte est lavée une nouvelle fois avant de subir un dernier stade **D** puis un ultime lavage à base d'anhydride sulfureux dilué (SO_2) pour atteindre un haut niveau de blancheur.

Les pâtes ainsi blanchies ont un niveau de blancheur de 88 à 91 % (de norme **ISO**). Pour les pâtes au bisulfite écrues, plus faciles à blanchir que les pâtes au sulfate écrues, il est possible d'utiliser des séquences **DEDED** comparables et d'obtenir aisément des pâtes à très haut niveau de blancheur (supérieur à 92 % de norme **ISO**) en utilisant un taux de dioxyde de chlore inférieur [49].

Les séquences de blanchiment n'utilisant pas de chlore (Cl_2) sont appelées **ECF** (*Elementary Chlorine Free*). Les pays scandinaves notamment, ont poussé plus loin les recherches et tenté de développer des séquences de blanchiment n'utilisant aucun réactif chloré : ni chlore, ni dioxyde de chlore, ni hypochlorite de sodium. Ces séquences de blanchiment, appelées **TCF** (*Totally Chlorine Free*), font intervenir des réactifs oxygénés tels que l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et parfois les peroxy-acides. Ces séquences **TCF** ne sont toutefois pas encore aussi performantes que les séquences **ECF** [49].

Les séquences les plus typiques des usines de pâtes modernes sont **OD(EOP)D**, **OD(EOP)DP**, **Q(PO)DD**, **Q(PO)(DQ)(PO)** et **(Z(EO))DD** (blancheur totale). Avec une étape de délignification à l'oxygène, ou d'extraction renforcée, les séquences de blanchiment pourraient être : **O (D+C) (EO) D**; **O(CD) EDED**; et **O(D) (EO) DED**.

Pendant ces dernières années les teneurs en dioxyde de chlore ont été réduites d'un tiers dans le blanchiment des bois durs au fur et à mesure qu'il a été remplacé par de produits chimiques à base d'oxygène. Des exemples de séquences de blanchiment sans chlore élémentaire sont **(DZ) (EOP) D**, **(DQ) (PO)**, et **D(EOP) D(PO)**. Celles-ci peuvent être employées pour le bois dur et pour le bois tendre, selon le niveau de blancheur [41]. Ces séquences de blanchiment sont appliquées pour optimiser les effets de blanchiment de chaque composant.

Des exemples de séquences différentes totalement sans chlore sont listés ci-dessous :

Bois tendre

Q (EP) (EP)(EP)

Q(OP) (ZQ)(PO)

Q(EOP) Q(PO)

Q(OP) ZQ(PO)

Bois dur

QPZP

Q(OP)(ZQ)(PO)

Q(EOP) Q(PO)

Q(OP) ZQ(PO)

Note:

Q = étape acide où l'agent de chélation **EDTA** ou **DTPA** a été utilisé pour retirer les métaux.

EP = étape d'extraction utilisant le **NaOH** avec addition ultérieure de solution **H₂O₂** comme agent de renforcement.

EO = étape d'extraction avec **NaOH**, avec addition ultérieure d'oxygène gazeux comme agent de renforcement.

EOP = étape de blanchiment par extraction alcaline utilisant du sodium hydroxyde avec addition ultérieure d'oxygène et de solution d'eau oxygénée comme agent de renforcement.

P = phase alcaline avec le **H₂O₂** comme liquide.

Z = blanchiment à l'ozone utilisant le **O₃** gazeux.

PO = blanchiment par peroxyde sous pression.

Chapitre IV :
Utilisation de la fibre
chimique.

Introduction

Après avoir rappelé les principales caractéristiques et les différentes transformations de bois en pâte fibreuses nous présenterons dans ce chapitre les différentes transformations chimiques de la cellulose.

La cellulose est une importante matière première industrielle. Elle sert :

- soit sous forme de fibres brutes à la fabrication de pâte à papier, soit pâte mécanique qui inclut la cellulose, l'hémicellulose et la lignine du bois, soit pâtes chimiques qui contiennent des fibres de cellulose uniquement.
- soit, après transformation dans l'industrie chimique :
 - 1- à la fabrication de fibres textiles artificielles : acétate de cellulose, viscose, rayonne... Ces fibres de cellulose artificielles sont de plus des précurseurs pour la fabrication de fibres de carbone thermiquement isolantes utilisées comme renfort des matériaux de protection thermique de l'industrie aérospatiale.
 - 2- de produits divers : acétate de cellulose, cellophane, celluloid, rhodoïd, collodion...
 - 3- d'explosifs : nitrate de cellulose, nitrocellulose.
- Sous forme microcristalline, elle peut servir de liant pour fabriquer des cachets à partir de poudre.
- Elle peut servir également d'isolant thermique et phonique, soit en panneaux, soit en vrac (ouate de cellulose).
- Elle est aussi utilisée pour la fabrication de feuilles à rouler transparentes, ressemblant à du film plastique.

IV. 1. Pâtes spéciales

Les pâtes spéciales sont des pâtes à haute pureté en cellulose (**Tableau 3**).

Les Etats-Unis occupent un peu plus d'un tiers du marché mondial (37 %) (**Tableau 4**).

Tableau 3. Caractéristique de la pâte spéciale pour le traitement chimique.

Paramètres	Quantités
α - cellulose (%)	95,9 – 97,5
β - cellulose (%)	2,5 – 1,5
γ - cellulose (%)	2 – 1
Lignine (%)	0
Pentosanes (%)	2,0 – 0,7
Cendres(%)	0,06 – 0,03
Résine et graisse (%)	0,02 – 0,03
Silice (mg /g)	35
Fer (mg/kg)	10
Blanchiment (%)	94
Indice de cuivre	0,25 pas plus
Degré de polymérisation	700 – 1500

Tableau 4. Répartition des capacités de production de pâtes spéciales en 2001.

Pays	1000 Tonnes/an
Etats unis	1515
Amérique du sud	110
Europe ouest	666,5
Europe centre et est	637
Asie	642
Afrique	600

La production des pâtes spéciales est étroitement liée à celle des dérivés cellulosiques.

L'industrie textile est le plus gros consommateur de pâtes spéciales avec une consommation de fibres cellulosiques qui dépasse de presque dix fois celle des Carboxyméthylcelluloses (CMC) (Plus importante production de dérivées cellulosiques)

(**Tableau 5**). Les prévisions sur 10 ans montrent que la tendance actuelle sera sensiblement conservée [51].

Tableau 5. Production mondiale des principaux produits dérivés des pâtes spéciales en milliers de tonnes.

	2000	2005	2010
Procédé généré, procédé viscose (industrie textile)	1901	1684	1403
CMC	235	268	304
Lyocell	55	137	275
Acétate	100	115	125
Cellophane	130	88	75
Nitrocellulose	180	204	227
Emballage	60	65	65
Eponges	15	16	18
Acétates plastiques	100	115	125

Tous ces dérivés cellulotiques sont le résultat de traitements chimiques sur la cellulose dont les caractéristiques sont présentées dans **le tableau 3**. En fait, ce bio-polymère est relativement réactif si l'on considère seulement l'aspect chimique. En réalité, les structures complexes des chaînes ainsi que les problèmes d'accessibilité des sites, font de la cellulose un bio-polymère qui possède des réactivités variables.

IV. 2. Accessibilité et réactivité de la cellulose

Généralement, la cellulose extraite du bois par cuisson chimique est relativement cristalline. Le degré de cristallinité est de l'ordre de 60 %. A l'état cristallin, la cellulose possède des chaînes rangées de manière ordonnée. Les liaisons hydrogène *inter* et *intra* moléculaires ainsi que les forces de **VAN DER WAALS** assurent la cohésion des cristallites ainsi qu'une diminution de l'accessibilité des sites réactionnels.

Au niveau du bio-polymère, les liaisons glycosidiques assurent la jonction entre chaque monomère. Ces fonctions acétals ne sont pas facilement rompues, ce qui explique la conservation du polymère après traitement. Cependant des traitements plus « *durs* » permettent la rupture des ponts glycosidiques, comme l'hydrolyse acide avec H_2SO_4 à 72 %. Ce qui caractérise ce bio-polymère, est la présence sur chaque monomère de plusieurs fonctions réactives. En effet, 2 alcools secondaires (alcools **C2** et **C3**) et un alcool primaire (alcool **C6**) sont présents sur chaque unité de polymérisation, et chaque alcool possède une réactivité différente selon la réaction concernée.

Au niveau de la réaction chimique il est indispensable que ces sites soient accessibles et réactifs. L'accessibilité est généralement contrôlée et accrue par des procédés de gonflement de la pâte (**Mercerisation**) afin de dilater la structure. Ce procédé permet de libérer les sites hydroxyles des liaisons hydrogène et ainsi favoriser leur réaction. Cette différence de réactivité des sites réactionnels, se retrouve au niveau des acidités des groupes hydroxyles présents sur l'unité glucose (**Fig.18**). Sur la chaîne cellulosique, l'acidité est répartie dans le sens où l'hydroxyle en **C2** est plus acide que l'hydroxyle en **C3** et est lui-même plus acide que l'hydroxyle en **C6** [52].

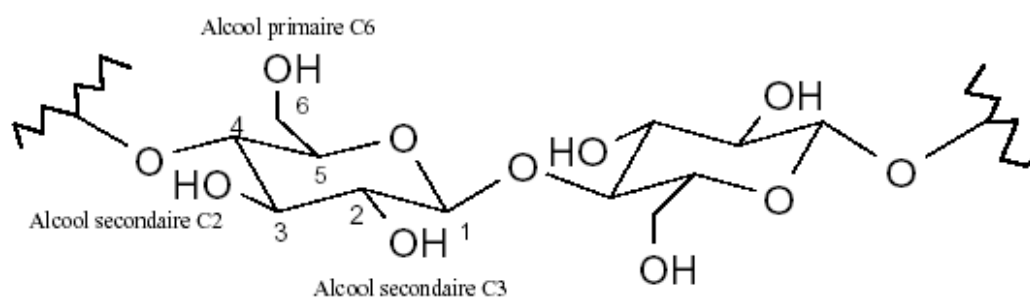


Figure 18. Dénomination des alcools présents sur l'unité de polymérisation de la cellulose.

De manière générale pour que le traitement donne satisfaction, il est nécessaire de prendre en compte la réactivité potentielle de la cellulose. De plus, la réalisation de dérivés cellulosique implique une conservation du degré de polymérisation afin de ne pas conduire à la dégradation de la cellulose.

Les dérivés cellulosiques sont nombreux mais quelques exemples illustrent bien toutes les problématiques qui existent autour de cette industrie.

Les exemples les plus représentatifs sont les éthers et les esters.

IV. 2.1. Ethérification

L'éthérification de la cellulose est un vaste secteur industriel et la production de dérivés cellulosiques issue de cette voie se chiffre en centaines de milliers de tonnes par an. La préparation d'un éther de cellulose a été mentionnée pour la première fois en **1905** en faisant réagir le sulfate de diméthyle avec de la cellulose pour obtenir de la méthylcellulose.

Dès **1920** la synthèse d'importants dérivés cellulosiques a été mise en place comme la carboxyméthylcellulose, benzylcellulose, ou l'hydroxyéthylcellulose.

Actuellement la production d'éther de cellulose se divise en trois grands secteurs (**Fig.19**).

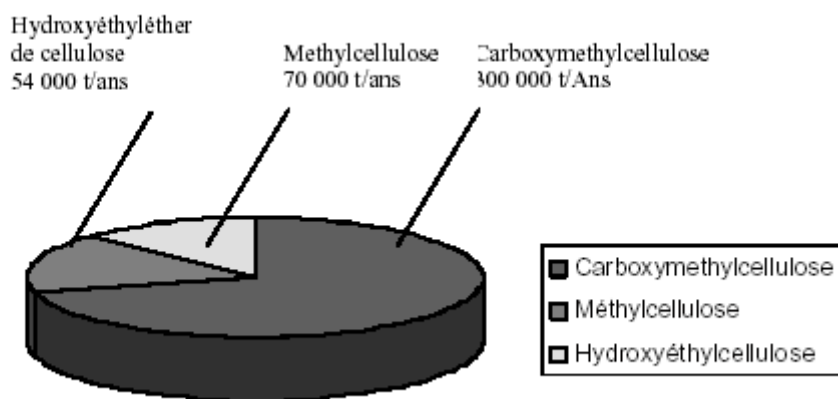


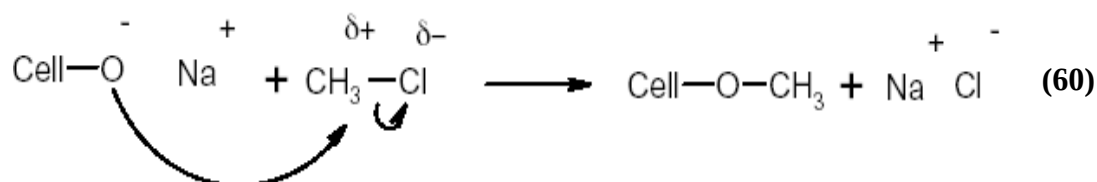
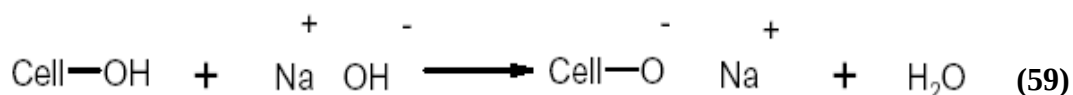
Figure 19. Production d'éther de cellulose.

Les éthers de cellulose sont intéressants par leur stabilité chimique, leur non-toxicité et leur solubilité dans divers solvants, en général l'eau.

IV. 2.1.1. Méthylcellulose

L'exemple le plus représentatif des éthers de cellulose aliphatiques est le cas de la méthylcellulose. Le produit commercial, avec des degrés de substitution (**DS**) compris entre 1,5 et 2, est obtenu par réaction de **Williamson** entre l'alcali cellulose et le chlorure de

méthyle. La réaction est du 2^o ordre de type **S_N2** avec une attaque nucléophile de l'alcoolate sur le carbone électrophile du chlorure de méthyle (**équations 59 et 60**).



La réaction conduit à une consommation de soude ce qui permet d'évaluer directement le **DS**. La cristallinité joue un rôle important sur le **DS** final. Le graphique ci dessous illustre bien le phénomène (**Fig.20**). La consommation de soude liée à la diminution des zones cristallines induit un accroissement final du **DS** [53].

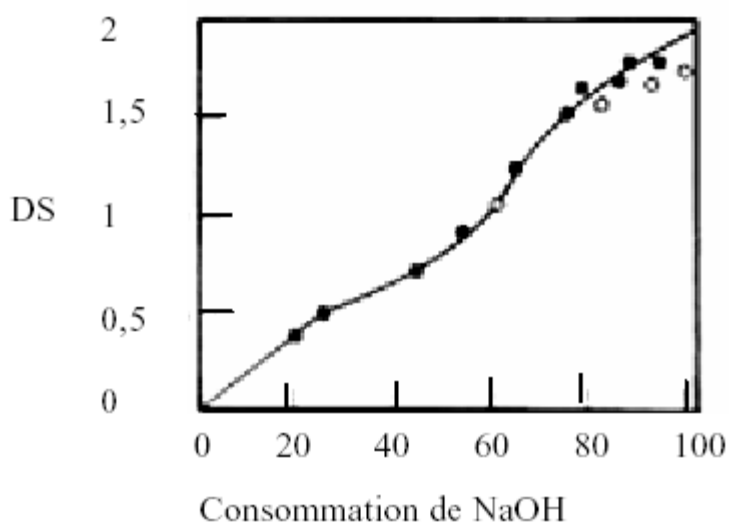


Figure 20. Rôle de la cristallinité sur la méthylation de la cellulose.

Généralement, les méthylcelluloses ne sont pas totalement méthylées. Selon la réactivité des groupes hydroxyle, la fonctionnalisation se fera préférentiellement sur certaines positions. En examinant la distribution des groupes méthyles sur la chaîne de cellulose, il apparaît une

légère préférence pour la position **C2** comparée à la position **C6** tandis que la position **C3** est concernée en moindre mesure [53].

