N° d'ordre : 4543

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Valentina-Mihaela ROUSSEAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES

PREPARATION ET EVALUATION DE NOUVEAUX CATALYSEURS RECYCLABLES POUR LA CUISSON PAPETIERE

Soutenue le 5 Juillet 2012

Après avis de :

Mme C.CHIRAT	Maître de Conférences INP Grenoble	Rapporteur
M. A.CELZARD	Professeur ENSTIB Nancy	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme C.CHIRAT	Maître de Conférences INP Grenoble	Rapporteur
M. A.CELZARD	Professeur ENSTIB Nancy	Rapporteur
M. D.TATON	Professeur Université Bordeaux 1	Président
M. A.CHAMPARNAUD	Smurfit Kappa Cellulose du Pin	Industriel
Mme M.VILLETTE	Fibre Excellence	Industriel
M. A.CASTELLAN	Professeur Emérite Université Bordeaux 1	Examinateur
M. S.GRELIER	Professeur Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
Mme V.HEROGUEZ	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier M. Henri Cramail, Directeur du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie les membres du jury d'avoir jugé mon travail de thèse : Mme Christine Chirat, Maître de Conférences à Grenoble INP, M. Alain Celzard, Professeur à l'Université de Lorraine et à l'Institut Universitaire de France, M. Daniel Taton, Professeur à l'Université Bordeaux 1, Mme Marie-José Villette, ingénieur de recherche Fibre Excellence et M. André Champarnaud, directeur industriel Smurfit Kappa Cellulose du Pin.

Je remercie également à mes directeurs de thèse, Valérie Heroguez et Stéphane Grelier ainsi qu'à Frédérique Pichavant, Alain Castellan et Christian Gardrat de m'avoir tous encadré pendant ces années. Vous m'avez aidé à différents moments pour réaliser ce travail de thèse, vous m'avez apporté un bagage de connaissances très enrichissant dans les domaines des polymères et du bois. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude et je vous remercie chaleureusement pour le soutien et la confiance que vous m'avez offerts.

Je voudrais remercier M. Jacques Chaudron et M. Jérôme Moindrot pour l'accueil et l'encadrement au sein du Smurfit Kappa Cellulose du Pin. Je remercie également tout le personnel de l'usine (Joëlle, Michèle, Pascal,…) que j'ai eu l'occasion de rencontrer à Biganos et tout particulièrement à Jean-Pierre Bechade pour son aide et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier toutes les personnes du LCPO pour leur amitié et pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci à Eric, Gérard, Jean-Michel, Mélanie, Patricia, Julie, Romain, Gaétane, Loïc, Hugo, Charlotte, Olivia, Colin, Silvia, Elisabeth, An, Thomas, Vincent, Maud, Manu, Michel, Bernadette, Catherine, Nico, Aurélien, Chantal, David, Anne Claire, Stéphanie, Laurent, Bertrand, Julien, Stéphane, Charles, Clément,…

Je souhaite remercier mon amie Flavie, qui m'a ouvert la porte d'une grande famille, le Laboratoire du Futur (LOF) à Pessac. Je dédie ce manuscrit comme hommage à notre amie Martine.

Merci à mes amis Aurore et Nicolas, Laure et Xabi, Inès et Antoine, Céline et Yoan, Oriane et Benjamin, Julien et Hongyu, Floraine et Laurent, Mariana et Ionut, Raluca, Vera, Ionut et Kitty.

Je remercie ma famille pour leur soutien, mes parents (Stelian et Lenuta), mes beaux-parents (Patrick et Marie-Paule) et mes sœurs (Gabi et Cristi et Dana et Adi) et mes beaux-frères (Yann et Claire et Thomas).

Enfin, je souhaite remercier ma fille Alina d'avoir été sage et mon cher Simon, tu as été toujours là pour me soutenir et m'encourager du début à la fin. Merci pour tout.

Table des matières

Abréviations 8

Introduction Générale 11

Chapitre I : Mise au point bibliographique. Le bois et les procédés papetiers 13

Introduction 15
I. Structure et composition du bois 15
I.1. Structure du bois 15
I.2. Composition chimique du bois 17
I.2.1. La cellulose *18*
I.2.2. Les hémicelluloses *19*
I.2.3. La lignine *21*
I.2.4. Les extractibles *26*
I.2.5. Les substances inorganiques *26*

II. Fabrication des pâtes cellulosiques 26
II.1. Matières premières 27
II.2. Copeaux de bois 28
II.3. Imprégnation 28
II.4. Procédés d'obtention des fibres cellulosiques 28
II.4.1. Les procédés mécaniques *29*
II.4.2. Les procédés mi-chimiques *29*
II.4.3. Les procédés chimiques *29*
II.4.4. Les procédés non-conventionnels *31*

III. Procédé kraft 32
III.1. Historique 32
III.2. Généralités dans le procédé kraft 32
III.2.1. La régénération de réactifs chimiques *34*
III.2.2. Les équilibres chimiques dans la cuisson kraft *35*
III.2.3. Les avantages et désavantages du procédé kraft *36*
III.3. Réactions dans le procédé kraft (délignification, peeling) 37
III.3.1. Les réactions sur la lignine *37*
III.3.2. Les réactions des polysaccharides *44*

IV. Les additifs 47
IV.1. Polysulfures 47
IV.2. Anthraquinone (AQ) et ses dérivés 48
IV.2.1. L'historique *49*
IV.2.2. Le procédé kraft-AQ *51*
IV.2.3. Le mécanisme d'action de l'anthraquinone *53*

V. Résultats du programme PULPCAT (2004-2008) 56

V.1. Synthèse de monomères styréniques anthraquinoniques 57
V.2. Synthèse de catalyseurs AQ-polymères 58
V.2.1. Copolymères anthraquinoniques 58
V.2.2. Particules et monolithes anthraquinoniques 59
V.3. Efficacité en cuisson des nouveaux catalyseurs anthraquinoniques 62
V.3.1. Monomère AQwittig en cuisson kraft 62
V.3.2. Copolymères anthraquinoniques en cuissons soude et kraft 63
V.3.3. Particules et monolithes anthraquinoniques en cuissons kraft 64
Conclusion – Travail de thèse 65

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des monolithes 67

Introduction 69
I. Les monolithes organiques 69
I.1. Définitions 69
I.2. Préparation de matériaux « Poreux » 71
I.3. Préparation de monolithes par polymérisation radicalaire par amorçage thermique 72
I.4. Mécanisme de formation des pores dans un moule 73
I.5. Techniques de caractérisation de la porosité 74
I.6. Influence des différents paramètres sur la porosité 75
I.6.1. Influence de la température 75
I.6.2. Influence des agents porogènes 76
I.6.3. Influence de l'agent de réticulation 77
I.6.4. Influence du rapport entre les monomères et les agents porogènes (M/P) 77
I.6.5. Influence de l'amorceur 77
I.7. Monolithes St-DVB 78
I.8. Conclusion 80

II. Synthèse et optimisation des monolithes sans AQwittig 80
II.1. Stratégie de synthèse 80
II.2. Influence des différents paramètres sur la porosité 82
II.2.1. Influence de la concentration en agent de réticulation 82
II.2.2. Influence de la nature et de la concentration des agents porogènes 86
II.2.3. Influence du rapport monomère sur agents porogènes 88
II.2.4. Influence de la nature de l'agent de réticulation 91
II.2.4.1. Résultats 91
II.2.4.2. Discussion 94
II.2.5. Influence du diamètre des monolithes 96
II.2.5.1. Résultats 96
II.2.5.2. Discussion 100
II.3. Étude de la stabilité thermique et mécanique des monolithes 101
II.4. Conclusion 103

III. Formulations des monolithes avec l'AQwittig 104
III.1. La fonctionnalisation 104
III.2. L'effet de l'anthraquinone sur les caractéristiques des monolithes 106
Conclusion 111

Chapitre III : Performances des monolithes en cuisson kraft 113

Introduction 115
I. Stabilité des monolithes sans anthraquinone en cuisson kraft 115
I.1. Conditions expérimentales 115
I.2. Résultats 116

II. Efficacité de l'anthraquinone et de ses dérivés en cuisson kraft 120
II.1. Mise au point des conditions expérimentales 120
II.2. Résultats des cuissons en présence d'anthraquinone 121
II.2.1. Effet de l'anthraquinone sur l'alcali actif et sur le rendement à indice kappa visé de 90 ..... *122*
II.2.2. Discussion *123*
II.2.3. Effet de l'anthraquinone sur l'alcali actif et le rendement à indice kappa visé de 25 ..... *124*
II.2.4. Discussion *125*
II.3. Résultats pour les cuissons en présence des dérivés d'anthraquinone 126
II.3.1. Effet de l'AQwittig *126*
II.3.2. Effet de la 2-(4-méthyl-pent-3-ènyl)-anthraquinone (AQMB) sur l'alcali actif et le rendement à indice kappa visé de 25 ..... *126*
II.4. Discussion des résultats 127

III. Performances des monolithes anthraquinoniques en cuisson kraft 128
III.1. Etude préliminaire de l'efficacité des catalyseurs monolithiques 130
III.2. Effet des monolithes sur l'alcali actif et le rendement à indice kappa visé de 25 . 132
III.3. Discussion entre les caractéristiques physiques des monolithes et leur efficacité 135
III.4. Effet de l'augmentation de la concentration des monolithes 135
III.4.1. Discussion *136*
III.5. Etude de la recyclabilité des monolithes anthraquinoniques en cuisson kraft 137
III.5.1. Effet sur l'alcali actif et le rendement des monolithes recyclés *138*
III.6. Discussion sur la dispersion des résultats 140
Conclusion 142

Conclusion générale 143

Chapitre IV : Partie expérimentale 147

I. Techniques d'analyse 149
II. Synthèse du monomère anthraquinonique AQwittig 155
III. Synthèse des monolithes 161
IV. Imprégnation des monolithes en résine epoxy 163
V. Cuisson kraft en présence des monolithes 164

Bibliographie 169

Abréviations

al	Collaborateurs
A	Constante d'Arrhenius
A_{327}	Absorbance à 327 nm
A_{Hg}	Tension de surface du mercure, en mJ/m^2
AA	Alcali actif, en %
AE	Alcali effectif, en %
AFM	Microscopie à force atomique
Ac	Acétyle
Ar	Aryle
AIBN	α,α'-Azo-bis-(isobutyronitrile)
AHQ	Anthrahydroquinone
AQ	Anthraquinone
AQMB	2-(4-méthyl-pent-3-ènyl)-anthraquinone
AQwittig	2-[4-(4-vinyl-phényl)-but-3-ènyl]-anthraquinone
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Adsorption et désorption d'azote
BPO	Peroxyde de benzoyle
C	Concentration d'AQwittig, en mM
CL_{50}	Concentration létale médiane (administré par inhalation)
CTMP	Pâtes chimicothermomécaniques
d_{pores}	Diamètre moyen des pores, en nm
$d_{monolithe}$	Diamètre des monolithes, en mm
DDA	1,4-dihydro-9,10-dihydroxyanthracènate de sodium
DEGDMA	Diméthacrylate de diéthylène glycol
DL_{50}	Dose létale médiane (administré par voie cutanée ou voie orale)
Dod	1-Dodécanol
DVB	Divinylbenzène
DP	Degré de polymérisation
E_a	Energie d'activation, en kJ/mol
Et	Ethyle
ECF	Blanchiment à base de dioxyde de chlore « Elementary Chlorine Free »
EG	Gain en efficacité, en %
EDMA	Diméthacrylate d'éthylène
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol
G	Unité gaïacyle
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GMA	Méthacrylate de glycidyle
H	Unité p-hydroxyphényle
HC	Hydrate de carbone
IK	Indice kappa
ISEC	Chromatographie d'exclusion stérique inverse
k	Constante de vitesse
K_1, K_2	Constante d'équilibre
l	Longueur du trajet optique, en cm
L	Contenu en lignine résiduelle du bois, en %

LM	Lamelle moyenne
*m*CPBA	Acide *méta*-chloroperbenzoïque
M	Masse moléculaire, en g/mol
Me	Méthyle
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MQ	Méthylène-quinone
$\overline{M_w}$	Masse molaire moyenne en masse, en g/mol
M/P	Rapport volumique entre les monomères et les solvants porogènes
ND	Non déterminé
NM	Non mesurable
NMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
P	Paroi primaire
P_n	Pression d'intrusion du mercure, en Pa
Ph	Phényle
PIM	Porosimétrie par intrusion au mercure
Poly-HIPE	Polymérisation par émulsion inverse hautement concentré
r	Coefficient de corrélation
r_n	Rayon des pores, en Å
R	Alkyle
RAFT	Polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROMP	Polymérisation par métathèse et ouverture de cycles
S	Unité syringyle
S_1	Couche externe de la paroi secondaire
S_2	Couche de milieu de la paroi secondaire
S_3	Couche interne de la paroi secondaire
S_{sp}	Surface spécifique, en m^2/g
St	Styrène
t	Temps, en min ou h
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie, en min ou h
*t*BuAc	Acrylate de *tert*-Butyle
T	Température, en K ou °C
TA	Température ambiante
T_{AQ}	Taux d'anthraquinone greffée
Tol	Toluène
TCF	Blanchiment sans dérivés chlorés « Totally Chlorine Free »
TEGDMA	Diméthacrylate de triéthylène glycol
THF	Tétrahydrofurane
TMP	Pâtes thermomécaniques
UV	Ultraviolet
δ	Déplacement chimique, en ppm
ε_{327}	Coefficient d'extinction molaire, en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
θ	Angle de contact du mercure

Introduction Générale

L'importance économique de la filière forêt – bois – papier pour la Région Aquitaine est majeure, avec un chiffre d'affaires global de 2,6 milliards d'Euros et 34 000 emplois directs (10% des emplois industriels). Au sein de cette filière, l'industrie papetière, et plus précisément les industries fabriquant des pâtes cellulosiques, constituent un secteur économique primordial. On peut citer les usines de papier kraft de Smurfit Kappa Cellulose du Pin (Facture 33), Gascogne Paper (Morcenx 40), l'usine de pâte bisulfite de Tembec (Tartas 40) et l'usine de Fibre Excellence en Midi Pyrénées (Saint Gaudens 31).

La plus grande production de pâtes utilise le procédé kraft comme mode d'extraction de la cellulose. Basé sur l'utilisation d'une solution de soude et de sulfure de sodium, le procédé kraft est aujourd'hui le procédé universel pour la fabrication de pâtes à papier chimiques. Celui-ci présente de nombreux avantages: faible taux de lignine résiduelle, bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques des fibres. Ce procédé est également autosuffisant en énergie et permet une diminution de la consommation en réactifs avec une régénération des réactifs inorganiques. Malgré ces avantages, le procédé kraft présente des inconvénients non négligeables: rendements faibles (≈ 45 %), car les hémicelluloses et la cellulose sont dégradées; formation de dérivés soufrés volatils, responsables de nuisances olfactives….

Les contraintes environnementales imposent à l'industrie papetière d'aller vers une chimie plus propre et plus sûre mais qui reste compétitive (épuisement des ressources forestières, pollutions nuisibles pour l'homme et l'environnement). Des efforts s'inscrivant dans un développement durable ont déjà été réalisés tels que la plantation des forêts, le recyclage des papiers et cartons, le recours à la biomasse et le concept de bio-raffinerie, l'amélioration des procédés,… En particulier, l'utilisation de l'anthraquinone en quantité catalytique s'est révélée être très performante pour améliorer les cuissons soude et kraft. Elle permet à la fois d'améliorer le rendement en pâte cellulosique et d'accélérer la délignification. Malgré cette remarquable efficacité, la non régénération de l'anthraquinone et son coût trop élevé sont pour le moment défavorables à une utilisation industrielle généralisée.

Le travail que nous avons réalisé pour notre thèse s'inscrit dans cette démarche. L'objectif fixé est la synthèse et l'optimisation de supports monolithiques anthraquinoniques, catalyseurs de cuisson kraft, qui soient entièrement recyclables. Ce projet de thèse, qui fait suite aux thèses d'Emmanuel Cazeils et Romain Perrier-Cornet qui avaient démarré le sujet dans le cadre du programme ANR "Pulpcat", a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et deux industriels spécialisés dans la recherche papetière (Smurfit Kappa Cellulose du Pin et Fibre Excellence).

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur le bois et les procédés papetiers est présentée. Le procédé kraft et l'utilisation de l'anthraquinone comme catalyseur sont décrits plus particulièrement. Nous décrirons aussi succinctement les principaux résultats acquis lors du programme Pulpcat.

Le deuxième chapitre est dédié aux études réalisées sur les monolithes. La synthèse et l'optimisation de ces supports ont été réalisées et les paramètres clés permettant de contrôler les caractéristiques des monolithes ont été déterminés. La caractérisation poreuse, morphologique, thermique et mécanique des supports monolithiques est présentée en utilisant diverses techniques.

Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation de l'efficacité catalytique en cuisson kraft des monolithes anthraquinoniques et lors de leur recyclage. Dans cette partie, nous avons comparé les performances des monolithes avec celles de l'anthraquinone afin de déterminer le potentiel d'efficacité de ces nouveaux supports.

Chapitre I : Mise au point bibliographique. Le bois et les procédés papetiers

Introduction

Dans ce chapitre les notions essentielles sur le bois et la fabrication des pâtes cellulosiques, nécessaires à la compréhension du travail de thèse seront présentées. Nous insisterons plus particulièrement sur la cuisson alcaline en présence d'anthraquinone et autres additifs.

I. Structure et composition du bois

I.1. Structure du bois

Le bois présente trois faces : une transversale, une radiale et une tangentielle. Il peut se classer en deux types en fonction de la saison : le bois de printemps et le bois d'été plus sombre et plus dense.

A l'échelle macroscopique (figure I.1), le bois est constitué de l'écorce qui entoure et protège l'arbre, le cambium situé sous l'écorce qui produit le bois, l'aubier qui transporte la sève et qui stocke la nourriture, le cœur du bois ou duramen qui épaissit tout au long de la vie de l'arbre et enfin la moelle située au centre.

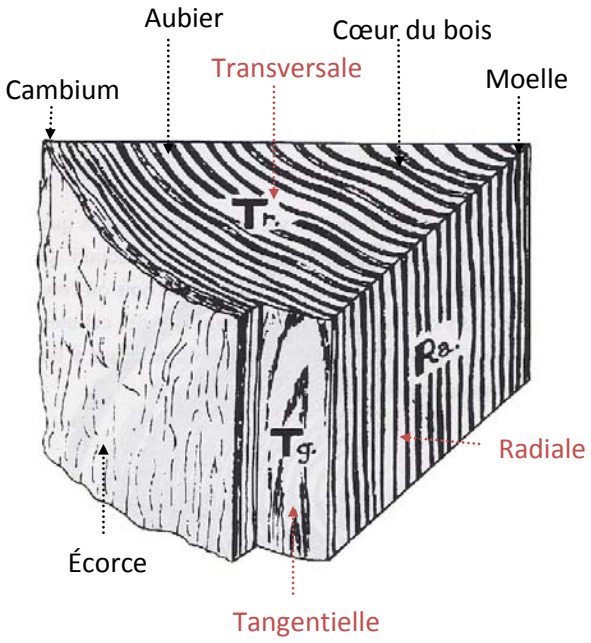


Figure I.1. Structure macroscopique du bois [1]

A l'échelle microscopique (figure I.2), la paroi cellulaire du bois est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de plusieurs couches : la lamelle mitoyenne (LM) qui soude une cellule à sa voisine et qui fait l'interface entre deux parois primaires, la paroi primaire (P) qui

tapisse la LM, la paroi secondaire qui se dépose sur la P et qui est composée de trois épaisseurs [la couche externe (S_1), la couche centrale (S_2) et la couche interne (S_3)] et le lumen [2,3].

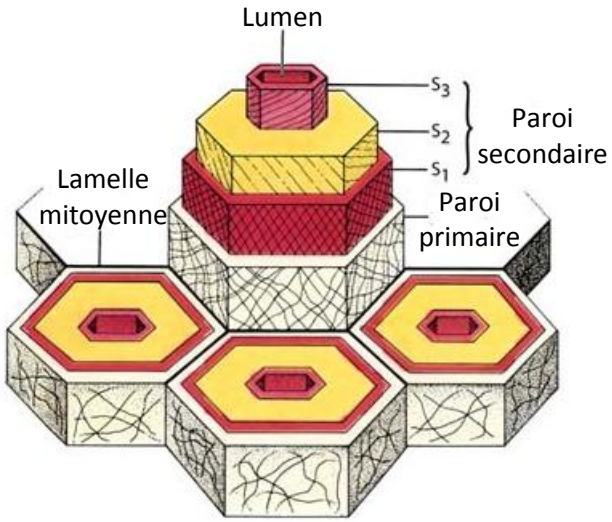
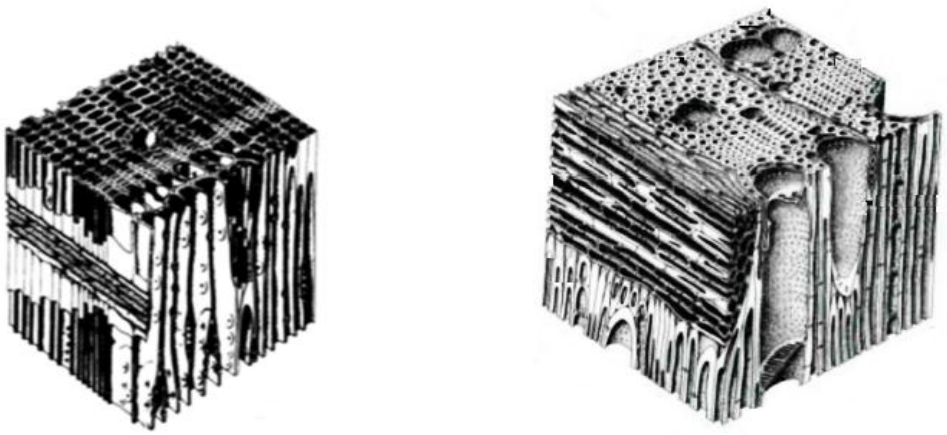


Figure I.2. Structure de la paroi cellulaire du bois [4]

La figure I.3 représente la structure tridimensionnelle du bois dans les résineux et dans les feuillus.



(A) (B)

Figure I.3. Structure tridimensionnelle d'un résineux (A) [5] et d'un feuillu (B) [6]

Du point de vue botanique, il existe deux types de bois [7]:

- Gymnospermes ou résineux qui possèdent des fibres longues de 3 à 5 mm
- Angiospermes ou feuillus qui possèdent des fibres courtes de 0,8 à 1,3 mm

I.2. Composition chimique du bois

Du point de vue chimique, le bois est un bio-matériau composite tridimensionnel composé d'un réseau de trois polymères interconnectés à base de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Il contient aussi de faibles quantités d'extractibles et des substances inorganiques.

La composition chimique du bois ne peut pas être définie exactement car elle varie avec l'anatomie du bois (racine, tronc ou branches), la localisation géographique, le climat, la nature du sol et l'effet de contraintes mécaniques ou hydriques exercées au cours de la croissance de l'arbre (bois normal, bois de tension chez les feuillus ou bois de compression chez les conifères) [8]. A titre indicatif, le bois contient en moyenne 18 à 35% de lignine, 65 à 75% de polysaccharides et 4 à 10% d'extractibles et des sels minéraux (les pourcentages sont exprimés par rapport à la matière sèche). La composition élémentaire est de 50% en carbone, 6% en hydrogène et 44% en oxygène [9].

En général, les résineux contiennent un taux plus élevé de cellulose et de lignine et un taux plus bas d'hémicelluloses que les feuillus. Citons aussi les plantes annuelles qui se rapprochent des feuillus par leur composition. Le tableau I.1 donne quelques indications sur la distribution des principaux composants chimiques dans le bois [10].

Tableau I.1. Distribution des composants chimiques du bois [11]

	Cellulose	*Lignine*	*Hémicelluloses*
Résineux	40-44%	26-34%	20-32%
Feuillus	40-44%	23-30%	15-35%

La paroi végétale du bois et des plantes annuelles est responsable de la majorité des propriétés physiques et chimiques du bois. Les groupements hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses rendent la paroi très hygroscopique tandis que la lignine est généralement hydrophobe. Citons à titre d'exemple, la composition chimique des diverses couches de la paroi cellulaire des pins écossais, selon Rowell [10] :

- LM + P : 80% lignine, 6,7% cellulose, 13,3% hémicelluloses
- S_1 : 51,7% lignine, 30% cellulose et 18,3% hémicelluloses
- S_2 : 15,1% lignine, 54,3% cellulose et 30,6% hémicelluloses
- S_3 : peu ou pas de lignine, 13% cellulose et 87% hémicelluloses

I.2.1. La cellulose

La cellulose est le principal composant chimique du bois et représente le polymère le plus répandu à la surface de la Terre. D'un point de vue industriel, les principales sources de cellulose sont le coton et le bois, ce dernier étant constitué de 40 à 50% de cellulose (exprimé par rapport à la masse de bois sec).

La cellulose est un homopolymère linéaire formé par des unités de β-D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons β(1→4) glycosidiques. L'unité de répétition dans la cellulose est le cellobiose, dimère de glucose. La formule chimique de la cellulose (figure I.4) est $(C_6H_{10}O_5)_n$, où n est le degré de polymérisation (DP) qui se réfère au nombre d'unités d'anhydroglucose dans la molécule. Dans le bois, le DP est d'environ 10000 tandis que dans le coton il est plutôt de l'ordre de 15000 unités glucidiques [2]. Après extraction et purification par des procédés papetiers, la cellulose issue du bois aura généralement un DP inférieur à 3500 [12].

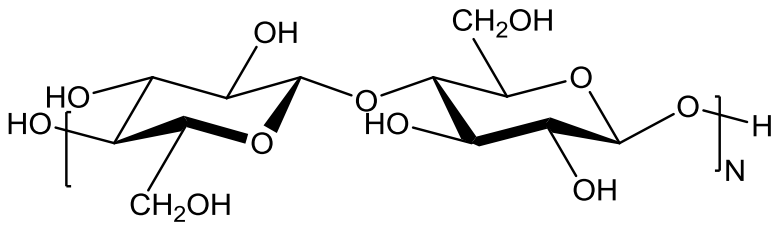


Figure I.4. Structure partielle de la cellulose

Dans le bois, les molécules de cellulose sont parallèles les unes aux autres et s'associent par des liaisons hydrogène formées entre les groupements hydroxyles. Ces liaisons produisent des structures cristallines uniformes appelées micelles. Les micelles s'associent également dans le bois et forment des structures longues appelées microfibrilles (figure I.5). Toutefois, la structure des microfibrilles n'est pas complètement cristalline, présentant des régions amorphes dans lesquelles l'eau peut pénétrer et gonfler le bois [13].

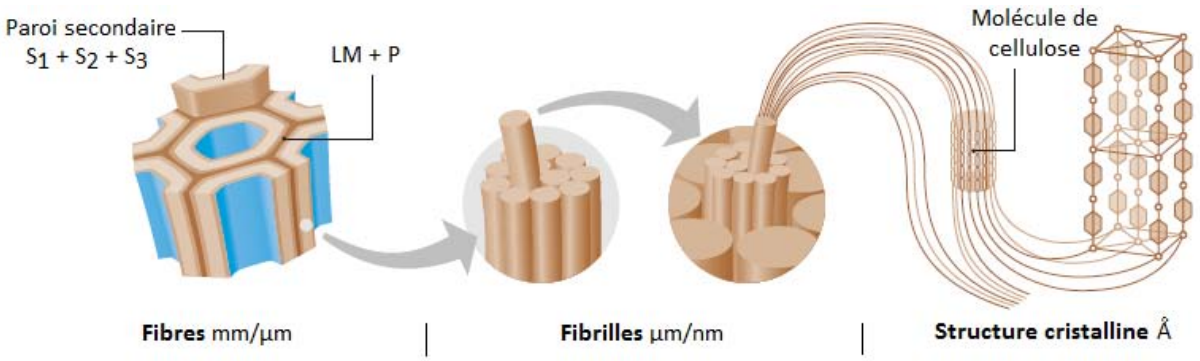


Figure I.5. Structure détaillée de la paroi cellulaire [14]

Chaque chaîne de cellulose contient un groupe réducteur terminal qui est la dernière unité glucose de la chaîne. Cette unité est en équilibre avec sa forme ouverte qui contient un aldéhyde, groupement le plus accessible à l'attaque des réactifs pendant la cuisson du bois.

Les molécules de cellulose sont orientées de façon aléatoire et ont tendance à former des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires [10]. Grâce à sa structure, la cellulose peut posséder des régions cristallines et amorphes en différentes proportions. La plupart des celluloses extraites du bois présentent une cristallinité élevée et peuvent contenir jusqu'à 65% de régions cristallines.

I.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides (hydrates de carbone) ramifiés qui contiennent des unités saccharidiques différentes. Elles ont un degré de polymérisation plus faible que celui de la cellulose (50 à 200).

Les monomères entrant dans la composition des hémicelluloses sont représentés dans la figure I.6.

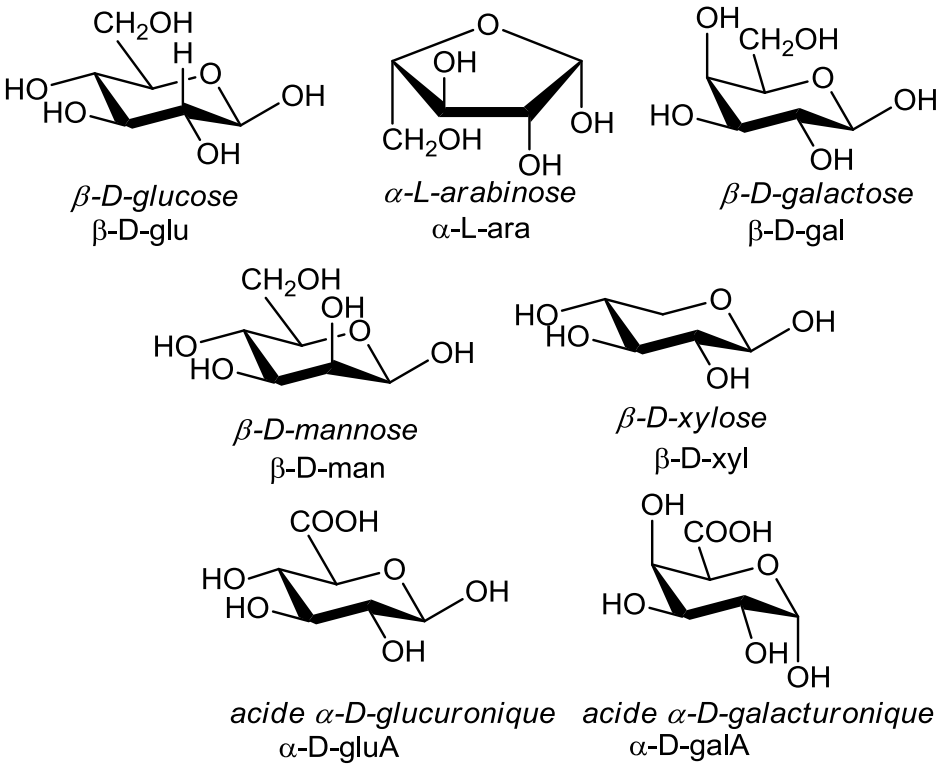


Figure I.6. Monomères, composants des hémicelluloses du bois

Dans les résineux, on trouve en majorité des unités mannose et dans les feuillus des unités xylose. Les feuillus sont constitués de 15 à 30% de glucuronoxylane et de 2 à 5% de glucomannane alors que dans les résineux, les principales hémicelluloses sont composées de 5 à 15% de galactoglucomannane, de 7 à 10% d'arabinoglucuronoxylane et de 5 à 35% d'arabinogalactane [10].

