

## Le blanchiment de la pâte à papier a toujours la fibre de l'innovation...

**Résumé** La production de pâte à papier consiste à extraire les fibres cellulosiques contenues dans le bois, par un procédé chimique, en éliminant la lignine, le « ciment » des fibres, tout en essayant de conserver les propriétés de résistance des fibres. Pour obtenir des fibres blanches, la lignine doit être totalement éliminée ; ceci est réalisé grâce au procédé de blanchiment. Le réactif de blanchiment le plus utilisé dans le monde est le dioxyde de chlore, employé en milieu acide. Dans ces conditions, c'est un oxydant très sélectif de la lignine qui n'endommage pas la cellulose ; en revanche, des composés organochlorés, très polluants, sont produits dans les effluents. Un nouveau stade de blanchiment utilisant le dioxyde de chlore dans des conditions réactionnelles revisitées a été mis au point récemment permettant de produire de la pâte à papier de qualité similaire avec une pollution des effluents très fortement réduite.

**Mots-clés** Bois, pâte à papier, fibres cellulosiques, lignine, blanchiment, procédé, dioxyde de chlore, AOX.

**Abstract** Paper pulp bleaching always has the fiber of innovation...

Pulp production is done by a chemical extraction of the cellulosic fibers contained in wood, by removing lignin, the "cement" of the fibers, while trying to maintain the strength properties of the fibers. To obtain white fibers, lignin must be completely removed; this is achieved through the bleaching process. The most widely used bleaching reagent worldwide is chlorine dioxide, applied in acidic conditions. Under these conditions, it is a highly selective oxidant of lignin that does not damage cellulose; on the other hand, highly polluting organochlorinated compounds are produced in effluents. A new bleaching stage, using chlorine dioxide under revisited conditions, has recently been developed to produce pulp of similar quality with a reduced pollution in the bleaching effluent.

**Keywords** Wood, pulp, cellulosic fibers, lignin, bleaching, process, chlorine dioxide, AOX.

### Comment fait-on de la pâte à papier à partir de bois ?

#### La matière première bois

La biomasse lignocellulosique, en particulier le bois, est une ressource de choix pour l'industrie papetière puisqu'elle est naturelle, abondante et renouvelable. Les usines de pâte à papier transforment les déchets de scieries et les bois d'éclaircies en pâte de fibres cellulosiques ou pâte à papier. Le bois contient principalement trois macro-polymères étroitement imbriqués : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La lignine (20 à 35 % du bois en masse) assure la rigidité du bois et apporte de la couleur, alors que la cellulose (30 à 45 % du bois en masse) et les hémicelluloses (20 à 40 % du bois en masse) sont blanches. La lignine est un polymère tri-dimensionnel d'unités phényl-propane liées entre elles par des liaisons C-C ou éther. La cellulose est un homopolysaccharide linéaire, de haut degré de polymérisation (DP) dans le bois (DP environ 10 000), composé d'unités glucose liées par des liaisons 1-4- $\beta$  glycosidique. Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés, de plus faible DP dans le bois (environ 200), et composés d'hexoses (glucose, mannose, galactose et rhamnose), de pentoses (xylose et arabinose) et d'acides uroniques (hexoses oxydés).

#### Le procédé kraft

Les pâtes cellulosiques sont obtenues par séparation des fibres de cellulose des autres constituants du bois, par procédé chimique ou mécanique, mais les pâtes chimiques sont les plus représentées. Par ailleurs, plus de 90 % des pâtes chimiques produites dans le monde sont issues du procédé kraft [1], ce qui représente environ 130 millions de tonnes

de pâtes produites par an. Par rapport aux autres procédés, il permet l'obtention de fibres cellulosiques très résistantes et flexibles. L'avantage majeur de ce procédé est la récupération des effluents ; en effet, l'effluent de cuisson, aussi appelé liqueur noire, est brûlé dans une chaudière de régénération après concentration de la matière organique qu'il contient. Cette combustion permet d'une part de produire l'énergie nécessaire à l'usine (l'excédent est revendu sur le réseau), et d'autre part de régénérer la quasi-totalité des réactifs de la cuisson kraft, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Lors de la combustion, du carbonate de calcium et du sulfure de sodium sont obtenus et après caustification par ajout de chaux, l'hydroxyde de sodium est régénéré. La chaux est elle-même générée à partir du carbonate de calcium, produit intermédiaire de la chaîne de régénération. En revanche, le rendement en matière fibreuse de la cuisson kraft est faible (maximum 55 %) et la pâte cellulosique obtenue est brune et doit donc être blanchie pour des applications de haute blancheur.

La cuisson kraft est un procédé alcalin dans lequel des copeaux de bois sont « cuits » en milieu aqueux, en présence d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (les réactifs sont les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  et les ions hydrosulfures  $\text{HS}^-$ ) avec un ratio liqueur/bois compris entre 3,5 et 5 à 130-170 °C pendant 2 à 6 heures. Les conditions opératoires de la cuisson varient selon l'espèce (le bois de résineux contient plus de lignine que le bois de feuillus et la lignine est cinétiquement moins réactive dans les résineux que dans les feuillus), mais également l'application finale de la pâte : une pâte destinée à être blanchie nécessitera une cuisson plus sévère. Le but du procédé est de délignifier, c'est-à-dire dépolymériser et solubiliser la lignine en la séparant de la

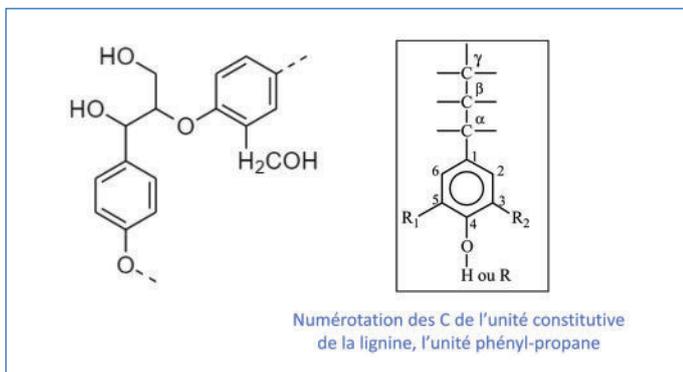


Figure 1 - Deux unités phényl propane de lignine, liées par une liaison  $\beta$ -O-4 (formule de gauche).

cellulose et des hémicelluloses constitutives de la matrice fibreuse.