Dans le cas d'une cellulose méthylée par réaction de Williamson, il y a respectivement passage d'alcool à éther dans 70 % des cas pour la position 2, 61,5 % pour la position 6 et 35,4 % pour la position 3. La distribution des groupes méthyles sur la chaîne dépend fortement de la procédure de synthèse. En laboratoire, plusieurs systèmes ont été mis au point en vue d'une amélioration au niveau de la méthylation de la cellulose :

- DMSO/NaOH/CH₃ I
- DMSO/LiH/ CH₃ I
- DMF, THF/NaH/ CH₃ I
- CH₂ Cl₂ /2,6-di.t-butylpyridine/(CH₃)₃ O⁺ [BF₄].
- (CH₃)₃ PO₄ /2,6-di.t-butylpyridine/CF₃ SO₃ CH₃

Le système **CH₃I**, **NaH**, **THF** conduit à la perméthylation de la cellulose. Tous ces systèmes ont pour point commun d'accroître la solubilisation de la cellulose pour permettre une meilleure accessibilité des sites réactionnels.

L'éthérification de la cellulose modifie considérablement sa solubilité. Il est d'ailleurs d'anticiper, selon le taux de fonctionnalisation appliqué, quel sera le bon solvant pour le produit final (**Tableau 6**).

Tableau 6. Solubilité des éthers de cellulose selon le DS.

Ether de cellulose	Solvant	DS
Méthylcellulose	NaOH Aqueux	0,25-1
Méthylcellulose	Eau	1,4-2
Méthylcellulose	Ethanol	>2,1
Méthylcellulose	Acétone	>2,4
Méthylcellulose	Toluène	>2,7
Ethylcellulose	Eau	0,7-1,7
Ethylcellulose	Solvants organiques	>1,5 ; >2

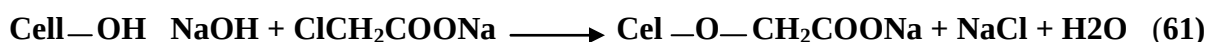
Au niveau des applications, les éthers de cellulose occupent différents secteurs industriels (Tableau 7) [53].

Tableau 7. Applications de méthylcelluloses.

Application	Proportion(%)
Industrie bâtiment	47
Dispersant peinture	21
Peintures murales	14
polymérisation	5
Cosmétiques	5
Détergeant	4
Autres	4

IV. 2.1.2. Les Carboxyméthylcelluloses (CMC)

Le même schéma réactionnel est identique aux méthylcelluloses. Le greffage se fait par réaction de Williamson (**Equation 61**) entre les groupes hydroxyles de la cellulose et le chloroacétate de sodium.



Ce procédé demande une quantité excessive d'agent au départ car 30 % est consommé en réactions parasites : la formation de glycolate de sodium par hydrolyse du chloroacétate est notamment observée [54].

Pour la préparation de **CMC** de **DS** compris entre 1,5 et 1, le procédé s'opère en présence d'alcali cellulose (20-30 % masse) sur une durée de quelques heures à une température de 50-70 °C. En revanche, pour la préparation de **CMC** de **DS** supérieur à 2, l'opération s'avère beaucoup plus difficile car, dans ces conditions, l'obtention de ce type de **CMC** induit de fortes dégradations de chaînes [55,56]. La réactivité relative des hydroxyles est identique à celle observée dans le cas des méthylcelluloses. Le greffage se fera préférentiellement sur l'oxygène en position 2 tandis que celui en position 3 sera le moins fonctionnalisé (Tableau 8).

Tableau 8. Formation de CMC : Réactivités relatives des différents hydroxyles cellulosiques.

Position du OH	Réactivité relative
O-2	3
O-3	1
O-6	2,1

En revanche, de bons résultats sont obtenus au niveau des mono et tri substitués avec un système **DMA/LiCl** en présence de **NaOH** solide.

Au niveau des applications, le principal secteur d'activité des **CMC** se situe dans le domaine des détergents avec une occupation de marché de presque 50 % (**Tableau 9**).

Tableau 9. Application des CMC.

Application	Proportion %
Détergent	38 - 47
Produits alimentaires	14
Additifs huiles	13
Textiles	11
Papiers	8
Pharmacie	8
Peintures	3
Autres	5

IV.2.1.3. Hydroxyéthyléthers de cellulose (HEC)

La réaction d'un alcool avec un époxyde se fait par attaque nucléophile de l'alcool sur le carbone porteur de l'oxygène de l'époxyde. Dans le cas de l'hydroxyalkylation de la cellulose en milieu alcalin, plusieurs réactions sont possibles, ce qui donne lieu à la formation de plusieurs celluloses substituées différemment. En effet, la nouvelle fonction alcool créée en bout de chaîne aliphatique peut à nouveau réagir avec un époxyde présent dans le milieu pour faire un éther et ainsi accroître la masse moléculaire du substituant (**Fig.21**).

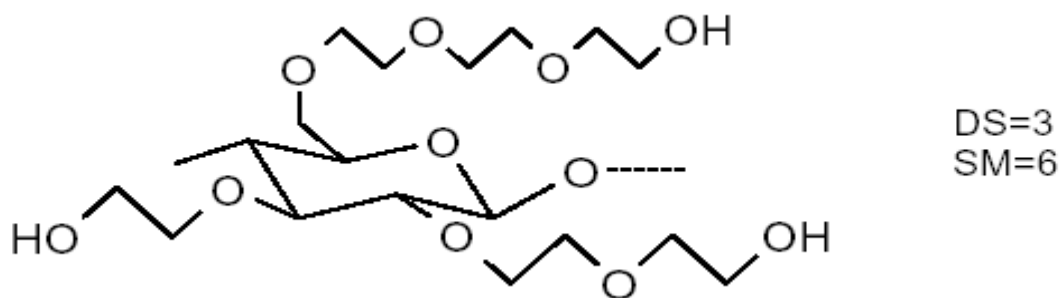


Figure 21. Exemple d'illustration du DS (Degrés de substitution) et du SM (Substitution Moléculaire).

Au cours du processus de fonctionnalisation, l'évolution du **DS** et du **SM** (Substitution moléculaire) ne se fait pas de manière anarchique. Avec de fortes concentrations en réactif, le **MS** monte plus vite que le **DS** dès le début de la réaction, pour atteindre finalement un rapport **SM/DS** = 1,5 [53].

Les **HEC** commerciales possèdent les caractéristiques suivantes, $1,5 < \mathbf{MS} < 3$ et $0,8 < \mathbf{DS} < 1,2$, avec des domaines d'applications concernant les dispersants peinture, les liants céramiques, les adhésifs et les additifs papetiers (Résistance à l'état humide).

IV.2.2. Estérification

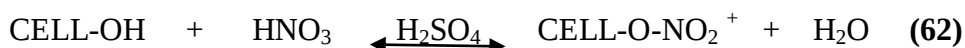
L'estérification de la cellulose concerne de nombreuses applications. Actuellement, les principaux dérivés produits concernent les nitrates de cellulose, les acétates de cellulose et les xanthogénates de cellulose. Ces dérivés concernent un gros volume de production mondiale (**Tableau 10**) [57].

Tableau 10. Production mondiale d'esters de cellulose commerciaux.

Ester	Production par an (t/a)
Xanthogénate de cellulose	3200000
Acétate de cellulose	850000
Nitrate de cellulose	200000

IV.2.2.1. Nitrate de cellulose

Depuis sa découverte par Schönbein en **1847**, la nitration de la cellulose est réalisée par le système **HNO₃** et **H₂SO₄**. L'oléum permet de former l'entité réactive **NO₂** *in situ* et prend le rôle de déshydratant (**Equation 62**).



La production industrielle est basée sur un équilibre hétérogène rapide entre la cellulose et le système de nitration où le nitrate joue le rôle d'oxydant intramoléculaire.

Le degré de substitution dépend des proportions du système ternaire **HNO₃ /H₂SO₄ /H₂O** (**Tableau 11**) [58].

Tableau 11. Composition du système de nitration et résultats sur le DS des nitrocelluloses.

Système de nitration			Nitrocellulose	
%NO ₃	%H ₂ SO ₄	%H ₂ O	%N	DS
25	5,8	19,2	10,9	1,95
25	56,6	18,4	11,3	2,05
25	59,5	15,5	12,3	2,35
25	66,5	8,5	13,4	2,7

Au niveau industriel, le degré de substitution varie de 1,8 à 2,8 avec un pourcentage d'azote présent dans la chaîne de (10,5 à 13,6) % ce qui constitue le champ d'application des nitrocelluloses. (**Tableau 12**)

Tableau 12. Principales applications des nitrocelluloses.

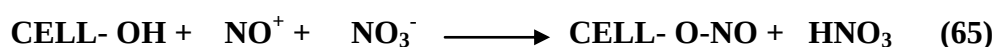
N %	DS	Applications
~11%	1,8	Peinture
~12%	2,3	Adhésifs
~14%	2,8	Explosifs

IV.2.2.2. Nitrites de cellulose

Contrairement aux nitrates de cellulose, les nitrites de cellulose ne peuvent pas être préparés à partir de l'acide HNO_2 dû à sa faible acidité et à sa faible stabilité. La réaction se fait au moyen du système N_2O_4 , NOCl en conditions anhydres dans un solvant aprotique polaire comme le **DMF** (Equation 63).



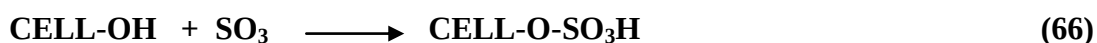
La réaction suit un schéma en deux étapes, avec comme première étape, le clivage hétérolytique de N_2O_4 . Du NO^+ créé *in situ* dans le milieu réagit avec l'hydroxyle de la cellulose par réaction d'estérification (Equations 64, 65).



Les conditions anhydres du milieu ne permettent pas d'envisager le passage par un alcali cellulose. La réactivité des groupes hydroxyles n'est pas celle observée lors des réactions d'éthérification, les positions préférentielles suivent l'ordre suivant $\text{C6} > \text{C3} > \text{C2}$.

IV.2.2.3. Sulfates de cellulose

L'estérification de la cellulose en présence de SO_3 (Equations 66, 67) conduit généralement à de faibles degrés de substitution $< 0,3$ [53].



Les principales voies de synthèse utilisées sont de deux types : la sulfatation directe de la cellulose (Voie hétérogène) qui conduit à de faibles **DS**, inférieurs à 0,3, le système H_2SO_4 /Ether diéthyle conduit à des **DS** de 0,3 et le système triéthylamine/ SO_2 /formamide à des **DS** de 1,2 [59].

L'autre possibilité concerne la sulfatation de groupes hydroxyles protégés ou fonctionnalisés. Le groupe acétate est un bon groupe protecteur pour la sulfatation (Stabilité dans les conditions anhydres acides). Le système **DMF**/ SO_3 conduit à une estérification rapide

mais rencontre des problèmes de solubilité. Toujours dans la même optique, il est possible de sulfater la cellulose par modification d'un ester ou éther présent.

L'exemple de sulfatation de la cellulose avec des **DS** élevés, concerne le système **TMS-cellulose** qui conduit à un **DS** de 2,5 avec une préférence pour la position **C-6** [53]. La cellulose ainsi modifiée, possède des propriétés de gels thermo-réversibles [60].

Les sulfates de cellulose sont généralement utilisés comme films, mais possèdent aussi des propriétés intéressantes dans le domaine médical grâce à leur activité biologique.

IV.2.2.4. Procédé viscose

La viscose est composée de cellulose régénérée. C'est un polymère de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ de constitution voisine de la cellulose de départ. Formule semi développée du motif (**Fig.22**) :

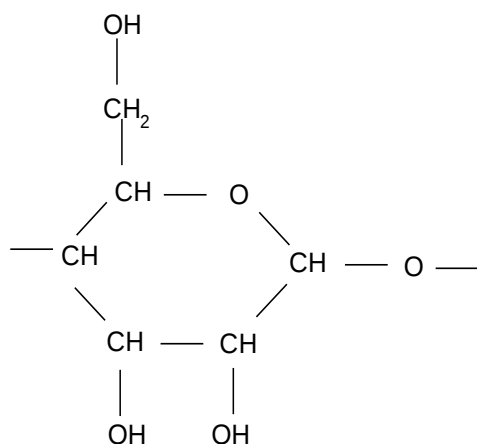
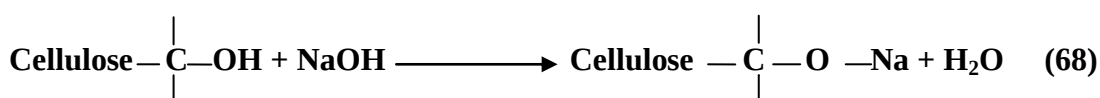


Figure 22. Formule semi développée du motif de viscose.

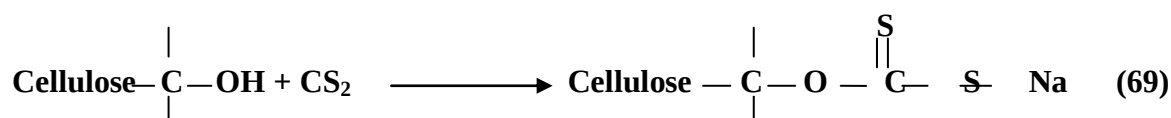
Il existe deux procédés de fabrication.

IV.2.2.4.1. Procédé à la soude

1- Transformation de la cellulose en alcali-cellulose (cellulose traitée dans un bain de soude concentrée (18 %) à température ordinaire durant 3 à 4 heures).

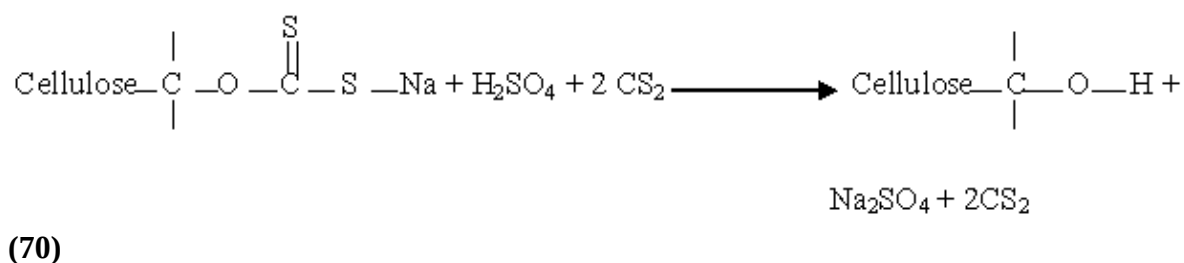


2-Transformation de l'alcali-cellulose en xanthate de cellulose (l'alcali est broyé et abandonné durant 2 à 3 jours à température de 20 °C à 25 °C. Ce repos est le premier mûrissement, le pouvoir filant en dépend. Après maturation, il est traité avec du sulfure de carbone CS₂.



3-Dissolution du xanthate dans une solution de soude à 3 %, on obtient un collodion (solution brune visqueuse) appelé viscose. Cette solution subit un deuxième mûrissement (2 à 3 jours) lui donnant la viscosité favorable au filage.

4-Transformation en fil, la viscose passe ensuite à travers les pores d'une filière dans un bain salin (sulfate de zinc et de sodium) acidifié par l'acide sulfurique. Ce bain provoque la coagulation du filament (fil continu) à la sortie de la filière et régénère la cellulose par réaction chimique sur la viscose.



5-Les fils passent ensuite dans un bain de carbonate de sodium qui élimine le soufre, puis sont lavés pour éliminer l'acide et les sels du bain de sulfure.

IV.2.2.4.2. Procédé au cuivre

La cellulose est dissoute dans une solution cuproammoniacale (milieu basique) appelée liqueur de Schweitzer (hydroxyde de cuivre ammoniacal **Cu(OH)₂(NH₃)₄**). On ajoute un produit réducteur pour éviter l'oxydation de la solution. On obtient alors le cuoxame (liquide visqueux bleu sombre).

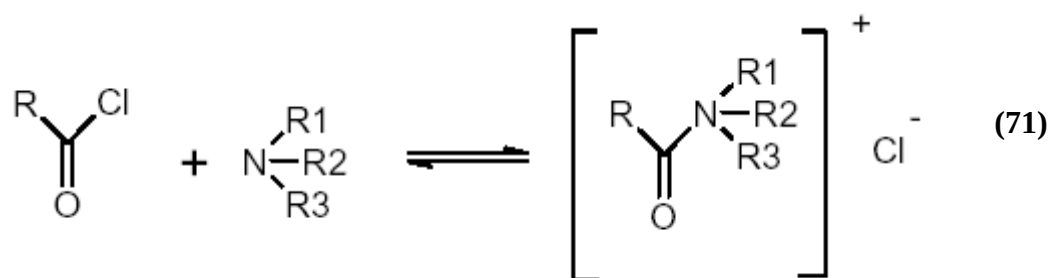
Le Passage aux filières est après filtration et débullage du cuoxame qui est envoyé dans les filières et filé de la même façon que la viscose. L'ammoniaque est éliminée et la cellulose est régénérée [61].