Dans les figures I.7 et I.8, nous avons représenté les formules partielles des unités galactoglucomannane et arabinoglucuronoxylane des résineux et les unités glucuronoxylane des feuillus [11].

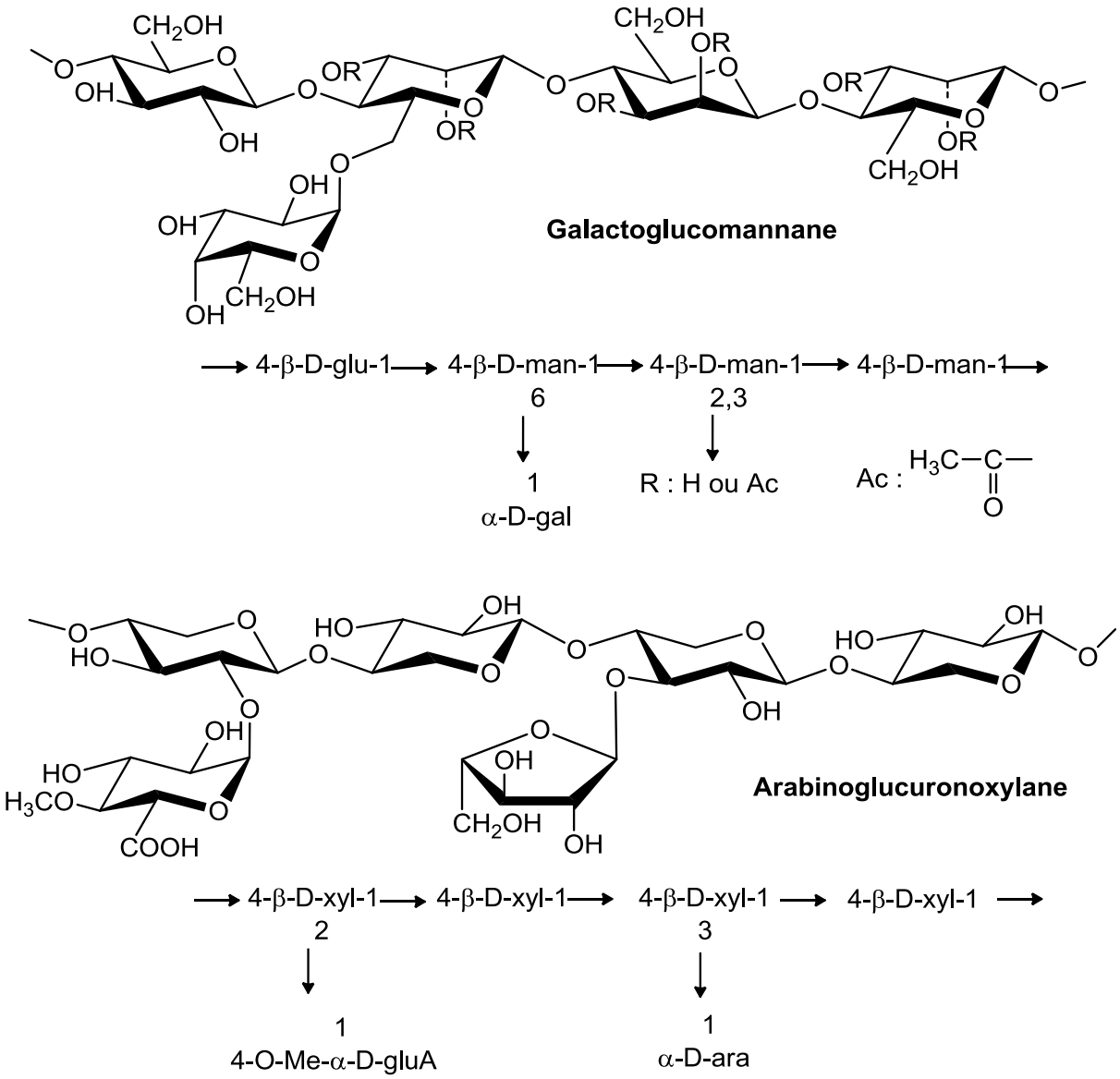


Figure I.7. Structure partielle des unités galactoglucomannane et arabinoglucuronoxylane dans les résineux

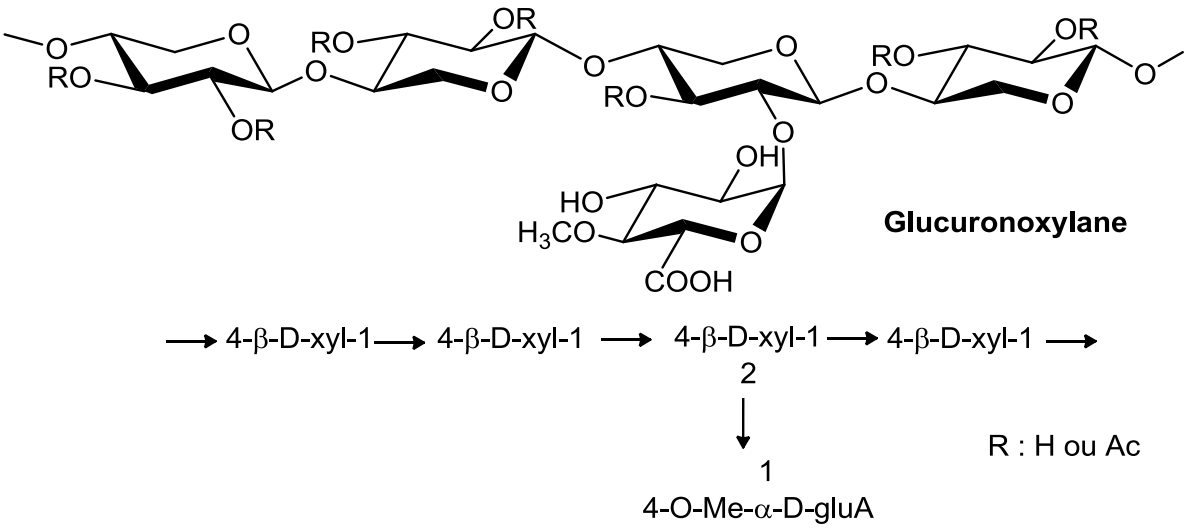


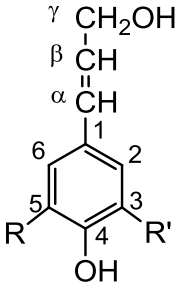
Figure I.8. Structure partielle des unités glucuronoxylane dans les feuillus

Les hémicelluloses sont solubles dans les bases et sont facilement hydrolysables par les acides en leurs monomères.

I.2.3. La lignine

La lignine est un polymère amorphe très complexe, formée principalement d'unités phénylpropane substituées par des groupes hydroxyles ou méthoxyles sur le noyau aromatique et liées entre elles par des liaisons covalentes stables de type éther ou carbone-carbone pour former une structure tridimensionnelle [2].

Les précurseurs de la biosynthèse de la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool conifé rylique et l'alcool sinapylique, dont les structures sont données dans la figure I.9 [5,15].



1a - R=R'=H, *alcool p-coumarylique*
2a - R=H, R'=OCH_3, *alcool conifé rylique*
3a - R=R'=OCH_3, *alcool sinapylique*

Figure I.9. Unités phénylpropane phénoliques (**1a**, **2a**, **3a**) [16]

Les lignines sont formées par polymérisation enzymatique oxydante des alcools précurseurs qui conduisent à trois unités de base (figure I.10) : gaïacyle (G), syringyle (S) et p-hydroxyphényle (H). D'autres dérivés cinnamiques tels que des acides [17], des aldéhydes [18] et des esters [18,19] peuvent aussi être impliqués, dans les plantes annuelles et les espèces génétiquement modifiées.

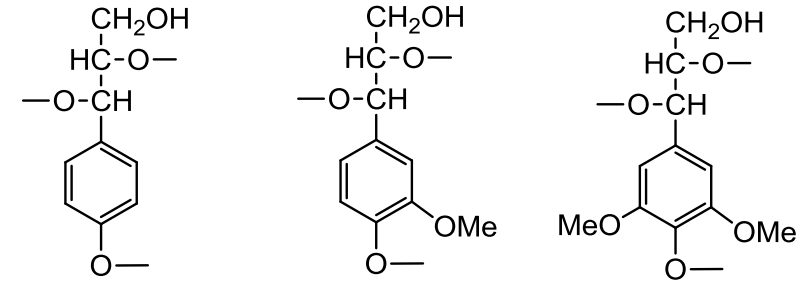


Figure I.10. Unités de base de la lignine

La lignine des résineux est principalement composée d'unités G, alors que la lignine des feuillus est composée d'unités G et S. La lignine des graminées ou des plantes annuelles contient des unités H, en plus des unités G et S.

La lignine contient des groupes fonctionnels (hydroxy phénoliques, carbonyles,…) qui ont une influence sur sa réactivité. Les liaisons éther sont les plus faciles à couper lors d'une cuisson papetière tandis que les liaisons carbone-carbone et diaryl éther sont très difficiles à rompre. Les différentes liaisons entre les unités phénylpropane dans la lignine des résineux sont données dans la figure I.11 [15,20-22].

Brunow [20,23] a proposé un modèle (figure I.12) qui contient différentes liaisons entre des unités phénylpropane. Dans ce modèle, aucune liaison chimique n'a été indiquée entre la lignine et les polysaccharides. Toutefois, ces liaisons existent tant dans le bois que dans les pâtes à papier. Elles peuvent être de type ester, éther ou même glycosidiques [24,25].

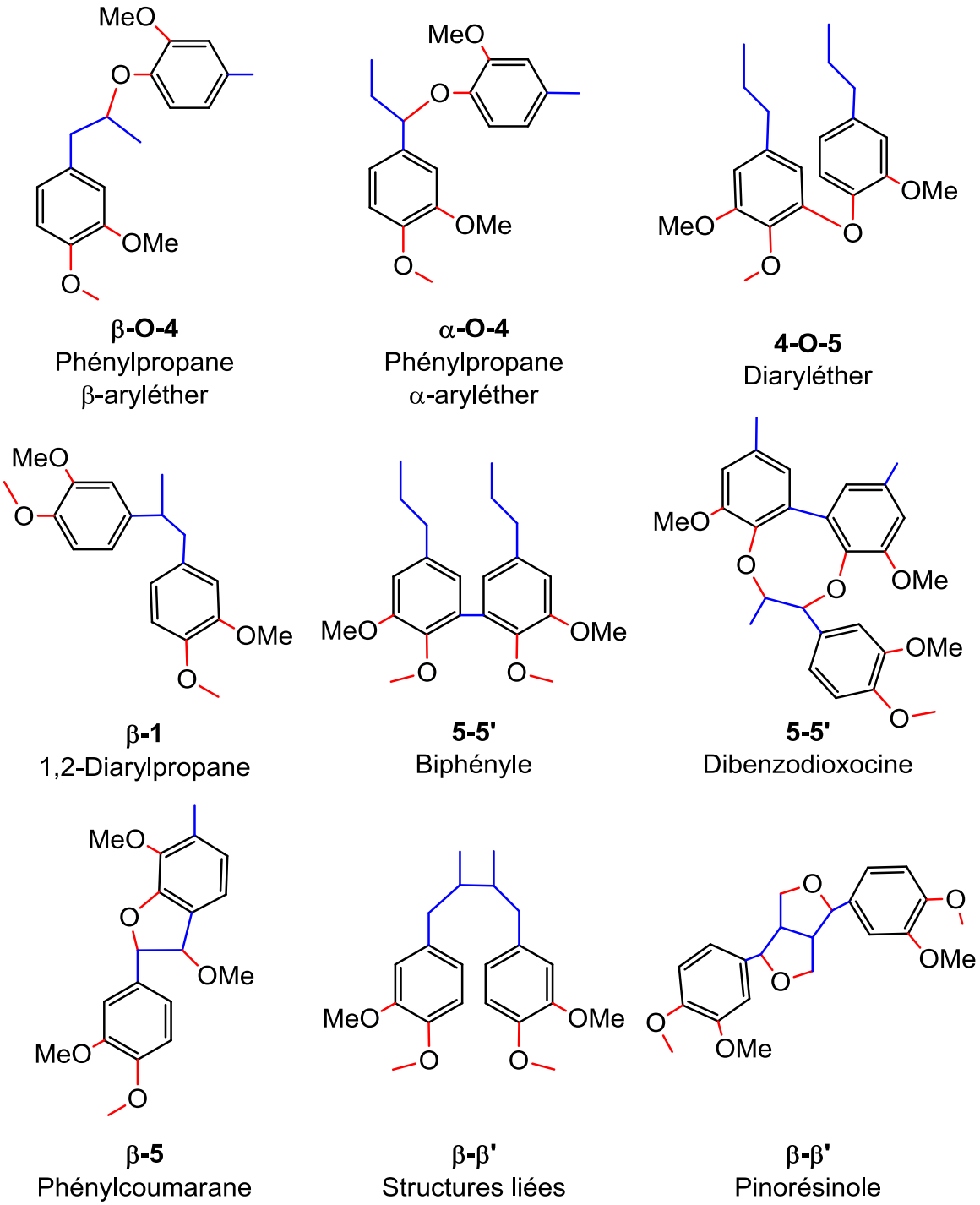


Figure I.11. Liaisons entre les unités phénylpropane dans la lignine des résineux [15,16,20-22]

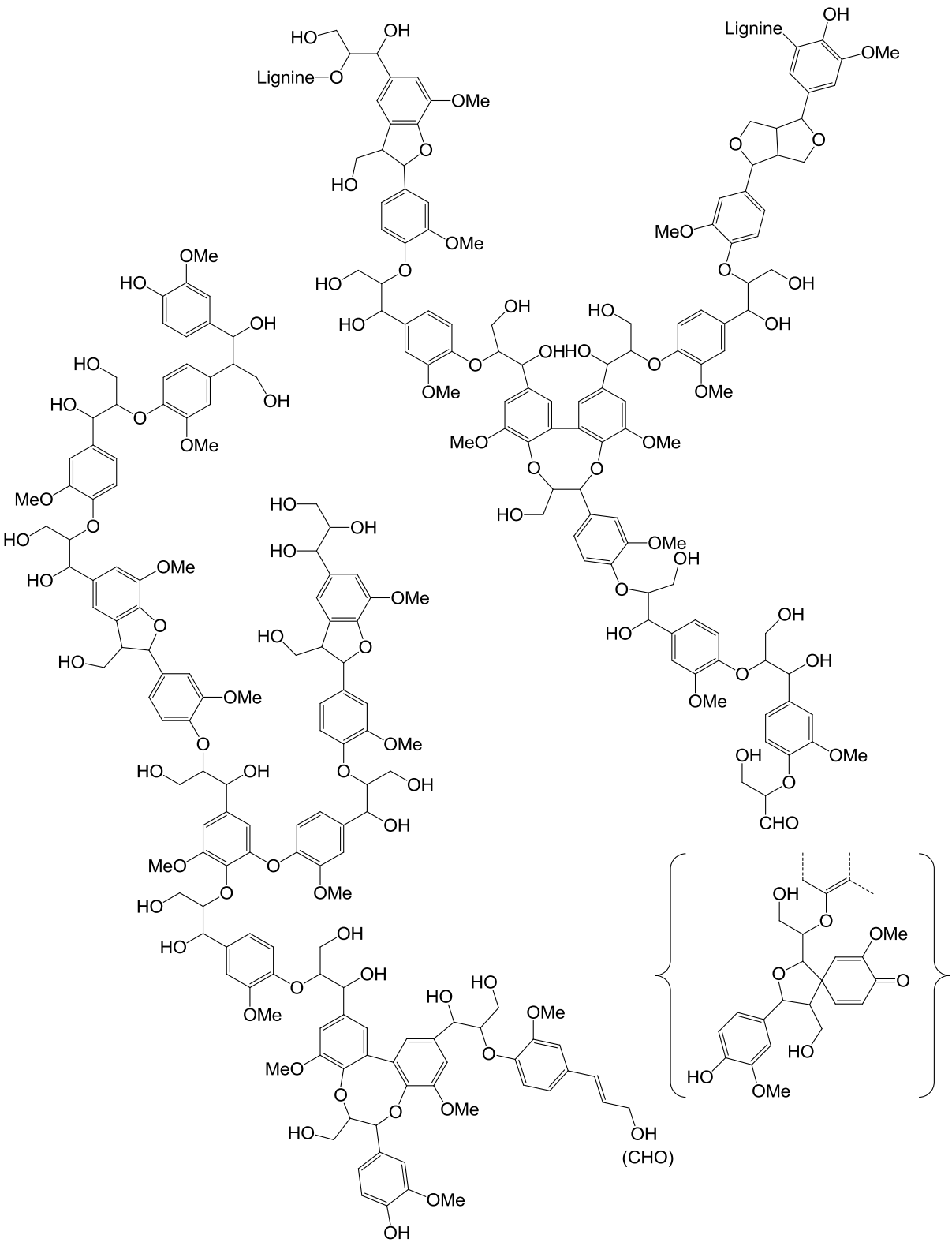


Figure I.12. Modèle de lignine de résineux selon Brunow [23]

La lignine a une très faible solubilité dans la plupart des solvants. Par ailleurs, il n'a pas encore été possible de l'isoler sans affecter sa structure chimique. Cependant, il existe plusieurs approches pour son isolement. La lignine Klason, isolée par extraction du bois après hydrolyse des polysaccharides avec l'acide sulfurique à 72%, a une structure de lignine

très modifiée [26]. La lignine désignée sous le terme « Milled Wood Lignin » est considérée comme la plus représentative de la lignine native ; la quantité extraite ne dépasse pas 50% du rendement de la lignine Klason. Elle est isolée par ultrabroyage de farine de bois à l'aide de billes de porcelaine suivie d'une extraction avec une solution de dioxane/eau (rapport volumique 9/1) [27].

La lignine résiduelle peut être préparée par hydrolyse acide du bois ou des pâtes, qui sont préalablement extraits avec un mélange toluène/éthanol afin d'éliminer les extractibles. Le matériau est porté au reflux sous atmosphère inerte (azote ou argon) avec de l'acide chlorhydrique (0,01-0,1 M) dans un mélange dioxane/eau (rapport volumique 80/20) [28]. Cette méthode nécessite un milieu acide pour libérer la lignine par hydrolyse des liaisons covalentes entre la lignine et les polysaccharides. Cette méthode, facile à mettre en œuvre, permet de conserver une grande partie de la structure de la lignine avec un minimum de rupture des liaisons β-O-4. La lignine ainsi obtenue présente des rendements assez faibles d'environ 40% qui dépendent de l'acidité et du temps de réaction mais la pureté est élevée (supérieure à 95%) [29].

Un autre moyen d'isoler la lignine du bois et des pâtes est de les traiter avec des enzymes (« Enzyme Milled Wood Lignin ») à 50°C pendant 2 jours. Après centrifugation la lignine est lavée, séchée et acétylée. Ces lignines sont difficiles à analyser en raison du contenu relativement élevé en protéines et en polysaccharides. On considère que la structure chimique de la lignine n'est pas changée, car les enzymes ne peuvent pas hydrolyser les fonctions éthers de la lignine. La pureté des lignines est voisine de 85% avec un rendement maximal de 80% [29].

Argyropoulos et al [30] ont présenté une nouvelle méthode d'isolement de la lignine en deux étapes qui est en fait une combinaison des hydrolyses acide et enzymatique. La première étape est une attaque enzymatique qui solubilise dans l'eau la plupart des polysaccharides et qui élimine les hémicelluloses et la deuxième étape est une hydrolyse acide (0,05 M) qui rompt les liaisons lignine-polysaccharides. La lignine résiduelle est isolée avec un rendement moyen de 70% et une pureté assez élevée (95%) [29].

Récemment, des recherches [31-34] ont montré que la lignine peut être extraite avec des liquides ioniques. La solubilité de la lignine peut varier avec la température et avec la nature des anions [34].

Les lignines peuvent être isolées par des procédés papetiers en milieu acide ou basique. Dans ce cas elles sont soit fonctionnalisées soit fractionnées afin de les rendre solubles dans les liqueurs de cuisson papetière.

I.2.4. Les extractibles

Les extractibles sont des substances chimiques hydrophiles et lipophiles présentes dans le bois qui peuvent être extraites par un solvant organique comme par exemple les alcools, le benzène, l'acétone, l'éther diéthylique ou l'éther de pétrole. Parmi les extractibles on peut énumérer les graisses, les acides et les alcools gras, les phénols, les terpènes, les stéroïdes, les acides résiniques, les cires et beaucoup d'autres composés organiques mineurs. Ils peuvent être monomères, dimères ou polymères.

I.2.5. Les substances inorganiques

Les substances inorganiques du bois se réfèrent au contenu en cendres, qui est une mesure approximative des sels minéraux et autres matières inorganiques après combustion. Leur contenu est inférieur à 0,5%. Le calcium, magnésium et potassium représentent 80% des cendres du bois [10].

II. Fabrication des pâtes cellulosiques

Les pâtes cellulosiques sont le produit de base pour la fabrication du papier qui consiste à individualiser les fibres cellulosiques par des traitements mécaniques, mi-chimiques ou chimiques.

Les statistiques données en 2009 par la « Food and Agriculture Organization » montrent que la production mondiale de papier a été de 377 millions de tonnes, en diminution de 4% par rapport à l'année 2008 quand un record de 392 millions de tonnes a été atteint. Par rapport à l'année 2004, la production mondiale de papier a augmenté de 6%. Le plus grand producteur est la Chine (24%) ; la France en produit 2% [35]. En 2009, presque 360 millions de tonnes de pâtes ont été obtenues à partir du bois et d'autres fibres ainsi que de papier recyclé. La quantité a plus que triplé depuis 1965 et cela grâce au papier recyclé qui est devenu la principale source des pâtes. Les statistiques indiquent que 182 millions de tonnes de papier ont été ramassées et recyclées, ce qui constitue 50,5% du total des pâtes dans le monde. Les pâtes obtenues à partir de fibres vierges de bois représentent 44,5%, dont 33% sont les pâtes chimiques. La production des pâtes à partir d'autres sources de fibres que le bois a été de 5% [36].

Le papier est utilisé pour les médias et matériaux de communication, les produits d'emballage et d'empaquetage et les produits à usage domestique et hygiénique. A présent, il semble que les technologies nouvelles (internet, livres numériques,...) n'influencent pas la production du papier, mais à long terme ces technologies peuvent engendrer une diminution de la production de papier. La population mondiale va augmenter chaque année, passant de 7 milliards d'habitants en 2011 à 9 milliards en 2030. On estime que la consommation de papier dans le monde va également progresser [37].

II.1. Matières premières

Les chiffons de coton et de lin, autrefois la source majeure des fibres papetières, ont été aujourd'hui largement supplantés par les fibres de bois. Les feuillus (chêne, peuplier, hêtre, châtaignier, érable, bouleau, eucalyptus,…) et les résineux (pin, sapin, épicéa,…) sont utilisés dans la fabrication du papier, mais les résineux sont préférés car ils possèdent des fibres plus longues.

Le bois représente plus de 90% des ressources pour la fabrication des pâtes à papier. Les 10% restants proviennent des plantes annuelles, des cultures industrielles (chanvre, canne à sucre, kénaf, jute,...) ou des résidus agricoles (bagasse, paille, tiges,...) très utilisés dans des pays comme la Chine et l'Inde qui ont un accès restreint aux ressources forestières. L'augmentation de la demande en papier et des préoccupations environnementales (émission de composés soufrés, pollution des eaux), la limitation de la ressource et l'augmentation des coûts du bois ont incité les industriels à chercher des sources de fibres alternatives, telles que les plantes annuelles (bambou, bagasse de canne à sucre, roseau,...) [38].

Les procédés chimiques classiques de fabrication du papier (cf. chapitre I, paragraphe II.4.3) appliqués aux plantes annuelles présentent certaines limites qui empêchent leur large utilisation, comme, par exemple, l'aspect saisonnier de la récolte [39]. Par ailleurs, leur préparation est différente en fonction de l'origine des plantes : par exemple, un nettoyage humide est nécessaire pour la bagasse de la canne à sucre, un décorticage pour le lin ou un hachage pour le kénaf. Des recherches [39] montrent que dans certains cas, l'utilisation de fibres lignocellulosiques autres que celles du bois pour fabriquer du papier peut amener des bénéfices environnementaux et économiques ; mais l'utilisation à grande échelle des plantes annuelles implique un grand changement dans l'approvisionnement continu en matières premières ainsi que de nouveaux équipements de stockage en quantités suffisantes sans dégradations biologiques importantes pour les plantes annuelles lors de ce stockage. Tous

ces problèmes entraînent un surcoût de ces matières premières et un véritable frein à leur exploitation.

II.2. Copeaux de bois

Les rondins de bois sans écorce doivent être d'abord coupés en copeaux avant de réaliser la cuisson. Cela améliore le rendement par augmentation de la surface spécifique du bois en contact avec les réactifs chimiques mais également par création de voies de diffusion plus courtes. Les copeaux sont triés en fonction de leur taille, plus particulièrement de leur épaisseur : une épaisseur très faible diminue le rendement, tandis qu'une trop grande épaisseur ne permet pas aux réactifs chimiques d'atteindre le centre des copeaux. Dans ce dernier cas, la quantité de rejets (bûchettes) dans la pâte augmente [40,41].

II.3. Imprégnation

L'imprégnation est la première étape pour introduire les réactifs chimiques dans les copeaux de bois. Après cette pénétration, les copeaux subissent une imprégnation secondaire qui consiste à enlever l'oxygène contenu dans le bois et le dissoudre dans la liqueur. La pénétration est le débit de liqueur qui pénètre dans les lumens (cavités ouvertes dans le centre de la cellule) par pression capillaire et pression externe [42,43]. Le diamètre du lumen varie entre les espèces ou dans le même bois. Le bois d'été est plus difficile à pénétrer car il a des diamètres de lumen plus petits que le bois de printemps.

II.4. Procédés d'obtention des fibres cellulosiques

Les fibres cellulosiques sont séparées par l'un des trois procédés suivants:

- Mécaniques (rendement supérieur à 90%)
- Mi-chimiques (rendement entre 70 et 80%)
- Chimiques (rendement inférieur à 60%).

Après les différents traitements, les pâtes sont raffinées pour obtenir des fibres individualisées et souples. Les pâtes ainsi obtenues sont ensuite lavées, classées (tri des fibres), épurées (élimination des impuretés) et éventuellement blanchies suivant leur utilisation. Le blanchiment peut être réalisé selon des séquences à base de dioxyde de chlore (blanchiment ECF « Elementary Chlorine Free ») comme par exemple DEDED (D séquence dioxyde de chlore, E séquence extraction alcaline) ou sans dérivés chlorés (blanchiment TCF « Totally Chlorine Free ») mettant en jeu des réactifs oxygénés en milieu alcalin comme le peroxyde d'hydrogène en présence d'oxygène (stade Po) ou l'ozone en milieu acide (pH = 4,

stade Z). Un exemple de blanchiment est la séquence O/Q/Po/Z/Q/Po [44] (Q : stade chélatant pour éliminer les cations de métaux de transition). Le blanchiment est généralement précédé par un stade oxygène (stade O) qui consiste à traiter la pâte en milieu alcalin sous pression d'oxygène. Ce traitement induit une délignification supplémentaire de 30 à 50%.

II.4.1. Les procédés mécaniques

Les procédés mécaniques permettent d'obtenir la pâte à papier par des actions mécaniques de raffinage (pâtes de raffinage) ou broyage par une meule (pâtes de meule). Ces procédés de fabrication ont l'avantage de convertir jusqu'à 95% de matière sèche du bois en pâte, mais ils consomment beaucoup d'énergie pour accomplir cet objectif [38]. Un pré-traitement à la vapeur (thermomécanique, TMP) ou avec des produits chimiques (chimicothermomécanique, CTMP) a été ajouté au procédé mécanique afin d'obtenir des pâtes plus résistantes. Les pâtes (mécanique, TMP, CTMP) contenant une proportion importante de lignine jaunissent à la lumière.

II.4.2. Les procédés mi-chimiques

Les procédés mi-chimiques consistent à traiter le bois avec des produits chimiques comme le sulfite ou le peroxyde d'hydrogène suivi d'une action mécanique. Parmi les procédés chimicomécaniques, celui au sulfite neutre amène à une dissolution partielle de la lignine dans des conditions moins drastiques que pour la fabrication des pâtes chimiques et pendant un temps plus court. Les réactions chimiques sont similaires à celles des procédés chimiques dans les mêmes conditions.

II.4.3. Les procédés chimiques

Les procédés chimiques consistent à libérer les fibres cellulosiques par délignification. Le but est d'extraire le plus possible la lignine en la solubilisant dans la liqueur de cuisson sans dégrader les polysaccharides et sans affecter les propriétés des pâtes. Le degré de délignification de la pâte est généralement indiqué par l'**indice kappa** (ou nombre permanganate), qui est utilisé dans l'industrie des pâtes à papier pour exprimer le contenu en lignine résiduelle de la pâte. L'indice kappa est basé sur une oxydation de la lignine par le permanganate de potassium en milieu acide. Un indice kappa élevé indique une teneur en lignine élevée.

La délignification peut avoir lieu en milieu acide ou basique ou en présence de solvants organiques. Les procédés chimiques classiques sont le procédé alcalin soude, le

procédé alcalin kraft et le procédé acide au bisulfite. Il y a également un procédé non-conventionnel appelé « organosolv » (cf. chapitre I, paragraphe II.4.4).

II.4.3.1. Le procédé au bisulfite

Le procédé au bisulfite utilise une liqueur acide composée d'une solution aqueuse de bisulfite à base de calcium, magnésium, sodium ou ammonium [39], le pH de la réaction pouvant varier de 1,5 à 6 selon le procédé. La cuisson a lieu à une température de 120-140°C sous pression pendant 5-20 heures. Le procédé au sulfite neutre est utilisé pour obtenir un rendement élevé à pH de 6 à 9. Le procédé alcalin au sulfite est normalement utilisé en présence d'anthraquinone avec un pH de 9 à 13.

Le mécanisme de délignification est principalement attribué à l'hydrolyse des liaisons benzyl éther sur le carbone en α du noyau aromatique et aux réactions de sulfonation [45]. Malgré le fait que le procédé au sulfite donne des pâtes peu colorées avec des rendements plus élevés pour un kappa donné, moins d'émissions de gaz malodorants et des coûts d'investissement plus faibles, ce procédé a été remplacé par le procédé kraft. Le procédé au bisulfite est limité par la nature des espèces végétales que l'on peut transformer, la régénération des réactifs chimiques et les propriétés physiques inférieures des pâtes à papier [46]. Par contre, c'est le procédé de choix pour obtenir de la cellulose à très haut degré de pureté, utilisée pour la synthèse des dérivés cellulosiques comme les acétates ou les nitrates de cellulose.

II.4.3.2. Le procédé soude

Le procédé soude est le procédé alcalin de cuisson le plus simple, dans lequel le bois est traité avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une température comprise entre 150 et 170°C. En fin de cuisson, la liqueur noire contenant les dérivés organiques et inorganiques dissous est concentrée par évaporation et brûlée. Le résidu obtenu est le carbonate de sodium qui va être transformé en soude par caustification avec l'hydroxyde de calcium. Ce procédé permet d'isoler les fibres de cellulose après élimination d'une grande partie de la lignine et des hémicelluloses. La sélectivité de ce procédé est faible car la soude peut attaquer aussi bien la lignine que les polysaccharides dans les conditions de cuisson [47]. Actuellement, le procédé soude est utilisé principalement pour les plantes annuelles.