### • La délignification pendant le procédé kraft

Parmi les différentes liaisons présentes dans la lignine, les liaisons éther  $\beta$ -O-4 sont les plus abondantes (figure 1). Ce sont principalement ces liaisons qui sont détruites au cours de la cuisson kraft, même si d'autres réactions secondaires ont lieu, notamment la libération de mercaptans (composés soufrés à l'odeur nauséabonde, typique des usines kraft) et de méthanol, par déméthoxylation des noyaux aromatiques.

La première étape de la délignification est l'ionisation du groupement hydroxyle porté par le carbone C en  $\alpha$  de la chaîne propane ; l'alcóolate formé est un nucléophile fort qui attaque le C en position  $\beta$ . S'en suit la rupture de la liaison  $\beta$ -O-4, et donc la dépolymérisation et la solubilisation de la lignine en milieu alcalin (figure 2).

En plus des réactions de délignification, des réactions de condensation entre les unités de la lignine peuvent également avoir lieu (figure 3). Dans l'exemple donné, il s'agit d'une réaction d'addition entre le C $\alpha$  d'une quinone (formule de gauche) et le C5 d'une quinone en équilibre avec sa forme énolate (formule de droite), ce qui conduit à une liaison  $\alpha$ -5 entre deux unités phénoliques de lignine (produit de réaction). Ces réactions forment des liaisons résistantes à l'action de l'alcali et la lignine est alors recondensée, rendant sa solubilisation et donc son élimination plus difficile. La lignine restante après la cuisson kraft a donc une structure différente de la lignine native et est appelée lignine résiduelle. Elle présente une plus grande proportion de groupements phénoliques que la lignine native, et une plus grande quantité de structures oxydées et conjuguées (C=O, COOH, phénols conjugués), d'où la couleur sombre (marron foncé) des pâtes obtenues.

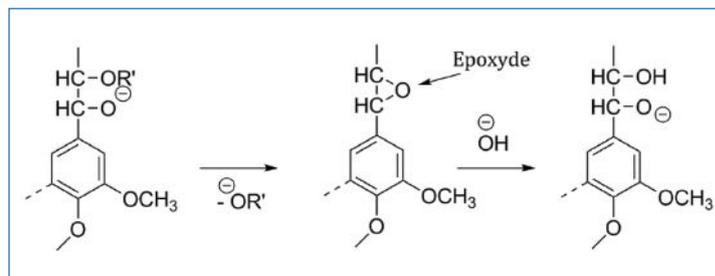


Figure 2 - Rupture des liaisons  $\beta$ -O-4 des unités non phénoliques de la lignine ( $R'$  = une unité phényl propane) [2].

Après le procédé kraft, les fibres sont donc brunes car en plus de la cellulose et des hémicelluloses, elles contiennent de la lignine résiduelle fortement colorée ; on parle de pâte écrue. La teneur en lignine résiduelle est d'environ 5 %.

### • Réactivité de la cellulose pendant le procédé kraft

La cellulose et les hémicelluloses sont également dégradées lors de la cuisson kraft. Plusieurs réactions sont à l'origine de la chute du degré de polymérisation de la cellulose : la réaction dite « de peeling » et l'hydrolyse alcaline de la cellulose. Le peeling (figure 4) est initié sur l'unité terminale réductrice de la chaîne des polysaccharides à partir de 100 °C. La première étape est l'isomérisation de l'aldose en cétose ; puis les ions hydroxydes arrachent le proton situé en  $\alpha$  du groupement carbonyle et par  $\beta$ -élimination, une unité de la chaîne de cellulose ou d'hémicellulose est éliminée. L'unité éliminée est en général convertie en acide carboxylique, tandis que le nouveau groupement terminal réducteur est à son tour soumis à la même réaction. Le peeling peut donc théoriquement totalement dépolymériser la cellulose et les hémicelluloses en éliminant une à une les unités qui la composent [3]. Cependant, lorsqu'environ 50 à 60 unités de glucose sont éliminées, une réaction concurrente à la réaction de peeling permet de stopper la dépolymérisation de la cellulose : la terminaison. Cette réaction commence également à l'extrémité réductrice : le groupement hydroxyle porté par le carbone situé en position  $\beta$  de l'aldéhyde est éliminé. Cette élimination conduit à la formation d'un acide métagascharinique, stable et résistant à l'action de l'alcali. Avec l'augmentation de la température, le peeling devient de moins en moins important. Le peeling dégrade surtout les hémicelluloses, des polysaccharides de faible degré de polymérisation dans la matière végétale (environ 200). La cellulose de haut DP dans le bois (environ 10 000) est quant à elle peu affectée, car moins accessible que les hémicelluloses et moins sensible en termes de réduction de DP qui passe de 10 000 à 9 950 environ après le peeling.

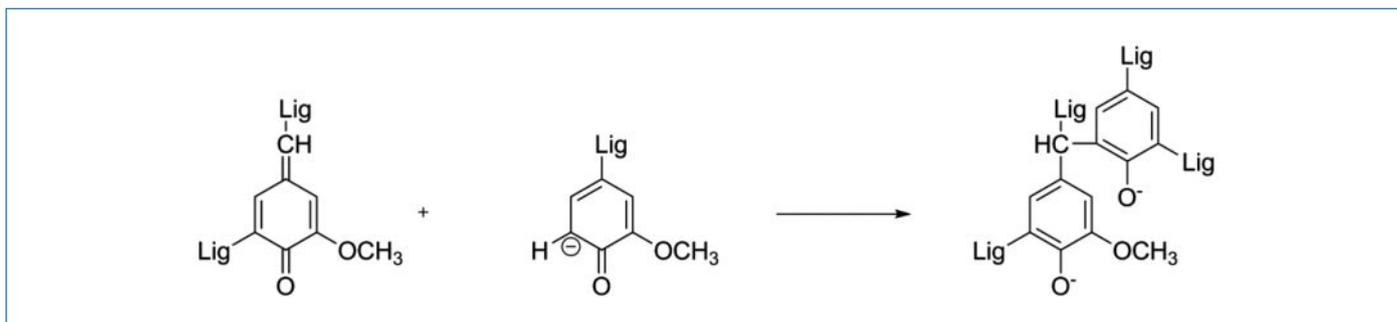


Figure 3 - Exemple de réaction de re-condensation de la lignine pendant le procédé kraft (Lig : reste de la molécule de lignine).