IV.2.2.5. Acétates de cellulose

Le premier ester de cellulose organique a été synthétisé par Schützenberger en **1865-1969**. Les premiers essais avec l'acide acétique et H_2SO_4 ont conduit à des problèmes de dépolymérisation.

Actuellement, le réactif utilisé est l'anhydride acétique (Meilleurs taux de fonctionnalisation qu'avec l'acide acétique seul). Pour déplacer l'équilibre d'estérification dans le sens de la stabilité de l'ester, plusieurs paramètres peuvent être modifiés comme l'élimination de l'eau, un excès de réactif ou l'ajout de catalyseurs (H_2SO_4 , HClO_4 , acide de Lewis type ZnCl_2).

La réaction est accélérée par la création *in situ* de l'intermédiaire de réaction CH_3CO^+ . A titre d'exemple, le chloroacétyl en présence d'une base azotée forme un cation réactif qui permet la réaction (**Equation 71**) [62].



Industriellement, la réaction se fait avec l'anhydride acétique, ce qui permet d'obtenir des polymères fonctionnalisés de $\text{DS} > 2.9$. La **CTA** (Cellulose Tri Acétate) est un polymère semi-cristallin [63] stable sous **UV** qui donne des films transparents. La solubilité du polymère dépend principalement du ratio hydroxyle/acétyl (Ratio hydrophile/hydrophobe) en **C6** [64].

La fabrication de filtres à cigarette reste le principal domaine d'application des **CTA**, mais ces derniers sont également utilisés comme films plastiques dans la production de transparents de projection ou de pellicules de films avec une inflammabilité faible.

Partie Expérimentale.

« Il est plus facile de chercher comment on pourrait le faire plutôt que d'essayer de justifier pourquoi on ne pourrait pas le faire »

Ishikawa

1. Préparation de l'Alfa pour la cuisson

Le végétal utilisé pour notre étude est l'Alfa apportée du stock de l'ex unité de **Baba Ali** de production de la pâte cellulosique. Les feuilles de longueur de 30 à 70 cm sont lavées, séchées au soleil et coupée en petit morceaux de 3-4 cm de longueur, et laissé sécher à l'air ambiant de façon à ce que l'humidité soit uniforme. Les buchettes sont stockées dans une caisse aérée. (Tous les essais et les analyses sont réalisés avec la norme **TAPPI**).

2. Préhydrolyse de l'Alfa

Le préhydrolyse a pour but d'éliminer de la matière végétale une grande partie des hémicelluloses, affaiblir les liaisons stables entre les pentoses et la cellulose et l'ameublement de la structure de leur paroi qui facilite, pendant la cuisson successive, la pénétration en profondeur la liqueur blanche et l'extraction des pentoses ainsi que l'augmentation de la capacité de réaction de la cellulose. Par conséquent, le traitement de préhydrolyse de l'Alfa améliore la qualité de la pâte en réduisant le temps de cuisson.

Les buchettes de feuilles d'Alfa mélangeait à une solution d'acide sulfurique dans un réacteur thermostatique de laboratoire de volume de 5 litres à des conditions expérimentales suivantes : concentration d'acide sulfurique 1 % ; ratio, 1:5 ; température 100 °C ; pression 6 bar ; et le temps de rétention 120 min. A la fin du cycle de préhydrolyse, l'hydrolysate est récupéré et la partie solide restante dans le réacteur subira la cuisson chimique [35, 65].

3. Cuisson

Les conditions expérimentales de cuisson sont données dans le **tableau 13**. Ces conditions ont été choisies de la base des données publiées par **Nipinine [66] ; Houacine et al [67] ; Akchiche et al [68]**. Les cuissons sont effectuées dans un cuiseur de laboratoire de volume de 5 litres (**fig.23**) à des température et pressions variable le long du cycle de cuisson (**Fig.24**).

Tableau 13. Conditions expérimentales.

Paramètres	Quantités
Poids d'échantillon (g)	200
Humidité de l'échantillon (%)	15
Hydromodule	5 :1
Alcalinité active (exprimé en NaOH) (%)	18
Sulfidité (%)	33
Durée de cuisson (h)	4,5
Température (C°)	150
Temps de la montée de la température (mn)	90
Temps de maintien de la température (mn)	180

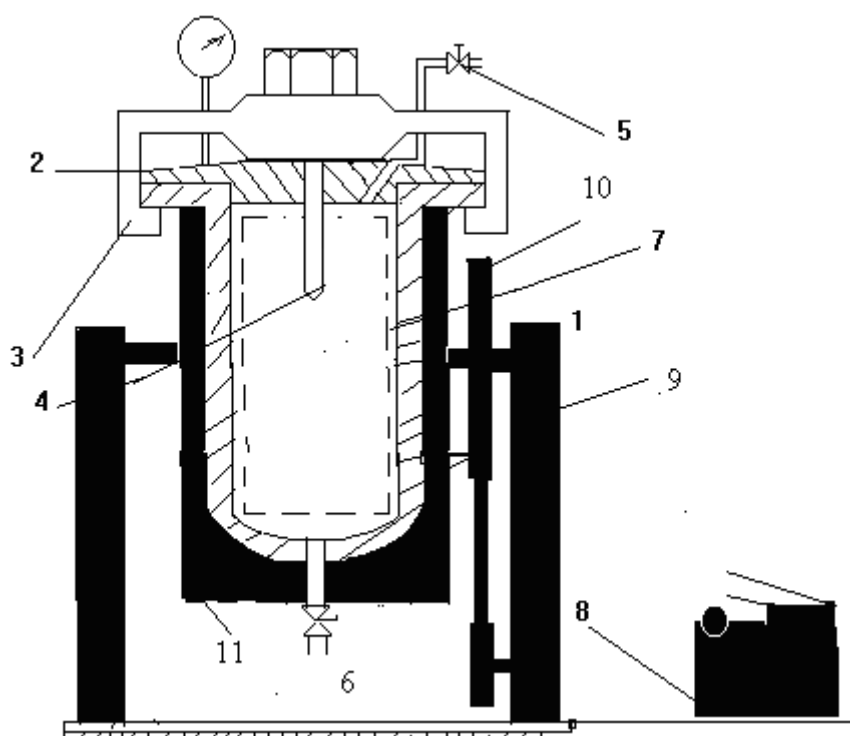


Figure 23. Schéma de cuiseur de laboratoire de volume 5 litres.

1- Corps, 2 - Couvercle, 3 - bride, 4 - Porte thermomètre, 5- Soupape (Vanne) d'évacuation d'air, 6- Vanne d'évacuation de la liqueur noire, 7- Filet porte copeaux, 8 - Rhéostat, 9- bâti.
10- poulie et courroie.11- calorifugeage.

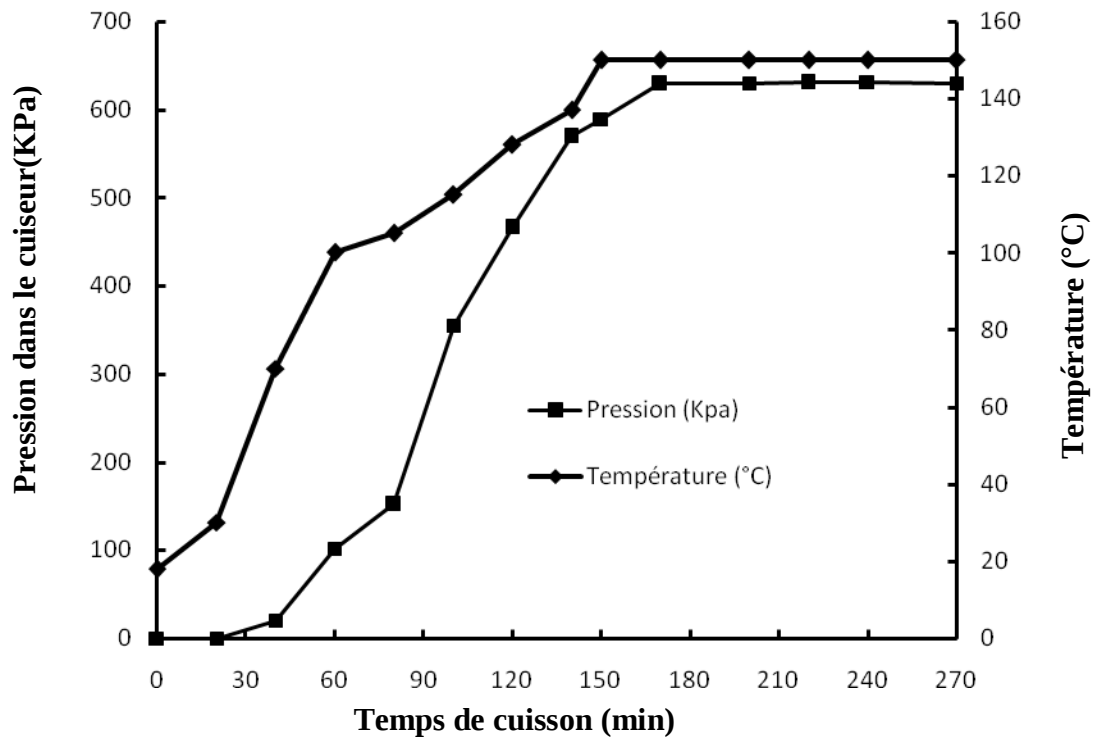


Figure 24. Variation de la température et de la pression en fonction du temps de cuisson.

4. Préparation de la pâte écrue et technique de son blanchiment

La pâte écrue obtenue de couleur brune plus ou moins foncée est successivement lavée à l'eau chaude de 80 °C jusqu'à un **pH** = 7, raffinée pendant 5 min à 1000 tours /min par un raffineur de laboratoire PFI, triée sur un tamis à trous carrés de 1 mm de segment et par la suite séchée à l'air libre.

Les étapes de blanchiment de la pâte écrue : dioxyde de chlore, extraction alcaline et l'eau oxygénée sans combinaison, sont exécutés dans un bêcher de 1 litre d'un agitateur mécanique thermostatique. L'introduction des produits chimiques se fait après que la pâte atteint la température voulue. Entre les stades de blanchiments, la pâte est défibrée pendant 2 min à 3000 t/min et à la concentration de 2 %, en suite déshydratée sous vide et lavée. La pâte blanchie est mise en suspension de concentration de 0,3 % et de **pH** ajusté à 5 - 6. Après

avoir réalisée les formats, la feuille est séchée pendant 12 heures jusqu'à l'humidité 9 – 10 % et par la suite analysée.

4.1. Préparation du dioxyde de chlore.

On prépare le dioxyde de chlore au laboratoire en faisant réagir 250 ml de solution d'acide sulfurique à 25 % sur un mélange, dans un ballon, constitué de 120 g de sel de Berthollet (KClO_3) et 100 g d'acide oxalique ($(\text{COOH})_2$). On ferme le ballon au moyen d'un bouchon en caoutchouc surmonté d'un tube à dégagement le reliant aux fioles d'absorption (le dioxyde de chlore concentré se trouve dans **la fiole 3**), (**Fig.25**).

La verrerie doit être recouverte d'un matériau sombre (peinture) pour éviter la décomposition possible du dioxyde de chlore à la lumière du jour. Les fioles d'absorption doivent être plongées dans un cristalliseur contenant de l'eau glacée (2-5 °C). L'installation doit être hermétique et disposée dans une hotte. Le ballon est chauffé lentement jusqu'à 65 °C dans un bain marie et maintenu ainsi à cette température durant 2,5 - 3heures.

A la fin de la réaction, la concentration en dioxyde de chlore doit être égale à 20 -30 g/l, la solution est conservée dans une bouteille fermée et de couleur sombre.

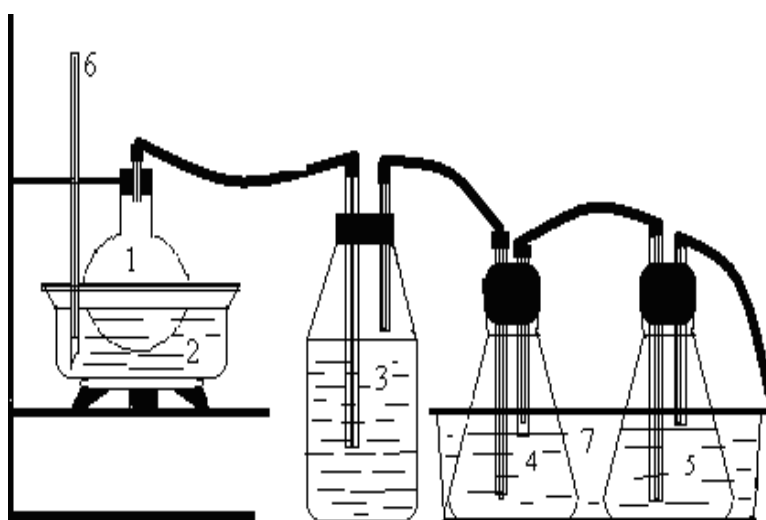


Figure 25. Installation pour préparation du dioxyde de chlore.

1- ballon pour réactifs. 2- bain marie. 3, 4,5- fioles pour absorption du dioxyde de chlore. 6- thermomètre. 7- cristalliseur.

4.2. Blanchiment au dioxyde de chlore

La manipulation est effectuée dans un bain marie sous hotte fermée. La pâte doit être bien déchiquetée et essorée avant de l'introduire dans le réacteur. On lui additionne la quantité d'eau nécessaire et on chauffe jusqu'à 50- 60 °C, graduellement on ajoute la solution de dioxyde de chlore. La suspension doit être bien mélangée. A des intervalles de temps réguliers, on prélève des prises d'essai afin d'analyser les restes en dioxyde de chlore, le **pH** et le potentiel d'oxydation et réduction.

A la fin du blanchiment, la suspension filtrée et la pâte lavée dans un Buchner muni d'un filtre en tissu, jusqu'à neutralisation des eaux de lavage. On essore et on détermine l'humidité et le rendement en pâte blanchie.

4.3. Extraction alcaline

Cette phase d'extraction est réalisée à haute concentration de 12 à 15 % de la masse de la pâte, à une température comprise entre 60 et 80 °C, le temps de séjour pouvant atteindre deux heures et la soude de 0,5 à 2 % par rapport à la pâte absolument sèche. Le **pH** final doit être supérieur à 10,8 pour que la solubilisation soit totale. L'introduction de la soude dépend directement de l'utilisation du chlore dans la phase de chloration précédente.

4.4. Blanchiment à l'eau oxygénée

Le blanchiment est effectué dans un bêcher muni d'un couvercle et plongé dans un thermostat. La pâte est bien déchiquetée et essorée, on lui additionne la quantité d'eau nécessaire et on chauffe jusqu'à 30 °C, graduellement on y ajoute la solution de d'eau oxygénée, de soude, et de silicate de sodium. On porte la suspension à la température de 70 °C que l'on maintient jusqu'à la fin du blanchiment. La suspension doit être bien mélangée. A des temps précis, on prélève des prises d'essai afin d'analyser le reste en peroxyde, le **pH** et le potentiel d'oxydo - réduction.

A la fin du blanchiment, la pâte est lavée jusqu'à neutralisation des eaux de lavage sur un Buchner muni d'un filtre en tissu. Par la suite, on détermine le rendement de pâte et on effectue les analyses nécessaires.

5. Techniques des principales analyses

5.1. Indice Kappa [69]

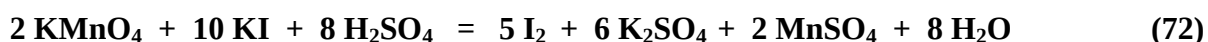
L'indice **Kappa** un paramètre indiquant la quantité, en ml, de solution à 0,1N de **KMnO₄**, consommée pendant l'oxydation de la lignine résiduelle, contenue dans une prise d'essai de pâte absolument sèche de poids d'environ 1g. La réaction doit durer 10 mn, et la température est fixée à 25 ± 5°C.