II.4.3.3. Le procédé kraft

Le procédé kraft est mis en œuvre dans 80% des unités industrielles de pâtes à papier et il s'applique à toutes les espèces végétales lignocellulosiques. Nous détaillerons ultérieurement la cuisson kraft (cf. chapitre I, paragraphe III).

II.4.4. Les procédés non-conventionnels

Parmi les procédés non-conventionnels on peut citer les procédés « organosolv », le « biopulping » et l'explosion à la vapeur.

Les procédés « organosolv » consistent à réaliser la délignification en présence de solvants organiques en conditions acides ou alcalines. La plupart des procédés organosolv mettent en œuvre un solvant organique soit utilisé seul comme le procédé Alcell (catalyse acide-ALcool-CELLulose), le procédé Acétosolv et Acetocell (impliquant une cuisson avec l'acide acétique), soit utilisé dans un procédé chimique classique en présence d'anthraquinone [48] comme additif. Parmi ceux-ci, on peut citer les procédés ASAM (alcaline-sulfite-anthraquinone-méthanol), OrganoCell (soude-anthraquinone-méthanol). Ces procédés ont l'avantage d'éliminer une quantité de lignine importante. La possibilité de réduire voire d'éliminer les composés soufrés constitue un autre avantage. Cependant, l'utilisation à grande échelle de ces procédés pose certains problèmes dûs aux difficultés de récupération des réactifs et de valorisation des solvants utilisés [49]. De nombreuses études ont été menées mais peu d'entre elles ont eu des résultats comparables à la cuisson kraft [50,51]. Un autre désavantage de ce procédé est la qualité moindre des pâtes « organosolv » par comparaison aux pâtes kraft [52].

Le procédé « biopulping » consiste à réaliser la délignification en présence de microorganismes (champignons). Cette voie présente des bénéfices environnementaux mais elle n'est pas encore réalisable à grande échelle car l'attaque des champignons est plus longue et nécessite plus de temps pour éliminer la lignine. Elle pourrait être rentable si elle était employée conjointement avec d'autres prétraitements tels que les procédés thermomécanique [53], « organosolv » [54,55] et explosion à la vapeur [48].

Le procédé d'explosion à la vapeur se réalise par un traitement court avec de la vapeur à des températures (200-250°C) et des pressions élevées, suivi par une relâche de la pression. Ce procédé permet de séparer les matériaux lignocellulosiques dans les trois composants principaux avec des rendements relativement élevés [39,56].

III. Procédé kraft

III.1. Historique

Le procédé kraft a été développé par le suédois Dahl en 1884 à la suite de ses expériences. Ce procédé est appelé également procédé au sulfate parce que le sulfate de sodium est utilisé comme produit chimique dans la régénération de la liqueur de cuisson. Toutefois, celui-ci n'est pas l'agent dissolvant.

Aujourd'hui le procédé kraft est utilisé dans la plupart des papeteries qui sont facilement reconnaissables grâce à l'odeur donnée par les composés soufrés volatils formés au cours de la cuisson.

III.2. Généralités dans le procédé kraft

Dans le procédé kraft classique, les copeaux de bois sont traités à une température de 160-180°C (pression 8-9 bars) pendant 2 à 3 heures dans un réacteur chimique appelé lessiveur en présence d'une solution aqueuse de soude (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S) appelée « liqueur blanche ». Pour 1000 kg de bois sec, on utilise 200 kg de liqueur blanche. Le rendement en pâte est d'environ 45%.

L'**alcali actif** représente la quantité totale de soude et de sulfure de sodium exprimée en grammes équivalents de NaOH ou de Na_2O. L'alcali effectif correspond à la somme entre la quantité de soude et la moitié de la quantité de sulfure de sodium. La sulfidité est le taux de soufre existant défini comme le rapport entre le sulfure de sodium et l'alcali actif. Dans une cuisson kraft, en général, l'alcali actif nécessaire est d'environ 15-20% en Na_2O et la sulfidité d'environ 25-35%. Les formules suivantes représentent les définitions de l'alcali actif, de l'alcali effectif et de la sulfidité en fonction des concentrations en soude et en sulfure de sodium :

$$\mathrm{Alcali\,Actif} = [\mathrm{NaOH}] + [\mathrm{Na_2S}]$$

$$\mathrm{Alcali\,Effectif} = [\mathrm{NaOH}] + \frac{1}{2}[\mathrm{Na_2S}]$$

$$\mathrm{Sulfidité} = \frac{[\mathrm{Na_2S}]}{[\mathrm{Na_2S}] + [\mathrm{NaOH}]}$$

La liqueur récupérée en fin de cuisson appelée « liqueur noire » contient principalement des sels inorganiques et des composés organiques constitués de lignine et

des polysaccharides obtenus par dégradation mais également de faibles quantités d'extractibles.

Pendant cette cuisson, la lignine est dissoute libérant les fibres cellulosiques. La masse moléculaire ($\overline{M_w}$) de la lignine kraft, isolée par extraction est comprise généralement entre 1500 et 5000 g/mol mais elle peut aller jusqu'à environ 25000 g/mol, avec un indice de polydispersité compris entre 2,5 et 3 [57].

Les pâtes obtenues sont lavées afin d'éliminer des fibres, les substances dissoutes et la liqueur de cuisson résiduelle. Les pâtes sont raffinées pour développer les caractéristiques des fibres et éventuellement blanchies. Pour la pâte blanchie réalisée par un procédé kraft conventionnel, l'indice kappa final avant blanchiment est autour de 30 (pour les bois résineux) et de 15 (pour les bois feuillus), ce qui signifie qu'une certaine quantité de lignine résiduelle reste dans la pâte. Cette lignine doit être ultérieurement enlevée par un procédé plus sélectif de délignification lors des séquences de blanchiment, mais plus coûteux. Le blanchiment des pâtes par des procédés chlorés est la principale source de pollution des eaux usées car il y a formation de dérivés organochlorés qui ne peuvent pas être brûlés lors du traitement des liqueurs.

Une des solutions à ce problème environnemental est la réduction de la lignine résiduelle des pâtes par une délignification prolongée (« cuisson étendue ») du procédé kraft en chauffant plus longtemps [58]. Néanmoins, la délignification étendue induit une baisse des rendements en pâtes et il est nécessaire d'utiliser des additifs comme des polysulfures [59].

Par ailleurs, l'amélioration du rendement en pâte par ajout d'anthraquinone peut résoudre le problème de la surcharge de la chaudière quand celle-ci est limitée en capacité car moins de liqueur noire est envoyée à la chaudière. L'amélioration du rendement en pâte correspond à une moindre dégradation des polysaccharides ; pour un même indice kappa visé, moins de matières organiques solides seront dissoutes dans la liqueur noire et par conséquent les charges organiques des eaux de lavage dans les évaporateurs et la chaudière de récupération seront réduites.

Le rendement en pâte peut être amélioré par un profil alcalin stabilisé, ce qui signifie d'utiliser une concentration en ions hydroxyle inférieure dans la phase initiale et le reste d'alcali actif chargé au cours de la cuisson kraft [60,61]. Le travail réalisé par McDonough et al (1982) qui avait repris le travail de Hartler (1978) [60] et celui de Teder (1980) [61] sur la cuisson

étendue afin d'atteindre des indices kappa faibles aussi bas que 15, a été le début du fonctionnement des usines kraft en cuisson étendue [58].

III.2.1. La régénération de réactifs chimiques

La liqueur noire est concentrée dans une série d'évaporateurs jusqu'à une teneur en matières sèches égale à 60%, permettant aussi la récupération des savons (acides gras et résiniques sous forme de sels de sodium). La liqueur noire concentrée est mélangée avec du sulfate de sodium puis elle est ensuite brûlée dans une chaudière. La partie organique, qui sert de combustible, produit de la chaleur qui est récupérée au sommet de la chaudière sous forme de vapeur à haute température. La partie inorganique non brûlée fond et tombe dans le bas de la chaudière. Le dépôt salin obtenu qui contient du carbonate de sodium et du sulfure de sodium, est dissous avec de l'eau pour donner la « liqueur verte ». Celle-ci est traitée avec de la chaux pour régénérer la soude en transformant le carbonate de sodium en hydroxyde de sodium (figure I.13). Le sulfure de sodium reste inchangé pendant cette opération. Le procédé de caustification permet de régénérer la liqueur blanche qui est réutilisée en cuisson. Le carbonate de calcium formé est décomposé dans un four à chaux pour régénérer la chaux qui est réutilisée pour transformer la liqueur verte en liqueur blanche [59].

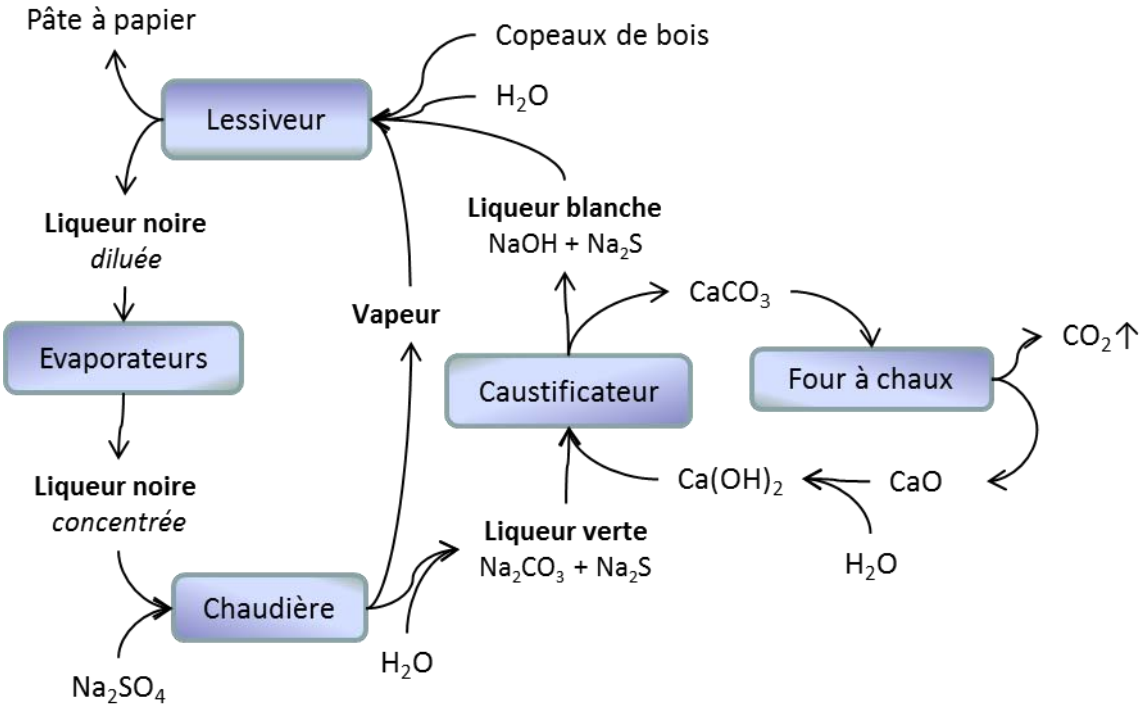


Figure I.13. Schéma de la récupération et régénération des réactifs dans le procédé kraft

Actuellement, la liqueur noire est brûlée pour fournir de l'énergie et régénérer les réactifs de cuisson. Une partie de la liqueur noire peut être utilisée pour ajuster le volume et la concentration de la liqueur de cuisson [62]. Le procédé kraft est un procédé très efficace car il permet de régénérer les réactifs avec un minimum de pertes et il est pratiquement autosuffisant en énergie par la valorisation thermique des liqueurs noires. Par exemple, sur le site de Smurfit Kappa Cellulose du Pin à Biganos, 90% de l'énergie thermique et 35% de l'énergie électrique nécessaires à la production proviennent de la combustion des écorces et de la liqueur noire.

Dans l'avenir, une augmentation de la production du papier est possible par une réorganisation du circuit de régénération de la liqueur noire et surtout par de nouvelles chaudières de récupération de l'énergie et de régénération des réactifs inorganiques. Ainsi il sera possible d'utiliser une partie de la liqueur noire (voir le procédé LignoBoost, Suède) pour générer des produits à haute valeur ajoutée tels que la vanilline, les polyuréthanes, les fibres de carbone et adhésifs pour panneaux,... [63-65] Certaines applications ont été déjà envisagées dans l'industrie et d'autres nécessitent encore des recherches [57,63,64,66,67].

Parmi les procédés se développant on peut citer :

1) Au Canada (Québec), Tembec exploite une des usines (procédé au sulfite) de fibres cellulosiques qui applique le concept de bioraffinerie. Elle fournit du bioéthanol obtenu par fermentation des sucres extraits de la liqueur noire ou lignosulfonate qui est utilisé pour produire du vinaigre blanc, des produits pharmaceutiques, des tensioactifs. Par ailleurs des lignosulfonates sont utilisés dans des applications variées telles que les résines pour les industries des matériaux de construction et des meubles, les adjuvants de béton, le noir de carbone, les engrais,… [68].

2) En Suède (Bäckhammar), Metso détient le procédé LignoBoost qui permet de produire de la lignine de haute qualité par précipitation de la liqueur noire en diminuant le pH avec du dioxyde de carbone. Cette lignine pourra être utilisée comme matière première dans diverses applications [66]. L'usine pilote peut produire jusqu'à 8 000 tonnes de lignine par an.

III.2.2. Les équilibres chimiques dans la cuisson kraft

Pendant la cuisson kraft, les concentrations entre les ions hydroxyles (HO^-), hydrogénosulfures (HS^-) et sulfures (S^{2-}) sont régies par les équilibres suivants :

$$S^{2-} + H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HS^- + HO^- \qquad (1)$$

$$HS^- + H_2O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H_2S + HO^- \qquad (2)$$

Les constantes d'équilibre pour ces réactions sont :

$$K_1 = \frac{[HS^-][HO^-]}{[S^{2-}]} \qquad K_2 = \frac{[H_2S][HO^-]}{[HS^-]}$$

Comme $pK_1 = 12,9$ et $pK_2 = 7$ [69], l'équilibre dans l'équation (1) favorise fortement la présence des ions hydrogénosulfures et en pratique, les ions sulfures peuvent être considérés comme absents. La concentration en sulfure d'hydrogène devient importante pour un pH inférieur à 8 et elle doit être prise en compte uniquement dans les procédés kraft modifiés nécessitant un prétraitement à pH faible [2].

Etant donné que les ions hydrogénosulfures réagissent principalement avec la lignine et que la dégradation des polysaccharides est principalement influencée par la force des ions hydroxyles, la sélectivité de la cuisson kraft est plus élevée que celle de la cuisson soude. Par conséquent, le procédé kraft donne une meilleure délignification mais également des pâtes plus résistantes, de qualité supérieure, et des rendements plus élevés que le procédé soude.

III.2.3. Les avantages et désavantages du procédé kraft

Parmi les avantages de la cuisson kraft on peut citer la récupération plus facile et plus économique des réactifs chimiques et l'utilisation de pratiquement toutes les variétés de biomasse lignocellulosique. Depuis la découverte de l'utilisation du dioxyde de chlore comme agent de blanchiment, il est possible de blanchir les pâtes kraft avec des rejets minimes en dérivés organochlorés. Les papiers de pâte kraft possèdent des propriétés de résistance supérieures par rapport à celles obtenues par d'autres procédés [5]. Les solutions alcalines kraft sont moins corrosives et dommageables pour l'équipement que les solutions acides utilisées dans le procédé sulfite.

Les désavantages de la cuisson kraft sont les rendements assez faibles, l'émission de gaz malodorants et la grande quantité de produits chimiques nécessaire pour le blanchiment des pâtes kraft de bois de résineux. Le procédé kraft est également menacé par la réglementation environnementale sur les émissions de sulfure d'hydrogène et de particules en suspension, et sur la pollution des eaux usées [70].

III.3. Réactions dans le procédé kraft (délignification, peeling)

III.3.1. Les réactions sur la lignine

Les réactions sur la lignine ou la délignification chimique incluent tous les processus qui mènent à une élimination partielle ou totale de la lignine contenue dans le bois ou dans les pâtes non-blanchies par l'action de réactifs appropriés.

La cuisson du bois se divise en trois étapes : initiale, principale et finale. La délignification initiale qui se produit en dessous de 140°C, permet d'extraire 25% de lignine et de dégrader environ 55% des hémicelluloses par coupure des chaînes. Cette étape est contrôlée par la diffusion et consomme 50% d'alcali actif. La délignification principale qui se passe au-dessus de 140°C, permet d'éliminer environ 70% de la lignine. La vitesse de délignification de cette étape est contrôlée par les réactions chimiques et s'accélère progressivement avec l'augmentation de la température. Dans cette étape on utilise 25% d'alcali actif. La délignification finale est très lente, mais la dégradation des polysaccharides est significative ; elle peut être ajustée à quelques degrés près en variant l'alcali et la température [2]. En fin de cuisson, il doit toujours rester un reliquat d'alcalinité permettant de maintenir les fragments de lignine en solution et éviter leur redéposition sur les fibres entraînant ainsi un noircissement de la pâte.

La cinétique de la réaction de délignification [2] est importante quand on veut contrôler la cuisson. Le procédé kraft utilise une cinétique plus simple que la méthode au sulfite. A cause de l'hétérogénéité du système, toutefois, les réactions pour la cuisson sont compliquées et ne peuvent pas être traitées comme dans le cas des solutions homogènes. La vitesse globale de la phase de délignification principale dans le procédé kraft, pendant laquelle la variation des concentrations des ions hydroxyles et hydrogénosulfures est modérée, suit des cinétiques de pseudo-premier ordre, en conformité avec l'équation suivante :

$$-\frac{dL}{dt} = kL$$

où L est la teneur en lignine du bois restant à un moment t et k est la constante de vitesse.

En utilisant les valeurs expérimentales de k à différentes températures, la valeur de l'énergie d'activation E_a peut être calculée à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

dans laquelle T est la température absolue (en K), R la constante des gaz parfaits et A la constante d'Arrhenius qui inclut le facteur de fréquence.

Dans le cas des résineux, l'énergie d'activation pour la phase de délignification principale a été déterminée à 130-150 kJ/mol et autour de 50 et 120 kJ/mol pour, respectivement, les phases initiale et résiduelle. Selon un système simplifié, l'effet net du temps de cuisson et de la température peut être exprimé à l'aide d'une seule variable. Dans ce système la vitesse à 100°C est choisie comme unité de référence et les vitesses à toutes les autres températures, sont reliées à cette référence. Quand on utilise une valeur de 134 kJ/mol pour E_a, les vitesses à une température donnée peuvent être exprimées par l'équation :

$$\ln(vitesse\ relative\ de\ réaction) = 43{,}2 - \frac{16{,}113}{T}$$

L'intégrale en fonction du temps de la vitesse de réaction relative est définie comme le **facteur H** :

$$facteurH = \int_0^t \exp(43{,}2 - \frac{16{,}113}{T})dt$$

Le facteur H exprime le temps de cuisson et la température dans une seule variable et il est désigné comme la surface en dessous de la courbe k en fonction du temps en heure. Par exemple, le facteur H pour une cuisson d'une heure à 170°C est égale à 925 [69]. Des valeurs allant de 1500 à 2000 sont nécessaires pour une cuisson kraft complète. Pendant la phase de délignification principale, la vitesse relative de la réaction double pour chaque augmentation de température de 8 à 10°C. Le facteur H permet d'ajuster le temps ou la température de cuisson pour atteindre un indice kappa désiré. Le facteur H pourra prédire le degré de délignification de manière assez précise seulement quand la relation entre le facteur H et l'indice kappa est connue et les autres conditions tel que l'alcali actif, la dilution… sont constantes. La figure I.14 montre un exemple de variation de l'indice kappa et du rendement en fonction du facteur H pour une cuisson kraft des résineux.

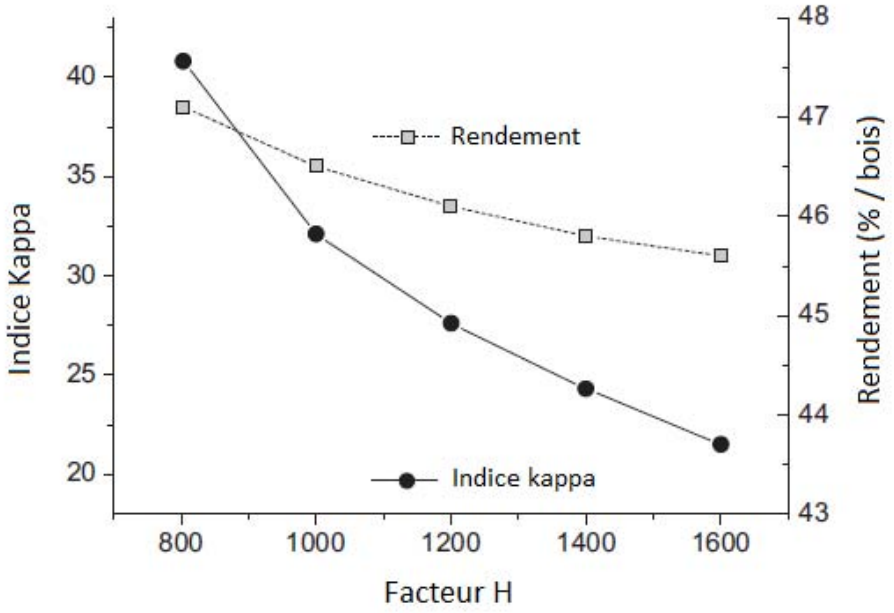


Figure I.14. Variation de l'indice kappa et du rendement en fonction du facteur H (Epicéa/pin = 1/1 ; dilution 3,8 ; température maximale 170°C ; alcali effectif 19% ; sulfidité 38%) [69]

Hatton [71] décrit un modèle pour prédire l'indice kappa (IK) en fonction du facteur H et de l'alcali effectif (AE) selon l'équation :

$$IK = \alpha - \beta \cdot [(\log \text{facteurH})(AE)^n]$$

où α et β sont des paramètres ajustables.

La délignification est causée par deux types de changements structuraux dans la lignine qui peuvent être liés l'un à l'autre. Le premier implique la rupture de liaisons entre les unités structurales de la lignine et le deuxième comprend l'introduction de groupements hydrophiles dans le polymère et dans ses fragments. Dans les conditions de délignification alcalines (soude, kraft ou sulfite alcalin), les principales réactions de fragmentation de la lignine sont la rupture des liaisons α-aryl éther dans les unités phénoliques et des liaisons β-aryl éther dans les unités phénoliques et non-phénoliques [2]. Parmi les autres réactions on peut citer la déméthylation, la sulfonation et la condensation. Les espèces réactives (HO^- et HS^-) contenues dans les liqueurs attaquent principalement les atomes de carbone qui présentent des groupements hydroxyles, alcoxyles ou phénoxyles. La rupture des liaisons éther conduit également à une augmentation du caractère hydrophile de la lignine car des groupements phénoliques sont libérés. La lignine dépolymérisée est dissoute dans la liqueur de cuisson sous forme de phénolates de sodium. Des études avec des modèles de lignine ont permis d'établir les principales réactions de délignification dans le procédé kraft.

III.3.1.1. Formation de méthylène-quinones

Dans la phase initiale de la délignification, les unités phénoliques conduisent à des méthylène-quinones. C'est l'étape lente de la délignification.

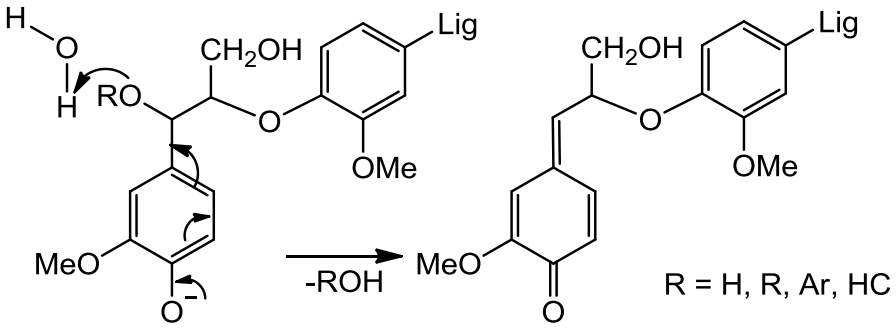


Figure I.15. Rupture des liaisons α-aryl éther phénoliques [5]

La formation de RO^- dépend de la structure du radical R (figure I.15):

- Si R est aryle (Ar), on forme ArO^-, la réaction mène à la fragmentation de la lignine.
- Si R est alkyle (R), on forme ROH [2].
- Si R est une structure hydrate de carbone (HC), la réaction entraîne une rupture de la liaison hydrate de carbone/lignine et conduit à une libération des fragments lignine en solution.

III.3.1.2. Rupture des liaisons β-aryl éther phénoliques

La rupture des liaisons β-éther phénoliques implique la formation d'intermédiaires méthylène-quinones qui peuvent subir deux types de réactions en fonction du procédé de cuisson et des espèces actives présentes (figure I.16).

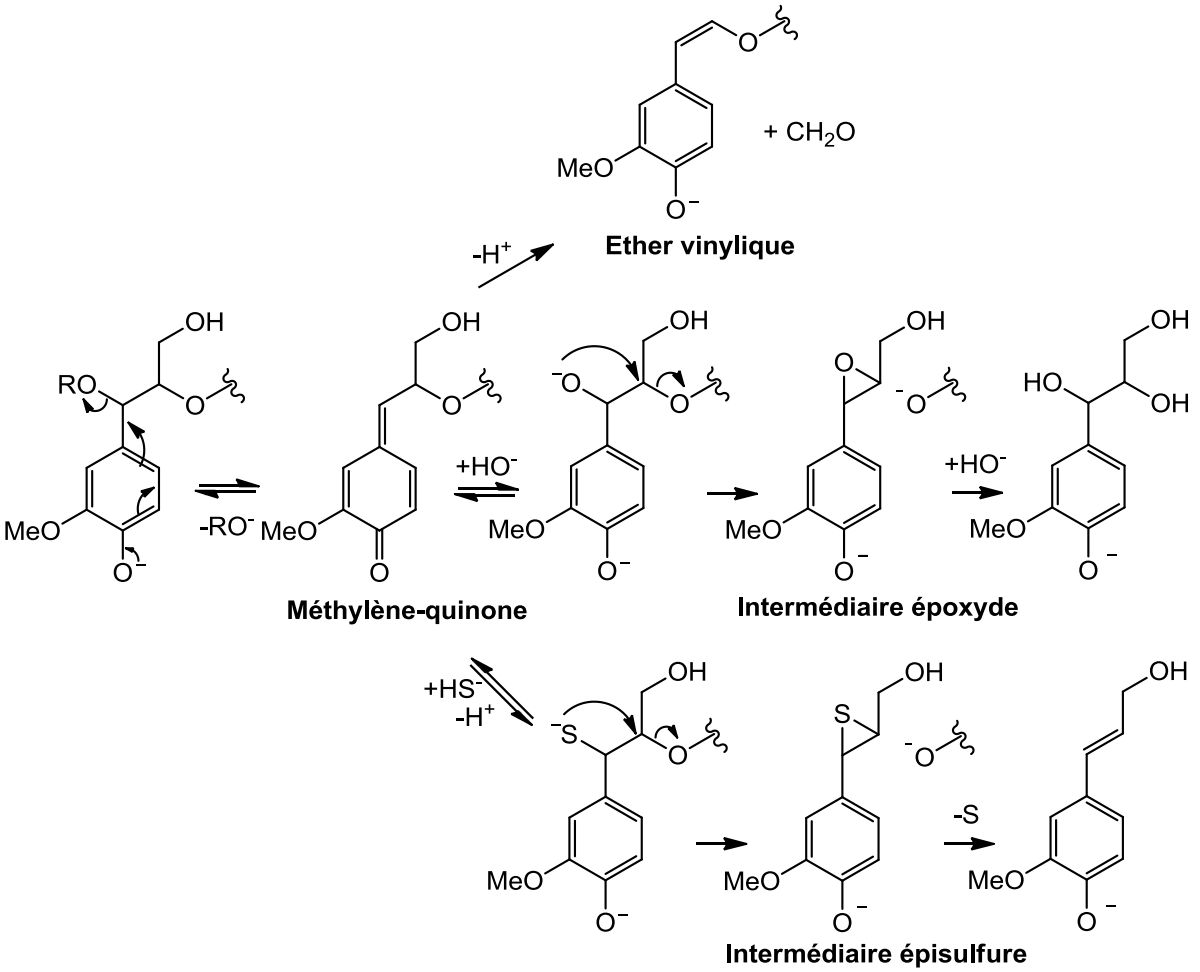


Figure I.16. Rupture des liaisons β-aryl éther phénoliques et rétroaldolisation [39]

Le premier type est l'attaque des ions provenant de la liqueur. L'attaque des ions hydroxyles sur le carbone en α peut conduire à l'hydroxylation via un époxyde par rupture de la liaison β-aryl éther dans les unités p-phénoliques. L'attaque des ions hydrogénosulfures (nucléophiles forts) conduit à la rupture de la liaison β-aryl éther avec simultanément la formation d'un intermédiaire épisulfure. En fonction de la température de cuisson, l'épisulfure peut dimériser en formant un 1,4-dithiane (~100°C) et se décomposer pour former du soufre élémentaire et la structure type styrénique correspondante. Le procédé kraft est plus rapide que le procédé soude car l'atome de soufre est plus nucléophile que l'atome d'oxygène.

Le deuxième type de réaction des méthylène-quinones est une réaction de rétroaldolisation par arrachement d'un proton, l'élimination du groupement β-hydroxyméthyle terminal de la méthylène-quinone avec la génération de formaldéhyde et la formation d'une structure de type éther vinylique.

III.3.1.3. Rupture des liaisons β-aryl éther non-phénoliques

Les liaisons β-aryl éther non-phénoliques sont rompues de manière similaire aux fragmentations mises en œuvre dans les composés phénoliques homologues, mais avec une cinétique plus lente. La rupture de ces liaisons se produit par l'attaque des ions hydroxyles via un intermédiaire époxyde qui est ensuite ouvert en formant une structure α,β-glycol [22,46,70]. Cette réaction favorise la délignification par la fragmentation de la lignine (Lig-OH) en formant de nouveaux groupements hydroxy phénoliques (figure I.17).

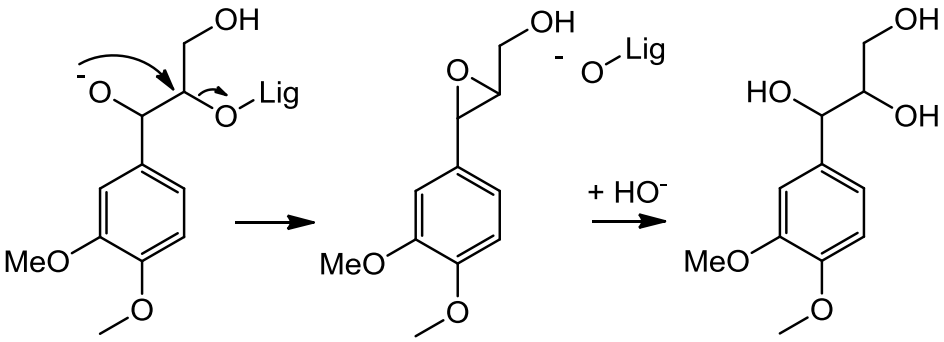


Figure I.17. Rupture des liaisons β-aryl éther non phénoliques [2,70]

III.3.1.4. Déméthylation

La lignine est partiellement déméthylée par l'action des ions hydrogénosulfures avec formation de sulfure de méthyle (mercaptan) qui peut être converti en sulfure de diméthyle par réaction avec un autre groupement méthoxy de la lignine (figure I.18). En présence d'oxygène, le sulfure de méthyle peut être oxydé en disulfure de diméthyle. Ces sous-produits sont des composés très volatils et extrêmement malodorants contribuant à l'odeur caractéristique associée au procédé kraft. Ces dérivés sont responsables du problème de pollution de l'air. Les ions hydroxyles qui sont des nucléophiles moins forts que les ions hydrogénosulfures engendrent comparativement peu de réactions de déméthylation avec formation de méthanol [2]. Cependant cette réaction est importante car elle forme des catéchols qui sont susceptibles de s'oxyder en ortho-quinones fortement colorées en rouge [22]. La déméthoxylation est plus importante en cuisson kraft que lors du procédé soude ; dans les résineux, environ 10% des groupements méthoxyles sont éliminés pendant le procédé kraft [39].