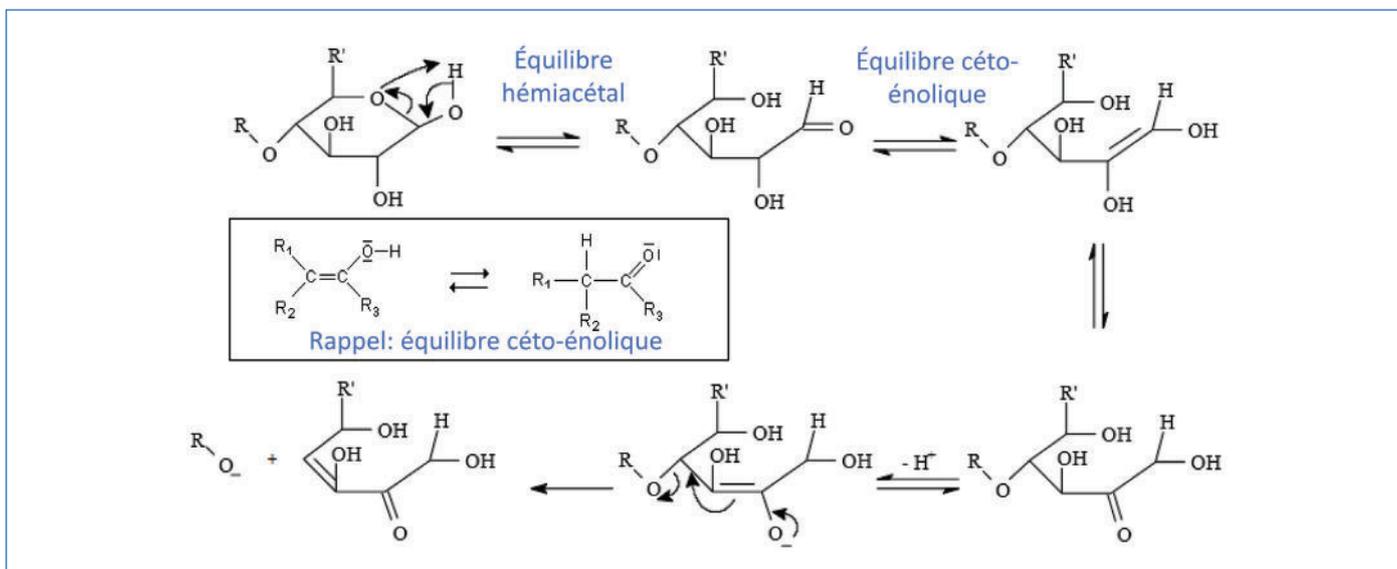


Figure 4 - Mécanisme du peeling alcalin sur les polysaccharides du bois [4].

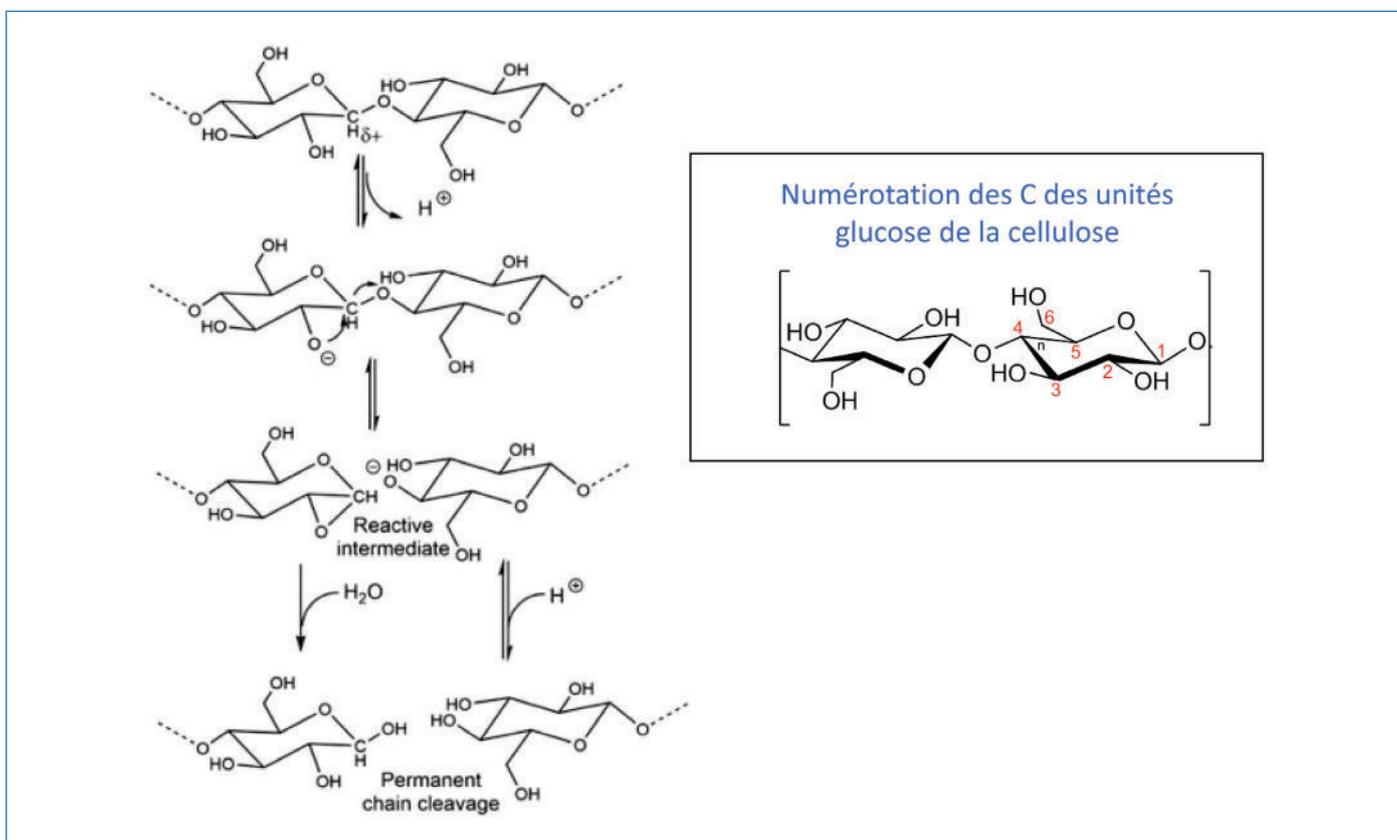


Figure 5 - Hydrolyse alcaline de la cellulose lors d'une cuisson kraft.

L'hydrolyse alcaline (figure 5) affecte en revanche beaucoup la cellulose. Cette réaction débute à partir de 140 °C de manière aléatoire sur la chaîne de cellulose. Les ions hydroxydes viennent arracher le proton porté par la fonction hydroxyle du carbone C2. Un époxyde est alors formé entre les carbones C1 et C2, et par  $\beta$ -élimination rompt la liaison glycosidique. Cette hydrolyse forme alors deux nouvelles extrémités réductrices qui pourront elles aussi subir la réaction de peeling. Contrairement au peeling, c'est l'hydrolyse alcaline qui est principalement à l'origine de la chute du degré de polymérisation de la cellulose au cours de la cuisson kraft, du fait des attaques non localisées sur la chaîne.