La quantité de **KMnO₄** consommée représente, en théorie, la moitié de celle utilisée. Puisque cette condition n'est souvent pas réalisée, l'équivalence est acquise par l'emploi d'un facteur de correction.

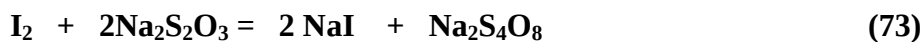
Mode opératoire

Avant de peser la prise d'essai, on laisse séjourner les échantillons pendant au moins 20 minutes dans l'air ambiant au voisinage de la balance. Peser à 0,001 g près une quantité de pâte, dont l'humidité est connue, susceptible de réagir sur 30 à 70 % de la solution de permanganate de potassium.

Désintégrer la prise d'essai d'un gramme de pâte dans 270 ml d'eau distillée jusqu'à la disparition des faisceaux de fibres, tout en évitant de raccourcir celles-ci. Verser la suspension obtenue dans un bêcher de 1000 ml en rinçant l'appareil avec 100 ml d'eau distillée. Le bêcher est placé sous un agitateur et dans un bain maintenu à la température de 25 ± 2 °C. Dans un autre bêcher de 250 ml, préparer une solution de 50 ml (mesurée avec une pipette) de **KMnO₄** à 0,1 N, et de 50 ml de **H₂SO₄** à 4 N. Sans interrompre l'agitation, et en actionnant le chronomètre, verser le contenu du deuxième bêcher dans le premier. Rincer le bêcher de 250 ml avec 30 ml d'eau distillée que l'on ajoute au mélange. Dix minutes plus tard exactement, arrêter la réaction d'oxydation de la lignine en additionnant au mélange 10 ml de **KI** à 10 %. L'excédent de **KMnO₄** est réduit suivant la réaction:



L'iode libéré est dosé par la solution de **Na₂S₂O₃** à 0,1 N jusqu'à ce que la couleur de la suspension vire à jaune pâle. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (indicateur). Le dosage de l'iode libre est terminé à la dernière goutte de **Na₂S₂O₃** qui fait virer la suspension du bleu au blanc.



Il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc en procédant comme ci dessus, mais sans présence de pâte.

L'indice **Kappa** est calculé en se servant de la formule:

$$K = \frac{V \cdot d [1 + 0.013 (25 - t)]}{m} \quad (74)$$

d - facteur de correction destiné à ramener le résultat à une consommation de permanganate de 50 % (Voir les facteurs de correction dans les tableaux en **Annexe 2**).

m - masse de la prise d'essai exprimée en g.

t - température moyenne du mélange.

V - consommation de la solution de KMnO_4 en ml.

[1 + 0,013(25 - t)] - facteur de correction de température.

$$V = (v_1 - v_2) N / 0,1 \quad (75)$$

v₁ - volume en ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,1 N consommé lors de l'essai à blanc ;

v₂ - volume en ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,1 N consommé, mais en présence de la prise d'essai.

N - normalité de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

5.2. Détermination de l' α -cellulose [69]

Mode opératoire

Une pâte cellulosique environ 3g, d'humidité connue, est déchiqueté en muni morceaux, est pesée à la précision de $2 \cdot 10^{-4}$ g, puis versée dans un bêcher en porcelaine de 150-200 ml de volume. On y verse encore une solution de soude à 17,5 % et la température doit être fixée à $20 \pm 0,2$ °C. La quantité de soude nécessaire est 15 fois plus importante que celle de la pâte, c'est-à-dire pour 3 g de cellulose on prend 45 ml de soude. L'ordre de versement de la soude à la pâte est le suivant: on verse 15 ml puis on triture la suspension énergiquement. Deux à trois minutes plus tard, on rajoute le restant du liquide, tout en

continuant l'agitation durant une minute. Le bécher et son contenu sont mis dans un thermostat, maintenu à la température de $20 \pm 0,2$ °C. La durée totale de ce traitement est de 45mn à partir du commencement du versement de la soude à la pâte. Après écoulement de ce temps, on rajoute 45 ml d'eau distillée, la suspension est mélangée encore durant 1-2 mn, puis versée dans un Buchner, et à l'aide d'une pompe à vide, on l'essore. Le gâteau formé, est lavé deux à trois fois par le filtrat jusqu'à la rétention totale des fibres, puis trois fois, par 25 ml chacun de solution de **NaOH** à 9,5 %, durant 2-3mn. On ne continue le lavage à la soude, qu'une fois la portion qui la précède est aspirée. On termine le lavage à l'eau distillée à la neutralisation complète de la soude (test à la phénophtaléine). L' **α -cellulose** lavée est mise dans un vase à tarer et séchée jusqu'à poids constant à la température de 100-105 °C pendant 6-7 heures.

Le contenu en **α -cellulose** est calculé:

$$Y = \frac{(q_1 - q) \cdot 100}{q_2 (100 - h)} \quad 100 \quad (76)$$

Où **q** : poids du vase, g

q₁ : poids du vase avec l' **α -cellulose**, g.

q₂ : poids de la pâte cellulosique sèche à l'air, g.

h : humidité de la cellulose, %

5.3. Détermination de la blancheur de la pâte cellulosique [69]

Pour cela on prépare des formettes de diamètre 80 - 85 mm, de poids 180 - 200 g/m², ce qui correspond à 1-1,2 g de cellulose sèche à l'air. Les formettes sont réalisées par filtration sur un Buchner recouvert d'un tissu. On les sèche ensuite à la température de 60 °C. Les feuilles obtenues doivent être très propres, sans plies et froissures, et conditionnées. La blancheur est déterminée par photoélectrique sur l'appareil **Photométrique**.

5.4. Détermination de la concentration de dioxyde de chlore [70]

Mode opératoire

Dans une fiole conique on verse 50 ml d'eau distillée, 5ml de solution de **HCl** ou de **H₂SO₄** diluée, 5ml de **KI** à 10 %, et 1 ml de solution de dioxyde de chlore, prélevé à l'aide

d'une pipette (le bout de la pipette est effleuré la solution). La fiole est fermée avec un bouchon, et laissée reposer 5mn dans un endroit sombre. Après cela, on y ajoute 0,5 – 1 ml d'empois d'amidon et on dose avec le thiosulfate de sodium à 0,1 N jusqu'à virage de la solution.

$$Z = \frac{a \cdot 0,00135 \cdot 1000}{1} = 1,35 \cdot a, \text{ g/l en unité } \text{ClO}_2 \quad (77)$$

Un (1) ml à 0,1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ correspond à 0,00135g de ClO_2 .

(Le nombre d'oxydation équivalent du dioxyde est égal à 5 en milieu acide).

a -volume à 0,1N de la solution de thiosulfate consommé pour le dosage.

Si la concentration du dioxyde de chlore est exprimée en unité de chlore actif donc:

$$Z = a \cdot 0,0035 \cdot 1000 = 3,55 \cdot a \text{ g/l en unité de chlore actif.} \quad (78)$$

Pour la conversion de la concentration exprimée en unité ClO_2 en unité de chlore actif, on utilise le facteur 2,63.

Résultats et interprétations.

« Vouloir arriver, c'est déjà avoir fait la moitié du chemin »

Kant

1. Composition chimique de l'Alfa.

Suivant la zone dans laquelle elle croisse, l'Alfa présente des caractéristiques chimiques différentes. Par conséquent, il est nécessaire de donner la composition chimique du végétal qui a servi de support à cette étude.

L'analyse chimique de l'Alfa originale et préhydrolysée a abouti aux résultats rassemblés dans le **tableau 14**. L'Alfa présente une composition chimique qui l'apparente bien aux bois résineux mais avec une teneur en lignine et silicates plus élevée (22 - 23 %) et (2 – 3 %) respectivement. La teneur en hémicelluloses pour les résineux courants est comprise entre 18 et 20 % [71].

L'Alfa contient moins de la lignine (17 - 18 %) par rapport aux bois résineux ; tandis que les extraits aux solvants organiques et la matière minérale leur teneur sont semblable, (6 - 7 %) et (5 - 6 %) respectivement. Un préhydrolyse chimique à l'acide fait changer la composition de l'Alfa comme le montrent les résultats du **tableau 14**.

La cellulose, la lignine, les silicates, et les matières minérales présentent des taux plus élevés que ceux de l'Alfa originale, avec des valeurs particulièrement hautes pour la cellulose (60,57 %) et un peu pour la lignine (22,85 %). En revanche, les hémicelluloses et les matières extractibles présentent des taux assez faibles 4,43 % et 4,22 % respectivement.

Tableau 14. Composition chimique de l'Alfa préhydrolysée et originale.

Composants	Composition (% matière sèche)	
	Alfa Originale	Alfa Préhydrolysée
Cellulose	47,63	60,57
Hémicelluloses	22,15	4,43
Lignine	17,71	22,85
Silicates	2,53	3,56
Matières extractibles	6,59	4,22
Cendres	5,12	6,62
Autres	0,80	0,31

2. Caractérisation de la pâte écru

Pour la production de la pâte destinée au traitement chimique, la cuisson sulfate avec préhydrolyse est l'un des meilleurs procédés [67,72]. Le préhydrolyse a pour but d'éliminer de la matière végétale une grande partie des hémicelluloses, affaiblir les liaisons stables entre les pentoses et la cellulose et l'ameublement de la structure de leur paroi qui facilite, pendant la cuisson successive, la pénétration en profondeur la liqueur blanche et l'extraction des pentoses ainsi que l'augmentation de la capacité de réaction de la cellulose. Par conséquent, les résultats du **tableau 15** nous ont fait constaté que le traitement de préhydrolyse de l'Alfa améliore la qualité de la pâte sulfate en réduisant même le temps de cuisson de 60 min. La blancheur de la pâte et sa teneur en α -cellulose augmentent de 32,3 % et de 8% respectivement en la comparant avec celle obtenue avec la cuisson sulfate tout cour. En revanche l'indice **kappa** est réduit presque de moitié, les pentoses de 18,7 % à 4,6 % et les cendres de 4,01 % à 1,1 %. Ces résultats, nous ont fait choisir la pâte issue de la cuisson sulfate de l'Alfa préhydrolysée pour l'obtention d'une pâte apte au traitement chimique après un blanchiment ECF.

Tableau 15. Résultats de la cuisson sulfate de l'Alfa originale et préhydrolysée.

Paramètres	Cuisson sulfate de l'Alfa originale	Cuisson sulfate de l'Alfa préhydrolysée
Rendement total (%)	43,5	36,7
Rejet (%)	0,88	0,21
α -cellulose (%)	68,4	76,8
Indice kappa	18,2	8,6
Lignine (%)	2,73	1,3
Hemicellulose (%)	5,38	0,15
Brillance (% ISO)	23,5	41,3
Cendres (%)	1,01	0,08

En raison des soucis environnementaux, le chlore élémentaire est remplacé par du dioxyde de chlore (ClO_2) pour le blanchiment des pâtes chimiques. Le dioxyde de chlore est un réactif de blanchiment très sélectif, oxydant préférentiellement la lignine dans la présence

des hydrates de carbone, préservant de ce fait la qualité de la pâte. En outre, ClO_2 produit de moins de composés organiques halogénés adsorbables, comparés au chlore [73,74].

Le dioxyde de chlore réagit différemment avec de la lignine. Dans l'oxydation de la lignine, Selon **Keith** [75], les principaux produits de réaction sont des quinones et des structures de type acide muconique ainsi que l'ion de chlorite et l'acide hypochloreux. Les ions chlorites à leur tour se décomposent dans le milieu acide pour reformer du dioxyde de chlore, des ions chlorites et chlorates. L'acide hypochloreux peut réagir avec la matière organique pour former des composés organiques chlorés. Cette réaction peut être directe ou elle peut impliquer la formation du chlore qui peut exister à l'équilibre avec de l'acide hypochloreux. Cependant, cet état d'équilibre est fortement dépend du **pH** [76].

Les **figures 26** et **27** présentent les résultats de délignification d'une pâte **kraft** d'Alfa traitée par différentes charges en dioxyde de chlore et de température pendant 180 minutes à **pH 3 - 4**.

Un stade de délignification par ClO_2 permet en général d'éliminer environ de 25 à 30 % de la lignine. Avec de fortes charges en dioxyde de chlore, la lignine résiduelle semble de moins en moins y réactive. Une relation non linéaire entre l'indice **kappa** et le taux de dioxyde de chlore consommé est alors observée. Finalement, il apparaît qu'il est impossible de blanchir totalement une pâte **kraft** écrue par un seul stade de délignification au dioxyde de chlore.

À la même charge de dioxyde de chlore, l'indice **kappa** atteint différentes valeurs à différentes températures. Les valeurs les plus basses d'indice **kappa** sont constatées avec les températures les plus élevées. Ce stade de délignification permet à la pâte écrue à base de l'Alfa originale de perdre environ 52 % de sa teneur en lignine, valeurs maximales, à la température de 70 °C et à une concentration de ClO_2 de 2 % (**Fig.26**) ; tandis que la pâte à base de l'Alfa préhydrolysée à une moindre concentration de ClO_2 (1,5 %) et à température de 70 °C a perdue la même quantité de sa lignine (**Fig.27**). La comparaison entre les résultats de la **figure 26** et **27** indique que le traitement de préhydrolyse réduit l'indice kappa de la pâte écrue ce qui permet la réduction de la consommation de la quantité de ClO_2 utilisée pour le blanchiment.

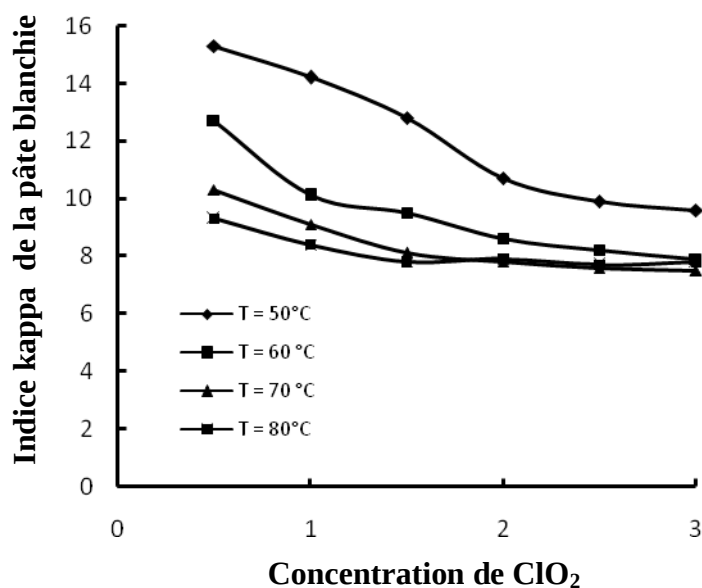


Figure 26. Effet de la concentration de ClO_2 et la température sur l'indice kappa de la pâte kraft de l'Alfa originale.

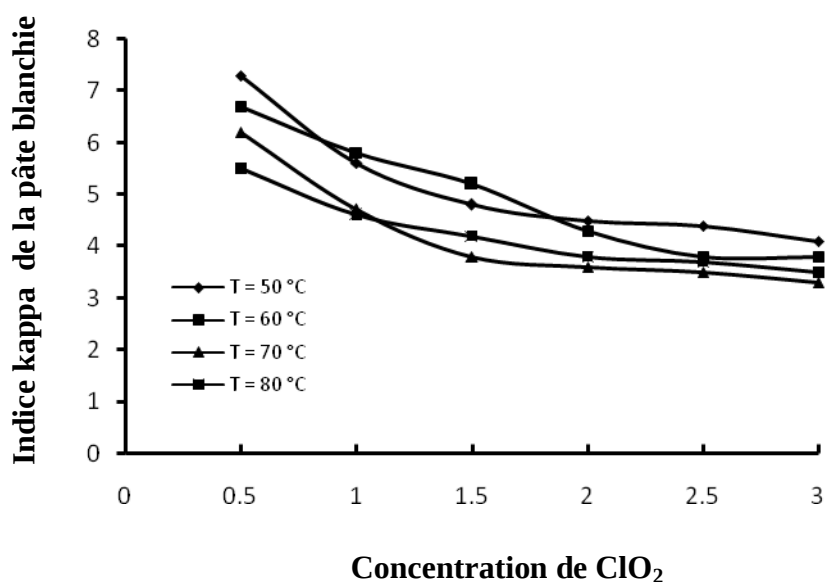


Figure 27. Effet de la concentration de ClO_2 et la température sur l'indice kappa de la pâte kraft de l'Alfa préhydrolysée à l'acide.