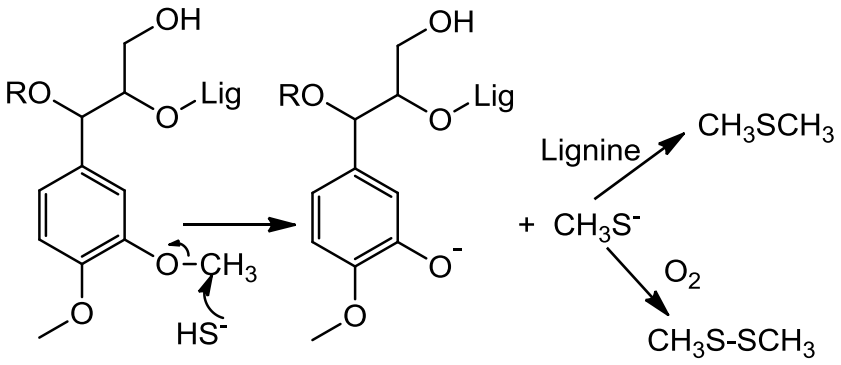


Figure I.18. Réaction de déméthylation [2]

III.3.1.5. Condensation

Lors des cuissons alcalines (soude et kraft) des liaisons C-C peuvent se former entre les entités de lignine. Elles conduisent à des structures condensées qui ralentissent la dissolution de la lignine, particulièrement lors du stade final de la cuisson. Il a été suggéré que la plupart des condensations impliquaient la position libre C-5 des unités phénoliques avec formation de structures diarylméthane. L'une des réactions concerne l'anion phénolate et l'intermédiaire méthylène-quinone, avec la formation d'une liaison α-5 (figure I.19) [2,46].

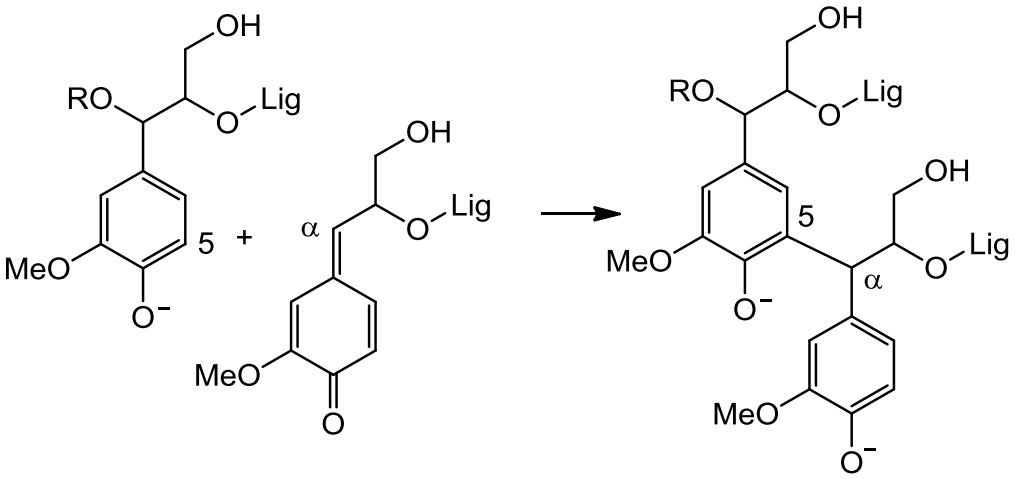


Figure I.19. Réaction de condensation avec les méthylène-quinones [39,46]

De même, la condensation entre deux ions phénolates peut impliquer des produits d'élimination, tel que le formaldéhyde, en formant des structures diarylméthane (figure I.20) [46].

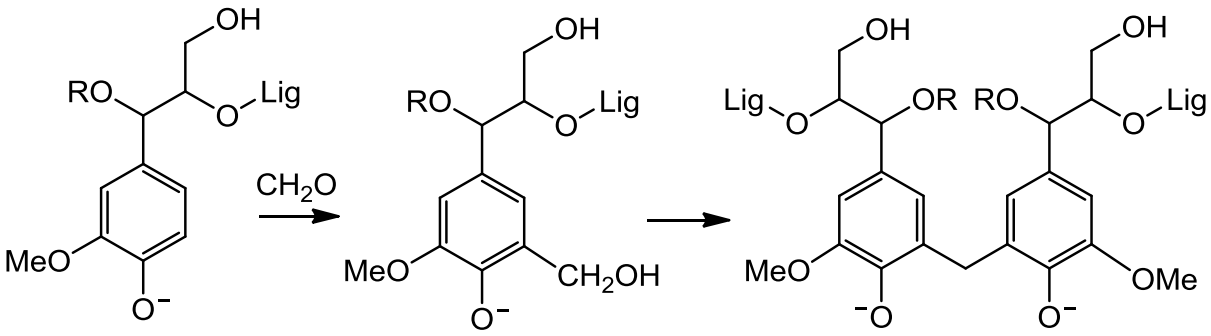


Figure I.20. Réaction de condensation entre des ions phénolates [39,46]

Comme la plupart des condensations implique la position C-5 du cycle aromatique des unités phénylpropanes de la lignine, il n'est pas étonnant que la lignine de résineux à structure gaïacyle soit plus sujette à des réactions de condensation que la lignine de feuillus à structure gaïacyle et syringyle. La condensation des fragments de lignine conduit à une augmentation de leur masse moléculaire et à une diminution de leur solubilité dans la liqueur de cuisson.

III.3.2. Les réactions des polysaccharides

Une quantité plus ou moins grande de polysaccharides est éliminée du bois pendant la cuisson. Dans des conditions alcalines, les principales réactions des polysaccharides mises en jeu sont les réactions de peeling, de stabilisation et la rupture des liaisons glycosidiques. La réaction de peeling est responsable de la perte en rendement puisque plus de 30% des polysaccharides sont perdus pendant la cuisson [2].

La sélectivité de la délignification peut être exprimée comme le rapport massique entre la lignine et les polysaccharides éliminés du bois à un temps de cuisson ou à un degré de délignification déterminé. Une sélectivité élevée signifie des pertes faibles en polysaccharides. En fonction des conditions, la sélectivité de la délignification peut varier fortement.

Le procédé alcalin, en général, présente une dégradation des composants polysaccharidiques plus importante que le procédé acide ; il y a donc une sélectivité plus faible. Toutefois, grâce à sa structure cristalline et à son degré de polymérisation élevé, la cellulose est moins affectée par cette dégradation que les hémicelluloses. Bien que les hémicelluloses soient plus facilement dégradées par réaction de peeling que la cellulose, la structure des hémicelluloses peut avoir un effet sur la vitesse de réaction observée. La

présence de groupes latéraux le long du squelette des hémicelluloses peut empêcher la réaction de peeling et faciliter la stabilisation.

III.3.2.1. Réactions de peeling et de stabilisation

La dégradation des polysaccharides en milieu alcalin a lieu pendant le stade initial de la délignification. La concentration en alcali est élevée et la saponification des groupements acétyles dans les chaînes hémicellulosiques est importante.

La réaction de peeling primaire implique l'élimination successive d'une unité de monosaccharide à partir du groupement terminal réducteur. Elle commence dès que le bois est en contact avec la liqueur ; elle est rapide même pour une température de 100°C. Pendant la période de chauffage, la réaction de peeling (initiée dès 60-70°C) conduit à la formation d'une nouvelle unité terminale réductrice et d'un acide iso-saccharinique correspondant. En plus des hydroxyacides, on forme également des acides formique et acétique et de faibles quantités d'acides dicarboxyliques [59]. A des températures supérieures à 60-70°C la vitesse de la réaction de peeling est supérieure à celle de la réaction de stabilisation. Pour stabiliser les polysaccharides, l'unité du groupe terminal doit être transformée en un acide méta-saccharinique non-réducteur qui est stable dans les conditions de cuisson. Généralement environ 50-60 unités monosaccharidiques sont éliminées avant qu'une réaction de stabilisation se produise et arrête la dégradation.

La réaction de peeling dépend de plusieurs paramètres [2] :

- structure physique du substrat (accessibilité de la cellulose à l'alcali),
- nature des unités osidiques (vitesse de réaction : mannose < glucose < xylose),
- type et concentration de l'alcali (le peeling diminue quand l'alcali est concentré),
- additifs (ils réduisent ou préviennent le peeling en modifiant chimiquement les groupements réducteurs terminaux).

Les mécanismes de la réaction de peeling et de la réaction de stabilisation sont schématisés dans la figure I.21.

La réaction de peeling est initiée par l'énolisation du groupement terminal réducteur, suivi par la β-élimination via un intermédiaire l'ion énolate [72]. Le réarrangement d'un groupement terminal réducteur dans un intermédiaire 2-cétonique est suivi d'une β-élimination d'un groupe alcoxyle. L'unité monosaccharidique coupée se réarrange dans une structure 2,3-dicétonique à partir de laquelle se forme soit un acide gluco-iso-saccharinique soit un acide xylo-iso-saccharinique *via* un réarrangement de type benzylique. La dicétone

peut être aussi dégradée en glycéraldéhyde par réaction rétroaldolique, et donner ultérieurement un acide lactique. La réaction de stabilisation du groupement terminal la plus prépondérante est une élimination β-hydroxy à partir des groupements aldéhydiques terminaux. L'intermédiaire dicarbonylé formé est transformé en un acide méta-saccharinique terminal par un réarrangement de type benzylique.

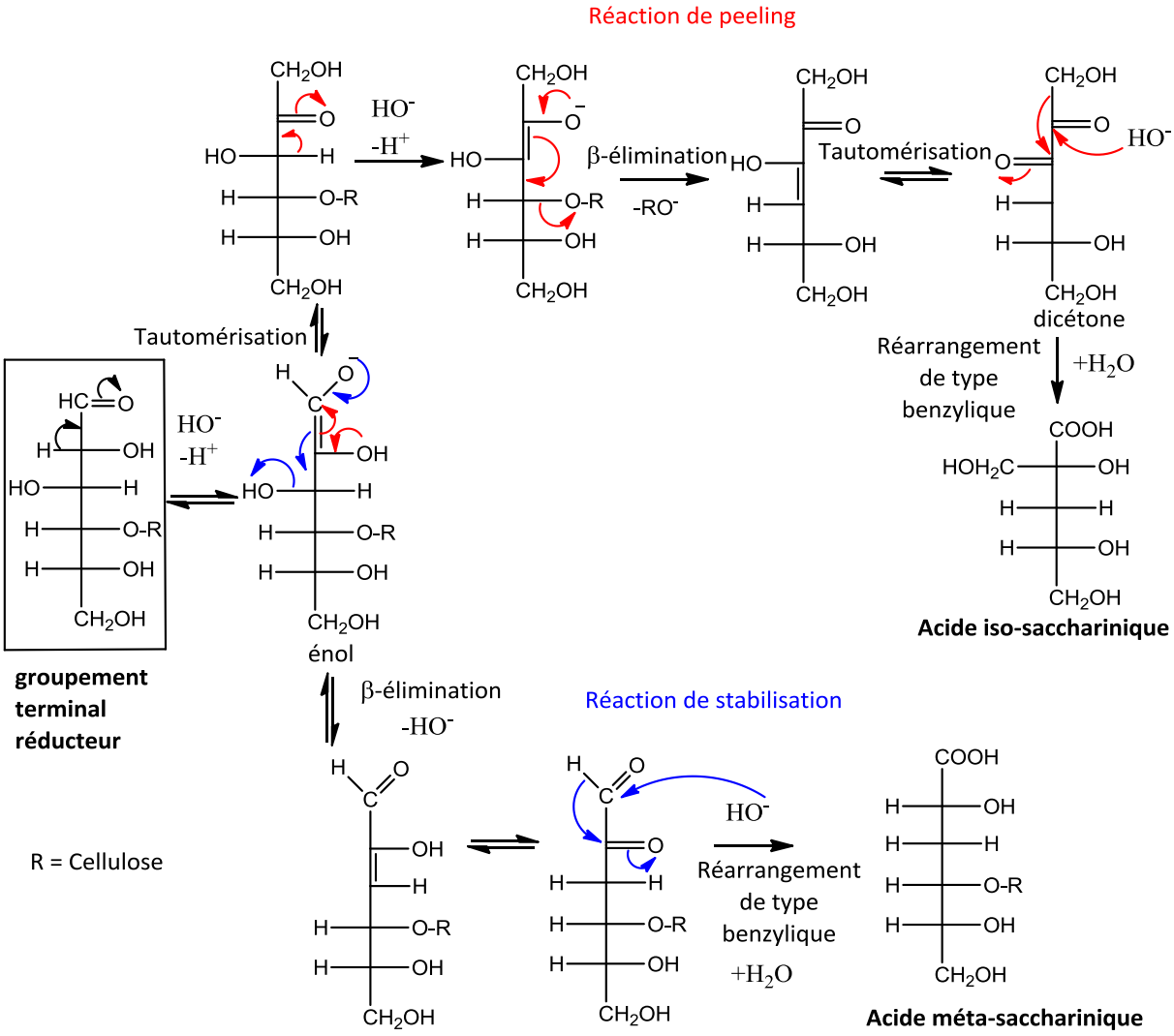


Figure I.21. Le mécanisme des réactions de peeling et de stabilisation en milieu alcalin [39]

Avec le degré d'avancement de la réaction, le pH de la liqueur de cuisson diminue avec l'augmentation du contenu en acide acétique et acide iso-saccharinique. Les réactions de peeling et de stabilisation sont fortement dépendantes du pH, de telle sorte qu'au début de la cuisson (pH élevé, basse température), la vitesse de réaction de stabilisation est supérieure à celle de la réaction de peeling. Les concentrations élevées en alcali favorisent le réarrangement de type benzylique et l'élimination d'hydroxyde qui prédominent sur l'isomérisation et la β-élimination des chaînes de polysaccharides.

III.3.2.2. Hydrolyse alcaline

Les liaisons glycosidiques sont aléatoirement hydrolysées à des températures supérieures à 150°C, en formant deux chaînes plus courtes et un nouveau groupement terminal qui peut initier de nouvelles réactions de peeling (peeling secondaire) et ainsi contribuer à la dégradation des polysaccharides. L'hydrolyse alcaline contribue à la réduction significative de la masse moléculaire des polysaccharides qui est un facteur important de l'affaiblissement des propriétés physiques des pâtes. Le mécanisme de cette réaction est présenté dans la figure I.22.

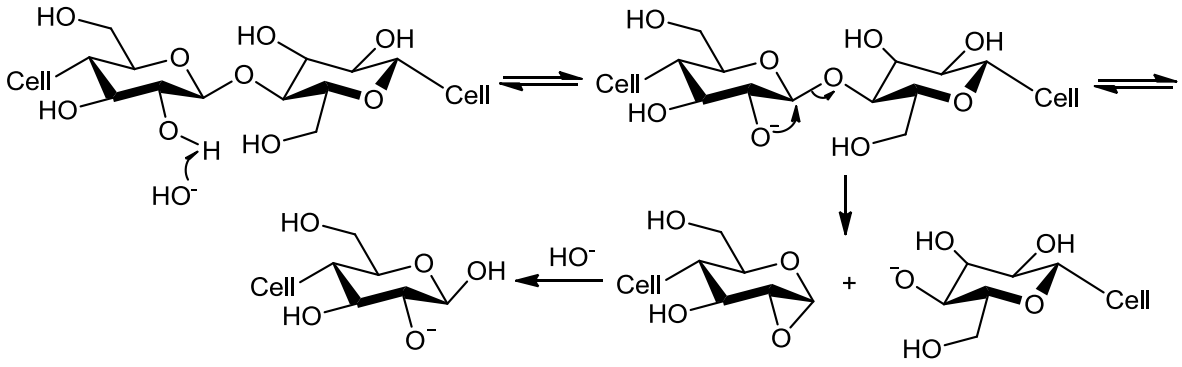


Figure I.22. Mécanisme de la réaction d'hydrolyse alcaline [73]

IV. Les additifs

Plusieurs additifs ont été testés dans l'industrie ou à l'échelle du laboratoire pour augmenter le rendement en pâte cellulosique des procédés kraft ou soude. Ces additifs, sont l'anthraquinone et ses dérivés, les polysulfures [74,75], le borohydrure de sodium [76], les amines [77], les surfactants [78,79],...

IV.1. Polysulfures

L'ajout de polysulfures pendant le procédé kraft permet d'augmenter considérablement le rendement en pâte pour un contenu donné en lignine, en laissant plus de polysaccharides dans la pâte, essentiellement des hémicelluloses. Les polysulfures jouent un rôle de catalyseur de la réaction d'oxydation des polysaccharides, en stabilisant les glucomannanes sous forme d'acides aldoniques et en gardant le même contenu de cellulose et de xylane que dans la cuisson kraft conventionnelle [80]. L'augmentation du rendement est proportionnelle à la quantité de polysulfures ajoutée dans la cuisson [81]. Les polysulfures de

calcium sont plus efficaces que ceux de sodium car ils forment des acides plus stables en milieu alcalin [59]. Ils permettent de cuire le bois à un indice kappa plus faible sans affecter le rendement et de blanchir avec moins de produits chimiques. Les polysulfures peuvent être introduits par différentes méthodes :

- oxydation à l'air du sulfure de sodium dans la liqueur blanche,
- addition du soufre élémentaire à la liqueur,
- utilisation d'un oxydant inorganique spécifique.

Le polysulfure introduit subit deux réactions importantes pendant la cuisson. L'une est sa décomposition thermique indésirable en sulfure et thiosulfate qui mène à la perte du polysulfure. L'autre réaction est l'oxydation d'un groupement carbonyle par le polysulfure, qui stabilise les polysaccharides vis-à-vis de la réaction de peeling.

$$2Na_2S_3 + 6NaOH \rightarrow 4Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$
$$2RCHO + Na_2S_3 + 6NaOH \rightarrow 2RCOONa + 3Na_2S + 4H_2O$$

Li et al [72] ont constaté que dans la cuisson avec un polysulfure, la vitesse de délignification est la même que dans le procédé kraft conventionnel et que l'augmentation du rendement est principalement due à une concentration plus élevée d'hémicelluloses dans les pâtes (glucomannane). L'addition de 1 à 3% de polysulfures permet d'augmenter le rendement en pâte de 2 à 3%.

IV.2. Anthraquinone (AQ) et ses dérivés

L'anthraquinone (figure I.23) qui se présente sous forme d'une poudre jaune, peut être obtenue par l'oxydation directe de l'anthracène par le dioxyde de sélénium [82], par la réaction de Diels-Alder entre la naphtoquinone ou la benzoquinone et le butadiène [83] ou par une substitution de Friedel-Crafts du benzène avec l'anhydride phtalique [84].

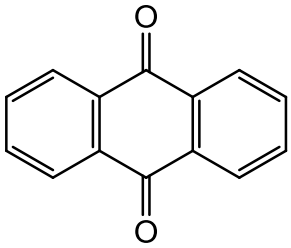


Figure I.23. La structure de l'anthraquinone [48]

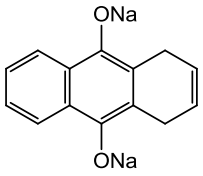
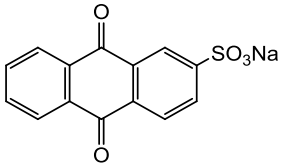
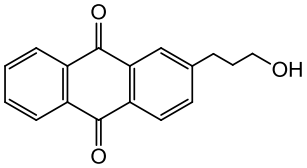
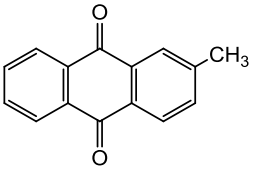
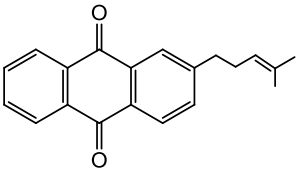
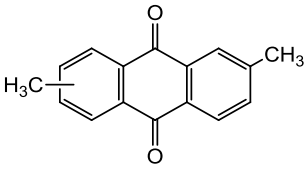
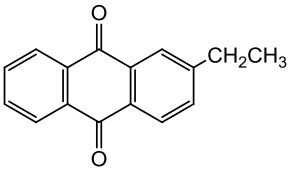
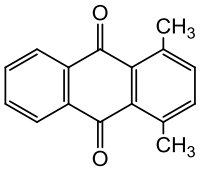
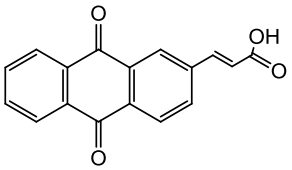
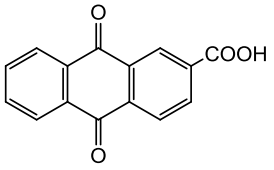
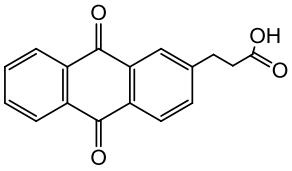
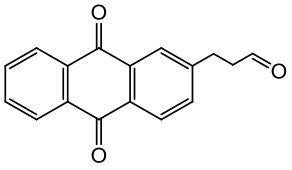
L'anthraquinone est utilisée industriellement comme intermédiaire dans la fabrication de colorants et de pigments [85], de l'eau oxygénée [86,87], d'additif dans la fabrication de la pâte à papier [88],...

La toxicité de l'anthraquinone a été étudiée sur les animaux (rats, souris) mais pas sur les humains. Les valeurs de toxicité rapportées sont de 3,5 g/kg (DL_{50}) pour l'administration cutanée à des rats, 1,3 g/m^3 (CL_{50}) par inhalation pour le rat et 5 g/kg (DL_{50}) pour les souris par voie orale [89]. L'anthraquinone est impliquée dans certains types de cancer (foie, rein, vessie, thyroïde) chez le rat et la souris [90].

IV.2.1. L'historique

L'anthraquinone et ses dérivés ont été étudiés comme additifs de cuisson papetière à partir des années 1970 et a été utilisée dans l'industrie pour la première fois en 1977 [91].

Tableau I.2. Les dérivés de l'anthraquinone utilisés en cuisson kraft et soude

 DDA [92]	 Sodium 2-AQ-sulfonate [91,93]	 2-(2-AQ)-propanol [93]
 2-Me-AQ [94]	 2-Me-5-(2-AQ)-2-pentène [93]	 2,6/7-diMe-AQ [95]
 2-Et-AQ [94]	 1,4-diMe-AQ [94]	 acide 3-(2-AQ)-acrylique [93]
 AQ-2-COOH [93]	 acide 3-(2-AQ)-propionique [93]	 3-(2-AQ)-propanal [93]

Une liste des dérivés de l'anthraquinone, testés en cuisson soude et kraft est donnée dans le tableau I.2. Parmi ceux-ci, seuls l'anthraquinone et le sel de sodium du 1,4-dihydro-

9,10-dihydroxyanthracène (DDA) [92] ont été utilisés industriellement. Certains d'entre eux sont meilleurs que l'anthraquinone mais leur coût de fabrication est trop élevé pour une utilisation industrielle.

L'anthraquinone est utilisée comme additif dans les procédés soude, kraft, sulfite et « organosolv » pour la cuisson des résineux, feuillus ou mêmes des plantes annuelles ou des résidus agricoles tels que la bagasse et la paille de blé. La quantité d'anthraquinone nécessaire dépend du type de procédé choisi, mais aussi du type de bois. En industrie, on utilise entre 0,05 et 0,1% d'AQ par rapport au bois sec pour les feuillus et les résineux dans la cuisson alcaline; Ce taux permet d'augmenter le rendement de 1 à 2% pendant que l'alcali effectif diminue de 6 à 10% [96]. En laboratoire, nous pouvons ajouter jusqu'à 0,5% d'AQ.

L'anthraquinone joue un double rôle car elle accélère la délignification et améliore le rendement de la cuisson en protégeant les polysaccharides de l'hydrolyse alcaline. L'effet catalytique de celle-ci est dû à un mécanisme redox cyclique qui sera discuté plus en détail par la suite (cf. chapitre I, paragraphe IV.2.3).

Certaines études [96] montrent que la cuisson en présence de 0,1% d'AQ et de faibles sulfidités comporte une action environnementale bénéfique. L'anthraquinone permet de réduire la pollution de l'air en diminuant l'émission des composés soufrés et les rejets du blanchiment.

Le procédé soude-AQ permet d'augmenter la sélectivité par rapport au procédé soude. Le procédé soude-AQ est plus souvent appliqué pour les feuillus ou les plantes annuelles mais en augmentant la quantité d'anthraquinone utilisée, il peut être efficace aussi pour la cuisson des résineux qui possèdent un taux de lignine plus élevé que les feuillus et les plantes annuelles [96].

La solubilité et la stabilité de l'anthraquinone et de ses dérivés sont deux paramètres qui influencent leurs efficacités. Holton [91] a conclu que la solubilité de l'additif est moins importante que la stabilité dans les conditions de cuisson. Il a souligné que la présence de groupes électro-attracteurs tels que des sulfonates augmente la solubilité du composé, mais en même temps diminue son efficacité ; à l'inverse, les groupes donneurs d'électrons semblent améliorer l'efficacité de l'additif.

L'anthraquinone ajoutée dans le procédé kraft perd de son activité lorsqu'on augmente le taux de sulfidité [96-98]. Des études [99,100] montrent qu'elle permet l'utilisation des liqueurs blanches à faible sulfidité tout en préservant la qualité de la pâte obtenue. Par

ailleurs, dans certains cas, l'augmentation de la sulfidité et d'anthraquinone peut permettre une réduction de la quantité d'alcali actif nécessaire et une augmentation du rendement en pâte à indice kappa constant [97-99,101]. Réduire la sulfidité peut avoir des avantages dans la réduction de la corrosion de la chaudière de récupération et des émissions de dérivés soufrés [96,99,102].

IV.2.2. Le procédé kraft-AQ

L'anthraquinone accélère la fragmentation de la lignine par rupture des liaisons β-alkyl aryl éther. Le pourcentage de ces liaisons diminue pendant la cuisson augmentant ainsi le contenu en groupes hydroxy phénoliques dans la liqueur noire, surtout vers la fin de la cuisson. La vitesse de dissolution de la lignine est proportionnelle à la vitesse de formation des groupes hydroxy phénoliques dans la liqueur [103]. Les performances de l'anthraquinone dans la cuisson kraft à des indices kappa inférieurs à 50 sont bien connues. Cet additif conduit à la réduction de l'indice kappa et à des rendements plus élevés, généralement sans affecter (ou très peu) les propriétés physiques des pâtes [80,97,104-106]. Jiang [80] (1995) affirme que l'addition d'anthraquinone dans les cuissons des résineux pour des indices kappa plus faibles (8 à 12) diminue la résistance des pâtes.

L'anthraquinone peut être ajoutée dans le lessiveur dans le flux de liqueur blanche ou avec la liqueur noire. Elle est ajoutée sous forme dispersée en solution aqueuse d'environ 50% massique [96]. L'utilisation de l'AQ en cuisson implique des problèmes de viscosité et des dépôts d'AQ dans les évaporateurs de liqueur noire. Les experts du secteur indiquent que les dépôts liés à l'utilisation d'AQ sont dues à une taille de particule plus grande. Une tendance dans l'industrie va vers une plus petite taille des particules, ce qui réduit la tendance de dépôt [107]. Lors d'essais industriels, il est important d'analyser les niveaux d'AQ résiduels dans les liqueurs noires kraft, et de confirmer que le contenu AQ est dans les limites recommandées [108].

La concentration en AQ diminue pendant la cuisson [109]. L'utilisation croissante d'AQ dans les usines kraft se traduit aussi par une augmentation des résidus AQ dans le tall-oil brut. Le contenu total d'AQ se trouvant dans la liqueur noire en fin de cuisson est de 15,8% de la quantité initiale d'AQ. A 150°C il y'a 49% de l'AQ total dans la liqueur. En d'autres termes, 51% d'AQ passe ou pénètre les copeaux de bois dans le processus kraft-AQ [72]. En général, la fraction tall-oil contient entre 5 et 95% d'anthraquinone, entre 5 et 75% d'acides gras et entre 2,5 et 25% produits non saponifiables [110].

Waston et al (1993) ont montré que nous pourrions récupérer 47 à 52% de la charge d'origine d'AQ sous forme soluble de ces liqueurs noires lors de l'ajout soit 0,025% ou 0,05% AQ soluble à la cuisson [99].

L'effet de l'anthraquinone dans la cuisson kraft des résineux à indice kappa élevé, n'a pas été beaucoup étudié. Holton et Chapman [88] (1977) ont examiné l'effet de l'anthraquinone dans la cuisson kraft du pin à des indices kappa 60-90, à l'échelle du laboratoire, du pilote et de l'usine. Ils ont montré que l'ajout de 0,05% d'AQ permet de réduire de 15 points l'indice kappa dans les mêmes conditions et elle réduit de 1,5 point l'alcali actif et augmente de 2-3% le rendement, pour un même indice kappa. Sans aucune précision sur l'écart des données traitées, Goel et al [111] (1980) ont affirmé que l'anthraquinone permet de diminuer l'alcali actif et d'augmenter le rendement de 1,7%, à un indice kappa visé de 97. Cependant, les données de la littérature concernant les gains de rendements dûs à l'ajout d'anthraquinone pour des indices kappa élevés restent contradictoires. Nous discuterons ce point lors de l'exposé de nos travaux.

La cuisson kraft du bois en présence d'un mélange de polysulfures et d'anthraquinone a un effet de synergie sur l'augmentation du rendement car le gain obtenu est supérieur à la somme des gains individuels de l'anthraquinone et du polysulfure, utilisés séparément [92]. Cet effet diminue à des indices kappa faibles. Li et al [72,112] (1998, 2002) ont proposé un mécanisme pour cet effet de synergie : une partie du polysulfure participe aux réactions avec la lignine et les polysaccharides, similairement à l'anthraquinone dans le cycle redox, ce qui consomme le polysulfure pendant la cuisson. Ils ont montré que le procédé kraft en présence de polysulfures et d'anthraquinone a une vitesse de délignification plus rapide, qu'il protège davantage les polysaccharides et qu'il retient plus de glucomannanes pour un gain en rendement plus élevé. L'accélération de la délignification aide le polysulfure à avoir un meilleur accès aux hémicelluloses, et cela conduit à stabiliser encore plus les polysaccharides. En même temps, l'anthraquinone retarde la décomposition du polysulfure, et une concentration plus élevée en polysulfure dans la liqueur empêche la dégradation ultérieure des polysaccharides.

L'utilisation de surfactants (dodécylsulfate de sodium,…) dans la cuisson alcaline peut améliorer les propriétés à l'interface entre la liqueur et le bois et par conséquent augmenter la pénétration de la liqueur dans le bois [79,113]. L'ajout des surfactants dans la cuisson kraft-AQ améliore le contact entre l'anthraquinone et le bois et/ou les réactions entre l'anthraquinone et les polysaccharides (ou autres agents de réduction contenus dans le bois) [108].