#### • Les limites de la cuisson kraft

Afin d'éviter une trop grande dépolymérisation de la cellulose, la délignification doit être limitée. Dans le cas des pâtes servant à produire des papiers et cartons de haute blancheur, les bois de résineux seront cuits jusqu'à un indice kappa (indice proportionnel à la quantité de lignine présente dans la pâte) de 25-30, tandis que l'indice kappa cible est aux alentours de 15-20 pour les feuillus [5]. Des pâtes contenant de la cellulose de DP moyen 1 000 à 1 500 sont ainsi obtenues. Les groupements chimiques composant la lignine résiduelle sont responsables de la couleur brune des pâtes kraft (quinones, phénols doubles liaisons et noyaux aromatiques

conjugués, carbonyles conjugués). La pâte produite après cuisson kraft est ainsi appelée « pâte écrue ». Afin d'atteindre des degrés de blancheur de l'ordre de 90 %, la pâte doit être blanchie. Pour cela, la lignine résiduelle est éliminée ultérieurement par une séquence de blanchiment des fibres.

## Comment blanchit-on la pâte à papier ?

Le blanchiment consiste à éliminer et/ou décolorer la lignine résiduelle des pâtes lignocellulosiques par différentes opérations d'oxydation, organisées dans une séquence de blanchiment, sans dégrader la matière cellulosique (cellulose et hémicelluloses).

### Les séquences de blanchiment industrielles

Les séquences de blanchiment sont constituées de stades oxydants, entrecoupées d'étapes d'extraction de la lignine oxydée, faisant appel principalement à l'oxygène moléculaire, au dioxyde de chlore et au peroxyde d'hydrogène à des températures supérieures à 60-70 °C. Chaque étape, appelée « stade », est caractérisée par un réactif et des conditions opératoires différentes. Un stade est identifié par une lettre de l'alphabet (exemple : P, O, E, D, etc.).

Le tout premier agent de blanchiment utilisé était l'hypochlorite de sodium (stade H), appliqué à basse température (inférieure à 45 °C). À partir des années 1950, d'autres agents de blanchiment émergèrent tels que le dioxyde de chlore qui nécessitait toutefois une température plus élevée. L'hypochlorite de sodium disparaît presque totalement à partir des années 1980, sauf pour le blanchiment du coton ou de certaines plantes annuelles. Le chlore moléculaire (stade C) a également été très largement utilisé en début de séquence comme stade de délignification complémentaire après la cuisson, mais sans effet de blanchiment. La découverte de dioxines et de composés organiques chloro-substitués, regroupés sous le terme AOX (« adsorbable organic halogens », adsorbables sur charbon actif) dans les effluents de blanchiment [6] au début des années 1990 a provoqué l'évolution des lignes de blanchiment. De nombreuses usines ont choisi de remplacer totalement le chlore moléculaire par le dioxyde de chlore, donnant naissance à des séquences appelées ECF (« elemental chlorine free »). Le dioxyde de chlore utilisé en milieu acide (stade D) peut également être responsable de la production d'AOX mais en quantité moindre (2 % de conversion en chlore organique contre 10 % pour le Cl<sub>2</sub>) et de toxicité plus faible [7].

Le dioxyde de chlore et le dioxygène sont aujourd'hui les deux oxydants les plus employés, le peroxyde d'hydrogène étant utilisé en complément. Le dioxygène employé en milieu alcalin (stade O) est un agent délignifiant vert, à faible impact environnemental, peu onéreux, et qui permet le recyclage des effluents aqueux dans la ligne des effluents de la cuisson kraft, lesquels sont ensuite brûlés car ne contenant pas de molécules chlorées (ce n'est pas le cas avec le dioxyde de chlore). En revanche, il souffre d'un manque de sélectivité puisqu'il est impossible d'éliminer plus de 50 % de la lignine résiduelle sans fortement dépolymériser la cellulose. Son utilisation s'est toutefois généralisée depuis le début des années 1980. Dans les séquences ECF, son usage permet de réduire les coûts de production des pâtes papetières blanchies ainsi que les pollutions engendrées, en diminuant notamment les quantités de dioxyde de chlore utilisées en complément. Enfin le peroxyde d'hydrogène (stade P) peut être utilisé à la fois comme agent délignifiant en début de séquence, seul ou

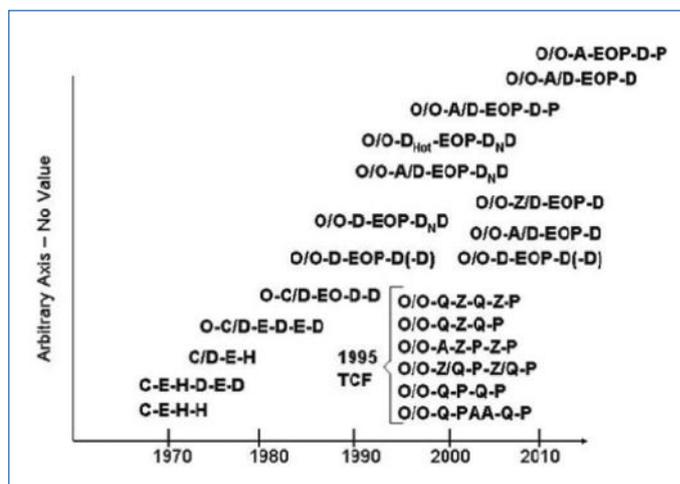


Figure 6 - Évolution des séquences de blanchiment au cours des quarante dernières années [8].



Figure 7 - Formules mésomères du radical ClO<sub>2</sub> : la formule A est importante, ce qui justifie la formation des intermédiaires présentés dans la figure 8.

souvent avec de l'oxygène, ou comme agent blanchissant, en renforcement d'une extraction alcaline ou en fin de séquence. Comme l'oxygène, c'est un oxydant « vert » ; les effluents de blanchiment sont recyclables dans la ligne de fibres mais sa sélectivité est faible, et donc la cellulose est partiellement dépolymérisée. Dans les années 1990, ce sont les séquences TCF (« totally chlorine free »), sans agent chloré donc sans production d'AOX, qui voient le jour, avec notamment l'introduction d'ozone gazeux (stade Z) dans les lignes de blanchiment. Bien que cet oxydant présente une plus forte réactivité avec la lignine qu'avec la cellulose, il manque encore de sélectivité : les pâtes TCF présentent de moins bonnes propriétés de résistance mécanique que les pâtes ECF, de sorte qu'aujourd'hui ce sont les séquences ECF qui dominent (figure 6).