Les résultats présentés dans le **tableau 15** montrent que le contenu en **α -cellulose** et la brillance de la pâte sont très différents, dépendant de leur origine et les conditions de cuisson.

La brillance et la teneur en α -cellulose de la pâte blanchie produite à partir de l'Alfa originale sont inférieures à celles de la pâte blanchie produite à partir de l'Alfa préhydrolysée. La présence des extractifs dans la pâte non blanchie de l'Alfa originale a négativement affecté probablement le processus de blanchiment. Cette fraction d'extractives se composent des résines, cires, graisses, gommes, amidons, tannins, huiles essentielles, et de divers autres constituants cytoplasmatic [77] et selon **Fengel** et **Wegener** [78] doivent être enlevés avant l'isolement de lignine pour éviter la formation des produits de condensation avec de la lignine pendant le processus de cuisson de la matière lignocellulosique.

Les résultats du **tableau 16** suggèrent qu'il n'y ait aucune raison d'augmenter la température plus que 70 °C. Considérant que, à cette température, la brillance des deux pâtes blanchies est élevée, 63,6 % et 71,3 % pour les pâtes blanchies produites à partir de l'Alfa originale et préhydrolysée respectivement. Dans ce cas-ci, la concentration de **ClO₂** appliquée est de 2,5 – 3 % par rapport au poids sec de la cellulose. En outre, les teneurs les plus élevées en α -celluloses dans les pâtes sont obtenues dans les mêmes conditions. Selon **Ghosh** [79], une augmentation de la concentration en **ClO₂** cause une augmentation apparente du degré de polymérisation ; ce qui fait une pâte d'une teneur élevée en **α -cellulose**. D'autres chercheurs [80-82], ont également observé les grandes différences de délignification au **ClO₂** de diverses pâtes de bois, qui réclament également que l'efficacité de blanchissement de bioxyde de chlore dépend infiniment de la nature de la pâte et les conditions de blanchiment.

3. Extraction d'alcali

C'est la deuxième phase de blanchiment qui correspond à l'extraction alcaline des chlorolignines insolubles dans l'eau. Cette extraction est nécessaire, car elle facilite l'oxydation ultérieure du blanchiment proprement dit et déplace les chromophores des étapes précédentes [83].

Notre étude à été effectuée sur une pâte kraft obtenue à partir d'Alfa originale et délignifiée par **ClO₂** (indice **kappa** 7,9 , brillance 53,7 % et **α -cellulose** 87,3 %) et sur une pâte **kraft** obtenue à partir d'Alfa hydrolysée et délignifiée par **ClO₂** (indice **kappa** 3,6, Brillance 71,8 et **α -cellulose** 90,5 %).

Les résultats obtenus de cette étude sont données dans **le tableau 17**. Ils montrent que l'introduction de la phase de sodation au cours de blanchiment, juste après l'oxydation au **ClO₂** des pâtes **krafts**, entraîne une dépense en soude, mais permet d'améliorer la blancheur et la qualité de la fibre. En augmentant la dose de la soude dans la plage étudiée, la brillance de la pâte et sa teneur en **α-cellulose** augmente, par contre l'indice **kappa** diminue et se stabilise à 1,8 pour la pâte d'Alfa originale et à 0,8 pour la pâte préhydrolysée. La concentration optimale de **NaOH** est de 2 % de la pâte sèche, avec laquelle la pâte obtenue à partir de l'Alfa originale a atteint un indice **kappa**, une brillance et une teneur en **α-cellulose** de 1,9, de 68,5 % et de 90,6 % respectivement, et celle obtenue à partir de l'Alfa préhydrolysée a atteint un indice **kappa**, une brillance et une teneur en **α-cellulose** de 0,8, de 83,6 % et de 94,6 % respectivement.

Tableau 16. Effet de la concentration de ClO_2 et de la température sur le processus de blanchiment de la pâte avec ClO_2 .

Concentration de ClO_2 (%)	Température, C°	Pâte kraft de l'Alfa originale.		Pâte kraft de l'Alfa préhydrolysée.	
		Brillance, %	α -cellulose, %	Brillance, %	α -cellulose, %
0	-	23,5	68,4	41,3	76,8
0,5	50	28,6	83,5	63,6	87,5
1	50	32,8	83,5	66,7	87,0
1,5	50	37,2	83,6	68,2	87,2
2	50	40,8	83,8	67,4	87,1
2,5	50	46,7	85,1	67,3	87,6
3	50	51,3	85,5	66,6	87,5
0,5	60	38,7	83,8	65,9	88,5
1	60	45,3	83,9	66,2	88,7
1,5	60	50,5	85,0	68,5	88,2
2	60	52,1	85,5	68,7	88,5
2,5	60	57,4	86,8	70,1	88,5
3	60	60,8	86,5	68,3	88,8
0,5	70	45,9	86,9	69,6	89,7
1	70	50,1	86,6	71,3	90,1
1,5	70	53,2	87,4	71,6	90,7
2	70	55,2	87,1	70,8	90,5
2,5	70	63,5	86,8	71,2	89,8
3	70	63,6	85,8	71,3	89,3
0,5	80	50,3	85,3	69,3	89,5
1	80	55,8	86,2	68,9	89,7
1,5	80	56,3	85,8	68,6	89,2
2	80	62,3	85,4	68,7	89,7
2,5	80	63,2	84,3	68,8	88,1
3	80	63,8	84,4	68,6	88,3

Temps = 120 min, Concentration = 10 %, pH = 3.5.

Tableau 17. Effet de la concentration de NaOH sur l'extraction alcaline.

Concentration de NaOH, (%)	Pâte kraft de l'Alfa originale			Pâte kraft de l'Alfa préhydrolysée		
	Indice kappa	Brillance, %	α -cellulose, %	Indice kappa	Brillance, %	α -cellulose, %
-	7,9	53,7	87,3	3,6	71,8	90,5
1	5,2	60,5	88,4	2,3	76,8	92,2
1,25	3,6	63,7	88,7	1,1	79,4	93,5
1,75	2,5	66,9	90,2	0,9	81,6	94,2
2	1,9	68,5	90,6	0,8	83,6	94,6
2,5	1,8	69,2	90,8	0,8	84,2	95,1
2,75	1,9	69,6	91,5	0,8	84,7	95,6
3,25	1,9	70,2	91,6	0,8	85,2	95,8
4	1,9	70,6	92,3	0,8	85,6	96,3

Temps= 60 min, Concentration = 10 %, **pH** >10, T = 70 °C.

4. Séquences de blanchiment

Les conditions expérimentales des stades de blanchiment des séquences (**DEPD**) et (**DEDP**) sont présentés dans les **Tableaux 18** et **19** respectivement, conformément aux données bibliographiques et aux résultats expérimentaux obtenues. Pour les deux séquences de blanchiment, une phase au peroxyde d'hydrogène a été utilisée. Pour augmenter son efficacité de blanchiment, une grande importance a été donnée à l'ajout de la soude, du silicate de sodium et du sulfate de magnésium dans le milieu réactionnel. Les deux premiers sont nécessaire pour régler et tamponner le **pH** autour de 10,5 - 11 et le dernier pour stabiliser **H₂O₂** et empêcher la formation des radicaux d'hydroxyde par les métaux de transition [76].

Tableau 18. Conditions de blanchiment de la pâte avec la séquence DEPD.

Stades	D	E	P	D
Concentration de la pâte (%)	10	10	10	10
Temperature (°C)	70	60	80	70
Temps (min)	180	80	120	60
Concentration de ClO ₂ (%)	1,5	-	-	1
Concentration de NaOH (%)	-	10	-	-
Concentration de H ₂ O ₂ (%)	-	-	3	-
pH	4	12	11	10
Au stade de H ₂ O ₂ , concentration de :				
NaOH (%)	-	-	2	-
MgSO ₄ (%)	-	-	0,05	-
Na ₂ SiO ₂ (%)	-	-	1,5	-

Tableau 19. Conditions de blanchiment de la pâte avec la séquence DEDP.

Stades	D	E	D	P
Concentration de la pâte (%)	10	10	10	10
Temperature (°C)	70	60	70	80
Temps (min)	180	80	60	90
Concentration de ClO ₂ (%)	1,5	-	1	-
Concentration de NaOH (%)	-	10	-	-
Concentration de H ₂ O ₂ (%)	-	-	-	0,8
pH	4	12	10	11
Au stade de H ₂ O ₂ , la concentration de :				
NaOH (%)	-	-	-	0,8
MgSO ₄ (%)	-	-	-	0,5
Na ₂ SiO ₂ (%)	-	-	-	2,5

Les caractéristiques de la pâte blanchie par les séquences (**DEPD**) et (**DEDP**) sont données dans le **tableau 20**. Ces données montrent que les caractéristiques de la pâte issue de la séquence de blanchiment **DEDP** sont meilleurs que celles de la séquence **DEPD**.

Le rendement en pâte blanchie produite de la séquence **DEDP** a atteint 93,6 %, supérieur de 0,8 % que celui de la pâte blanchie par la séquence **DEPD**.

Les pertes dans le poids pendant le processus du blanchissement sont le résultat de la délignification, de l'hydrolyse et de la solubilisation des pentoses et de la cellulose de bas-poids moléculaires[84]. La quantité significative de polysaccharides dégradés et solubilisés est estimée par la **DCO** (*Demande Chimique en Oxygène*) des effluents liquides de l'extraction qui est de 58 et 46 g/kg fibres sèches correspondant aux séquences **DEPD** et de **DEDP** respectivement. La brillance de 83,2 % de norme **ISO** et plus est une bonne valeur en tenant compte de simplicité du processus blanchiment utilisé et l'ordre des séquences de blanchiment **ECF**. **Tanaka et al [85]** ont obtenu la brillance de 73-74 % d'une pâte kraft produite à partir des fruits épuisés de palme d'huile, après un blanchiment avec un ordre plus laborieux de quatre étapes en utilisant l'O₂, l'acide, l'O₃ et le H₂O₂. La pâte blanchie par la séquence **DEDP** montre une brillance plus intense de 11,6 % de norme **ISO** que celle subit la séquence de blanchiment **DEPD**. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **Lachenal et al [86]**; qui ont signalé que l'utilisation du peroxyde à la fin de la séquence de blanchiment donne une meilleur brillance de la pâte. Le peroxyde d'hydrogène est l'un des meilleurs réactifs pour la dégradation des quinines, qui sont les responsables principaux du jaunissement de la pâte [87]. L'utilisation de **ClO₂** mène réellement à ralentir la destruction des chromophores quinoniques et également à la création de nouveaux groupes de quinine [86]. Donc, l'utilisation des **ClO₂** à la fin de la séquence de blanchiment n'est pas le meilleur choix en termes de développement de la brillance.

Une haute teneur en **α -cellulose** dans la pâte est une condition essentielle pour son utilisation pour la production de la fibre textile au traitement chimique [87]. Cette condition est nécessaire pour obtenir les propriétés physiques désirées, telles que la force et l'extensibilité. Les molécules à longue chaîne ont été caractérisées par la fraction de poids au-dessus de degré de polymérisation (**DP**) 2000 [37]. Les deux pâtes blanchies par la séquence **DEPD** et **DEDP** ont montré là une teneur en **α -cellulose** élevée, 96,8 et 95,1 % de norme **ISO** respectivement, indiquant que **DP** moyen de la cellulose est élevé. Le taux des **α -cellulose** dans la pâte issue de la séquence **DEDP** est meilleur que celui de la pâte issue de la séquence de blanchiment **DEPD**.

Tableau 20. Les paramètres physico-chimiques de la pâte kraft issue de l'Alfa préhydrolysée et blanchie avec deux différentes séquences.

Paramètres de blanchiment	Séquences de blanchiment	
	DEPD	DEDP
Rendement (%)	92,8	93,6
α - cellulose (%)	95,1	96,8
Brillance (%)	83,2	94,8
Lignine (%)	-	-
DCO g/kg pâte sèche.	58	46

5. Propriétés physico-mécaniques de la pâte fibreuse

Les principales propriétés physiques à savoir la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et de déchirure ont été évaluées pour des pâtes **kraft** blanchie et non blanchie à différents degrés de raffinage et les résultats d'étude sont présentés par **les figures 28, 29 et 30**.

Le processus de blanchiment affecte de manière significative la longueur de rupture de la pâte, excepté les pâtes de degré de raffinage moins de 10 °SR (**fig.28**). Ce comportement peut être expliqué par le taux de **α -cellulose** retenue dans la fibre et la teneur résiduelle des hémicelluloses et des fibres endommagées en cours de raffinage. Par conséquent, la longueur de rupture de la pulpe non blanchie augmente plus rapidement, en raison du bon développement des capacités de liaison [88]. L'indice de déchirure (**Fig.29**) reste relativement in affecté par le processus de blanchiment à l'exception à des hauts degrés de raffinage. Pour la pâte blanchie, il est stable autour de 3,5 mN m²/g, aux degrés élevés de raffinage et pour la pâte non blanchie tend vers la croissance. L'augmentation d'indice de rupture est le résultat de la déformation des fibres dans le réseau de la feuille [89]. L'indice d'éclatement (**Fig.30**) de la pâte blanchie reste presque inchangé en fonction du degré de raffinage dans la plage étudié. Par contre, celui de la pâte non blanchie augmente en augmentant le degré de raffinage de 10 à 30 °SR. Au delà de 30 °SR, l'indice d'éclatement se stabilise à la valeur autour 6,5 Kpa.m².g⁻¹. Nous constatons que le processus de blanchiment améliore l'indice d'éclatement de la fibre et atteint une valeur moyenne de 8,5 Kpa.m².g⁻¹.

Parmi les séquences de blanchiment étudié, **DEPD** à produit une fibre de longueur de rupture la plus basse peut importe le degré de raffinage étudié. Par contre l'indice d'éclatement est attribué à la pâte non blanchie.

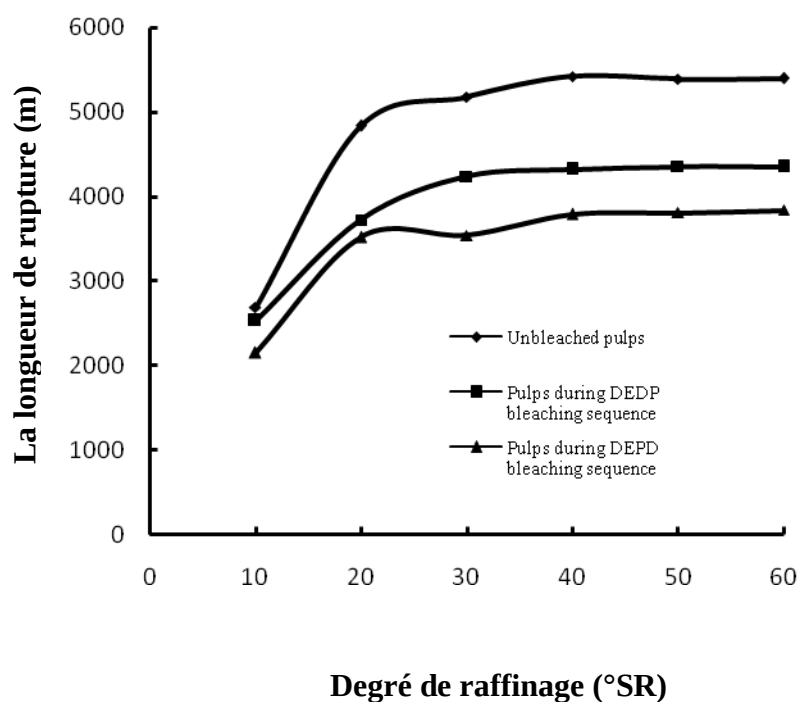


Figure 28. La longueur de rupture de la pâte écrue et blanchie en fonction du degré de raffinage.