IV.2.3. Le mécanisme d'action de l'anthraquinone

L'anthraquinone a différents états d'oxydation. Elle peut accepter un ou deux électrons et se transformer en un radical anion ou en un dianion (figure I.24). Dans la cuisson alcaline, deux phénomènes importants se produisent: une accélération de la vitesse de délignification qui réduit le temps disponible à la dégradation des polysaccharides et en même temps une stabilisation des polysaccharides contre la réaction de peeling, ayant comme résultat un rendement en pâte nettement plus élevé.

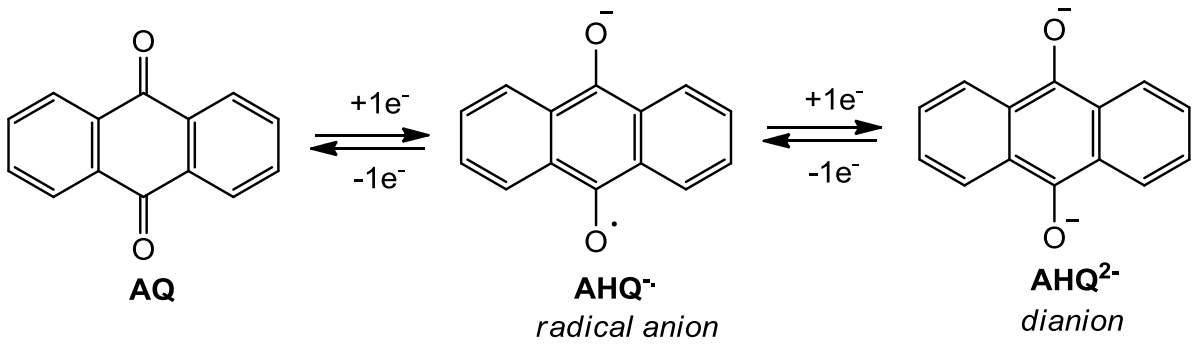


Figure I.24. Les différents états d'oxydation de l'anthraquinone

Les potentiels redox de l'anthraquinone dans le diméthylsulfoxyde avec 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium par rapport au couple Ag/AgCl sont de -0,78 V pour un premier électron transféré et -1,53 V pour un deuxième électron transféré. Dans l'acétonitrile, ces potentiels redox ont pour valeurs -0,92 V et -1,72 V [114].

Plusieurs auteurs [96,115] ont proposé que l'anthraquinone ou des composés similaires ajoutés en faibles quantités dans un procédé alcalin agissent par un cycle redox pendant la cuisson. Fleming et al [116] d'une part et Löwendahl et Samuelson [117] d'autre part, ont indiqué que l'efficacité de l'anthraquinone dans la cuisson soude est due à la réduction de l'anthraquinone en anthrahydroquinone (AHQ) par les polysaccharides et à l'oxydation de l'AHQ en AQ par la lignine (figure I.25).

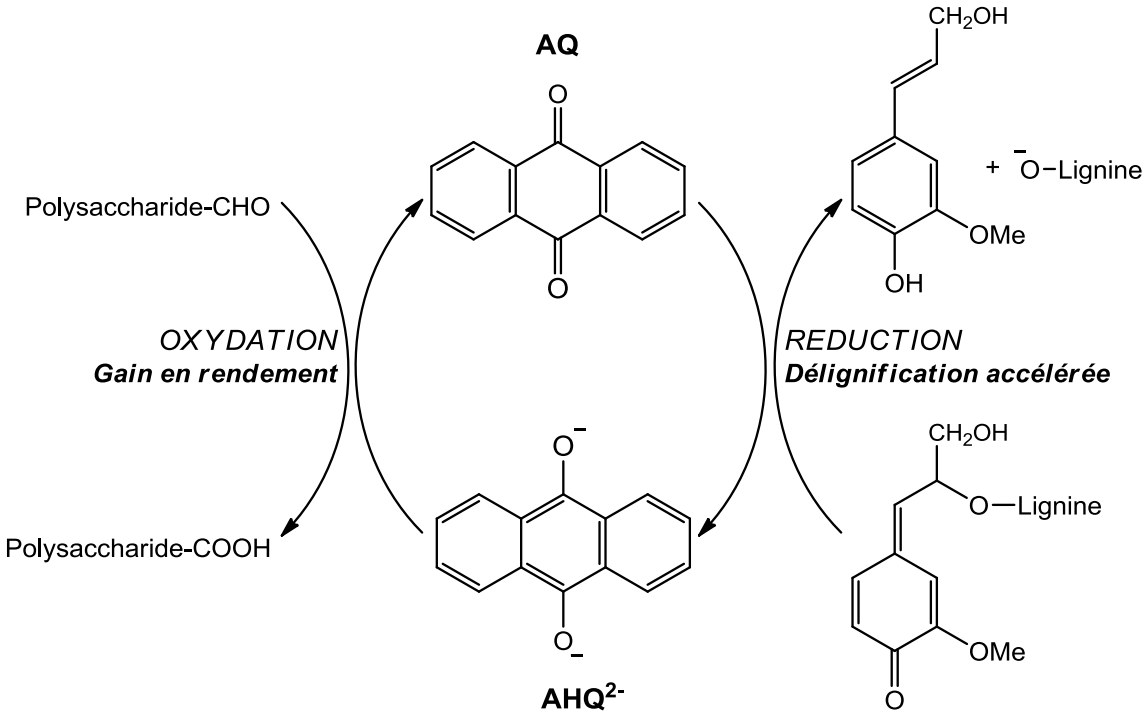


Figure I.25. Le cycle redox de l'action catalytique de l'anthraquinone

Dans ce cycle, le groupement carbonyle terminal des polysaccharides est oxydé en acide aldonique stable en milieu alcalin, ce qui stabilise les polysaccharides contre les réactions de peeling. L'AHQ s'oxyde en AQ et, simultanément, elle peut rompre les liaisons β-éther phénoliques de la lignine. Cette lignine, partiellement dépolymérisée, peut être dégradée ultérieurement par la soude à des températures élevées. Ainsi, l'anthraquinone est efficace en quantités catalytiques sous sa forme réduite. Plus la concentration d'AHQ est élevée, plus l'effet de l'anthraquinone est important. Toutefois, le procédé soude-AQ ne peut pas produire de la pâte à papier avec les mêmes propriétés à des coûts comparables au procédé kraft au moins sur les résineux compte tenu du prix de l'anthraquinone.

Fullerton [118] a trouvé que l'oxygène de l'air présent pendant la cuisson soude-AQ diminue l'efficacité de l'oxydation de l'AHQ pour reformer l'AQ. L'absence d'oxygène augmente la vitesse de délignification et permet de diminuer de 40% la quantité d'anthraquinone utilisée en présence d'air.

Dimmel et son équipe [114,119] ont étudié en détail le mécanisme d'action de l'anthraquinone et ont montré l'existence d'un mécanisme par transferts monoélectroniques successifs (figure I.26). La forme réduite de l'anthraquinone AHQ^{2-} transfère un électron à la méthylène-quinone (MQ) formée en milieu alcalin (étape lente de la réaction). L'anion radical $MQ^{\cdot -}$ formé est instable et se décompose par rupture de la liaison

β-O-4 en un radical phénoxyle et un anion phénolate. Le radical subit un deuxième transfert d'électron à partir d'une des formes réduites de l'anthraquinone pour former le phénolate.

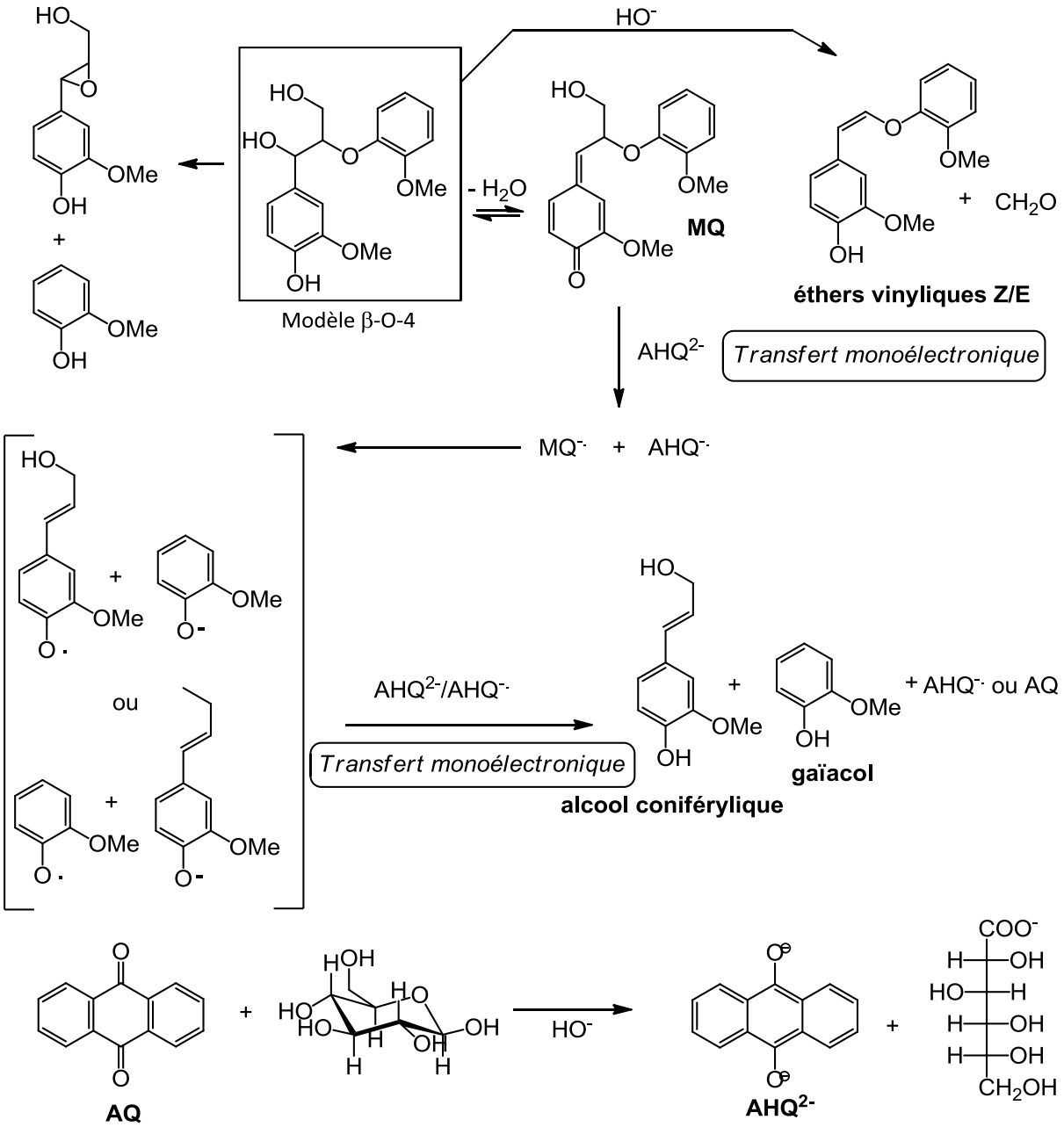


Figure I.26. Mécanisme de l'action catalytique de l'anthraquinone sur le modèle β-O-4

Dans la figure I.27, nous avons présenté le mécanisme d'action de l'anthraquinone sur le modèle de lignine « horloge » proposé par Dimmel et al [115] (1996), pour préciser les étapes les plus importantes de l'action de l'anthraquinone dans la cuisson alcaline.

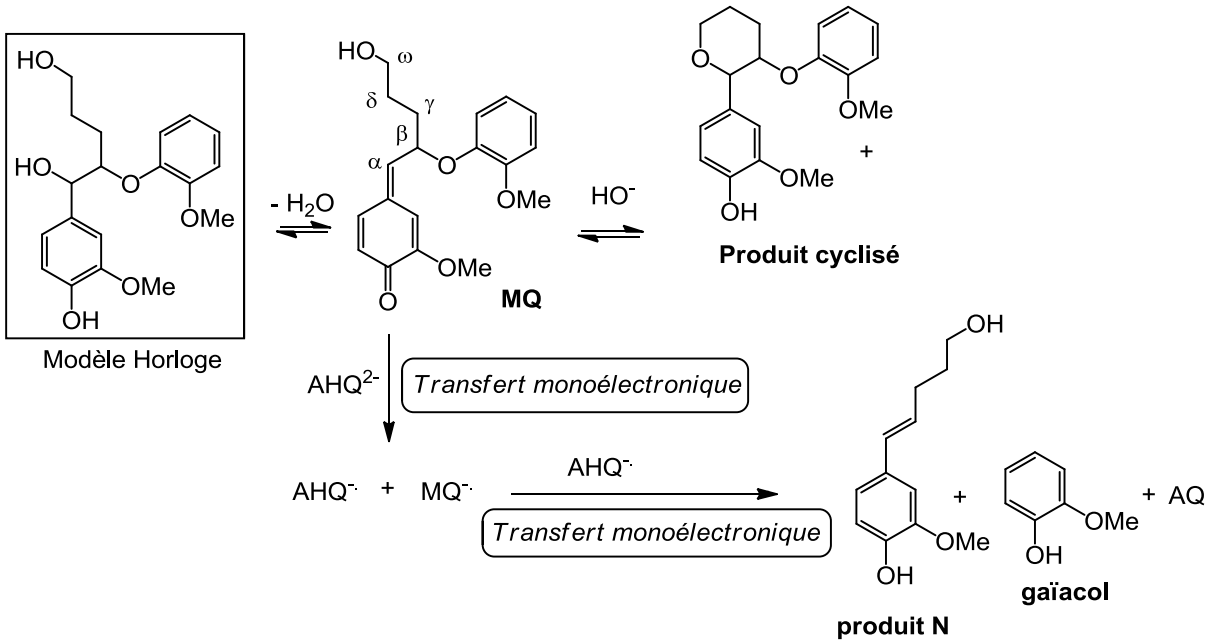


Figure I.27. Mécanisme de l'action catalytique de l'anthraquinone sur le modèle « horloge »

Il se forme préférentiellement du gaïacol et du produit N (issus du transfert monoélectronique) au détriment du produit cyclisé formé par addition nucléophile de HO^- en ω sur le carbone α de MQ.

V. Résultats du programme PULPCAT (2004-2008)

Le travail de thèse s'inscrit dans le prolongement du programme Pulpcat qui a eu pour objectif de développer des catalyseurs de cuisson papetière recyclables à base de dérivés anthraquinoniques. Le consortium a réuni des laboratoires universitaires de recherche fondamentale (Laboratoire de Chimie des Substances Végétales, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques), une cellule de transfert (Institut du Pin), trois industriels spécialisés dans la recherche papetière (Smurfit, Papeteries de Gascogne, Tembec) et un industriel (Dérivés Résiniques et Terpéniques) spécialisé dans la synthèse de molécules organiques à partir de la biomasse végétale. Les travaux ont conduit à la réalisation de deux thèses (Emmanuel Cazeils [120] et Romain Perrier-Cornet [121]) et d'un post-doctorat (Jackson Megiatto [122]). La publication des travaux de thèses est en cours. Nous résumerons les principaux résultats obtenus afin de mieux positionner notre travail de thèse.

L'objectif du projet Pulpcat était de mettre au point un catalyseur supporté de cuisson kraft. Afin de répondre aux exigences imposées par les papetiers, le support proposé devait répondre aux spécificités suivantes :

- ✓ Résistant aux conditions de cuisson (température élevée = 170°C, pH alcalin = 13-14),
- ✓ Excellente résistance mécanique,

- ✓ Dispersable en milieu aqueux basique à chaud,
- ✓ Fonctionnalisé par des motifs anthraquinoniques accessibles,
- ✓ Récupérable en fin de cuisson et réutilisable.

Parmi les différentes voies de synthèses explorées au cours de ce projet, deux stratégies ont été retenues pour leurs bonnes performances en cuisson en laboratoire et leurs recyclabilités. Elles permettent, toutes deux, d'accéder à des supports polymères de composition chimique équivalente mais aux structures/morphologies totalement différentes : *des particules et des monolithes*. Dans les deux cas les motifs anthraquinones ont été incorporés par copolymérisation directe de monomère anthraquinonique.

V.1. Synthèse de monomères styréniques anthraquinoniques

La synthèse des deux dérivés anthraquinoniques (figure I.28) a été réalisée en plusieurs étapes à partir de 1,4-naphtoquinone commerciale et du myrcène, produit par la société "Dérivés Résiniques et Terpéniques". Le motif styrène s'est révélé être le motif monomère le plus simple à incorporer dans la structure anthraquinone. La synthèse du monomère **1** (AQwittig), 2-[4-(4-vinyl-phényl)-but-3-ènyl]-AQ est décrite dans la partie expérimentale (cf. chapitre IV). Il s'agit d'une synthèse en quatre étapes avec un rendement de 65%, tandis que le monomère **2** est obtenu en sept étapes avec un rendement de 8%. Les deux produits ont été choisis afin de vérifier les effets de la double liaison de la chaîne latérale du dérivé anthraquinonique **1** par rapport au groupement éther du **2**.

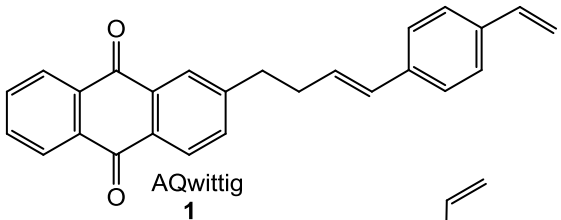


Figure I.28. Structure des monomères styréniques anthraquinoniques

V.2. Synthèse de catalyseurs AQ-polymères

V.2.1. Copolymères anthraquinoniques

Les monomères **1** et **2** ont permis la préparation des quatre polymères **CP-A**, **CP-B**, **CP-C** et **CP-3D** (figure I.29). Les trois premiers sont synthétisés par copolymérisation radicalaire en présence de toluène et d'azobisisobutyronitrile (AIBN). Le composé **CP-3D** est polymérisé par émulsion directe en utilisant un agent émulsifiant (Span 80) et une solution de persulfate de sodium. **CP-A**, **CP-B** sont des polystyrènes linéaires de nature hydrophobe alors que **CP-C** est rendu plus hydrophile par la présence de motifs acide benzoïque. **CP-3D** est quant à lui un polystyrène réticulé par des ponts divinylbenzène de nature hydrophobe.

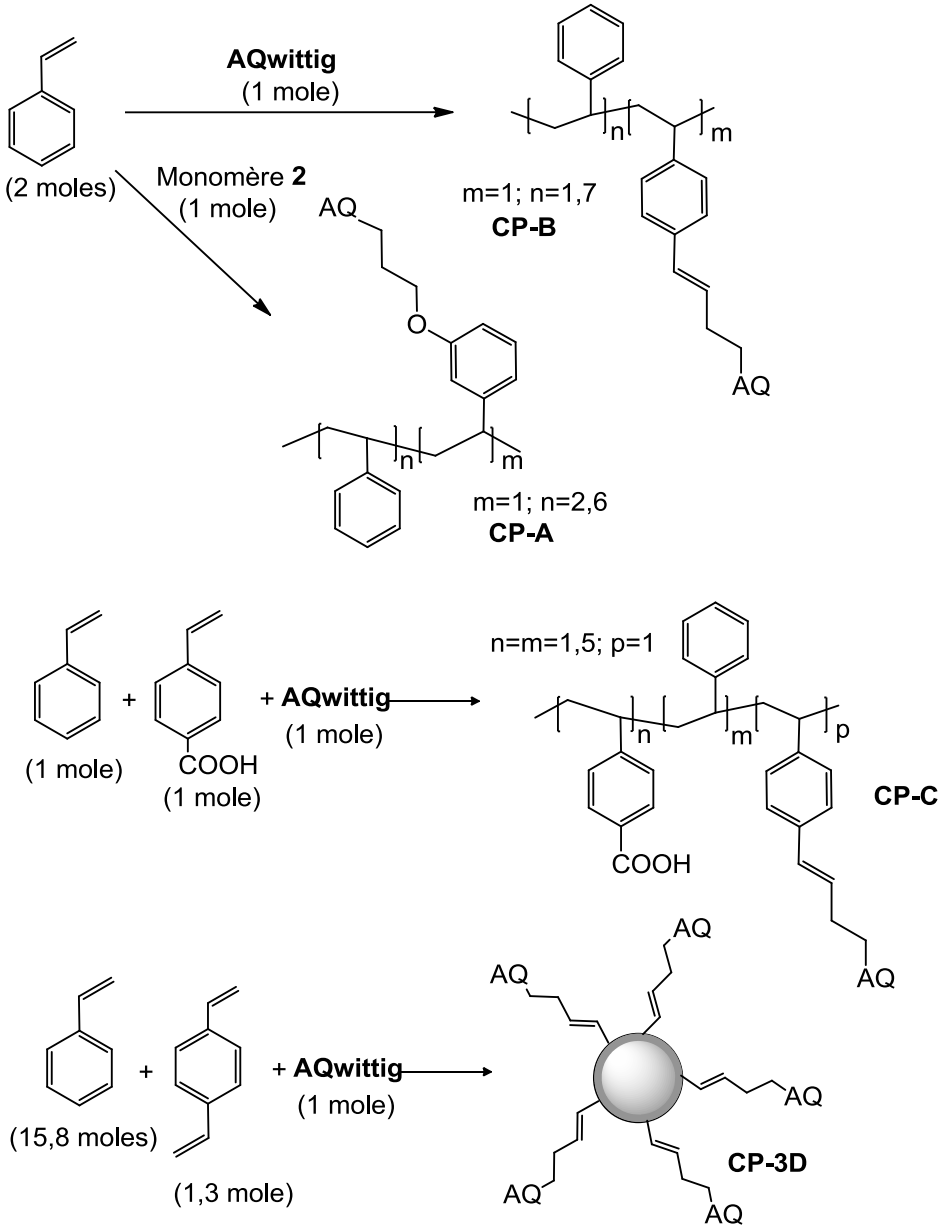


Figure I.29. Synthèses des copolymères AQ-polystyrène **CP-A**, **CP-B**, **CP-C** et **CP-3D**

L'efficacité en cuisson de ces copolymères est présentée dans ce chapitre dans le paragraphe V.3.

V.2.2. Particules et monolithes anthraquinoniques

Particules :

L'aspect particulaire permet d'atteindre une surface spécifique importante et par conséquent des systèmes possédant un plus grand nombre de fonctions accessibles pour une même quantité de matière. La technique de synthèse choisie, basée sur un procédé de polymérisation/précipitation dans l'acétonitrile, permet l'élaboration de particules très fortement réticulées (% massique en agent réticulant supérieur à 50). Ce procédé, relativement récent est peu développé industriellement. Celui-ci dispose de nombreux avantages :

- La formation des particules se fait en l'absence totale de tensio-actifs (agents coûteux et polluants),
- Les taux de réticulation élevés confèrent aux particules une excellente stabilité thermique et chimique,
- Les réactifs de base sont d'utilisation courante et peu coûteux,
- Le recyclage par distillation des solvants organiques utilisés permet de diminuer le coût de la synthèse.

Les particules sont issues d'une polymérisation radicalaire amorcée par l'AIBN. L'incorporation dans le protocole de préparation de comonomères (t-butylacrylate (tBuAc), monomère **1**) d'agents réticulant (divinylbenzène (DVB), diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA)) à solubilités variables et d'agents porogènes (toluène, dodécanol) permet de contrôler l'hydrophilie, la porosité, la concentration en anthraquinone et donc l'efficacité catalytique du support (figure I.30).

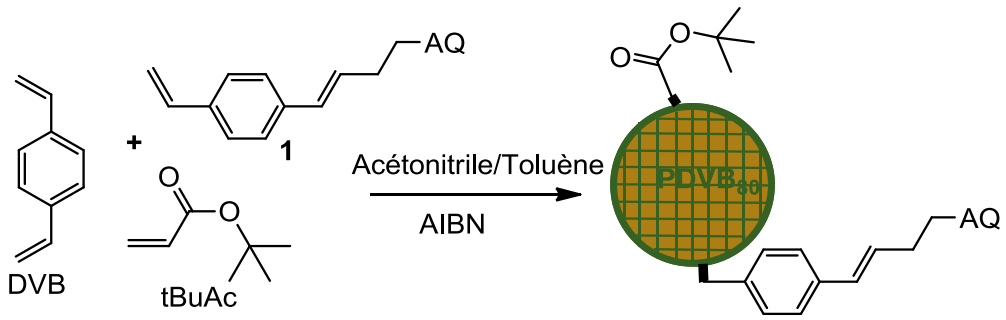


Figure I.30. Schéma de synthèse par précipitation des particules DVB-tBuAc-AQ

Afin d'améliorer encore l'efficacité des supports, une étape d'hydrolyse basique a parfois été réalisée sur les particules dans le but d'augmenter leur caractère hydrophile et d'accroître leur dispersion dans le milieu de cuisson alcaline (figure I.31).

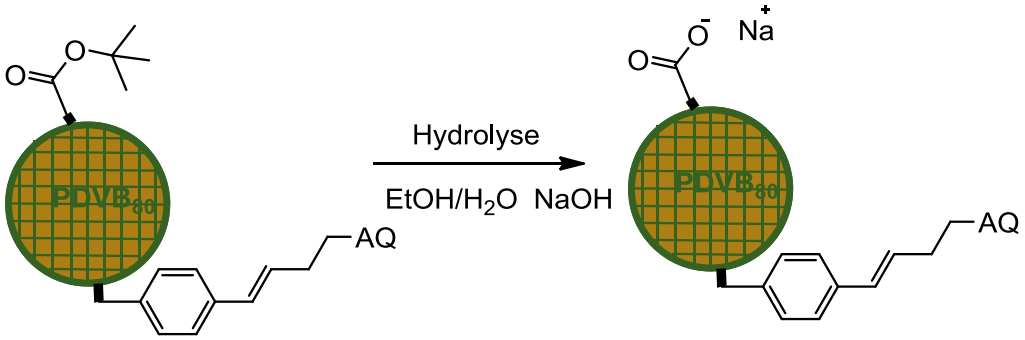


Figure I.31. Schéma d'hydrolyse basique des particules DVB-tBuAc-AQ

Les supports particulaires synthétisés les plus intéressants ont été recensés dans le tableau I.3. Leur caractérisation par microscopie électronique a révélé des particules micrométriques (figure I.32).

Tableau I.3. Caractéristiques des supports particules retenus

Type de Particule-AQ	Composition chimique théorique (%)					Rendement (%)	Taux AQ (%)	Surface spécifique (m^2/g)
	DVB	tBuAc	EGDMA	AQwittig	dodécanol			
µ1	52	29	0	19	0	29	10,2	4
µ2	43	27	0	30	0	35	17,9	4
µ3	40	15	27	18	0	63	10,4	3
µ4	43	27	0	30	15	33	22,6	4
µ5	40	15	27	18	15	48	11,5	7

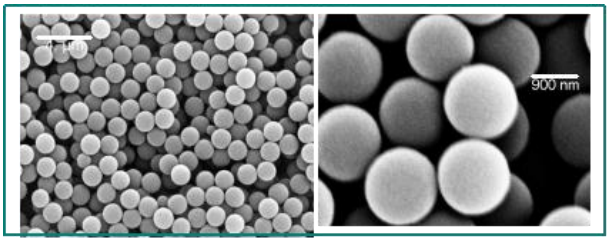


Figure I.32. Observation au microscope à balayage des particules anthraquinoniques [121]

Un dosage par spectroscopie UV a permis de mesurer la quantité d'anthraquinone greffée sur le support. Celle-ci varie de 10 à 22% en fonction des conditions de synthèse. L'incorporation d'EGDMA n'a pas eu d'effet notable sur la conversion du monomère

AQwittig contrairement à l'ajout de dodécanol qui permet d'augmenter le taux d'anthraquinone incorporé.

Les valeurs des surfaces spécifiques des particules anthraquinoniques mesurées par adsorption et désorption d'azote sont comprises entre 3 et 7 m^2/g quelles que soit la nature du cœur et la présence ou non de porogène.

Monolithes :

Les supports monolithiques se présentent sous la forme de « craies » cylindriques (figure I.33) constituées d'une matrice polymère poreuse. Le procédé de synthèse présente quelques similitudes avec la polymérisation par précipitation : présence d'agents porogènes (dodécanol/toluène 5/1), présence de comonomère (tBuAc, DVB) mais dans ce cas aucun solvant n'est utilisé.

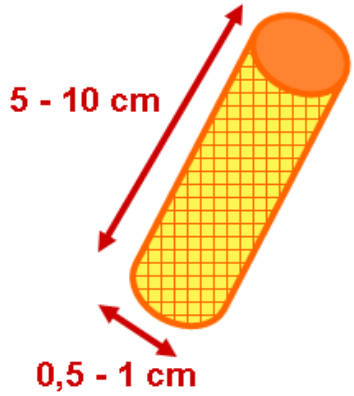


Figure I.33. Supports monolithiques à base d'anthraquinone

Deux types de monolithes, dont les caractéristiques ont été rassemblées dans le tableau I.4, ont été élaborés: des supports hydrophiles (**M1**) et des supports complètement hydrophobes (**M2**). Les premiers sont obtenus en deux étapes, synthèse d'un monolithe à base de DVB-tBuAc puis hydrolyse basique des unités tBuAc en acide acrylique. Les monolithes hydrophobes sont, quant à eux, synthétisés en une étape en remplaçant le tBuAc par du styrène (St). Ils permettent de déterminer l'influence de l'hydrophilie du support monolithe sans modification de sa dispersabilité dans le milieu réactionnel.

En effet, implanté dans le réacteur, le support monolithique n'a pas de mobilité au sein des copeaux de bois. On examine ainsi uniquement l'effet de la nature chimique du matériau polymère sur la délignification et sur les interactions entre les réactifs de la liqueur et le support monolithe.

Tableau I.4. Caractéristiques des supports monolithes retenus

Monolithe -AQ	Composition chimique théorique (%)					Rendement (%)	Taux AQ (%)	Surface spécifique (m^2/g)
	DVB	tBuAc	St	AQwittig	Dod			
M1	16	24	0	15	50	97	7,8	100
M2	16	0	24	15	50	98	8,4	36

Les rendements gravimétriques sont bons et garantissent un greffage efficace des motifs AQwittig. Par ailleurs les valeurs des surfaces spécifiques mesurées sur le matériau sec sont nettement plus élevées que dans le cas des particules.

Cette étude a permis de disposer de deux types de supports résistants aux conditions kraft : l'un particulaire (1-5 µm) dispersé dans la phase aqueuse et donc susceptible d'être récupéré dans la liqueur noire et l'autre monolithique, de dimension macroscopique, (diamètre x hauteur : 10 x 100 mm) pouvant être introduit au sein du réacteur et récupéré dans son intégralité après cuisson. Parmi ces supports certains sont hydrophiles (**M1** après hydrolyse) ou hydrophobes (**M2**).

V.3. Efficacité en cuisson des nouveaux catalyseurs anthraquinoniques

V.3.1. Monomère AQwittig en cuisson kraft

L'AQwittig **1** a été testée dans des microcuissons réalisées sur 15 g de bois et dans des cuissons pilotes sur 500 g de bois, permettant de mesurer le rendement. La liqueur blanche utilisée contient un alcali actif de 24% et une sulfidité de 29%. Les indices kappa et les rendements des cuissons en présence d'AQwittig ont été comparés avec ceux des témoins (sans catalyseur) et avec les cuissons en présence d'anthraquinone commerciale en poudre (tableau I.5).