Bien que les séquences TCF se soient développées et semblaient très prometteuses au cours des années 1990, un plafonnement est rapidement apparu et aujourd'hui, elles ne représentent que 5 % des séquences appliquées mondialement.

### Le blanchiment au dioxyde de chlore en milieu acide

Utilisé dans des conditions classiques, c'est-à-dire en milieu acide, ClO<sub>2</sub> a une action délignifiante ou blanchissante selon les conditions opératoires appliquées. Il est également très sélectif, la cellulose n'étant que faiblement dépolymérisée lors d'un stade D [9]. Le dioxyde de chlore est un radical électrophile (figure 7), fortement oxydant, qui réagit préférentiellement sur les groupements de la lignine riches en électrons. Les unités phénoliques, les unités non phénoliques et les doubles liaisons carbone-carbone sont, dans cet ordre, les sites d'attaque privilégiés du dioxyde de chlore. Les réactions du dioxyde de chlore avec la lignine phénolique sont présentées dans la figure 8.

La réaction débute par la formation d'un radical phénoxy et de ses formules mésomères via une oxydation à un électron. À la suite de différentes réactions d'oxydation, la lignine est

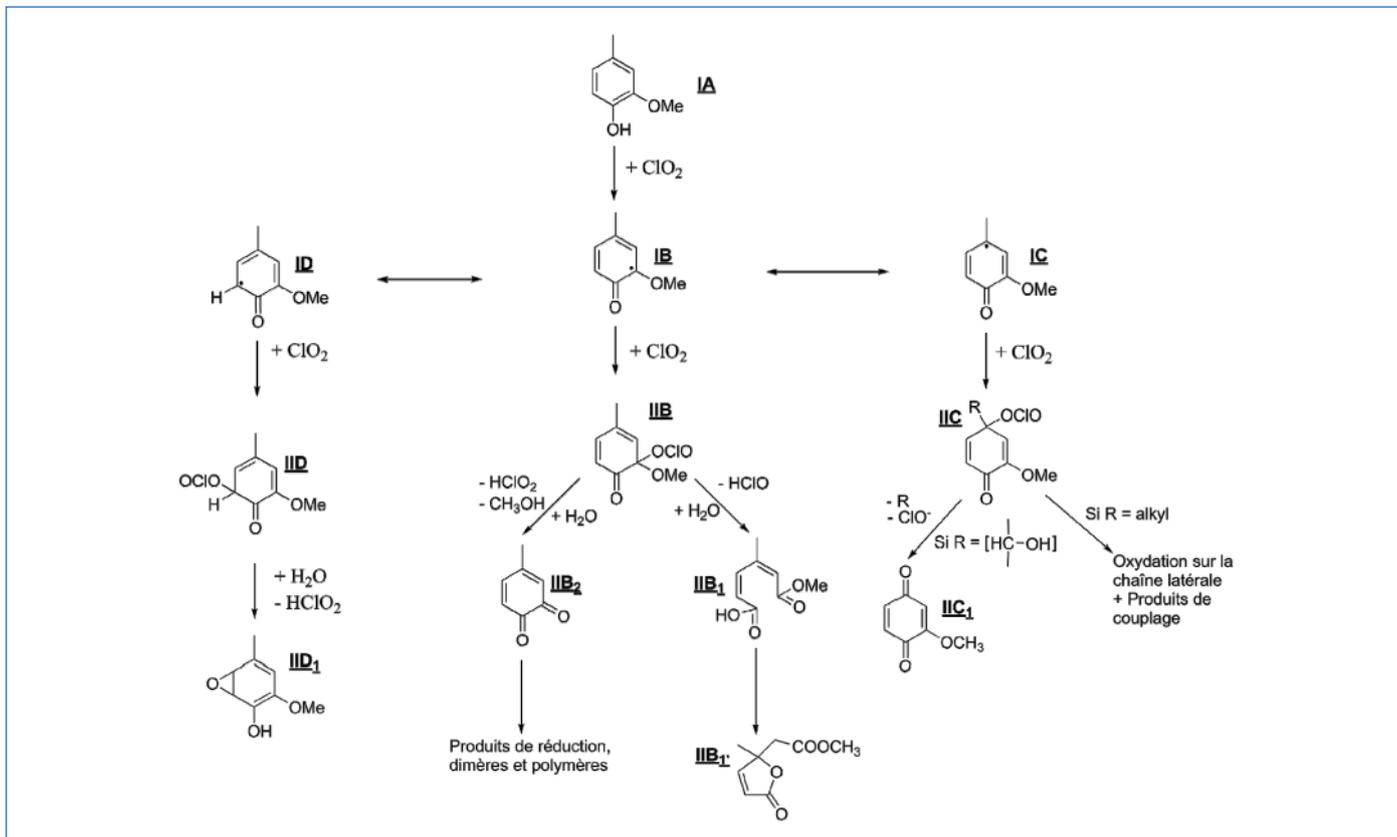
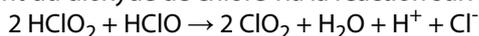


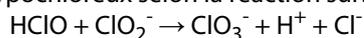
Figure 8 - Réaction du dioxyde de chlore avec la lignine phénolique (R : lignine).

principalement oxydée en acides muconiques, solubles en milieu alcalin. On remarque également que parmi les voies possibles, on peut aboutir à la formation de quinones (para ou ortho). Les mécanismes sont considérés comme minoritaires en milieu acide. Pratiquement, dans les lignes de blanchiment, le stade D est suivi d'une extraction alcaline des produits de dégradation de la lignine : c'est le stade E.

Lors de la réaction en milieu acide, le dioxyde de chlore est réduit par la lignine en acide chloreux,  $\text{HClO}_2$ , et en acide hypochloreux,  $\text{HClO}$ . L'acide chloreux ou l'ion chlorite (selon le pH de la liqueur de blanchiment) réagit peu avec la lignine alors que l'acide hypochloreux (ou le chlore élémentaire,  $\text{Cl}_2$ , selon le pH) est très réactif. Ce dernier conduit, en milieu acide, à la formation de composés organiques chloro-substitués très polluants appelés AOX. Cet acronyme regroupe des composés tels que les chlorophénols, les chlorogaiacols, chlorovanillines, etc., et les plus toxiques, les composés organiques tétrachlorés, incluant des dioxines. Par ailleurs, les espèces chlorées inorganiques formées pendant l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore peuvent interagir entre elles ou se décomposer. Par exemple, l'acide chloreux et l'acide hypochloreux régénèrent du dioxyde de chlore via la réaction suivante :



Les réactions étant pH dépendantes, l'acide chloreux peut aussi être sous la forme d'ions chlorites,  $\text{ClO}_2^-$ , qui réagissent avec l'acide hypochloreux selon la réaction suivante :



Du chlorate,  $\text{ClO}_3^-$ , est formé ; or cette espèce est inactive sur la lignine, ce qui représente une perte du pouvoir oxydant de  $\text{ClO}_2$ , et une pollution potentiellement toxique des effluents envoyés en station d'épuration, s'ajoutant à la pollution par les AOX.