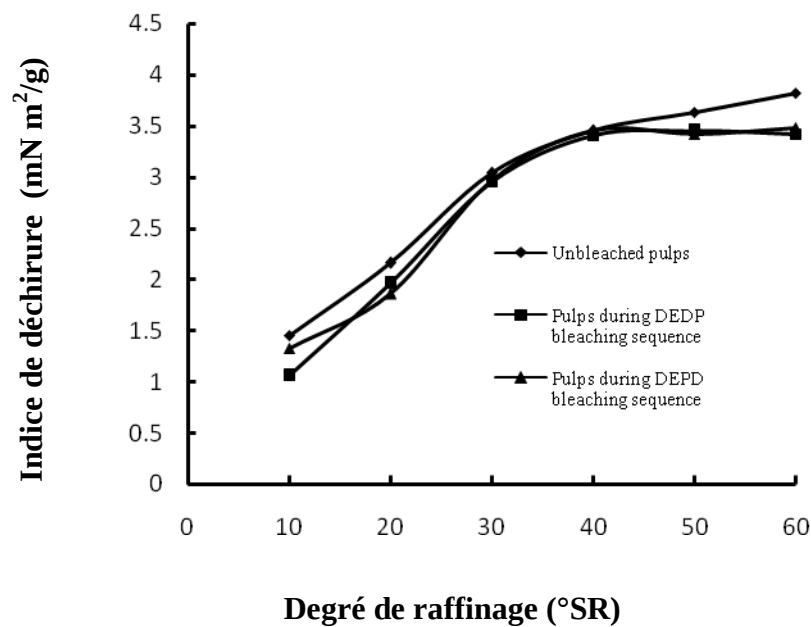


Figure 29. Indice de déchirure de la pâte écrue et blanchie en fonction du degré de raffinage.

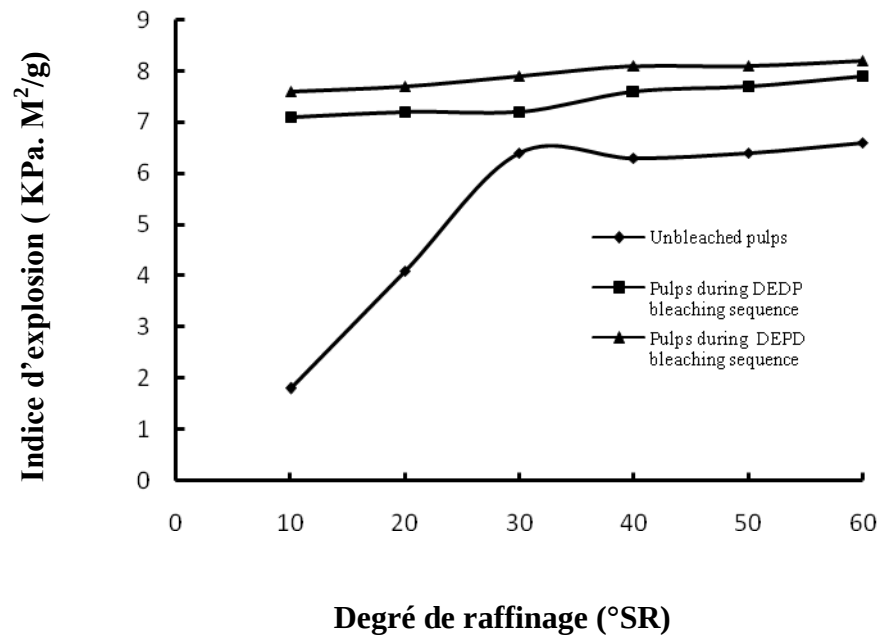


Figure 30. Indice d'explosion de la pâte écrue et blanchie en fonction du degré de raffinage.

Conclusion

« Il y'a une chose pire, que de ne pas réussir, c'est ne pas avoir essayé »

Fenelon

Les résultats obtenus au cours de ce mémoire montrent finalement qu'une préhydrolyse chimique à l'acide sulfurique fait changer la composition de l'Alfa. Aussi bien que pour la cuisson sulfate avec préhydrolyse qui a pour but d'éliminer de la matière végétale une grande partie des hémicelluloses, d'affaiblir les liaisons stables entre les pentoses et la cellulose et l'ameublement de la structure de leur paroi qui facilite, pendant la cuisson successive, la pénétration en profondeur la liqueur blanche et l'extraction des pentoses ainsi que l'augmentation de la capacité de réaction de la cellulose. La préhydrolyse améliore la qualité de la pâte en réduisant le temps de cuisson de 60 mn. Aussi bien que la blancheur de la pâte et sa teneur en **α -cellulose** et même l'indice **kappa** qui sont réduits environ de la moitié ce qui permet aussi la réduction de la consommation de **ClO₂** utilisé pour le blanchiment. Par conséquent, on a choisis la pâte issue de la cuisson sulfate de l'Alfa préhydrolysée pour l'obtention d'une pâte spéciale après un blanchiment **ECF**.

Cette étude montre que le blanchiment au dioxyde de chlore à des concentrations et des températures élevées dégrade la fibre et réduit son taux en **α -cellulose**.

L'extraction alcaline est nécessaire entre les phases de blanchiment car elle facilite l'oxydation ultérieure du blanchiment proprement dit. Les résultats montrent que l'introduction d'une phase de sodation au cours de blanchiment juste après l'oxydation au **ClO₂** permet d'améliorer la blancheur et la qualité de la fibre. L'augmentant de la dose de la soude, fait augmenter la brillance de la pâte et sa teneur **α -cellulose** en réduisant l'indice **kappa**.

Les deux séquences suivantes : **(DEPD)** et **(DEDP)** ont produit une pâte fibreuse de haute qualité, exempte de la lignine et avec un taux de **α -cellulose** élevé. La pâte subissant la séquence **(DEDP)** a manifesté une qualité meilleure que celle issue de la séquence **(DEPD)**. Ces résultats signalent que l'utilisation du peroxyde à la fin de la séquence de blanchiment donne une meilleure brillance de la pâte. Le peroxyde d'hydrogène est l'un des meilleurs réactifs pour la dégradation des quinines, qui sont les responsables principaux du jaunissement de la pâte. L'utilisation des **ClO₂** mène réellement à ralentir et à la destruction inachevée des

chromophores quinoniques et également à la création de nouveaux groupes de quinone. Donc, utilisation des ClO_2 à la fin de la séquence de blanchiment n'est pas le meilleur choix en termes de développement de la brillance.

Une haute teneur en α -celluloses dans la pâte est une condition essentielle pour son utilisation pour la production de la pâte spéciale. Cette condition est nécessaire pour obtenir les propriétés physiques désirées, telles que la force et l'extensibilité.

Les principales propriétés physiques à savoir la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et de déchirure ont été évaluées pour des pâtes blanchies et non blanchie à différents degrés de raffinage.

Le processus de blanchiment affecte de manière significative la longueur de rupture de la pâte. Ce comportement peut être expliqué par le taux de α -cellulose retenue dans la fibre et la teneur résiduelle des hémicelluloses et des fibres endommagées en cours de raffinage. Par contre, la longueur de rupture de la pulpe non blanchie est supérieure, en raison du bon développement des capacités de liaison entre les fibres.

L'indice de déchirure reste relativement in affecté par le processus de blanchiment, à l'exception à des hauts degrés de raffinage. L'indice d'éclatement de la pâte blanchie reste presque inchangé en fonction du degré de raffinage dans la plage étudiée. Par contre, celui de la pâte non blanchie augmente en augmentant le degré de raffinage. Au delà de 30 °SR, l'indice d'éclatement se stabilise. Nous constatons que le processus de blanchiment améliore l'indice d'éclatement de la fibre et atteint une valeur moyenne de $8,5 \text{ Kpa.m}^2. \text{g}^{-1}$.

Parmi les séquences de blanchiment étudiées, **DEPD** a produit une fibre de longueur de rupture la plus basse pour le degré de raffinage étudié. Par contre l'indice d'éclatement est attribué à la pâte non blanchie.

Cependant, comme perspective cette étude a permis de cerner les limites de sélectivité de l'action du dioxyde de chlore sur la lignine **kraft**, et il a été montré que la délignification en système à charge en dioxyde de chlore divisée en plusieurs stades consécutifs, et avec application d'extractions alcalines intermédiaires renforcées par **H₂O₂**, apparaît comme une solution à la fois réaliste et meilleure.

Références

Bibliographiques

- [1]: P. Thy, B.M. Jenkins. (2006). High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes, *Fuel*, 85, p 783-795.
- [2]: R. Richaud, A.A. Herod. (2004). Comparison of trace element contents in low temperature and high-temperature ash from coals and biomass, *Fuel*, 83, p 2001-2012.
- [3]: B.B. Miller, D.R. Dugwell. (2002). Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor, *Fuel*, 81, p159-171.
- [4]: I. Obernberger, F. Biedermann. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 12, N 3, p 211-224.
- [5]: M.J. Fernandez Llorente, J.E. Carrasco Garcia. (2006). Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature, *Fuel*, 85, p 1273-1279.
- [6]: <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/architecture.htm>
- [7]: F. Barnoud. (1980). "La cellulose", *Les Polymères Végétaux, Polymères Pariétaux et Alimentaires Non Azotés*, Ed. Monties B., Bordas, Paris, p 66-86.
- [8]: M. Mosiniak, R. Prat. (2005). *Biologie et Multimédia*, Université Pierre et Marie Curie-UFR de biologie. p 54.
- <http://www.abcburkina.net/index.php>.
- [9]: D. Jean. (1971). *Le coton et l'industrie cotonnière*. Presses Universitaires de France, 3^{ème} édition, p 127.
- [10]: H. Parisis, B. Genet., D. Parisis. (2005). Préface d'Alain Buffon, [Marie-Galante, terre d'histoire sucrière](#). Ed. Parisis, p 220.
- [11]: DJ. Benseraï, R.Hamdini. (2005). *Délicatification organosolve de l'alfa*. Mémoire du DEUA. Université de Boumerdès, p 60.
- [12]: <http://www.Bambou - Wikipédia.htm>.
- [13]: <http://www.Paille - Wikipédia.htm>.
- [14]: M. Berthet, J. Allix. (2006). *Les plantes annuelles de renfort en papeterie*, Rapport de fin d'étude, EFPG, 20 p.
- [15]: I. Brossard. (1966). *Technologie des textiles*. Ed, Dunond. p 290.
- [16]: N.G. Bazarnova. (2002). *Chimie du bois*, Ed. Barnaoul, p 50. (En russe).
- [17]: D. Guitard. (1987). "Le bois matière première renouvelable", In *Mécanique du matériau bois et composites*, Ed. Cepad, p 17 – 50.

- [18]: P. Valetie, C. de Choudens. (1992). Le bois, la pâte, le papier, Ed. CTP Grenoble. p 164.
- [19]: E. Sjostrome. (1981). Wood Chemistry. Fundamentals and Applications, Academic Press, Inc. London LTD. p 34.
- [20]: F.E. Brauns, et D.A. Brauns. (1960). The Chemistry of Lignin, Academic Press, New York, p 97.
- [21]: R.H. Marchessault, P.R. Sundararajan. (1983). "Cellulose», the Polysaccharides, Molecular Biology Series, Ed. (G.O). Aspinall, Academic Press, INC. London, 2, p 11 – 95.
- [22]: R.V. Zavadove. (1952). Chimie du bois, Ed. Lecnaya promichinoste, Moscou, p 373.
- [23]: B. Jacquinet, B. Raymond, L. Frontere. (1989). "Procédé Bertin d'hydrolyse acide des matériaux lignocellulosiques", Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conférence, p 282-288
- [24]: P. Sanchez. (1990). "Procédé de production de sirop de xylose par hydrolyse acide de sorgho", Thèse Doctorat **INP** Toulouse.
- [25]: A. Bazus. (1991). "Raffinage des agroressources: extraction et caractérisations des glucuronoxylanes des coques de tournesol", Thèse Doctorat **INP** Toulouse. p 56.
- [26]: K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig. (1971). Lignins: occurrence, formation, structure and reaction, Ed. Wiley & Sons Inc, Interscience, N.Y. p 29-34.
- [27]: S. Thiebaud. (1995). "Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: obtention de nouveaux matériaux", Thèse Doctorat **INP** Toulouse. 1087 , p 7-19.
- [28]: T. Koshijima, F. Yaku, R. Tanaka. (1976). "Fractionation of Bjorkman LCC from Pinus Densiflora", Applied Polymer Symposium, 28, p 1025-1039.
- [29]: I. Dill, J. Salnikow, G. Kraepelin. (1984). «Hydroxyproline-rich protein material in wood and lignin of Fagus sylvatica", Applied and Environmental Microbiology, 48(6), p 1259- 1261.
- [30]: N.N. Das, S.C. Das. A.K. Mukherjee. (1954). Carbohydrate Research, 127 (2), p 345 – 348.
- [31]: K. Atsushi, J.I. Azuma., T. Koshijima. (1984). "Lignin-carbohydrate complexes and phenolic acids in bagasse", Holzforschung, 38, p 141-149.
- [32]: R.H. Hwang, J.F. Kennedy., E.H.M Melo. (1989). "A probable, Lignin structure by conformational analysis", Carbohydrate Polymers, 10, p 15-30.
- [33]: N. Joly. (2003). Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose. Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, p 197.

- [34]: G.A. Smook. (1997). Manuel du Technicien et de la Technicienne en Pâtes et papiers. Ed. CEGEP de trois rivières Québec, p 43, 76, 85, 184 – 185.
- [35]: Y.N. Nipinine. (1990). Production de la pâte kraft. Ed. Lecnaya promichinoste, Moscou, p 583.
- [36]: N. Olek, R. Lantreibecq., et P. Deffontaine, B. Bottain. (2002). Récupération et recyclage des produits : Papiers-cartons en France, Cercle National du recyclage, p 63.
- [37]: H.Sixta, H. Harms, S. Dapia, J.C. Parajo, J. Puls, B. Saake, H.P. Fink. et T. Roder. (2004). Evaluation of new Organosolv dissolving pulps. Part 1: Preparation, analytical characterization and viscose processability. Cellulose 11, p 73-83.
- [38]: [http://www.Proc  ssus de fabrication de la pâte kraft \(pâte au sulfate\).htm](http://www.Proc  ssus de fabrication de la pâte kraft (pâte au sulfate).htm)
- [39]: O. Akchiche. (1998). Recueil de manipulations de chimie du bois et de la cellulose. INIL Boumerdès. p 105.
- [40]: <http://www.BREF Papeterie kraft.htm>.
- [41]: A.A. Shatalov et H. Pereira. (2005). “Arundo Donax L. Reed: New Perspectives for Pulping and Bleaching. Part 4. Peroxide Bleaching of Organosolv Pulps.” *Biosource Technology* 96,p 37-45.
- [42]: A.A. Shatalov et H. Pereira. (2006). Papermaking fibers from giant reed “Arundo Donax L” by al sauced ecologically friendly Pulping and Bleaching Technology. *Bioresource* 1(1),p 45-61.
- [43]: M. Chêne. (1963). Notions de chimie: Fabrication des pâtes cellulosiques collage du papier. Ed. Imprimeries Réunies de Chambéry – Paris. p 216.
- [44]: M. Chêne. (1963). Chimie appliquée à l’analyse des matériaux et produits cellulosiques (végétaux, pâtes cellulosiques, papiers), Ed. J B., Baillier   et fils. p 304.
- [45]: M. Maalam. (2004). Cours théoriques de finissage et ennoblissement de textile. UMBB de Boumerdès. p 23.
- [46]: A. Boutiche. (2000). Cours théoriques de chimie textile. UMBB de Boumerdès. p 54.
- [47]: J. Doat. (1970). Le blanchiment des pâtes chimiques de bois tropicaux, *Revue Bois et Forêts des Tropiques*, 132, p 47-68.
- [48]: <http://www. Peroxyde de sodium-Wikipédia.htm>.
- [49]: N. Leroy. (2005). Blanchiment des pâtes à papier. AFOCEL Laboratoire Bois Process, Fiche Informations-Forêt n  711,p 6.