Tableau I.5. Comparaison de l'efficacité de l'AQwittig et de l'AQ commerciale

Quantité de bois (g)		Témoin	0,1% AQwittig	0,5% AQwittig	0,1% AQ
15	Indice kappa	34-36	28,7	ND	28-30
500		36	30	29,9	33
500	Rendement (%)	44	43	42,3	47

ND : non déterminé

Les résultats obtenus dans les microcuissons ont été validés dans les cuissons pilotes. La diminution de l'indice kappa en présence d'AQwittig est comparable à celle amenée par l'anthraquinone commerciale, mais nous n'observons aucun effet sur le rendement.

V.3.2. Copolymères anthraquinoniques en cuissons soude et kraft

V.3.2.1. Cuisson soude

Les copolymères **CP-A**, **CP-B** et **CP-C** ont été testés en microcuisson soude sur 1 g de pâtes thermomécaniques de pin maritime avec un taux d'alcali de 25%. Les résultats des cuissons ont été comparés à celles réalisées dans les mêmes conditions mais en présence d'anthraquinone commerciale, l'objectif étant ici d'étudier l'influence de l'accessibilité de la lignine aux motifs anthraquinone sur l'indice kappa et le gain en efficacité (EG). L'EG a été défini comme égal à 100 en présence d'anthraquinone et égal à 0 pour la cuisson témoin sans catalyseur. L'utilisation d'une concentration de 3% de copolymères avec un taux en anthraquinone de 1% par rapport au bois sec a permis une meilleure récupération. La quantité faible de pâte TMP utilisée en cuisson ne permet pas la détermination du rendement. Par conséquent, seules les valeurs des indices kappa et des gains en efficacité sont indiquées dans le tableau I.6.

Tableau I.6. Efficacité en présence de copolymères en cuisson soude

	Témoin	**CP-A**	**CP-B**	**CP-C**	AQ
IK $\pm$ 5 (%)	100	82	85	63	35
EG (%)	0	28	23	57	100

Les copolymères de nature hydrophobe sont en moyenne deux fois moins efficaces que les polymères hydrophiles. Par ailleurs, des essais de récupération de ces catalyseurs ont été réalisés. Malgré le fait que les copolymères restent accrochés aux fibres après cuisson, ils ont pu être récupérés par rinçage des fibres avec un solvant. Les polymères récupérés ont été à nouveau testés lors d'une deuxième cuisson soude. Les résultats ont confirmé la robustesse des composés **CP-A** et **CP-B** avec une efficacité identique à la première cuisson contrairement au polymère hydrophile **CP-C** qui présente une baisse d'activité de 40% en moyenne. Le fait que **CP-A** et **CP-B** ont la même efficacité confirme que la double liaison disubstituée de la chaîne latérale du monomère **1** n'influe pas sur l'efficacité en cuisson. De plus, le monomère **1** est synthétisé plus facilement et avec un rendement plus élevé que le monomère **2**. En conséquence les supports particulaires et monolithiques n'ont été préparés qu'avec le monomère **1**.

L'ensemble de ces résultats montre que les polymères hydrophobes ont une bonne résistance dans les conditions de cuissons alcalines, ainsi qu'un meilleur potentiel de recyclabilité que le copolymère **CP-C** qui se dégrade.

V.3.2.2. Cuisson kraft

Les copolymères **CP-A**, **CP-B** et **CP-C** ont été testés en microcuisson kraft sur 15 g de bois de pin maritime en présence de 0,1% en masse d'anthraquinone, soit 0,3% de copolymère. Le taux d'alcali actif a été de 24% avec une sulfidité de 30%. Pour les microcuissons, les variations de rendements ne sont pas significatives. Le polymère **CP-3D** a été testé en cuisson kraft sur 500 g de bois de pin maritime en présence de 0,1% en masse d'anthraquinone, soit 1,1% de polymère dans les mêmes conditions de cuisson que les copolymères.

Les résultats des indices kappa et des gains en efficacité sont présentés dans le tableau I.7. Nous pouvons constater que l'effet des catalyseurs en cuisson kraft est à l'opposé de l'effet observé en cuisson soude. Les catalyseurs hydrophobes linéaires ou réticulés **CP-A**, **CP-B** et **CP-3D** sont très efficaces en cuisson kraft. **CP-B** et **CP-3D** sont presque aussi efficaces que l'anthraquinone. Ces résultats, a priori surprenants, indiquent que les ions hydrogénosulfures jouent un rôle dans le mécanisme de transfert d'électrons impliqué dans le processus de la délignification. La recyclabilité de ces polymères n'a pas été étudiée dans le procédé kraft.

Tableau I.7. Efficacité en présence de polymères en cuisson kraft

	Témoin	**CP-A**	**CP-B**	**CP-C**	**CP-3D**	AQ
IK	40,0 ± 0,5	36,0 ± 0,6	35,1 ± 0,6	38,5 ± 0,5	35,2 ± 0,7	35,0 ± 0,9
EG (%)	0	88	98	30	96	100

V.3.3. Particules et monolithes anthraquinoniques en cuissons kraft

Les supports particulaires élaborés ont été testés en cuisson kraft sur des microcuissons de 15 g de copeaux de pin. Les catalyseurs ont été ajoutés dans une concentration de 0,1% d'AQ par rapport au bois sec. La liqueur blanche contient 24% d'alcali actif et 29% de sulfidité. L'efficacité des nouveaux catalyseurs a été estimée par rapport aux cuissons sans catalyseur et avec l'anthraquinone commerciale.

L'hydrolyse des particules a permis l'augmentation de l'efficacité de 5 à 10% pour **µ1** et **µ2**, voire de 40% pour **µ4** grâce à une meilleure dispersion dans le milieu de cuisson. Les résultats présentés dans le tableau I.8 concernent les particules hydrolysées. L'efficacité est encore meilleure par addition d'EGDMA et de dodécanol. L'efficacité des **µ5** excède 100%, en raison de la difficulté à mesurer l'indice kappa avec précision.

Tableau I.8. Efficacité en présence de microparticules hydrolysées en cuisson kraft

	Témoin	**µ1**	**µ2**	**µ3**	**µ4**	**µ5**	AQ
IK	35,0 ± 1,6	35,9 ± 0,3	32,4 ± 0,6	30,3 ± 0,3	28,8 ± 2,3	28,9 ± 1,3	28,1 ± 1,7
EG (%)	0	43 ± 4	25 ± 8	71 ± 8	74 ± 30	105 ± 31	100

La récupération des particules par filtration est simple sur des microcuissons mettant en jeu 15 g de bois compte tenu du faible volume de liqueur noire récupérée. Le taux de récupération est de 70%. En fin de cuisson, après filtration de la pâte, suivie d'un lavage à l'eau, l'observation microscopique des fibres cellulosiques montre que toutes les particules se retrouvent dans la liqueur noire. Toutefois, des essais de cuissons pilote sur 270 g de bois nécessitant des plus grandes quantités de particules, ont montré que leur récupération est difficile (décantation lente, filtration longue et centrifugation non efficace). Cependant, ces particules ont pu être recyclées dans deux cuissons successives et restent intactes.

Les supports monolithiques ont été testés dans des cuissons kraft sur 500 g de bois. Le tableau I.9 montre que l'efficacité des monolithes entièrement hydrophobes **M2** améliore la délignification (IK) par rapport aux monolithes **M1** après hydrolyse. Les résultats sur les rendements ne sont pas significatifs car nous observons que la cuisson témoin donne un rendement supérieur à la cuisson avec l'anthraquinone commerciale. Les valeurs obtenues pour **M1** et **M2** sont, quant à elles, voisines de celle du témoin.

Tableau I.9. Efficacité en présence de monolithes en cuisson kraft

	Témoin	**M1**	**M2**	AQ
IK	39,7	38,0 ± 0,4	36,8 ± 0,4	34,8
EG (%)	0	35 ± 8	59 ± 8	100
Rendement (%)	47	46	47	44-46

Les monolithes sont récupérés aisément compte tenu de leur forme. Les monolithes hydrophobes gardent la même efficacité après un recyclage, tandis que dans le cas des monolithes hydrophiles une augmentation est observée.

Conclusion – Travail de thèse

Les notions de base sur la chimie du bois et la fabrication du papier par les différents procédés ont été présentées dans cette étude bibliographique. Le procédé kraft a été décrit plus en détail ; ce sera le procédé utilisé lors de notre thèse. Nous avons présenté également

les effets catalytiques de l'utilisation d'anthraquinone dans la cuisson du bois ; celle-ci sera un point de référence dans notre travail.

A l'heure actuelle, le prix de l'anthraquinone est élevé et le coût global d'une utilisation industrielle est supérieur aux performances (augmentation du rendement en pâtes, économies d'alcali et d'agents de blanchiment, diminution de la durée de cuisson). Par conséquent, son utilisation industrielle n'est pas compétitive. Un moyen de diminuer le coût d'un tel investissement est la recyclabilité du catalyseur.

Le projet PULPCAT a permis la synthèse de plusieurs types de polymères anthraquinoniques de différentes morphologies (copolymères, particules, monolithes) qui ont servi comme supports de catalyseur. Compte tenu des résultats très encourageants obtenus avec les quelques supports monolithiques sélectionnés, tant en terme d'efficacité de délignification, de recyclabilité que de récupération, leur développement serait une avancée majeure pour l'industrie papetière. De plus, leur utilisation à grande échelle pourrait être réalisée sans modification des installations actuelles ce qui réduirait le coût de l'investissement.

Pour l'usine Smurfit Kappa Cellulose du Pin qui produit annuellement 520 000 tonnes de papier par an, l'utilisation de l'anthraquinone pourrait permettre un gain de 7 800 tonnes par an de papier.

Dans le cadre de cette thèse nos efforts ont porté sur les points suivants :

- Synthèse et optimisation de monolithes (influence de la taille, de la porosité, de la morphologie et du taux de réticulation). L'objectif sera la validation de leur efficacité par rapport à l'anthraquinone commerciale et l'étude de leur recyclabilité. Comme l'agent de réticulation joue un rôle important sur les performances des supports, nous examinerons l'influence de plusieurs composés comme le divinylbenzène, le diméthacrylate d'éthylène glycol, de diéthylène glycol et de triéthylène glycol. L'augmentation de la longueur de l'espaceur de l'agent de réticulation devrait permettre une meilleure accessibilité de la liqueur au support anthraquinonique.
- Mise au point des conditions optimales d'utilisation en cuisson kraft pour un taux de délignification préalablement ciblé (indice kappa 90 et 25).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des monolithes

Introduction

Nous avons vu que lors de sa thèse dans le cadre du projet Pulpcat, Romain Perrier-Cornet avait élaboré des monolithes hydrophiles et hydrophobes. Les tous premiers tests de cuisson kraft avaient montré leur aptitude à catalyser la délignification kraft.

Dans le cadre de cette thèse nous avons porté l'effort sur la conception de monolithes capables de présenter des structures les plus ouvertes possibles afin d'avoir une pénétration optimale de la liqueur de cuisson et ainsi d'augmenter l'effet catalytique tout en préservant le recyclage aisé de ce type de structure.

Dans ce chapitre, nous ferons dans un premier temps un exposé rapide des techniques d'élaboration des monolithes organiques et de l'influence des conditions de synthèse sur leur porosité. A ce rappel bibliographique suivra la présentation de nos résultats relatifs à l'élaboration des monolithes. Le paramètre le plus étudié sera l'agent de réticulation en passant du divinylbenzène, précédemment utilisé, au diméthacrylate d'éthylène glycol, de diéthylène glycol et de triéthylène glycol, afin d'augmenter la faculté de gonflement des monolithes. Ceux-ci seront caractérisés en termes de porosité, morphologie mais aussi sur le plan de leurs stabilités mécanique et thermique. Ce travail réalisé tout d'abord sur les monolithes « vierges » sera dans une deuxième étape transposé aux monolithes fonctionnalisés par l'anthraquinone.

I. Les monolithes organiques

I.1. Définitions

Les monolithes sont des matériaux poreux et solides formés en un seul morceau. Ils peuvent être de nature polymérique (organiques) [123-125] ou à base de silice (inorganiques) [126-128]. Le concept de « monolithe organique rigide macroporeux » a été décrit pour la première fois dans les années 1990 [129,130] en se référant à des matériaux sous forme cylindrique obtenus par un procédé de polymérisation in-situ. La principale application de ces monolithes est l'utilisation en tant que supports en chromatographie liquide (figure II.1) [124,125,129,131-133], mais aussi en catalyse [134-136] et microfluidique [137-142].

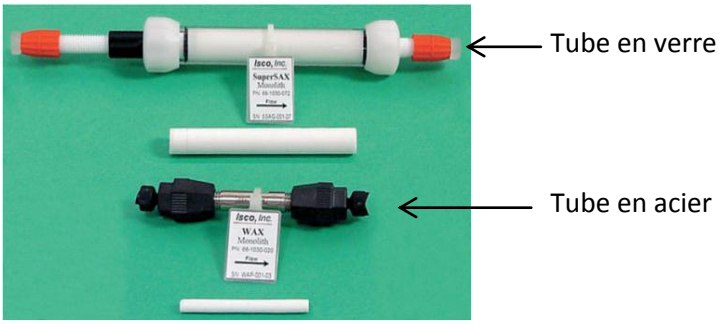


Figure II.1. Colonnes monolithiques et monolithes correspondants [125]

La caractéristique principale de ces monolithes est leur porosité qui persiste même à l'état sec. Ils sont constitués de plusieurs grains (microsphères) agrégés sous forme de clusters (agrégats de grains) et présentent des pores dont la taille est fortement dépendante de la composition du mélange de polymérisation. Les « pores » sont des vides irréguliers formés entre et dans les clusters [143]. Ils sont interconnectés et ils forment des canaux qui permettent au monolithe d'être pénétré dans sa profondeur par des solutés et des solvants. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont liées à la très forte réticulation de leur réseau.

Les pores sont de formes variables et sont classés selon leur taille en trois catégories (figure II.2):

- *micropores* avec des diamètres de pores (d_{pores}) inférieurs à 2 nm,
- *mésopores* avec des d_{pores} compris entre 2 et 50 nm,
- *macropores* avec des d_{pores} supérieurs à 50 nm.

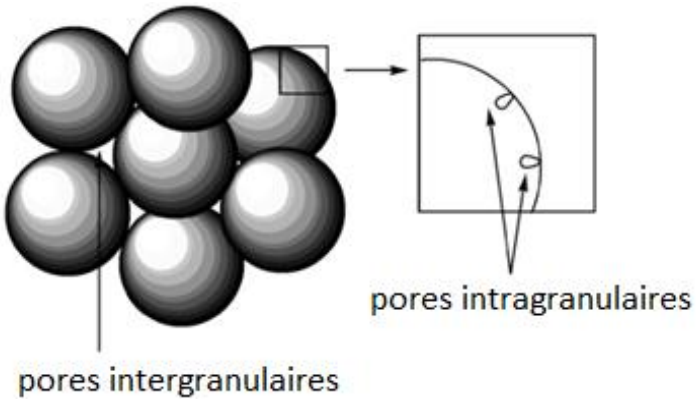


Figure II.2. Schéma de la structure poreuse d'un monolithe [144]

I.2. Préparation de matériaux « Poreux »

Trois principales voies de synthèse de ces matériaux sont décrites :

- les poly-HIPEs [145-147] datant de 1970 sont obtenus par émulsion inverse hautement concentrée dans laquelle la phase continue est polymérisable. L'intérêt de cette technique repose sur la formation de matériaux hautement poreux (supérieurs à 70%),
- la polymérisation en présence de « templates ». Apparue dans les années 1980 elle conduit à des matériaux poreux ($10 < d_{pores} < 1000$ nm [148]). Avant la polymérisation, les « templates » créent des sites de liaisons (canaux, cages, micropores) par des interactions spécifiques avec la matrice du polymère en croissance (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques,…) [149,150],
- l'utilisation d'agents porogènes. Depuis 1990, cette technique permet la formation de matériaux poreux (porosité entre 39 et 65% [151]) rigides par ségrégation (séparation) de phase [125].
- le « moussage » [152] qui peut être de nature physique [153], chimique [154] ou les deux combinés [155]. Des mousses polyuréthannes d'une porosité de 71% ont été obtenues par cette technique en utilisant le dioxyde de carbone supercritique ($ScCO_2$) comme agent de moussage [156].

Ces matériaux monolithes se caractérisent par une densité réelle environ deux à trois fois plus faible que leur densité absolue* [157]. De ce fait, ils flottent à la surface de la majorité des phases liquides.

Les monolithes polymères sont préparés généralement par polymérisation radicalaire. La première méthode utilisée a été la polymérisation radicalaire par amorçage thermique [158-160], mais aujourd'hui d'autres amorçages sont possibles : irradiations ultra-violet (UV) [161-163] ou radiations gamma [164,165]. La polymérisation radicalaire contrôlée [166] [RAFT (transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible), NMRP (polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes)] commence également à être utilisée.

D'autres techniques comme la polymérisation par métathèse ROMP [151] ont également été employées.

Dans notre cas, nous avons utilisé la polymérisation radicalaire par amorçage thermique et cantonnerons notre rappel à cette technique.

* Densité du matériau non poreux

I.3. Préparation de monolithes par polymérisation radicalaire par amorçage thermique

La polymérisation est effectuée dans un moule par simple chauffage. Le mélange réactionnel est constitué d'un ou plusieurs monomères dont un agent de réticulation, un ou plusieurs agents porogènes et un amorceur. A la fin de la polymérisation, le monolithe est purifié avec un solvant plus volatil afin d'éliminer les agents porogènes plus lourds et les réactifs n'ayant pas réagis. Le monolithe est enfin séché avant caractérisation.

L'utilisation d'une grande variété de *monomères* (hydrophiles ou hydrophobes, ioniques ou neutres,...) conduit à des monolithes de nature et de fonctionnalités différentes permettant leur usage dans diverses applications. Dans la littérature sont décrits des monolithes à base de monomères vinyliques [styrène (St), divinylbenzène (DVB),…] ou acryliques [acrylamide, méthacrylate de glycidyle (GMA), diméthacrylate d'éthylène (EDMA),…]. Des monolithes hydrophobes de type poly(St-DVB), poly(GMA-EDMA) et des monolithes hydrophiles de type poly(acrylamide-N,N'-méthylène-bisacrylamide) font partie des exemples de monolithes les plus souvent rencontrés dans la littérature.

Les *agents porogènes* ne réagissent pas pendant la polymérisation mais participent à la formation des pores. Ils restent piégés dans les pores, entourés de la masse de polymère jusqu'à la fin de la réaction. Leur fraction volumique est liée à la porosité. Il peut être utilisé un seul agent (méthanol, hexane, toluène,…) ou un mélange de plusieurs agents porogènes. Le point d'ébullition de ces composés doit être supérieur à la température de polymérisation.

Les *amorceurs* radicalaires les plus utilisés sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle (BPO).

Les monolithes prennent la forme du réacteur de polymérisation (tube ou colonne), ce dernier pouvant être constitué de différentes matières : verre, acier, silicone, polymères synthétiques,... [166].

Le diamètre des monolithes synthétisés est compris entre 10 micromètres [140] par exemple pour des colonnes chromatographiques et 25 millimètres [160] par exemple pour des milieux réactionnels. Les monolithes de grands diamètres sont plus difficiles à préparer en raison de la dissipation lente de la chaleur à l'intérieur de ceux-ci. En effet, le transfert de chaleur pendant la polymérisation étant radial, la température au cœur des monolithes est plus élevée que celle près de la paroi du moule. Cette variation de température conduit à

des monolithes hétérogènes de porosités variables en fonction de leurs coordonnées radiales.

Peters et al [160] ont proposé de préparer des monolithes de grande section (diamètre de 50 mm) plus homogènes en contrôlant la vitesse de polymérisation afin de diminuer le gradient de température dans le système par addition graduelle du mélange réactionnel dans le moule. Podgornik et al [167,168] ont, quant à eux, proposé de préparer des monolithes sous forme annulaire de diamètres et épaisseurs variables puis de les assembler les uns dans les autres. De cette manière ils ont pu atteindre des matériaux avec des diamètres extérieurs compris entre 35 et 300 mm.

Pour exemple, la figure II.3 montre des colonnes monolithiques sous forme annulaire (CIM tubes), commercialisées par *Bia Separations* (Slovénie) et utilisées pour la séparation de différentes molécules [169]. Ce producteur fournit des colonnes monolithiques industrielles à base de poly(GMA-diméthacrylate d'éthylène glycol) d'une longueur de 150 mm avec un diamètre intérieur de 65 mm et un diamètre extérieur de 105 mm.

Figure II.3. Monolithes sous forme annulaire

I.4. Mécanisme de formation des pores dans un moule

A ce jour, le mécanisme de formation des pores dans un monolithe n'est pas totalement connu et il ne permet pas de prédire la taille des pores. Toutefois, il peut être raisonnablement assimilé à celui qui est responsable de la porosité développée dans les billes issues d'une polymérisation en suspension en présence de solvants porogènes [170,171] à la différence près, qu'il n'y a pas d'agitation permettant de maintenir l'existence des gouttelettes.

Les étapes du mécanisme sont les suivantes :

- formation des radicaux libres par décomposition de l'amorceur,
- formation des chaînes de polymères en croissance,
- séparation de phase par nucléation quand les chaînes deviennent insolubles dans le milieu réactionnel,
- croissance et agrégation des nuclei (grains) donnant naissance à des clusters,
- poursuite de la polymérisation à l'intérieur des clusters gonflés de monomère ou par formation de nouveaux nuclei,
- la formation d'une structure poreuse continue est liée aux réactions de réticulation qui permettent de lier les grains de polymère [125].

Ce mécanisme ne tient pas compte du fait que le mélange réactionnel dans le moule ne soit pas agité. Au début de la polymérisation, en absence d'agitation, les nuclei et les clusters peuvent sédimenter et s'accumuler au fond du moule par gravité. Ils vont former ainsi un réseau plus lâche, extrêmement poreux et très peu organisé. Toutefois, comme la polymérisation se poursuit, ils entrent en contact les uns avec les autres, ainsi la structure lâche devient plus cohésive. La polymérisation continue avec la formation de nouveaux nuclei tant dans la solution de monomères surnageante que dans le mélange qui gonfle les clusters déjà formés. Cela mène à une diminution du volume des pores et à une augmentation de la surface spécifique des monolithes observées en fin de polymérisation [125].

I.5. Techniques de caractérisation de la porosité

La surface des pores associée à celle des grains par unité de masse représente la surface spécifique du matériau poreux. La principale contribution à la surface spécifique provient des micropores et ensuite des mésopores. Plus il y a de micropores, plus la surface spécifique est grande. Les macropores ont, quant à eux, une contribution négligeable à la surface spécifique mais sont indispensables pour permettre au liquide de circuler à l'intérieur du monolithe à une pression relativement basse [172]. Ce sont eux qui vont permettre de soutenir le débit hydraulique ou électroosmotique dans le monolithe et permettre le transfert de masse convectif.

Ces quelques lignes soulignent l'importance de la distribution de la taille des pores du monolithe et justifient leur ajustement pour chaque application : si la surface spécifique des monolithes est de l'ordre de quelques centaines de mètres carrés par gramme, la taille des

pores des monolithes est très petite. Ces matériaux ne sont pas perméables aux liquides à de faibles pressions. On retiendra qu'une augmentation de la taille ou du volume des pores est toujours accompagnée par une diminution de la surface spécifique.

La structure poreuse des monolithes est évaluée en utilisant plusieurs techniques parmi lesquelles les plus utilisées sont :

1) les mesures d'adsorption et de désorption d'azote (BET) qui permettent de déterminer la surface spécifique (cf. chapitre IV),
2) les mesures de porosimétrie par intrusion au mercure (PIM) qui permettent de déterminer la distribution de la taille des pores (cf. chapitre IV),
3) la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) [173] (cf. chapitre IV) et la microscopie de force atomique (AFM) [174] qui permettent de visualiser la morphologie des monolithes,
4) la chromatographie d'exclusion stérique inverse (ISEC) [175] utilisée pour déterminer la structure poreuse par calcul mathématique à partir des temps d'élution d'une série de standards de masse molaire connue à travers une colonne monolithique considérée comme phase stationnaire.

Les mesures ISEC montrent la porosité des monolithes à l'état humide tandis que toutes les autres techniques caractérisent la porosité du matériau sec et supposent que leur porosité ne change pas quand ils sont en présence d'une phase liquide.

Par ailleurs, dans le cas des mesures d'adsorption et de désorption d'azote, l'allure des isothermes d'adsorption donne des indications sur le type de porosité du matériau : macro-, méso- ou microporeux (cf. chapitre IV, page 147).

I.6. Influence des différents paramètres sur la porosité

La porosité des monolithes polymériques est très fortement dépendante des conditions de préparation. Les variables clés comme la température, la nature de l'amorceur et des monomères, la composition du mélange de solvants porogènes et la quantité d'agent de réticulation permettent l'ajustement de la taille moyenne des pores dans une gamme pouvant aller de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

I.6.1. Influence de la température

La température de polymérisation est un moyen de contrôle particulièrement efficace, permettant la préparation des monolithes à partir d'une composition chimique

donnée du mélange réactionnel. Elle agit sur la cinétique, en déclenchant plus ou moins rapidement la réaction de polymérisation.

Le changement de température induit le déplacement de la distribution de la taille des pores. Plus la température est basse, plus il y a de pores larges et plus la température est élevée, plus les pores sont petits [176]. Lorsque la température augmente, le nombre de radicaux formés dans le milieu augmente ce qui induit une augmentation du nombre de nuclei et donc du nombre de clusters et par conséquent, une diminution des espaces libres d'où une diminution de la taille des pores [170,177].

I.6.2. Influence des agents porogènes

La nature et la concentration des agents porogènes, en modifiant la solvatation des chaînes polymères dans le milieu, est un autre moyen de contrôler la porosité des monolithes.

De façon générale, l'utilisation d'une quantité plus élevée d'agent porogène « *bon solvant* » conduit à la formation de monolithes avec de petits pores (micropores et mésopores) et de grandes surfaces spécifiques [178]. Une proportion plus élevée d'agent porogène « *mauvais solvant* » conduit à un monolithe aux pores plus grands (macropores ou mésopores) et une surface spécifique plus faible [170]. L'ajout d'un « mauvais solvant » au mélange de polymérisation conduit à une séparation de phase plus précoce. Les nuclei formés en plus grand nombre sont gonflés par les monomères qui sont thermodynamiquement de meilleurs solvants pour le polymère que les agents porogènes « mauvais solvants ». La croissance aura lieu préférentiellement dans les nuclei/clusters déjà formés conduisant à des clusters et des pores plus grands [172]. Au contraire, l'augmentation du pourcentage en agent porogène « bon solvant » retarde la séparation de phases. L'agent porogène rivalise alors avec le monomère dans la solvatation des nuclei. Ainsi, la concentration locale en monomère dans les nuclei est plus faible; la croissance a lieu aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur avec pour conséquence une diminution de la taille des nuclei et des pores [125,176].

Prenons l'exemple des monolithes St-DVB en présence d'un mélange d'agents porogènes : le toluène et le dodécanol. L'augmentation, même d'une très faible quantité, de toluène, jouant le rôle de bon solvant en raison de son affinité avec le polymère, suffit à diminuer fortement le diamètre des pores [163].

I.6.3. Influence de l'agent de réticulation

Généralement, l'augmentation du pourcentage d'agent réticulant diminue la taille moyenne des pores. En effet, celui-ci provoque la formation précoce des nuclei et limite leur gonflement. La polymérisation se poursuit alors préférentiellement à l'extérieur des nuclei, en augmentant le nombre de nuclei puis de clusters. Par conséquent, la taille des pores diminue [176,179,180].

I.6.4. Influence du rapport entre les monomères et les agents porogènes (M/P)

Pour un système agent porogène (P) /monomère (M) donné, la variation du rapport M/P influe sur le volume et la taille des pores des monolithes. La diminution de la quantité d'agent porogène diminue le volume poreux en déplaçant la distribution de la taille des pores vers des petits pores [181,182].

I.6.5. Influence de l'amorceur

Pour un amorceur donné, une augmentation de sa concentration induit une augmentation de la vitesse de polymérisation, ce qui engendre une accélération de la séparation de phase et la formation d'un grand nombre de nuclei et de clusters et par conséquent une diminution de la taille des pores [158].

Pour exemple, Danquah et Forde [179] ont montré que l'augmentation de la concentration massique d'AIBN par rapport aux monomères de 0,5 à 1,5% diminue la taille des pores, dans le cas d'un système GMA-EDMA en présence de cyclohexanol et dodécanol.

Les amorceurs, les plus étudiés, l'AIBN et le BPO (figure II.4) influencent différemment la formation des pores dans les monolithes car leur température de décomposition est différente. L'AIBN a une cinétique de décomposition plus rapide que le BPO (tableau II.1) et à la même température, l'AIBN génère plus de radicaux libres qui conduisent à la formation d'un plus grand nombre de nuclei de petite taille [144] et ainsi, de petits pores apparaissent dans le réseau final [183].

Tableau II.1. Temps de demi-vie ($t_{1/2}$) des amorceurs en fonction de la température [184]

T (°C)	$t_{1/2}$ AIBN	$t_{1/2}$ BPO
80	1,4 h	4 h
110	3,2 min	6 min

De plus, la décomposition de l'amorceur (figure II.4), si elle génère des radicaux libres qui amorcent la polymérisation, induit également le dégagement d'une quantité de gaz qui peut provoquer des fissures à la surface du monolithe [160]. Pour obtenir des monolithes homogènes, il est donc nécessaire de dégazer d'avantage avant et au début de la polymérisation et de limiter la quantité d'amorceur à 3-4% [182].

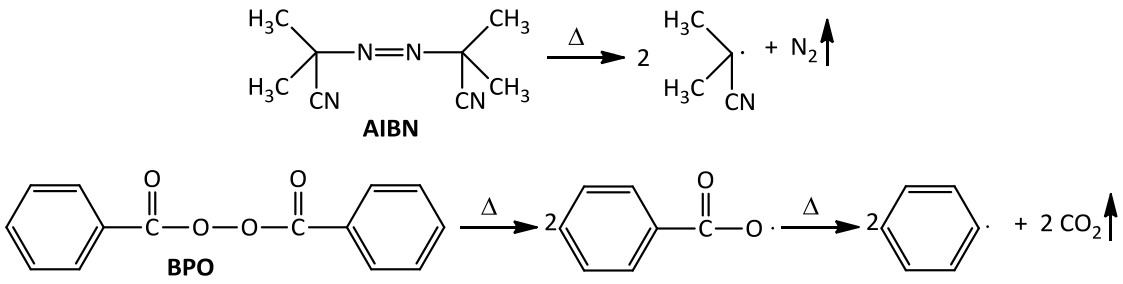


Figure II.4. Décomposition thermique des amorceurs

I.7. Monolithes St-DVB

Dans le tableau II.2, nous avons regroupé l'ensemble des travaux reportés dans la littérature concernant la synthèse de monolithes St-DVB obtenus par amorçage thermique du St et du DVB en présence d'AIBN présentant des données liées à leur porosité. Nous nous sommes intéressés à ce système car celui-ci est l'un des supports utilisé lors de notre étude.

L'augmentation de la température, pour les systèmes St-DVB en présence d'un mélange donné de deux porogènes - le toluène et le dodécanol - diminue le diamètre des pores (d_{pores}) (tableau II.2, n° entrée 7, 11 ; 4, 8, 12 et 5, 9, 13) avec une exception (tableau II.2, n° entrée 3, 7).

Ce comportement est totalement inversé dès lors que seul un agent porogène « mauvais solvant » est employé (tableau II.2, n° entrée 2, 6, 10). On constate alors une augmentation du diamètre des pores et une diminution de la surface spécifique. Ce revirement pourrait s'expliquer par une augmentation de la solubilité du monomère dans le polymère avec la température favorisant la polymérisation dans les nuclei déjà formés au détriment de la formation de nouveaux nuclei.