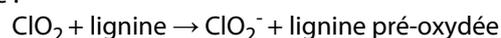
En résumé, le dioxyde de chlore est généralement utilisé en milieu acide suivi d'une extraction alcaline pour retirer la

lignine. Le blanchiment est alors efficace, sélectif vis-à-vis de la matière cellulosique et permet de produire des pâtes cellulosiques de blancheur élevée sans dépolymériser la cellulose. Cependant, il présente deux inconvénients majeurs : des ions chlorates inactifs sont formés, traduisant une perte du pouvoir oxydant du dioxyde de chlore, et des composés organochlorés (AOX) toxiques sont générés. En milieu alcalin, la quantité d'ions chlorate formés est moindre, les rejets d'AOX sont réduits et une grande quantité d'ions chlorites est produite [10]. Toutefois, la littérature rapporte que l'efficacité du blanchiment est grandement réduite, le dioxyde de chlore étant décomposé par les ions hydroxydes. De plus, la cellulose est dépolymérisée alors que le dioxyde de chlore utilisé en milieu acide est au contraire très sélectif vis-à-vis de la lignine [11].

### Développement d'un nouveau stade de blanchiment au dioxyde de chlore en milieu alcalin

Les pressions environnementales se durcissant, le LGP2 (Laboratoire de Génie des Procédés pour la bioraffinerie, les matériaux biosourcés et l'impression fonctionnelle, Grenoble INP) et le CTP (Centre Technique du Papier, Grenoble) ont développé et breveté [12] récemment un nouveau stade de blanchiment combinant les avantages du milieu alcalin, c'est-à-dire une faible production d'ions chlorates et d'AOX, à ceux du milieu acide, à savoir une excellente aptitude à la délignification.

Ce nouveau stade de blanchiment a été imaginé sur les principes suivants. Une première étape conduite à un pH alcalin permet de délignifier le substrat lignocellulosique et de convertir le dioxyde de chlore en ions chlorites via la réaction suivante :



De plus, en milieu alcalin, le dioxyde de chlore ne produit pas d'AOX.

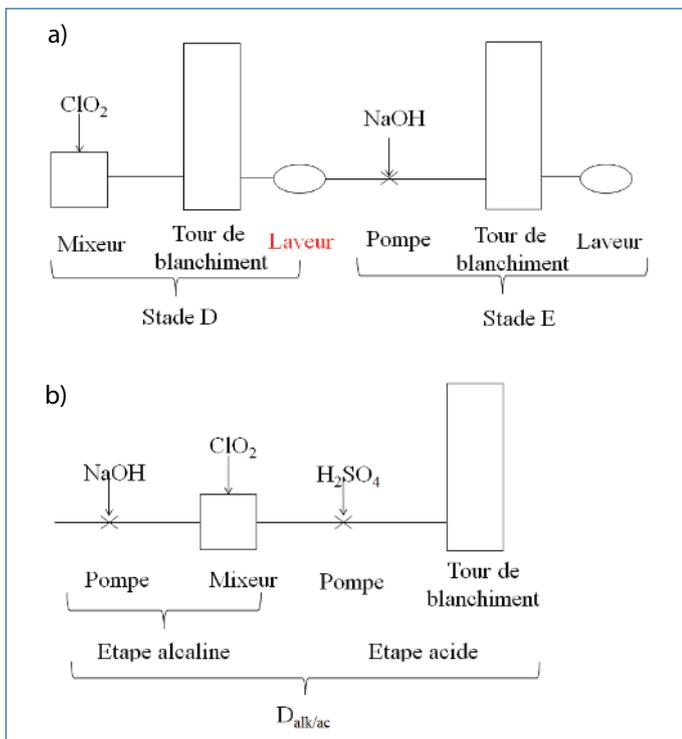
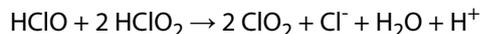


Figure 9 - « Flow sheet » simplifié a) du traitement DE et b) du stade  $D_{\text{alk/ac}}$

Ensuite, par ajout d'acide, sans lavage intermédiaire, les ions chlorites sont protonés, et par dismutation en milieu acide peuvent former des chlorates et du dioxyde de chlore via les deux réactions suivantes :



$4 \text{ClO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  (équation bilan)  
Le dioxyde de chlore formé peut encore réagir sur la matière organique à oxyder, former de l'acide hypochloreux, qui peut alors participer à la régénération de  $\text{ClO}_2$  via la réaction suivante :



Le grand excès de chlorites permet de minimiser la formation d'ions chlorates. Ainsi, l'efficacité globale de la réaction peut augmenter et une économie substantielle de dioxyde de chlore est réalisée. Par ailleurs ce nouveau procédé de blanchiment peut être conduit en un seul stade combinant deux étapes (alcaline et acide) et remplace les deux stades D et E, le stade E étant ajouté classiquement pour extraire la lignine oxydée. Ainsi les nouvelles séquences avec le stade  $D_{\text{alk/ac}}$

comprennent un stade de moins permettant de supprimer un lavage (entre D et E) et une tour de blanchiment dans la ligne. La figure 9 présente un « flow sheet » simplifié de la séquence DE classique et pour comparaison, le nouveau stade  $D_{\text{alk/ac}}$  tel qu'il pourrait être implanté en usine. Dans la séquence DE, le dioxyde de chlore est ajouté à l'aide d'un mixeur puis la suspension fibreuse est envoyée dans la tour de blanchiment du stade D. La pâte est ensuite lavée puis l'hydroxyde de sodium ajouté à l'aide d'une pompe et la suspension fibreuse repart dans une tour de rétention pour le stade E. La séquence de blanchiment se termine par un dernier lavage. En ce qui concerne le stade  $D_{\text{alk/ac}}$ , l'hydroxyde de sodium est mélangé dans un premier temps à la pâte à l'aide d'une pompe, puis le dioxyde de chlore est ajouté par le biais d'un mixeur dynamique (étape alcaline). Cette première étape ne dure que quelques minutes correspondant au temps de séjour de la suspension fibreuse dans le mixeur et la tuyauterie à proximité. Par la suite, une autre pompe injecte l'acide sulfurique au mélange et la suspension fibreuse est ensuite envoyée dans une tour de blanchiment (étape acide) pendant 2 à 3 heures.