- [50]: I. Faouci. (2000). Blanchiment des pâtes cellulosiques de DISS par différents procédés. Mémoire de TS en Chimie Industrielle, Boumerdès. p 75.
- [51]: J. Le Roux. (2003). « Modification des fibres cellulosiques amélioration des propriétés hydrophiles des pâtes Bisulfites », Thèse de Doctorat de l'Ecole Doctorale des sciences chimiques, Université **Bordeaux I**, p 192.
- [52]: K. Ekman. (1986). "Cellulose: Structure Modification et Hydrolysis", Ed. R. A. Young et R. M. Rowell, Wiley interscience, p 133-134.
- [53]: D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, W. Heinze, W. Wagenknecht. (1998). Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol 2, Ed Wiley-VCH. p 115, 125, 212, 237.
- [54]: R.L. Feddersen, S.N. Thorp. (1993). Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives, Whistler R L, Demiller J N. Ed. San Diego: Academic Press, p 537.
- [55]: W.M. Kulicke, A.H. Kull., W. Kull., H. Thielking. (1996). Polymer , 37, p 2723.
- [56]: M.T. Ghannam., M. Nabil Esmail. (1997). J. Appl. Polym. Scie, 64, p 289.
- [57]: N.M Bikales, L. Segal. (1971). Cellulose and Cellulose Derivatives, Ed. Wiley-Interscience, New York, p 99.
- [58]: F.D Miles. (1955). Cellulose Nitrate, The Physical Chemistry of Nitrocellulose, Its Formation and Use, London: Oliver and Boyd. p 90.
- [59]: B. Philipp, W. Wagenknecht. (1983). Cellul. Chem. Technol, 17, p 443.
- [60]: G. Holzapfel, K. -J. Linow., B. Philipp., W. Wagenknecht. (1986). Acta Polym, 37, p 553.
- [61]: M. Flandrin-Bletty. (1991). Technologie et chimie des textiles, Ed Cépaduès, p 263.
- [62]: B. Philipp, C. Fanter., W. Wagenknecht., M. Hartmann., D. Klemm., G. Geshwend., P. Schumann.(1983). Cellul Chem Technol, 17, p 341.
- [63]: C.M. Buchanan, J.H. Hyatt, D.W. Lowman. (1987). Macromolecules, 20, p 2750.
- [64]: T. Miyamoto, Y. Sato, T. Shibata, M. Tanahasi, H. Inagaki. (1985). J. Polym. Sci. 23, p1373.
- [65]: R. Scott, T.H. Wegner, J.F. Harris. (1983). Etude des produits de réaction et des rendements de la préhydrolyse acide de copeaux de Quercus falcata, Journal of wood chemistry and Technology, V 3, n3, 245-260.
- [66]: Y.N. Nipinine, (1963). Technologie de la cellulose T.2. Ed. Goslesbouzdat, Moscou, p 865.

- [67]: A. Houacine, (1983). Delignification of alfa grass (*Stipa tenacissima*) by alkali digestion: use of Na_2CO_3 in the presence of oxygen under pressure. p 180.
- [68]: O. Akchiche, B.K. Messaoud, (2007). Esparto grass (*Stipa tenacissima* L), raw materials of papermaking, first part. *Kimia rastitelnova sirya*, 4, 25–30.
- [69]: M. Mouzytchenko, A. Ivanov, A. Spirine. (1980). Guide méthodique sur les travaux de laboratoire, partie I pâtes cellulósiques et II papiers. INIL Boumerdès. p 69.
- [70] : V.P. Ovdechouk, (1979). Manuel de laboratoire de contrôle de la production de la pâte et papier. Ed, Lisnaya promichlinoste, p 226.
- [71]: H. Nadji, M.C. Brochier, C. Bruzzesse, A. Benaboura, M.N. Belgacem. (2002). Chemical composition and pulp proprieties of alfa. *Cellulose chemistry and technology*, 40 (1), p 45 - 52.
- [72]: H. Samir, B. Ahmed, D. Stéphane, G. Philippe. (2004). Evaluation of Alfa grass soda lignin as a filler for novolak molding powder. *Journal of applied polymer science* 97 (3) 1065 – 1068.
- [73]: F.L.Brunner, T.L. Pulliam. (1993) .An analysis of the environmental impact on pulping and bleaching technologies. *Tappi J* 76 (7), p 65–74.
- [74]: D.K. Mishra, H.C. Joshi, H.S. Bhatia, D.P. Chandarana, R.L. Lakhota. (2001). Enzyme pre-bleaching towards ECF pulp: a successful attempt at Century Pulp and Paper. *IPPTA Convention Issue*, p 5-14.
- [75]: R.S. Keith. (1996). Chlorine in the bleaching of pulp and paper *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68, (9), p 1721-1 730.
- [76]: Y.I. Kholkine. (1989). Technology of hydrolysate product, Ed. Lecnaya promichlinoste, Moscou. p 488.
- [77]: R.C. Kuhad, A. Singh (1993). Lignocellulose biotechnology: current and future prospects. *Crit Rev Biotechnol* 13, p 151–172.
- [78]: D. Fengel, G. Wegener (1989). *Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions*. Ed. Walter de Gruyter, New York. p 67-96
- [79]: U.K. Ghosh. (2007). Pulping and EFC bleaching of whole jute for higher brightness. *J.IPPTA*, V19, N2, p 95-98.
- [80]: J. Maria, M.C. Barroca, M.S. Rogerio. (2000). Effect of unbleached pulp kappa number on the Kinetics of chlorine dioxide delignification. *J. Appit*, V 54, N6, p 532-535.
- [81]: T.P. Shcherbakova and V.A. Demin (2004). Bleaching of Kraft Cellulose by the ClO_2 , H_2O_2 Scheme *Russian Journal of Applied Chemistry*, V 77, N10, p 1721-1724.
- [82]: A. Teder, D. Tormund. (1977). Kinetics of chlorine dioxide bleaching. *Pulp Pap-Canada* 78, p 41-46.

- [83]:** H.U. Süss, H. Sixta, (2006). Hand Book of Pulp. Ed. Wiley-VCH. Weinheim. p 860-866.
- [84]:** S. Dapia, H. Sixta, A. Borgards, H. Harms, J.C. Parajo. (2003). TCF bleaching of hardwood pulps obtained in organic acid media: Production of viscose-grade pulps. Holz als Roh- und Werkstoff, 61, p 363–368.
- [85]:** R. Tanaka, W.D. Wan Rosli, K. Magara, T. Ikeda, S. Hosoya (2004) Chlorine-free bleaching of Kraft pulp from oil palm empty fruit bunches. JARQ – Jpn Agric Res, 38, p 275–279.
- [86]:** D. Lachenal, C. Chirat, N. Benattar, Y. Hamzeh, N. Marlin, and B. Brochier (2005). Influence of pulp colour on bleachability - Ways to improve the bleaching response of alkaline pulp. ATIP, 59(3): p 1-6.
- [87]:** S. Kumar, P. Shree. Om P. Mishra, P. Bajpai, Sandeep Tripathi and Pramod K. Bajpai (2007). Hot Chlorine Dioxide versus Conventional D Stage in ECF O Bleaching of Kraft Pulps. IPPTA q J. V 19, N1, p 87 - 91.
- [88]:** H. Mark. (1941). Tappi Section – Paper Trade Journal 34, p 28–35.
- [89]:** S. Hedjazi, O. Kordsachia, R. Patt, A.J. Latibari, U. Tschirner. (2009). Alkaline sulfite-anthraquinone (AS/AQ) pulping of wheat straw and totally chlorine free (TCF) bleaching of pulps, industrial crops and products 29, p 27-36.

Annexes

ANNEXE 1

Techniques d'analyses

1. Dosage des substances extractibles d'un végétal

Mis à part la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, le bois contient aussi des substances qui ne rentrent pas dans la composition des parois cellulaires. A ces substances correspondent les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, les acides organiques, les terpènes, les résines, les éthers, les graisses etc., qui peuvent être extraits par des solvants neutres: benzène, eau, alcool, acétone etc.

La composition des substances extractibles dépend de l'espèce, de la période de l'année où a eu lieu la coupe du bois, des conditions climatiques ainsi que de l'endroit du prélèvement de l'échantillon (tronc, branches). Cette composition ainsi que les conditions d'extraction dépendent aussi de la nature du solvant utilisé.

Appareillage

- Soxhlet.
- Balance analytique.
- Spatule.
- Filtre en papier et en verre (creuset en verre fritté).
- Bain marie

Réactifs

- Sciure ou farine de bois ou de plante annuelle.
- Alcool, toluène,

Mode opératoire

La prise d'essai (sciure de bois) de poids environ 2 g est, pesée avec une précision de 2.10^{-4} g, est enroulée dans un filtre en papier que l'on introduit dans l'extracteur. Le niveau atteint par la prise d'essai doit être de 1 à 1,5cm inférieur à celui de l'orifice d'évacuation du siphon.

Dans le ballon on verse le mélange Alcool toluène, on assemble l'appareil puis on branche l'eau au réfrigérant à reflux. Le ballon est chauffé au bain mari. Les vapeurs de la solution s'élèvent jusqu'au réfrigérant où elles se condensent, tombent en gouttelettes dans l'extracteur et baignent la sciure de bois. Quand le condensât atteint le niveau de l'orifice de sortie du siphon, il se déverse dans le ballon.

L'extraction dure 4 heures, L'extract est transféré dans un autre ballon, préalablement séché et pesé. Le solvant est distillé et récupéré. Le ballon et la résine sont séchés dans une étuve à la température de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, l'opération dure 5 heures. Le contenu en résine est exprimé en pourcentage par rapport au poids absolument sec de la prise d'essai.

$$E = \frac{g_i - g_f}{g_i} 100 \quad (79)$$

Où g_i, g_f - Poids absolument sec de la prise d'essai avant et après l'extraction

$E, \%$ - Taux de substances extractibles.

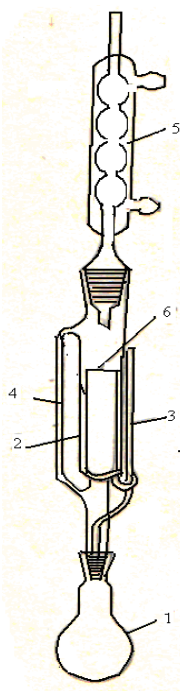


Figure 30. Schéma de l'extracteur Soxhlet

1-ballon, 2-extracteur, 3-deversoir, 4-

1- ballon; 2- extracteur; 3- deversoir; 4- dérivateur de vapeur ; 5- réfrigérant

à reflux; 6- cartouche.

2. Dosage des hémicelluloses dans un végétal

Habituellement le terme polysaccharide désigne la cellulose et les hémicelluloses. Les hémicelluloses sont solubles dans les solutions aqueuses alcalines, et s'hydrolysent facilement dans les solutions acides. Dans les cellules végétales elles se trouvent liées à la lignine avec laquelle elles forment un ensemble amorphe qui enveloppe les fibres cellulosiques et confère de la rigidité aux parois cellulaires.

La proportion d'hémicelluloses dans la composition du bois varie de 17 à 43%. Les feuillus en renferment généralement environ 1,5 fois plus que les résineux. Le degré moyen de polymérisation des hémicelluloses est de l'ordre de 100 à 400.

L'hydrolyse des hémicelluloses conduit à l'obtention des pentoses (D-xylose et L-arabinose) et les hexoses (D-mannose, D-galactose etc.), de formules brutes respectivement $C_5H_8O_4$, et $C_6H_{10}O_5$. Ces chaînons élémentaires proviennent des pentosanes $(C_5H_8O_4)_n$, et des hexosanes $(C_6H_{10}O_5)_n$. Dans les produits d'hydrolyse des hémicelluloses, on rencontre aussi les acides uroniques.

La variété et la diversité des produits d'hydrolyse des hémicelluloses sont les causes des difficultés d'isoler chacun des constituants, et de ce fait, il n'existe pas une méthode générale de dosage des hémicelluloses.

Il existe deux méthodes de dosage des pentosanes dans les végétaux. L'une, consiste à hydrolyser les pentosanes et les autres polysaccharides du bois ensuite séparer les produits par chromatographie sur papier. L'autre méthode, très ancienne, est fondée elle aussi sur l'hydrolyse acide (HCl à 12-13% de concentration) du bois, jusqu'à l'obtention des monosaccharides, qui sont transformés en furfural.

Le furfural est peut être dosé par méthodes: gravimétrique, volumétrique, colorimétrique et spectrophotométrie.

2.1. Détermination du furfural

L'indice de furfural, est la masse en grammes de furfural, obtenue par action de l'acide chlorhydrique HCl à 12 - 13% de concentration dans les conditions déterminées, sur un végétal ou une pâte. La quantité de furfural est rapportée à 100g. de matière sèche.

La méthode décrite ici est la méthode gravimétrique. Après formation et distillation du furfural, on précipite celui-ci par la dinitro 2-4 phénylhydrazine.

Le précipité ainsi formé est filtré et pesé.

Appareillage

- L'Appareil de distillation est composé d'un ballon de Wurtz de 250ml muni d'un rodage 29/32, un réfrigérant et un tube entonnoir gradué à 30ml.(figure2).
- Eprouvette graduée pour recueillir le distillat.

Réactifs

- Solution de HCl à 131 +/- 0,5g/l
- Solution de HCl à 2N.
- Solution de D.N.P.H: solution à 0,4 g dans 100 ml de solution de HCl à 2 N.

Mode opératoire

On pèse à 1 mg près une prise d'essai correspondant à environ 0,1g de furfural c'est à dire; Environ 0,5 g pour les bois feuillus.

Environ 1,5 g pour les bois résineux.

Introduisez la prise d'essai dans le ballon. Ajouter quelques grains de pierre ponce et un peu de paraffine. Versez-y 100 ml de HCl à 131g/l (13% en masse).

Distillez doucement en évitant toute pyrogénéation due à des surchauffes. Réglez la distillation de façon à obtenir 30 ml de distillat en 10mn et toutes les fois que l'on recueille 30 ml, les remplacer par 30 ml d' HCl à 131 g/l que l'on introduit au moyen du tube entonnoir lentement pour ne pas interrompre l'ébullition. Continuez la distillation jusqu'à obtention de 300 ml de distillat. Contrôler si le distillat suivant contient encore du furfural (addition de D.N.P.H.); Si c'est nécessaire, prolonger la distillation jusqu'à réaction négative à la D.N.P.H.

Versez le distillat dans un bêcher de 1000 ml. Rincez l'éprouvette avec de l'acide HCl à 2N Ajoutez dans le bêcher 150 ml de solution de D.N P.H, agitez et laissez reposer 12 heures avant de filtrer sur un creuset n° 4 taré.

Le précipité est lavé avec 50 ml de HCl à 2N afin d'éliminer l'excès de D.N.P.H. puis avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat soit neutre à l'hélianthine. Le précipité est séché à l'étuve à 100°C pendant 4 heures. Pesez après refroidissement dans un dessiccateur.

Le rendement furfural - dinitro phénylhydrazine est quantitatif. On calcule le taux de furfural pour 100 g de matériau sec.

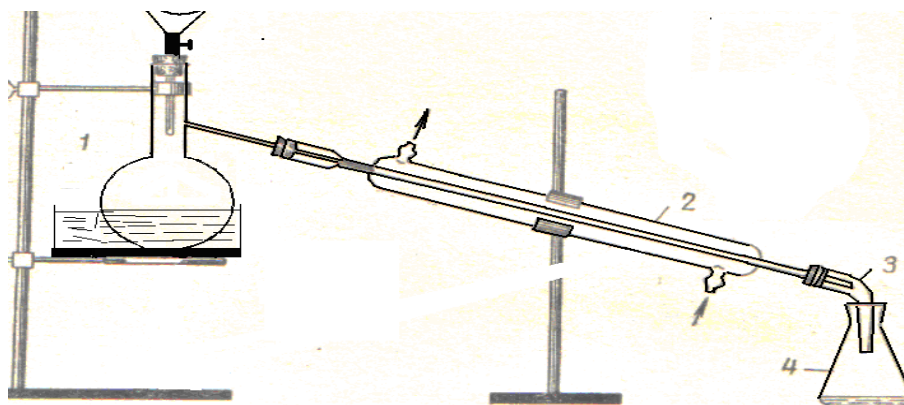


Figure 31. Montage pour préparation du furfural.

1-Ballon de Wurtz 250 ml; 2- Réfrigérant;

3 –allonge ; 4- fiole graduée

Remarque

- La quantité de pentosanes est calculée en se servant de la formule:

$$X = (a + 0,0052) \times f \quad (80)$$

X - quantité de pentosanes en g

a - poids du précipité.