Pour une température donnée, l'augmentation de la concentration en toluène, agent porogène « bon solvant » (tableau II.2, n° entrée 3, 4, 5 ; 7, 8, 9 et 11, 12, 13) ou en DVB (tableau II.2, n° entrée 14, 15) augmente la surface spécifique (S_{sp}) et diminue la taille des pores.

Tableau II.2. Composition chimique des monolithes St-DVB

St-DVB	$d_{monolithe}$ (mm)	AIBN (%)	T (°C)	St (%)	DVB (%)	Dod (%)	Tol (%)	S_{sp} (m^2/g)	d_{pores} (nm)	n° entrée
Wang [185]	8	1	70	20	20	60	0	185	800	1
Viklund [176]	8	1	60	20	20	60	0	8,6	4830	2
				20	20	50	10	8,4	6790	3
				20	20	45	15	14,4	1540	4
				20	20	40	20	48,4	600	5
			70	20	20	60	0	12	5660	6
				20	20	50	10	8,4	7365	7
				20	20	45	15	14,5	1160	8
				20	20	40	20	54,7	270	9
			80	20	20	60	0	9,1	8030	10
				20	20	50	10	19,1	950	11
				20	20	45	15	82	180	12
				20	20	40	20	160,5	70	13
			70	20	20	45	15	14,5	1160	14
				12	28	45	15	30,4	550	15
Santora [159]	inconnu	1,5	80	0	50	0	50	810	ND[a]	16
				10	40	0	50	680	ND	17
				25	25	0	50	310	ND	18

[a] : ND = non déterminé

Par ailleurs, en comparant toutes les entrées présentées dans le tableau II.2, nous pouvons constater que les surfaces spécifiques les plus importantes sont bien obtenues pour les concentrations massiques en AIBN (1,5%) et les températures (80°C) les plus élevées (tableau II.2, n° entrée 16, 17, 18).

Ce sera donc ces conditions (1,5% AIBN, 80°C) que nous allons appliquer dans le cadre de cette thèse pour la synthèse des monolithes afin de viser de grandes surfaces spécifiques qui pourront permettre de bonnes efficacités en cuisson papetière.

Il ressort de ces travaux que si l'on peut dégager une certaine tendance il reste très difficile de prédire la taille des pores et la surface spécifique développées pour un monolithe en fonction des conditions expérimentales.

I.8. Conclusion

Les monolithes sont des supports poreux qui peuvent présenter diverses fonctionnalités permettant leur utilisation dans différents domaines. Leur porosité peut être modifiée en variant un ou plusieurs paramètres. Nous avons constaté que, généralement, la surface spécifique augmente et le diamètre des pores diminue en augmentant :

- la température,
- la concentration en agent de réticulation,
- la concentration en agent porogène « bon solvant », ou
- le rapport monomère sur agents porogènes.

Toutefois, les conditions de polymérisation optimisées pour un système ne peuvent pas être transférées directement à un autre système en raison de la complexité du processus de formation des pores.

II. Synthèse et optimisation des monolithes sans AQwittig

Afin d'économiser le monomère anthraquinonique qui demande un effort de synthèse important (synthèse en 4 étapes, cf. chapitre IV), l'étude d'optimisation des monolithes a été effectuée sur des monolithes non fonctionnalisés. L'objectif de ce travail est de déterminer l'influence des différentes variables expérimentales sur la porosité, qui est un facteur clé de l'efficacité du catalyseur supporté lors de la cuisson du bois. L'hypothèse faite ici est que les principales conclusions de l'étude obtenues sur le monolithe sans AQwittig seront transposables aux monolithes fonctionnalisés avec le dérivé anthraquinonique. Ce qui s'est avéré être le cas.

Nous étudierons l'influence de la nature de l'agent de réticulation et du diamètre des monolithes sur la porosité et la stabilité thermique et mécanique des monolithes.

II.1. Stratégie de synthèse

Afin d'être utilisés en cuisson kraft les monolithes doivent être stables à des températures supérieures à 170°C, des pH supérieurs à 13, présenter une bonne tenue mécanique et être facilement récupérables. Ces conditions remplies, il faudra également qu'ils possèdent une porosité suffisante pour permettre l'accessibilité de l'anthraquinone.

En catalyse, le phénomène de transfert par convection à travers un catalyseur macroporeux présentant de larges pores, permet d'augmenter l'efficacité de celui-ci [170]. Son

activité peut être augmentée aussi par la présence d'une surface spécifique plus grande. Par conséquent, les supports monolithiques poreux utilisés dans la cuisson doivent présenter des surfaces spécifiques et des diamètres de pores les plus élevés possible afin d'augmenter l'accessibilité du catalyseur aux molécules réactives. Or, nous savons que surface spécifique et diamètre des pores évoluent de façon inverse : plus la surface développée est grande plus la porosité est faible. Il nous faut donc définir quel est le juste milieu entre ces deux caractéristiques afin de conférer à nos supports une efficacité maximale.

Les supports monolithiques sont préparés par polymérisation radicalaire thermique selon le schéma de la figure II.5.

Le mélange de polymérisation contient respectivement :

- l'amorceur : l'AIBN,
- le monomère vinylique : le St,
- l'agent de réticulation : le DVB, le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), le diméthacrylate de diéthylène glycol (DEGDMA) ou le diméthacrylate de triéthylène glycol (TEGDMA) et
- deux agents porogènes : le dodécanol et le toluène.

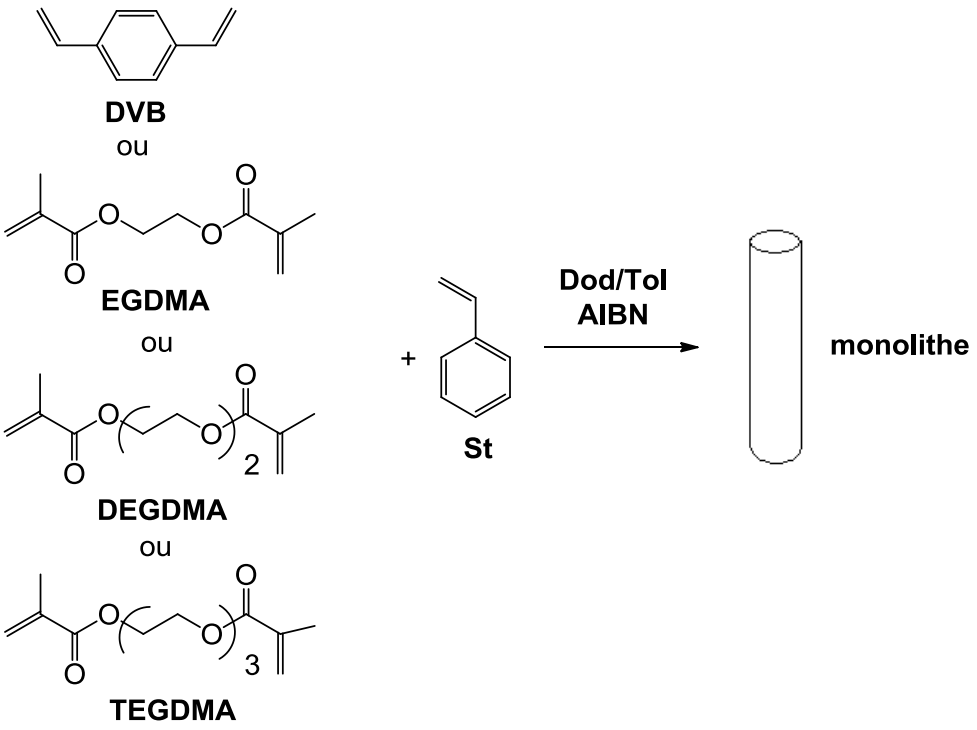


Figure II.5. Schéma de polymérisation des monolithes sans AQwittig

Le protocole détaillé de la synthèse des monolithes est présenté dans le chapitre IV. Nous avons fixé un volume global du mélange de polymérisation égal à 4 mL pour tous les monolithes.

Tous les monolithes ont été synthétisés dans un tube cylindrique en verre par polymérisation par amorçage thermique en présence de 1,5% m/m d'AIBN par rapport aux monomères, à une température de 80°C pendant 24 heures.

Après polymérisation les monolithes ont été lavés au tétrahydrofurane (THF) afin d'éliminer les agents porogènes et les monomères n'ayant pas réagis.

Ils ont été ensuite séchés sous vide :
- à 80°C pendant 12 heures pour tous les échantillons,
- à 200°C pendant 5 heures pour certains échantillons à base de DEGDMA (précisés dans le texte).

La porosité des échantillons a été mesurée par :
- BET pour la détermination de leur surface spécifique et dans le cas de mésoporosité le diamètre moyen des pores,
- PIM pour la détermination du diamètre moyen des pores,
- MEB et MET pour l'analyse de leur morphologie.

Il est important de signaler ici que tous les échantillons récupérés après l'analyse par BET et PIM ne montrent aucun écrasement ou effondrement de la structure monolithe.

II.2. Influence des différents paramètres sur la porosité

II.2.1. Influence de la concentration en agent de réticulation

Pour cette étude, nous avons choisi le DVB comme agent de réticulation et nous avons préparé des monolithes en présence du toluène seul (tableau II.3).

Nous avons observé que la surface spécifique augmente considérablement avec la teneur en DVB. Celui-ci diminue la solubilité du polymère dans le milieu et cela conduit à une séparation de phase précoce. De plus, l'augmentation du taux de réticulation conduit à la formation de nuclei peu gonflés par le monomère et donc à la génération de nouveaux nuclei d'où une augmentation de la surface spécifique et une diminution de la taille des pores (devenus non mesurables). Ces résultats sont en accord avec la littérature [159].

Tableau II.3. Influence du DVB sur la porosité (NM = non mesurable)

N°	% St	% DVB	% Dod	% Tol	S_{sp} BET, m^2/g	d_{pores} PIM[1)], nm	d_{pores} BET[2)], nm	Aspect visuel
1	0	50	0	50	682	NM	4	mauvais
2	25	25	0	50	306	NM	3	mauvais
3	30	20	0	50	30	117	-	mauvais

Conditions : M/P = 1/1; 1,5% AIBN; $d_{monolithe}$= 10 mm, 1) diamètre moyen des pores par PIM, 2) diamètre moyen des pores par BET

Aux vues des courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure (figure II.6), nous avons constaté que le mercure ne pénètre que dans le monolithe N° 3. Pour les monolithes N° 1 et 2, le diamètre moyen des pores n'est pas mesurable par PIM car il n'y a pas d'intrusion de mercure (la masse de l'échantillon avant et après intrusion de mercure est presque identique). Par conséquent, ces monolithes ne présentent pas de macropores. Ils peuvent toutefois présenter des micro- et mésopores dans lesquels le mercure ne peut pas pénétrer. La mesure de ces petits pores est réalisable par la mesure d'adsorption et de désorption d'azote.

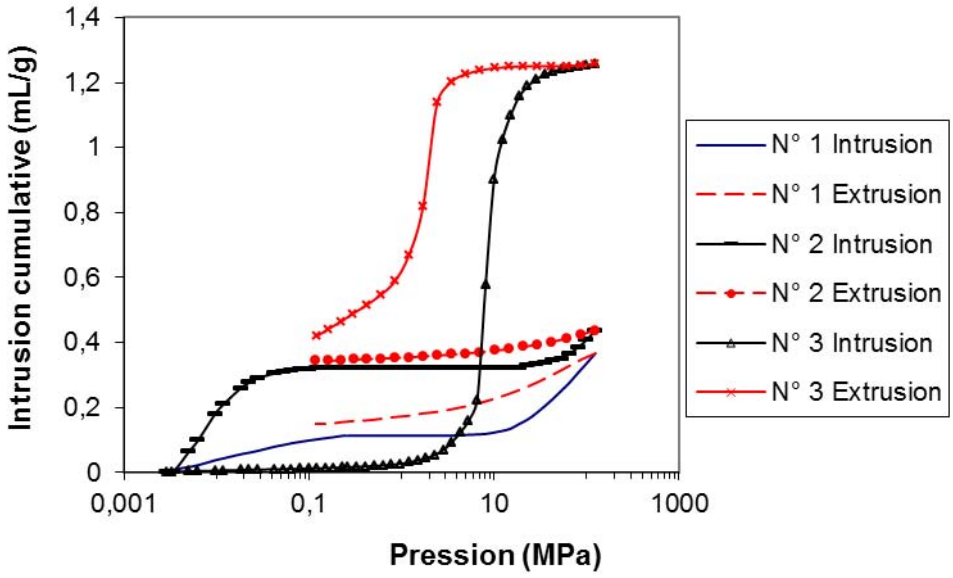


Figure II.6. Courbe d'intrusion et d'extrusion de mercure pour les monolithes N° 1, 2 et 3

La figure II.7 représente le graphique du logarithme de l'intrusion différentielle en fonction du diamètre des pores pour le monolithe N° 3. Celui-ci présente une population de pores ayant un diamètre moyen de 117 nm.

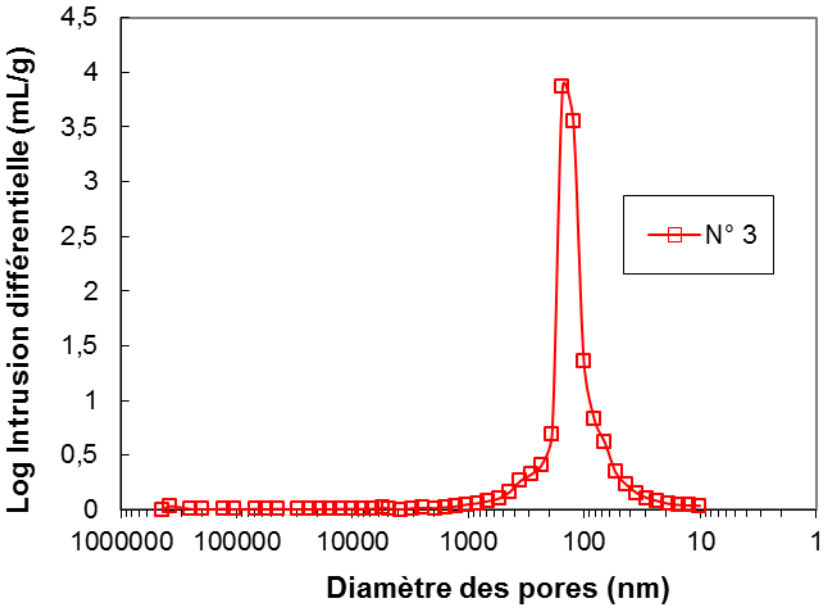


Figure II.7. Distribution de la taille des pores du monolithe N° 3

L'allure des isothermes d'adsorption d'azote des monolithes N° 1 et 2 représentées figure II.8 combine les caractéristiques des isothermes de type I et de type IV avec présence de micropores (remplis à basse pression) et de mésopores en intercommunication (présence d'une boucle d'hystérésis). La désorption dans le cas du monolithe N° 2 est caractéristique de la présence de petits micropores pour lesquels l'azote à du mal à ressortir. Le diamètre des pores déterminé par cette technique atteste effectivement de cette microporosité (d_{pores} BET de 3-4 nm).

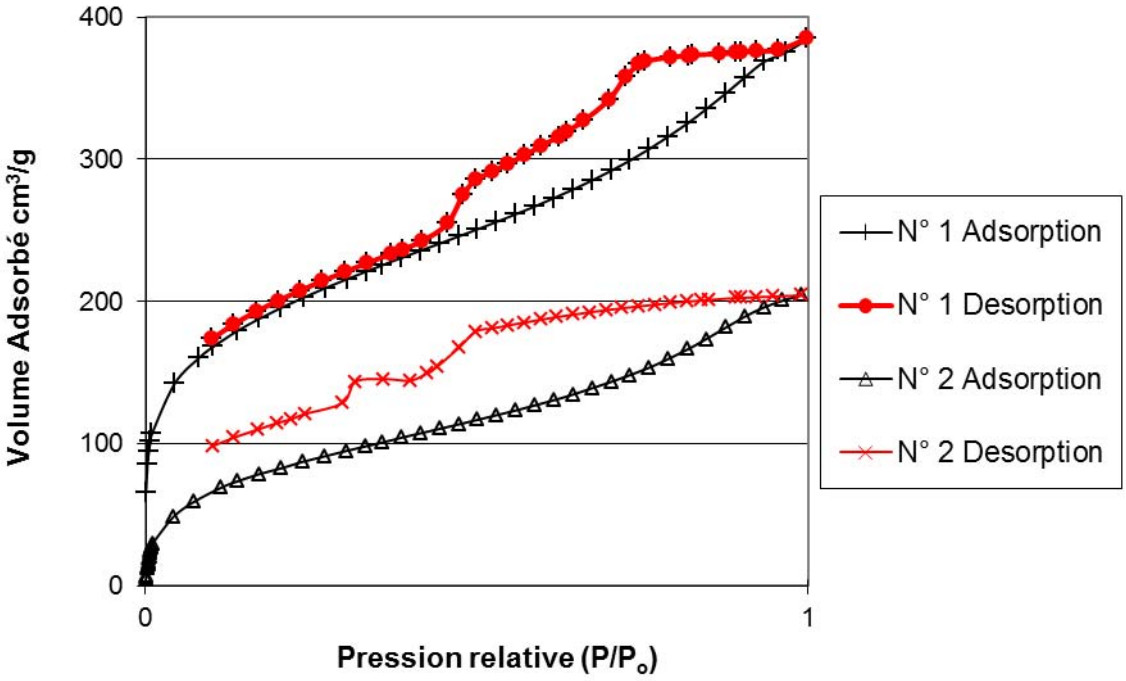


Figure II.8. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes N° 1 et 2

L'analyse par BET du monolithe N° 3 (figure II.9) confirme son caractère macroporeux (montré par la mesure PIM) en présentant une isotherme de type II (caractéristique d'adsorbants non mésoporeux).

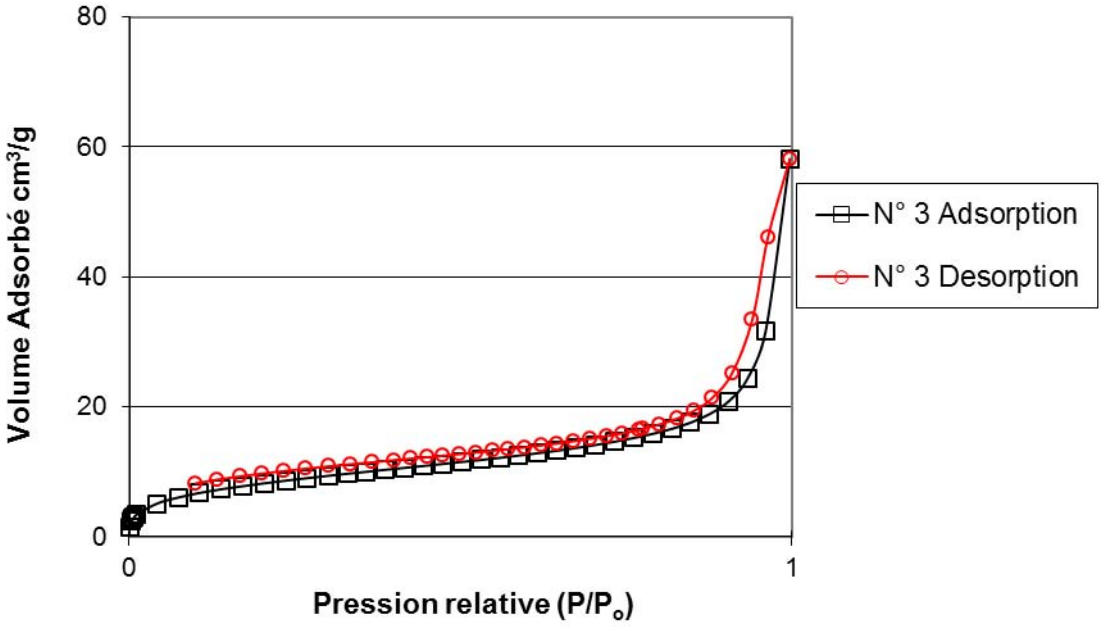


Figure II.9. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe N° 3

Nous avons remarqué qu'une concentration en DVB supérieure à 20% conduit à des monolithes friables (figure II.10) et donc non utilisables en cuisson papetière.

Figure II.10. Aspect visuel d'un monolithe selon la formulation N° 1

II.2.2. Influence de la nature et de la concentration des agents porogènes

Dans les essais suivants, le rapport M/P est maintenu constant. Nous avons fait varier la proportion relative de toluène et de dodécanol afin d'examiner leur effet sur la surface spécifique et le diamètre moyen des pores (tableau II.4).

Tableau II.4. Influence de la concentration en dodécanol sur la porosité

N°	% St	% DVB	% Dod	% Tol	S_{sp}, BET, m^2/g	d_{pores} PIM[1)], nm	d_{pores} BET[2)], nm	Aspect visuel
2	25	25	0	50	306	NM	3	mauvais
4	25	25	25	25	310	NM	7	mauvais
5	25	25	50	0	79	182	-	mauvais

Conditions : M/P = 1/1; 1,5% AIBN; $d_{monolithe}$= 10 mm, 1) diamètre moyen des pores par PIM, 2) diamètre moyen des pores par BET

La substitution totale du toluène, agent porogène « bon solvant » du polymère, (N° 2 et 5) par le dodécanol, agent porogène « mauvais solvant » du polymère, diminue la surface spécifique des monolithes et augmente le diamètre des pores rendant mesurable la porosité du monolithe obtenu sans toluène. L'absence de toluène (N° 5) mène à une nucléation précoce du polymère avec formation des nuclei gonflés par le monomère qui est un bien meilleur solvant. La polymérisation se poursuit dans les nuclei et clusters existants et conduit à des pores plus grands entraînant la diminution de la surface spécifique.

La substitution partielle du dodécanol par du toluène (N° 4 et 5) conduit à des surfaces spécifiques plus élevées. Les monomères sont en compétition avec l'agent porogène « bon solvant » et la croissance a lieu dans et hors des nuclei. Le nombre des nuclei et clusters augmente et par conséquent leur taille et le diamètre des pores diminuent.

La distribution de la taille des pores par PIM du monolithe N° 5 est représentée figure II.11. Celui-ci présente un diamètre moyen des pores de 182 nm. Le monolithe N° 4 ne présente pas de macropores comme dans le cas du monolithe N° 2 où l'on a constaté une absence de pénétration du mercure.

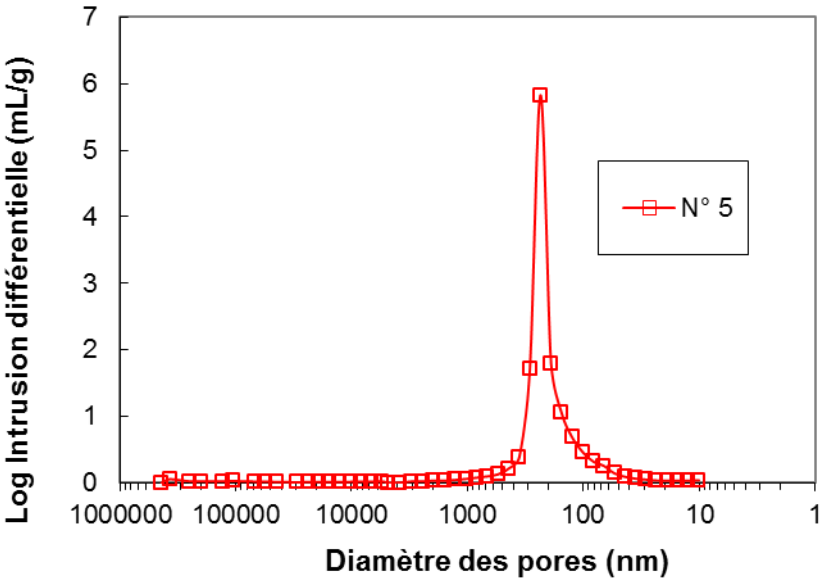


Figure II.11. Distribution de la taille des pores du monolithe N° 5

L'allure de l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote du monolithe N° 4 (figure II.12) semble suivre les modèles théoriques mixtes de type I et de type IV, semblable à celle du monolithe N° 2 (figure II.8), présentant dans sa structure des micro- et mésopores. L'isotherme d'adsorption et de désorption du monolithe N° 5 présente une isotherme de type II, non mésoporeux.

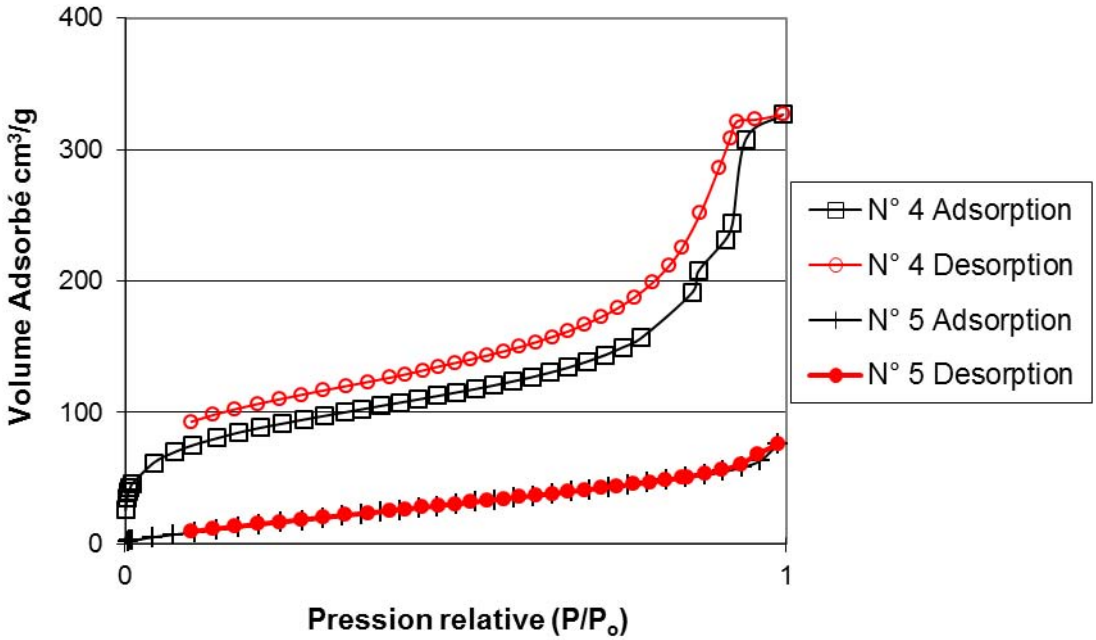


Figure II.12. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes N° 4 et 5

Les monolithes obtenus sont toujours friables (figure II.13) et ne permettent pas leur utilisation en cuisson.

Figure II.13. Aspect visuel d'un monolithe selon la formulation N° 5

II.2.3. Influence du rapport monomère sur agents porogènes

Dans le tableau II.5, ont été reportées les expériences réalisées pour différentes valeurs du rapport monomère sur agents porogènes (M/P) :

- lignes N° 1 et 6 pour des monolithes composés exclusivement de DVB (cas n° 1) et,
- lignes N° 4 et 7 pour les monolithes à base du mélange DVB/St (cas n° 2).

Tableau II.5. Influence du rapport monomères et agents porogènes sur la porosité

N°	M/P	% St	% DVB	% Dod	% Tol	S_{sp} BET, m^2/g	d_{pores} PIM[1)], nm	d_{pores} BET[2)], nm	Aspect visuel
1	1 / 1	0	50	0	50	682	NM	4	mauvais
6	3 / 2	0	60	0	40	691	NM	4	mauvais
7	2 / 3	24	16	50	10	21	265	-	ok
4	1 / 1	25	25	25	25	310	NM	7	mauvais

Conditions : 1,5% AIBN; $d_{monolithe}$= 10 mm, 1) diamètre moyen des pores par PIM, 2) diamètre moyen des pores par BET

Dans le premier cas (N° 1 et 6), nous avons observé que l'augmentation du rapport M/P est presque sans effet sur la surface spécifique et sur la porosité du monolithe. L'effet du DVB (la réticulation) semble occulter celui de l'agent porogène « bon solvant » (la solvatation) [182] probablement en raison de la forte teneur en agent réticulant (DVB) qui limite le gonflement.

Dans le deuxième cas (N° 4 et 7), on peut constater qu'une diminution du rapport M/P permet de diminuer la surface spécifique et d'augmenter la taille des pores du monolithe qui deviennent, dès lors, mesurables.

Similairement au cas des monolithes N° 1 et 4, le monolithe N° 6 n'est pas pénétré par le mercure lors de l'analyse PIM, ce qui confirme l'absence de macropores tandis que sa grande surface spécifique témoigne de la présence de micro- et mésopores. La courbe de distribution de la taille des pores du monolithe N° 7 (figure II.14) montre que celui-ci présente des macropores de diamètre 265 nm.

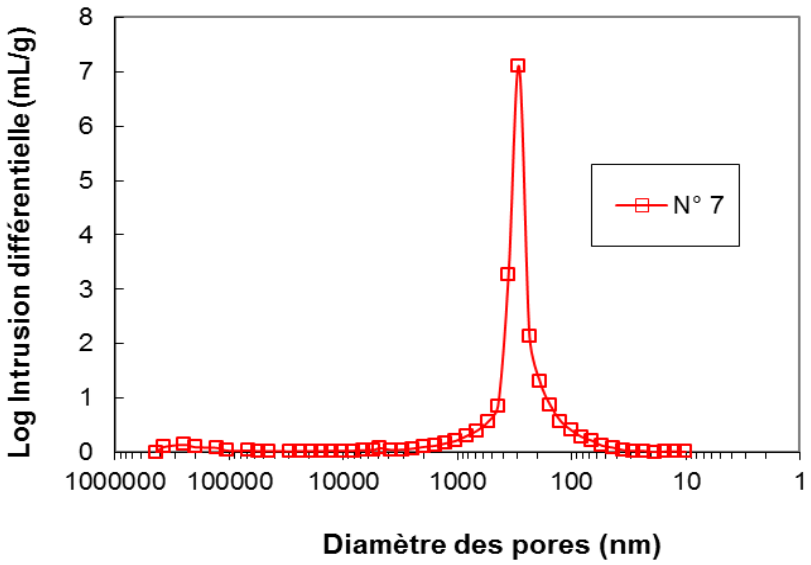


Figure II.14. Distribution de la taille des pores du monolithe N° 7

L'isotherme d'adsorption d'azote du monolithe N° 6 (figure II.15) suit le modèle théorique mixte de type I et IV attestant de la présence des micro- et mésopores par le remplissage à basse pression et par la formation de l'hystérésis. L'allure de l'isotherme d'adsorption et de désorption du monolithe N° 7 (figure II.16) est de type II, caractérisée par l'augmentation progressive de la quantité adsorbée. Cette interprétation est confirmée par la mesure PIM qui révèle la macroporosité du matériau.