Des essais en laboratoire ont permis de valider sur deux pâtes kraft industrielles pré-blanchies, que le stade  $D_{\text{alk/ac}}$  pouvait remplacer une partie de la séquence de blanchiment. Dans l'exemple ci-après, la séquence DnD (stade D suivi d'une extraction alcaline puis d'un autre stade D) a été remplacée par le stade  $D_{\text{alk/ac}}$ . Les pâtes A et B sont des pâtes de résineux de différente qualité, la pâte A ayant un indice kappa plus faible (moins de lignine résiduelle) et une blancheur et un DP plus élevés (cellulose de meilleure qualité) que la pâte B (tableau I).

Ainsi, pour des blancheurs finales similaires (environ 89 % pour la pâte A et environ 87,3 % pour la pâte B), la substitution de la séquence DnD par  $D_{\text{alk/ac}}$  permet de réduire la quantité de  $\text{ClO}_2$  introduite et le temps de rétention : pour la pâte B, - 32 % de  $\text{ClO}_2$  et 75 minutes de temps en moins, et pour la pâte A, - 38 % de  $\text{ClO}_2$  pour une réduction du temps de 135 minutes (tableau II). Il est aussi important de noter que les pâtes présentent aussi des degrés de polymérisation similaires après DnD ou  $D_{\text{alk/ac}}$ . Seul l'indice kappa des pâtes après  $D_{\text{alk/ac}}$  reste élevé, sans nuire à la blancheur, ce qui montre que le stade  $D_{\text{alk/ac}}$  a une action délignifiante mais aussi blanchissante sur la lignine (éclaircissement de la lignine résiduelle non extraite). L'impact environnemental est mesuré via la DCO (demande chimique en oxygène) et la teneur en AOX des effluents de blanchiment (figures 10 et 11).

	Indice kappa	Blancheur, %ISO	DPv
<b>Pâte A</b>	4,3	82,0	1 028
<b>Pâte B</b>	5,2	78,6	812

Tableau I - Propriétés des pâtes kraft de résineux pré-blanchies avant blanchiment DnD ou  $D_{\text{alk/ac}}$ . Écart type : blancheur +/- 0,5 ; indice kappa +/- 0,5 et DPv +/- 50 ; (DPv : degré de polymérisation de la cellulose mesurée par une méthode viscosimétrique).

		Conditions opératoires appliquées		Propriétés de la pâte		
		$\text{ClO}_2$ , %	Temps de rétention, min	Blancheur, % ISO	Indice kappa	DPv
<b>Pâte A</b>	$D_{\text{alk/ac}}$	2	95	89,4	3,4	828
	DnD	3,2	230	89,0	0,8	850
<b>Pâte B</b>	$D_{\text{alk/ac}}$	2,2	155	87,4	2,9	775
	DnD	3,2	230	87,3	1,0	789

Tableau II - Substitution de la séquence DnD par le stade  $D_{\text{alk/ac}}$ , effet sur la blancheur de la pâte, son indice kappa et le degré de polymérisation moyen viscosimétrique de la cellulose (DPv). Écart type : blancheur +/- 0,5 ; indice kappa +/- 0,5 et DPv +/- 50 ; (DPv : degré de polymérisation de la cellulose mesurée par une méthode viscosimétrique).

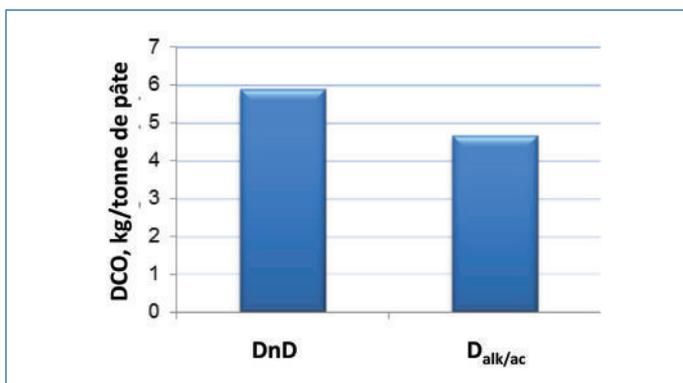


Figure 10 - DCO des effluents de blanchiment de DnD et D<sub>alk/ac</sub> (pâte B).

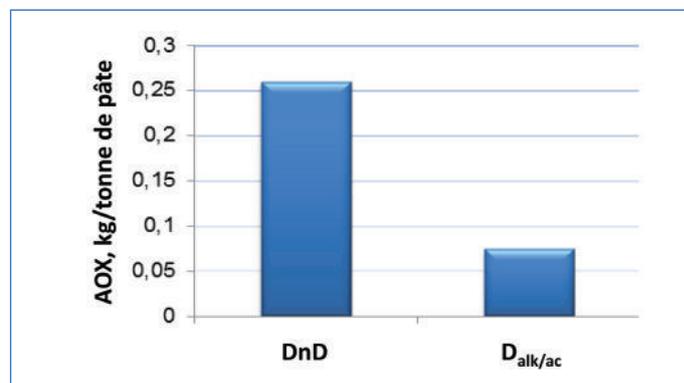


Figure 11 - AOX des effluents de blanchiment de DnD et D<sub>alk/ac</sub> (pâte B).

La DCO est réduite de 21 % pour la pâte B (figure 10) et de 33 % pour la pâte A ; ceci s'explique par le fait que le stade D<sub>alk/ac</sub> présente une action blanchissante plutôt que délignifiante ; il y a moins de lignine et donc de matière organique dans les effluents. La très forte réduction des AOX (figure 11) est due à la plus faible quantité de lignine dans les effluents, aux conditions de pH appliquées lors du blanchiment et à l'utilisation de moins de ClO<sub>2</sub>. Un pH élevé pendant la réaction permet de limiter la présence d'espèces chlorées intermédiaires (HClO et Cl<sub>2</sub>), connues pour être responsables de la formation d'AOX pendant le stade D conventionnel, réalisé en milieu acide.