- Théoriquement $126 / 96 = 1,312$ g de phloroglucinol sont nécessaires pour 1 g de furfural. Pour la précipitation complète du furfural généralement on y prend un excès, évalué par la formule:

$$Y = 2g.b.1.312.100 \quad (81)$$

g - poids de la prise d'essai "farine de bois"

b - contenu maximum de furfural, %: Pour les feuillus la valeur de $b = 15$, pour les résineux, 7,5.

f _ facteur de correction :

$$f = 0,895 \text{ si } a < 0,03 \text{ g}$$

$$f = 0,887 \text{ si } 0,03 < a < 0,3 \text{ g.}$$

$$f = 0,882 \text{ si } a > 0,3 \text{ g.}$$

- Quelques gouttes de solution d'acétaniline, versées dans les dernières 30 ml de distillat peuvent nous renseigner sur la présence ou pas de pentoses. La solution, en présence de pentoses et de l'indicateur se colore en rose.
- L'acétaniline est obtenu par le mélange d'égal volume d'eau et d'aniline, auquel on additionne de l'acide acétique lentement jusqu'à l'obtention d'une solution trouble.
- La solution de phloroglucinol est préparée en dissolvant 11 g de phloroglucinol solide dans 300ml de solution de HCl à 12%, puis on complète par le même acide jusqu'au volume de 1500 ml. On laisse reposer pendant une semaine et avant utilisation, on filtre la solution.

2.2. Détermination des pentosanes avec la solution de (KBr + KBrO₃)

La méthode est basée sur la réaction du furfural contenu dans le distillat, sur la solution de bromure et bromate de potassium. Le brome libre qui se dégage est dosé par iodométrie. Le brome consommé nous renseigne sur la quantité de furfural contenu dans le distillat.

Mode opératoire

La prise d'essai sèche à l'air d'un gramme (1g.) si le végétal est le bois feuillu, de deux grammes (2g) si c'est du bois résineux; est mise dans le ballon pour distillation contenant 100 ml à 12 % de HCl. Le furfural est extrait de la même manière que dans les méthodes précédentes.

L'indicateur de fin de distillation est l'acétaniline. Dans un bêcher de 500 ml on verse les (300 à 360 ml) de distillat auxquels on ajoute de l'acide chlorhydrique à 12 % jusqu'au repère. A 100 ml de cette solution, prélevés à l'aide d'une pipette, verser 25 ml à 0,1N de solution de $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$. La fiole est hermétiquement fermée et laissée dans un endroit sombre. Une heure plus tard, rajouter dans la fiole 10 ml de solution de KI à 10 %, laisser reposer 5 à 10mn dans le même endroit. L'iode, dégagé de la réaction, est titré par la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N. Parallèlement, effectuer un essai à vide en remplaçant le distillat par la solution de HCl à 12 %. La quantité de furfural exprimée en pourcentage par rapport au végétal absolument sec est déterminée par la formule:

$$Q_f \% = (b - a) \times 500 \times 0,0024 \times 100 / 100g. \quad (82)$$

b - quantité en ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,1 N consommée pendant l'essai à vide.

a - idem, mais ici en présence du distillat.

g - poids de la prise d'essai absolument sèche en g. (précision $2 \cdot 10^{-4}$ g prés).

Un (1) ml à 0,1 N de la solution de $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ correspond à 0,0024 g. de furfural. Pour exprimer la quantité de pentoses, il suffit de multiplier le taux de furfural par le coefficient 1,88.

Remarque

La solution de bromure et bromate de sodium est préparée en dissolvant dans l'eau de 2,5 g de NaBrO_3 et 11,5g de NaBr. Tandis que la solution de $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ est préparée en dissolvant respectivement 20g et 2,78g de ces sels dans de l'eau distillée. Le volume final doit être égal à un litre exactement.

3. Détermination de la cellulose (méthode KURSCHNER et HOFFNER)

La cellulose est un polymère naturel. Elle est l'élément constitutif important du bois, et constituant presque seul du coton et des autres fibres textiles telles que: jute, chanvre, lin, et ramie. La cellulose a un rôle structural de premier plan dans la majorité des parois végétales.

Réactifs

- Buchettes d'Alfa.
- Acide nitrique concentré HNO_3 (densité = 1,4)
- Alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 96°.

Mode opératoire

La prise d'essai, 2g de buchettes d'Alfa hachée et sec est extraite au mélange alcool toluène dans un ballon de 200 ml muni d'un réfrigérant. Laver, sécher, puis peser une nouvelle fois.

On prépare un mélange constitué de 10 ml de HNO_3 concentré et de 40 ml d'alcool éthylique à 96°, verser le rapidement dans le ballon contenant le végétal, faire bouillir doucement au bain marie sous réfrigérant à reflux. Une heure plus tard, décantez le liquide dans un creuset n° 2 et remplacer par 50 ml du mélange frais et faire bouillir de nouveau pendant une heure. Répéter une troisième fois la même opération, puis filtrer sous vide en se servant du creuset Le résidu est lavé à l'eau distillée chaude puis séché à poids constant à 100 - 105°C. Puis on calcule le dosage de cellulose.

Remarque

- L'expérience doit être conduite sous hotte fermée pour éviter une déflagration possible.
- Préparer chaque fois les 50 ml de mélange : alcool - acide nitrique.
- Cette méthode est rapide mais la cellulose obtenue est impure et assez dégradée.

Le mélange constitué de 10 ml de HNO_3 concentré et 40 ml d'alcool éthylique à 96° aussitôt préparé est versé rapidement dans le ballon contenant le végétal et on porte à ébullition.

4. Dosage de la lignine (méthode à l'acide sulfurique)

La lignine est un composé macromoléculaire naturel formé par copolymérisation de trois alcools principaux précurseurs phénylpropénoïques, ayant subi une déshydrogénation enzymatique.

La lignine des bois résineux est formée de monomères du premier type, pendant son oxydation elle se transforme en vanilline. La lignine du bois feuillu est formée d'un mélange de monomères du premier et du deuxième type qui lors de son oxydation, elle donne de la vanilline et du syringaldéhyde. La lignine des plantes annuelles est constituée principalement de monomères dérivés de para - hydroxyphénylpropénoïque.

La pureté d'une cellulose industrielle ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont étroitement liées à son contenu en lignine résiduelle.

Les méthodes de dosage de la lignine sont nombreuses mais aucune n'est précise à cause des modifications qu'elle subit lors de son extraction. La lignine restante dans la cellulose au sulfite est en partie sulfonée et se trouve sous forme d'acides lignosulfoniques liés à la cellulose. Dans le cas de la cellulose au sulfate, elle se trouve sous forme de thiolignine.

Appareillage

- Balance analytique:
- Soxhlet
- Verrerie diverse
- Réfrigérant à reflux
- Bain marie, thermostat

Réactifs

- Prise d'essai.
- Alcool éthylique à 95°
- Benzène
- Acide sulfurique à 72% (+/- 0,1 %)

Mode opératoire

La prise d'essai, sèche à l'air (humidité connue) d'environ 1g (pesée à la précision de 2.10^{-4} g), est extraite à l'alcool 95° pendant 4 heures dans un creuset placé dans un Soxhlet, ensuite l'extraction est reconduite à l'alcool toluène suivant la méthode décrite ci-dessus. A la fin de cette opération on lave la sciure avec 50 ml d'alcool à 95 °. Le creuset est transféré dans un bêcher contenant 400 ml d'eau distillée bouillante, l'ensemble est porté à ébullition dans un bain marie, durant 3 heures.

Les buchettes d'Alfa sont filtrées, lavées avec 100 ml d'eau distillée bouillante puis avec 50 ml d'alcool. La prise d'essai après lavage est séchée à l'air dans un bêcher de 50 ml recouvert d'un verre à montre.

Lentement et en petites portions on verse dans la fiole (bêcher) 15 ml d'acide sulfurique à 72%. La température doit être maintenue à 12-15°C. La suspension obtenue est laissée reposer durant 2 heures à la température de 18 - 20 °C dans un thermostat.

Dans une fiole conique de volume 1000 ml, on transvase la suspension à laquelle on ajoute 560 ml d'eau distillée. (afin d'abaisser la concentration de l'acide jusqu'à 3 %). On place la fiole sous réfrigérant à reflux, en se servant d'un bain marie, on fait bouillir son contenu durant 4 heures. Après refroidissement, la solution est filtrée sur papier filtre dans un bûchner préalablement séché et pesé. Le dépôt est lavé avec 500 ml d'eau distillée chaude afin d'éliminer l'acide restant et séché à l'étuve à la température de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ jusqu'à poids constant.

Le taux de lignine est exprimé en pourcentage: poids du précipité sec par rapport au matériau initial absolument sec.

$$X = \frac{(L - C)100^3}{g(100 - H)(100 - E)} \quad (83)$$

D'où :

L- poids de la lignine ; **C**- taux de cendres ; **H**- humidité de la prise d'essai du végétal ;
E- taux de substances extractibles ; **g**- poids de la prise d'essai.

5. Propriétés mécaniques

La cohésion de la pâte fibreuse est due aux forces de liaison entre les fibres cellulosiques elles mêmes d'une part et celles qui s'établissent entre les fibres et les autres constituants d'autre part. Dans la structure de cette dernière, les forces de liaisons sont de deux natures: chimiques- ponts d'hydrogène entre les groupements hydroxyles –OH des macromolécules de la cellulose portées par les fibres adjacentes- liaisons inter fibres, mécaniques – enchevêtrement chaotiques des fibres. Les liaisons chimiques sont de loin les plus importantes.

5.1. Résistance à l'éclatement

L'essai d'éclatement est réalisé sur un éclatomètre. Le principe de la mesure consiste à contraindre un morceau de papier, appliqué au moyen d'une bride contre une membrane flexible, jusqu'à ce que la surface se casse. La bride est de forme annulaire plate dont l'espace rond central est creux et la membrane est en caoutchouc, enchâssée dans le plateau de l'appareil. La dilatation de la membrane est assurée par la pression d'un fluide. Au fur et à mesure de l'augmentation de la pression dans la chambre de dilatation, la membrane gonfle et provoque une déformation graduelle sphérique et finalement la rupture du papier. La pression à laquelle l'échantillon de papier se rompt est appelée résistance à l'éclatement et s'exprime en KPa dans le système S.I

La résistance à l'éclatement est principalement développée par le raffinage. Généralement la résistance à l'éclatement est rapportée au poids au mètre carré du papier, ce que l'on qualifie d'indice d'éclatement, IE.

$$IE = \frac{\text{résistance à l'éclatement } kPa.m^2}{\text{grammage } g} \quad (84)$$

5.2. Longueur de rupture

la longueur de rupture est la longueur limite à laquelle un échantillon de papier, suspendu par une de ses extrémités se rompt sous son propre poids. Elle est exprimée en mètre.

La longueur de rupture est déterminée d'après la norme TAPPI TI 250 (1952). Elle est la caractéristique la plus importante, elle fixe la qualité du papier obtenu, du point de vue résistance. On mesure la longueur de rupture à l'aide d'un dynamomètre. **(Fig.32).**

On calcule la longueur de rupture :

$$L_R = \frac{1}{9.81} \frac{R_f 10^6}{G 15} - , m \quad (85) \quad \text{Où : } R_f - \text{charge}$$

de rupture N, **G**- grammage de l'échantillon g/m², **15**- largeur de la bande d'essai, mm.

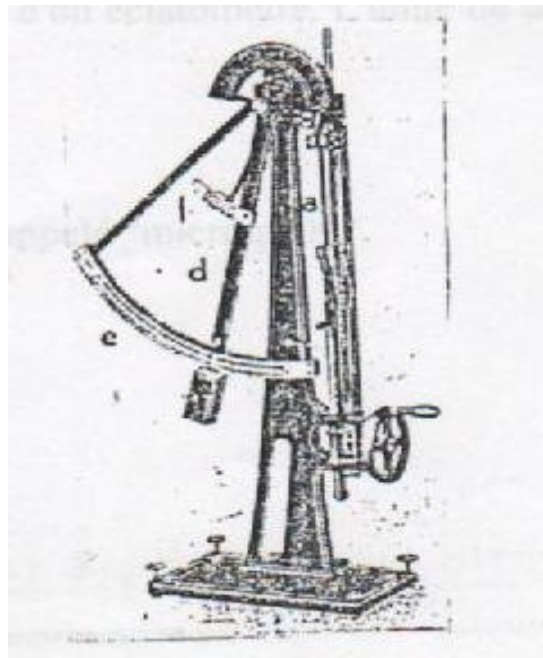


Figure 32. Appareil de mesure de la longueur de rupture(Dynamomètre)

5.3. Résistance de déchirure

C'est un essai dynamique ou on mesure l'énergie absorbée pour provoquer la déchirure. L'essai est réalisé sur un appareil pendulaire. Déchiromètre d'ELMENDORF. Il comporte deux mâchoires de serrage d'échantillons, l'une est solidaire du châssis l'autre du pendule, amovible. Les prises d'essai de papier de dimensions 65x75 mm chacune, sont fixés sur les mâchoires. Après avoir prédécoupé une encoche, le mouvement libre du pendule prolonge le déchirement entier de l'échantillon.

La mesure de la différence d'énergie potentielle initiale et de celle des énergies cinétique et potentielle à la fin de l'essai de déchirure donne la force requise pour déchirer l'échantillon. Préalablement on réalise un essai à vide (en absence de papier) où on mesure l'énergie libérée par le pendule. Les pâtes à fibres longues donnent une résistance à la déchirure élevée. Les valeurs de résistance au déchirement chutent avec le raffinage. La résistance au déchirement est mesurée en millinewton, mN. L'indice de déchirement ID est le rapport :

$$ID = \frac{\text{résistance au déchirement}}{\text{grammage}} \frac{\text{mN.m}^2}{\text{g}} \quad (86)$$

La résistance de déchirure est calculée par cette formule :

$$D = \frac{Lc.16.0.102}{N} \quad (87)$$

Où :

Lc : lecture sur le cadran de l'appareil.

16 : poids entre deux graduations (g)

N : nombre de feuille

D : la déchirure (g/f)

ANNEXE 2

Tableau 21. Coefficients de conversion (d) pour le calcul de l'indice KAPPA

V,ml	d	V,ml	d	V,ml	d	V,ml	d	V,ml	d	V,ml	d
8,0	0.979	10.0	1.000	15,0	0.958	20.0	0.979	25.0	1.000	30.0	1.022
8,2	0.981	10.2	1.002	15,5	0.960	20.5	0.981	25.5	1.002	30.5	1.024
8,4	0.983	10.4	1.004	16,0	0.962	21.0	0.983	26.0	1.004	31.0	1.026
8,6	0.985	10.6	1.006	16,5	0.964	21.5	0.985	26.5	1.006	31.5	1.028
8,8	0.987	10.8	1.009	17,0	0.966	22.0	0.987	27.0	1.009	32.0	1.030
9,0	0.989	11.0	1.011	17,5	0.968	22.5	0.989	27.5	1.011	32.5	1.033
9,2	0.991	11.2	1.013	18,0	0.970	23.0	0.991	28.0	1.013	33.0	1.035
9,4	0.994	11.4	1.015	18,5	0.973	23.5	0.994	28.5	1.015	33.5	1.037
9,6	0.996	11.6	1.017	19,0	0.975	24.0	0.996	29.0	1.017	34.0	1.039
9,8	0.998	11.8	1.019	19,5	0.977	24.5	0.996	29.5	1.019	34.5	1.042

ANNEXE 3

Tableau 22. Longueur de rupture de la pâte écrue et blanchie en fonction du degré de raffinage.

Degré de raffinage (°SR)	Longueur de rupture (m)		
	Pâte écrue	Pâte blanchie	
		DEDP	DEPD
10	2750	2510	2050
20	4930	3720	3580
30	5215	4100	3585
40	5425	4260	3720
50	5410	4265	3745
60	5420	4263	3783

Tableau 23. Indice de déchirure de la pâte écrue et blanchie en fonction du degré de raffinage.

Degré de raffinage (°SR)	Indice de déchirure (mN m ² /g)		
	Pâte écrue	Pâte blanchie	
		DEDP	DEPD
10	1.52	1.15	1.42
20	2.24	1.82	1.75
30	3.15	3.05	2.95
40	3.43	3.34	3.33
50	3.67	3.45	3.45
60	3.92	3.47	3.40

Tableau 24. Indice d'explosion de la pâte écrue et blanchie en fonction du degré de raffinage.

Degré de raffinage (°SR)	Indice d'explosion (KPa. M ² /g)		
	Pâte écrue	Pâte blanchie	
		DEDP	DEPD
10	1.82	7.06	7.63
20	4.15	7.12	7.75
30	6.23	7.13	7.89
40	6.07	7.48	8.09
50	6.25	7.51	8.10
60	6.31	7.73	8.13