Une première évaluation économique a pu être réalisée, en se basant sur les coûts des produits chimiques et le gain réalisé lors du traitement des AOX et de la DCO, présents en moindre quantité dans les effluents de D<sub>alk/ac</sub>. Ce gain est estimé dans une fourchette de 0,78 à 2,8 euros/tonne de pâte. Cette réduction des coûts ne tient pas compte de l'augmentation de la productivité (temps de rétention réduit), ni de l'élimination d'une étape de lavage. Pour une usine produisant 1,5 million de tonne de pâte blanchie par an, le gain économique potentiel est estimé de 1,17 à 4,2 millions d'euros/an.

Ces développements conduits au laboratoire sont donc très prometteurs pour l'industrie des pâtes à papier.

### La mutation amorcée des usines de pâtes : vers un modèle de bioraffinerie intégrée

L'industrie papetière est une industrie de procédé, mature, qui transforme la biomasse lignocellulosique depuis plus d'un siècle en pâte pour applications papier et carton. Elle produit des biens essentiels du quotidien et est un maillon incontournable pour de nombreux secteurs économiques (édition, presse, agroalimentaire, santé...). Si aujourd'hui les procédés sont maîtrisés, les attentes sociétales et environnementales contribuent à l'évolution de cette industrie. La recherche dans le domaine du blanchiment est toujours active et aujourd'hui, cette industrie se tourne vers la bioéconomie et la bioraffinerie. Le virage est déjà amorcé et demain les industriels de la pâte seront probablement les grands acteurs de la chimie verte, utilisant la biomasse végétale en remplacement des pétroressources pour produire des biocarburants, de l'énergie verte,



Usine de pâte à papier de Fibre Excellence située à Tarascon (© Fibre Excellence).

ainsi que des produits chimiques à valeur ajoutée et autres biomatériaux.

Le LGP2 et le CTP travaillent depuis de nombreuses années sur cette thématique en utilisant les connaissances acquises sur la chimie du bois pour développer de nouveaux procédés de déconstruction de la biomasse végétale, à partir des oxydants classiques du blanchiment. Plusieurs exemples : le LGP2 a breveté en collaboration avec le CERMAV (Centre de recherches sur les macromolécules végétales) un procédé utilisant le dioxyde de chlore en conditions non conventionnelles pour produire des celluloses oxydées de différents degrés de polymérisation pour applications chimiques, ainsi que des oligomères de cello-saccharides et des produits d'intérêt (acide acétique, acide formique, acide lactique) dans la phase aqueuse [13]; un autre procédé breveté [14], en cours de maturation, utilise ce même oxydant pour carboxyler la cellulose. La fonctionnalisation de la cellulose est aujourd'hui un moyen très utilisé pour modifier ses propriétés physico-chimiques ; par exemple, augmenter son hydrophilie ou bien les répulsions électrostatiques entre les chaînes par introduction de fonctions carboxyles. Ces modifications sont essentielles pour conférer aux matériaux biosourcés des propriétés de résistance et des propriétés barrières (oxygène, graisse) aussi performantes que les plastiques issus des pétroressources. D'autres oxydants verts, comme l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène font aussi l'objet d'études pour concevoir de nouveaux procédés propres intégrés dans le domaine de la bioraffinerie.

[1] Confederation of European Paper Industries, Key statistics 2021, [www.cepi.org/wp-content/uploads/2022/07/Key-Statistics-2021-Final.pdf](http://www.cepi.org/wp-content/uploads/2022/07/Key-Statistics-2021-Final.pdf)

[2] R. Alén, Basic chemistry of wood delignification, Chap. 2 in *Forest Products Chemistry*, vol. 3, Fapet Oy, 2000, p. 59-104.

[3] J. Gustafsson, Pulping, Chap. 2 in *Chemical Pulping, Part 1, Fibre Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Paperi Ja Puu Oy, Helsinki, 2011, p. 187-381.

[4] H. Sixta, A. Potthast, A.W. Krottschek, *Handbook of Pulp*, H. Sixta (ed.), Chap. 4: Chemical pulping processing, Wiley-VCH, 2006, p. 109-510.

[5] H. Sixta, A. Potthast, A.W. Krottschek, Chemical pulping processes, in *Handbook of Pulp*, Part. I: Chemical pulping, H. Sixta (ed), Wiley-VCH, 2004.

[6] R. E. Clement, C. Tashiro, S. Suter, E. Reiner, D. Hollinger, Chlorinated dibenzo-p-dioxins (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in effluents and sludges from pulp and paper mills, *Chemosphere*, 1989, 18, p. 1189-97.

[7] U. Suess, *Pulp Bleaching Today*, De Gruyter, 2010.

[8] A.W. Rudie, P.W. Hart, Chap. 1: Introduction, in *The Bleaching of Pulp*, 5<sup>th</sup> ed., P.W. Hart, A.W. Rudie (eds), Tappi Press, Norcross, 2012, p. 1-7.

[9] S. Lemeune, H. Jameel, H.-M. Chang, J.F. Kadla, Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, p. 1219-23.

[10] W.H. Rapson, C.B. Anderson, Improving the efficiency of chlorine dioxide bleaching, International Pulp Bleaching Conference, 1976, p. 91-94.

[11] D. Connell, S. Carmichael, Chap. 3: Chlorine dioxide as a delignifying agent, in *The Bleaching of Pulp*, 5<sup>th</sup> ed., P.W. Hart, A.W. Rudie (eds), Tappi Press, Norcross, 2012, p. 51-79.

[12] G. Mortha, J. Marcon, N. Marlin, A. Burnet, M. Petit-Conil, Method for bleaching paper pulp, FR 3062138 A1 20180727 and WO 2018134525 A1 20180726, 2018

[13] G. Mortha, C. Boisset-Helbert, L. Serrano Cantador, N. Marlin, Process for preparing cello-saccharides from via depolymerization of cellulose with chlorine dioxide, FR 3078971 A1 20190920, 2019; PCT Int. Appl., WO 2019175159 A1 20190919, 2019.

[14] L. Dollié, G. Mortha, N. Marlin-Dietemann, Procédé d'oxydation catalytique de pâte cellulosique, WO2021130102, PCT/EP2020086776, 2021.

**Nathalie MARLIN**<sup>1\*</sup>, maîtresse de conférences, **Jennifer MARCON**<sup>1</sup>, docteure-ingénieure, **Gérard MORTHA**<sup>1</sup>, professeur des universités, et **Auphélia BURNET**<sup>2</sup>, chargée d'affaires.

<sup>1</sup>Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering), LGP2, Grenoble.

<sup>2</sup>Centre Technique du Papier (CTP), Grenoble.

\* [nathalie.marlin@grenoble-inp.fr](mailto:nathalie.marlin@grenoble-inp.fr)



45 **Sc** Culture **iencesChimie**  
21

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les **PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT**  
Contenu validé par des **CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas  
**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>