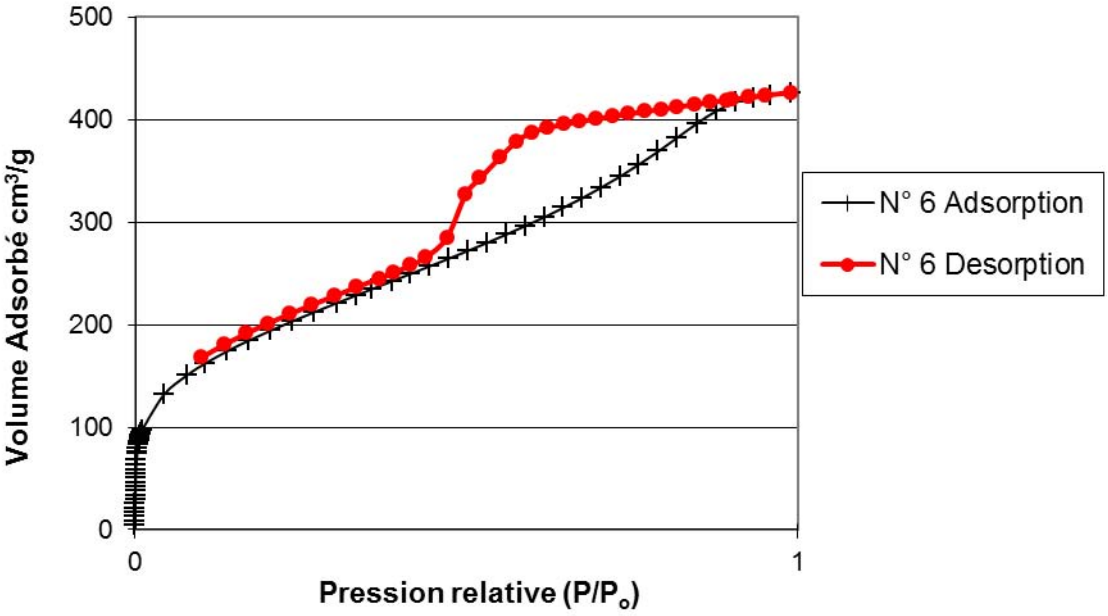


Figure II.15. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe N° 6

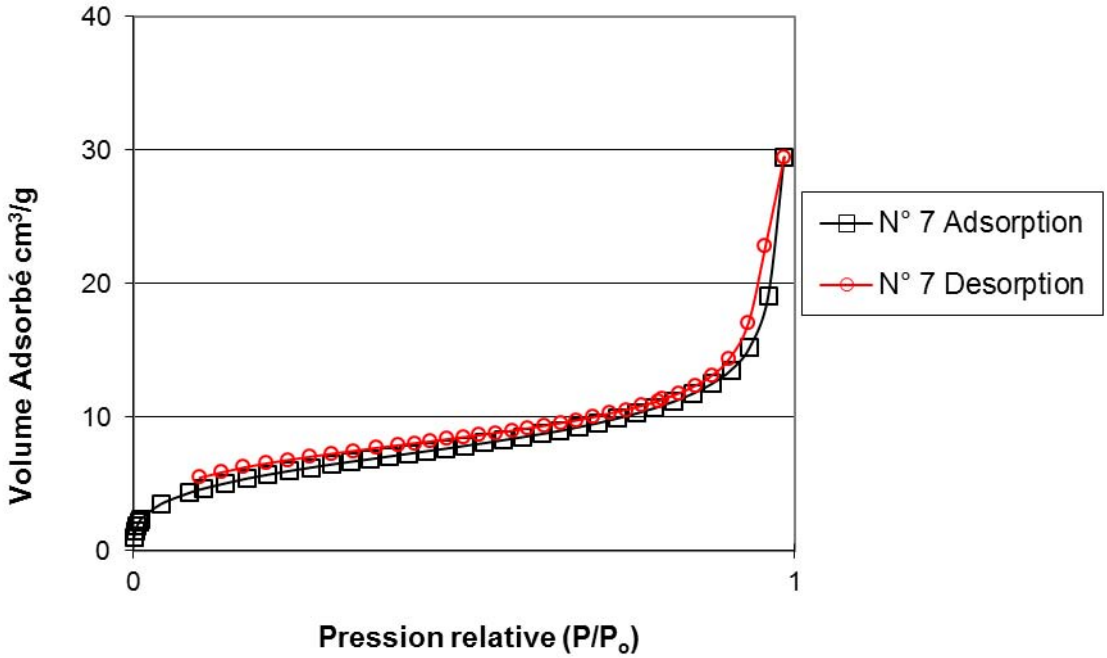


Figure II.16. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du monolithe N° 7

Parmi les essais effectués, la composition du monolithe N° 7 conduit à la formation de monolithes sous forme d'un solide compact (figure II.17) qui devrait nous permettre une récupération aisée après cuisson.

Figure II.17. Aspect visuel d'un monolithe selon la formulation N° 7

Pour la suite, nous avons décidé d'utiliser la ***formulation N° 7*** *: rapport volumique M/P constant de 2/3, dont 16% d'agent réticulant, 24% de styrène, 50% de dodécanol et 10% de toluène. Tous les monolithes préparés à partir de cette formulation présentent un aspect compact, qui permet leur utilisation en cuisson.*

II.2.4. Influence de la nature de l'agent de réticulation

Afin d'évaluer l'influence sur la formation des pores d'une part, du caractère hydrophobe et hydrophile et, d'autre part de l'augmentation de la distance entre les entités polymérisables des agents de réticulation, nous avons synthétisé quatre monolithes de même composition chimique qui différent entre eux par la nature du réticulant.

Nous avons choisi un agent de réticulation hydrophobe, le DVB, et trois autres hydrophiles, l'EGDMA, le DEGDMA et le TEGDMA, ces derniers différant entre eux par la longueur de l'espaceur (éthylèneoxy, diéthylèneoxy et triéthylèneoxy) entre les groupements méthacrylate. Ces différents agents de réticulation permettent d'étudier d'une part, l'influence de la nature hydrophyle/hydrophobe du monolithe et d'autre part, son aptitude à gonfler lors des cuissons.

Ces monolithes ont été caractérisés à sec en BET, PIM et MEB.

II.2.4.1. Résultats

Les résultats de porosité obtenus par PIM et BET (tableau II.6) montrent que la surface spécifique des monolithes augmente avec le caractère hydrophile de l'agent de réticulation.

Tableau II.6. Influence du type d'agent de réticulation sur la porosité

N°	Agent réticulant	S_{sp} BET, m^2/g	d_{pores} PIM[1)], nm	d_{pores} BET[2)], nm
7	DVB	21	265	-
8	EGDMA	113	NM	10
9	DEGDMA	130	46	5
10	TEGDMA	138	NM	5

Conditions : M/P = 2/3; 1,5% AIBN; 24% St; 16% Agent réticulant; 50% Dod; 10% Tol; $d_{monolithe}$= 10 mm, 1) diamètre moyen des pores par PIM, 2) diamètre moyen des pores par BET

Il semble que le DVB permette la formation de macropores, tandis que l'EGDMA, le DEGDMA et le TEGDMA conduisent à des mésopores et/ou micropores. Dans le cas des monolithes hydrophiles, la variation de la distance entre les groupements méthacrylate reste sans effet sur le diamètre des pores à l'état sec mais induit une variation de la surface spécifique qui augmente légèrement avec le nombre de carbones présents entre les groupements méthacrylate.

Le diamètre moyen des pores dans les monolithes N° 8 et N° 10 n'est pas mesurable par PIM, le mercure ne pénétrant pas à l'intérieur des monolithes. La distribution de la taille des pores dans le monolithe N° 9 représentée dans la figure II.18, présente des méso- et macropores tandis que le monolithe N° 7 est macroporeux comme démontré précédemment (figure II.14).

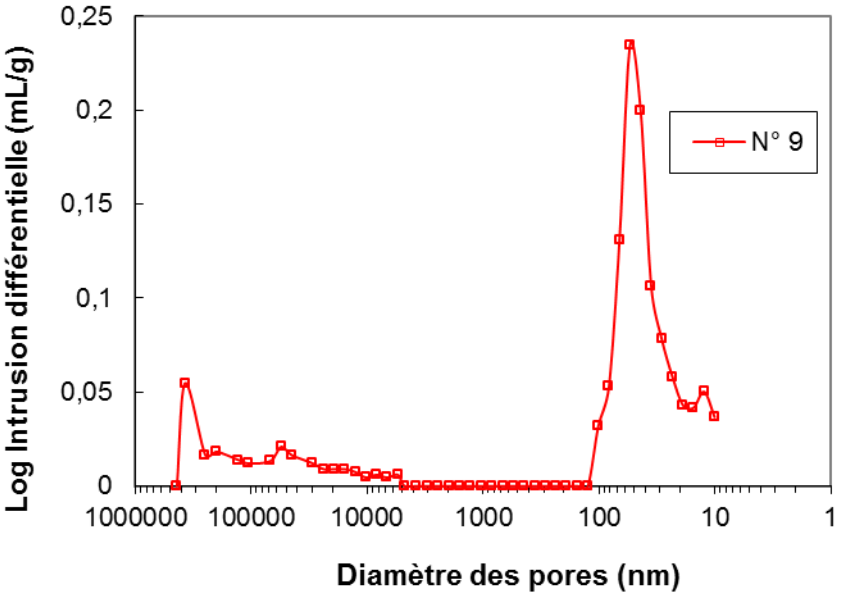


Figure II.18. Distribution de la taille des pores du monolithe N° 9

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des monolithes N° 8 et 10 (figure II.19) montrent les caractéristiques des isothermes de type II et IV, traduisant un matériau faiblement mésoporeux (légère hystérésis). Dans le cas du monolithe N° 9 les isothermes obtenues ne correspondent à aucune des isothermes types.

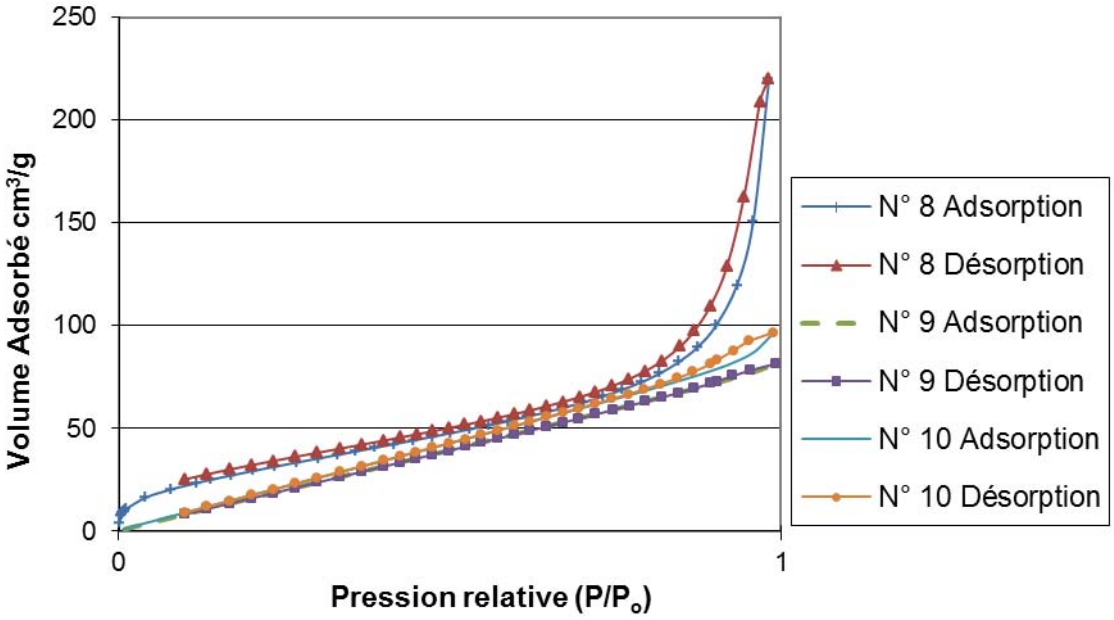


Figure II.19. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes N° 8, 9 et 10

Les quatre types de monolithes ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) au même grossissement (x20000) afin de comparer la structure interne des monolithes à base de différents agents de réticulation.

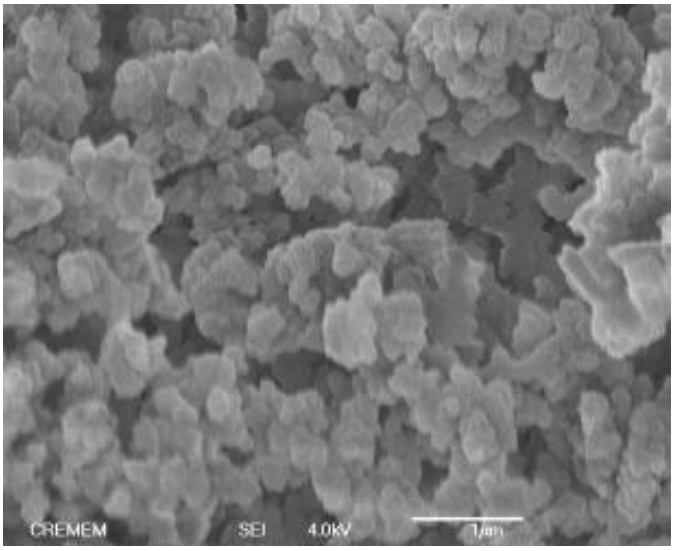


Figure II.20. Morphologie des monolithes **St-DVB** (N° 7) de diamètre 10 mm (x20000)

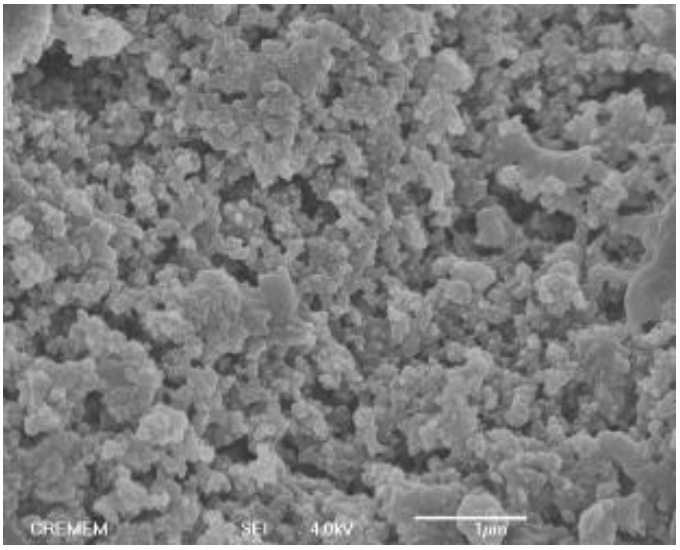


Figure II.21. Morphologie des monolithes **St-EGDMA** (N° 8) de diamètre 10 mm (x20000)

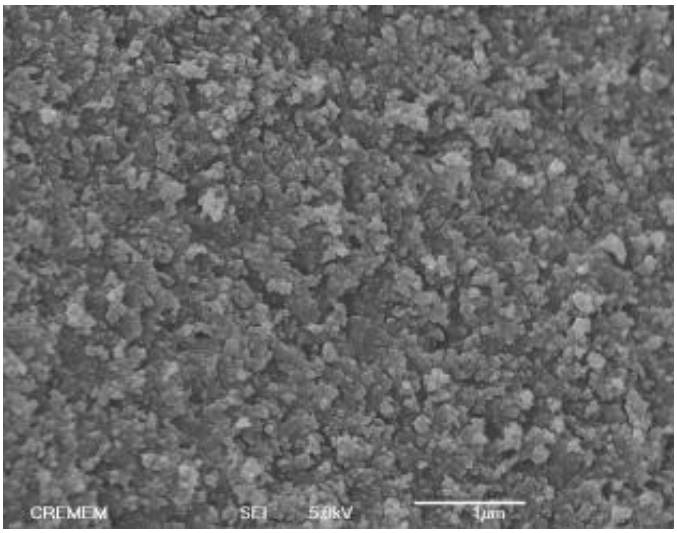


Figure II.22. Morphologie des monolithes **St-DEGDMA** (N° 9) de diamètre 10 mm (x20000)

Les clichés MEB des figures II.20, II.21 et II.22 montrent que les monolithes sont homogènes présentant des grains de polymère et des pores, de tailles différentes d'une formulation à l'autre. Les grains de taille nanométrique sont liés ensemble en formant un squelette autour des macropores. La taille des grains de polymère et des macropores diminue dans l'ordre : DVB > EGDMA > DEGDMA. Cette porosité permettra au milieu de cuisson de pénétrer dans les monolithes.

II.2.4.2. Discussion

Nous avons constaté que la nature des agents de réticulation influence la porosité des monolithes. L'une des explications à ce comportement pourrait être la réactivité différente des agents de réticulation.

En effet, dans le cas de l'EGDMA, le DEGDMA et le TEGDMA il semble qu'il n'y ait pas de grande différence de réactivité entre la première et la seconde insaturation [184,186] alors que la réactivité de la seconde double liaison du DVB [184] est connue pour être 10 fois plus faibles que celle de la première [187]. Par conséquent, le DVB présente une plus faible tendance à réticuler par rapport à l'EGDMA, le DEGDMA ou le TEGDMA. Les polymères obtenus en présence de DVB seront donc moins réticulés que ceux issus du système à base des agents diméthacryliques et donc plus facilement gonflés par le styrène. La polymérisation aura donc tendance à se poursuivre préférentiellement à l'intérieure des nuclei et des clusters, réduisant ainsi la surface spécifique et augmentant la taille des pores. En présence d'EGDMA, de DEGDMA ou de TEGDMA, le polymère formé est plus rapidement réticulé et sera donc moins gonflé par les monomères. La polymérisation se poursuivra en dehors des nuclei et des clusters, induisant la formation de nouveaux nuclei augmentant la surface spécifique et diminuant la taille des pores.

L'on peut noter que si le passage de l'EGDMA au DEGDMA et au TEGDMA n'influence que relativement peu les valeurs de la surface spécifique et de la taille des pores des monolithes à sec il n'est pas sans conséquence lorsque l'on examine la capacité à gonfler des monolithes en milieu solvant. En effet plus le nombre de carbone entre les deux insaturations de l'agent de réticulation augmente plus le volume du monolithe augmente (tableau II.7), à l'exception du TEGDMA. Ce qui a pour effet l'augmentation du diamètre des pores à l'état solvant.

Il est bon de signaler ici que les surfaces spécifiques et les porosités mesurées à sec seront différentes de celles des monolithes en milieu cuisson. Ceux-ci pouvant gonfler plus ou moins en fonction de la nature de l'agent réticulant (caractère hydrophile et nombre d'atomes de carbone entre deux fonctions réactives).

Tableau II.7. Diamètres des monolithes N° 7, 8, 9, 10 à sec et dans le THF à température ambiante

Diamètre des monolithes (mm)	à sec	dans le THF
St-DVB	10	10,5
St-EGDMA	9,5	11
St-DEGDMA	8	11,5
St-TEGDMA	7	7,1

II.2.5. Influence du diamètre des monolithes

Pour cette étude, nous avons synthétisé des monolithes ayant des diamètres de 6 et 10 mm, tous les autres paramètres expérimentaux restant constants. Nous avons regardé l'influence du diamètre des monolithes sur la porosité dans le cas de trois agents de réticulation différents : DVB, EGDMA et DEGDMA.

Ces monolithes ont été caractérisés en BET, PIM, MEB et MET à l'état sec.

II.2.5.1. Résultats

Nous constatons qu'en diminuant le diamètre des monolithes, la surface spécifique augmente pour les trois agents de réticulation. La différence de porosité la plus importante est observée pour les monolithes St-DVB de 6 et de 10 mm (N° 11 et 7) pour lesquels le diamètre moyen des pores diminue avec le diamètre du monolithe. Pour l'EGDMA et le DEGDMA, l'effet sur le diamètre des pores est moins important, se situant dans la limite de détection de l'appareil.

Tableau II.8. Influence du diamètre du monolithe sur la porosité

N°	Agent réticulant	$d_{monolithe}$, mm	S_{sp} BET, m^2/g	d_{pores} PIM[1)], nm	d_{pores} BET[2)], nm
11	DVB	6	110	138	-
7	DVB	10	21	265	-
12	EGDMA	6	149	52	8
8	EGDMA	10	113	NM	10
13	DEGDMA	6	199	NM	5
9	DEGDMA	10	130	46	5

Conditions : M/P = 2/3 ; 1,5% AIBN ; 24% St ; 16% Agent réticulant ; 50% Dod ; 10% Tol,
1) diamètre moyen des pores par PIM, 2) diamètre moyen des pores par BET

Le monolithe N° 13 n'est pas pénétré par le mercure lors des mesures PIM et le diamètre de pores n'est pas mesurable par cette technique. Par contre, pour les monolithes N° 11 et 12, la distribution de la taille des pores par PIM a été déterminée et représentée figure II.23. Le monolithe N° 11 a une distribution de la taille des pores plus resserée que le monolithe N° 12 pour lequel une mésoporosité est observée (confirmée par BET).

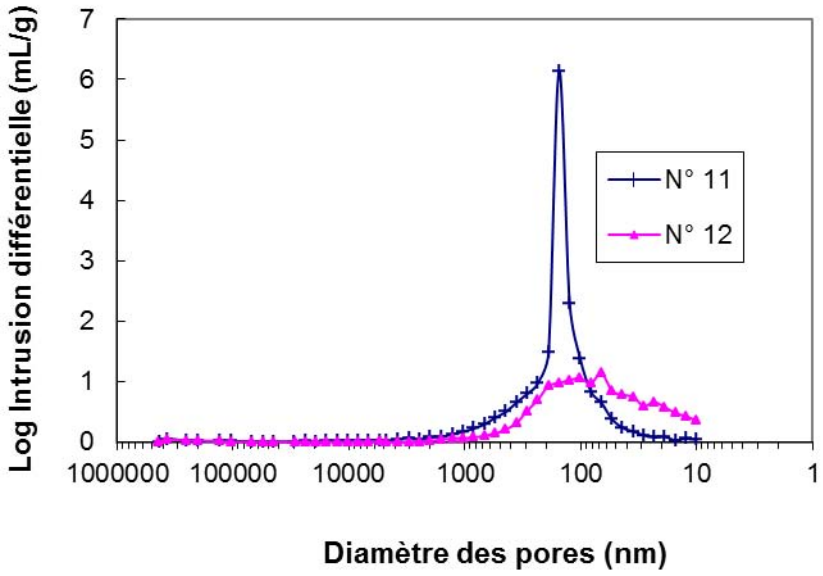


Figure II.23. Distribution de la taille des pores des monolithes N° 11 et 12

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes N° 11 et 12 (figure II.24) peut être corrélée avec une isotherme de type IV, conduisant à des matériaux faiblement mésoporeux, sans micropores. Le monolithe à base de DEGDMA N° 13 semble avoir le même comportement que le monolithe N° 9 (figure II.19) de même composition chimique mais de diamètres différents : son isotherme d'adsorption ne suit aucune variation type.

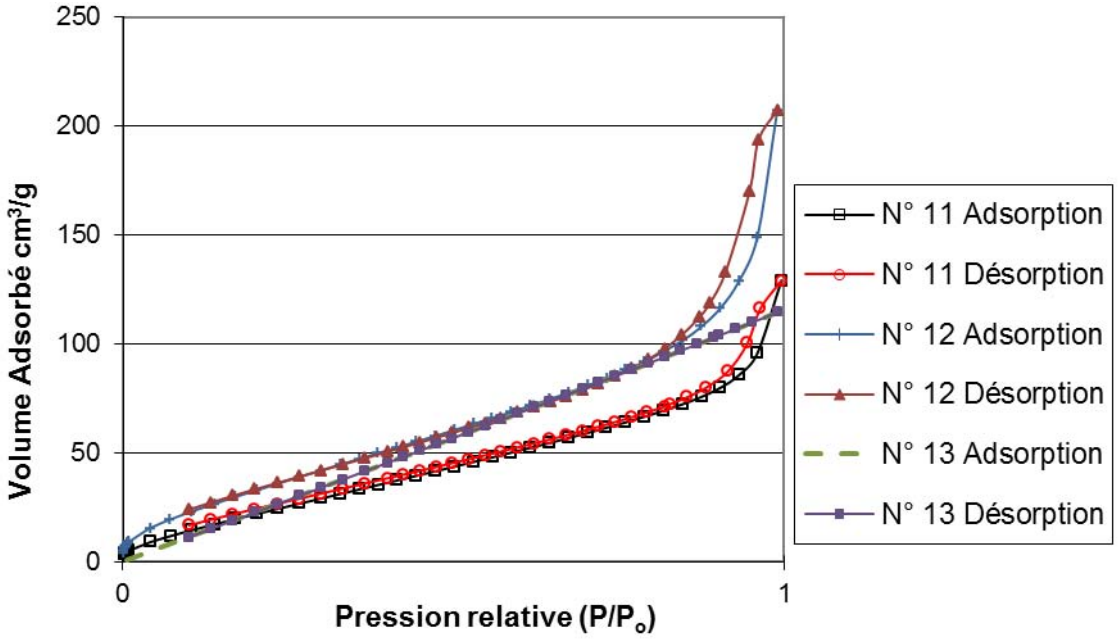


Figure II.24. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes N° 11, 12 et 13

Les clichés en microscopie électronique à balayage (MEB) représentés dans les figures II.25, II.26 et II.27 indiquent que les monolithes synthétisés sont poreux et homogènes. La taille des grains de polymère est nanométrique.

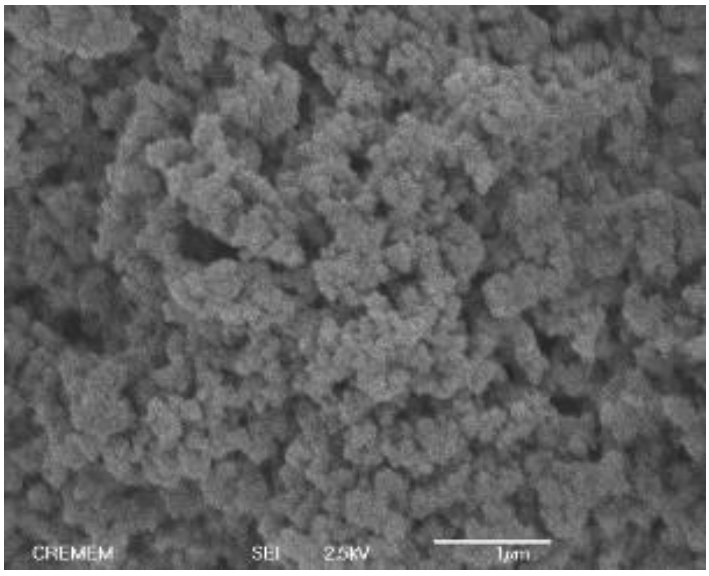


Figure II.25. Morphologie des monolithes **St-DVB** (N° 11) de diamètre 6 mm (x20000)

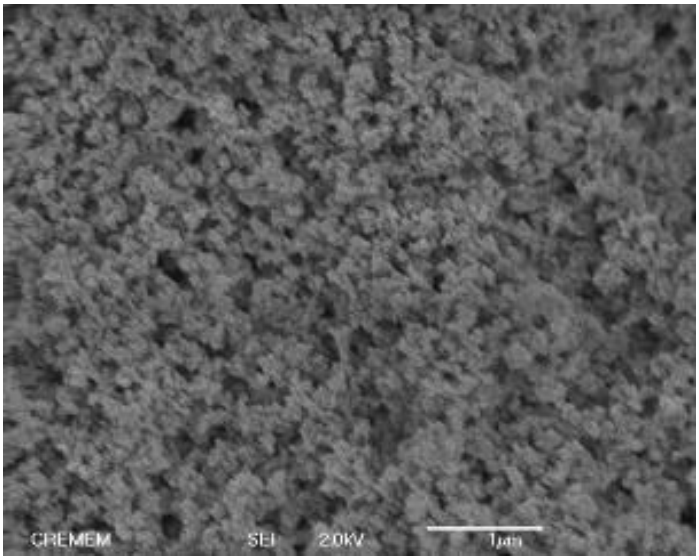


Figure II.26. Morphologie des monolithes **St-EGDMA** (N° 12) de diamètre 6 mm (x20000)

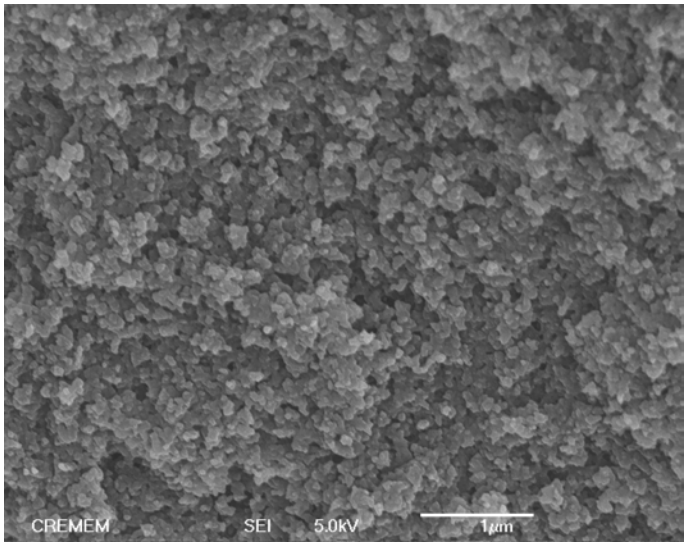


Figure II.27. Morphologie des monolithes **St-DEGDMA** (N° 13) de diamètre 6 mm (x20000)

En comparant la morphologie de monolithes de diamètres différents (les figures II.20, II.21 et II.22 avec II.25, II.26 et II.27), nous constatons que la diminution de la taille des grains et des macropores est plus visible dans le cas du DVB (N° 11 et 7) que dans le cas d'EGDMA (N° 12 et 8) et du DEGDMA (N° 13 et 9), ce qui est confirmé par les résultats de PIM.

Nous avons analysé le monolithe St-DVB (N° 11) par microscopie électronique à transmission (MET). Pour cela, le monolithe a été imprégné de résine (cf. chapitre IV). Les clichés de la figure II.28 montrent que la porosité du monolithe est ouverte ce qui permettra au monolithe d'être pénétré par des liquides. Il se présente sous forme de grains agrégés séparés par des plages irrégulières de résine.

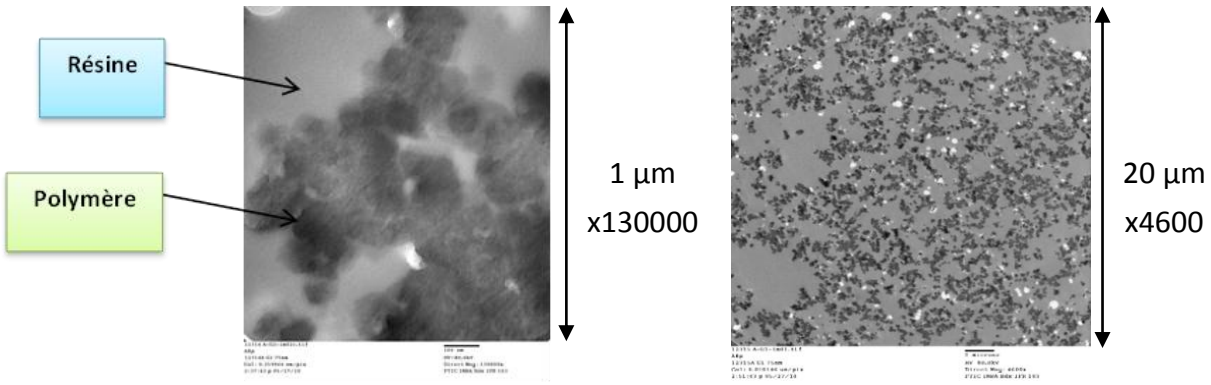


Figure II.28. Image MET du monolithe St-DVB (N° 11) de diamètre 6 mm

Nous pouvons remarquer que la structure du monolithe n'apparaît pas ici homogène. Ces observations sont liées à la difficulté d'imprégnation du monolithe par la résine ce qui

réduit la solidification de l'assemblage poreux et se traduit par une détérioration partielle du monolithe lors de la coupe.

La figure II.29 compare l'image MET en plan avec l'image MEB en profondeur du monolithe St-DVB (N° 11) au même grossissement. La matrice polymère dans les deux images est très similaire (taille grain et cluster comparable).

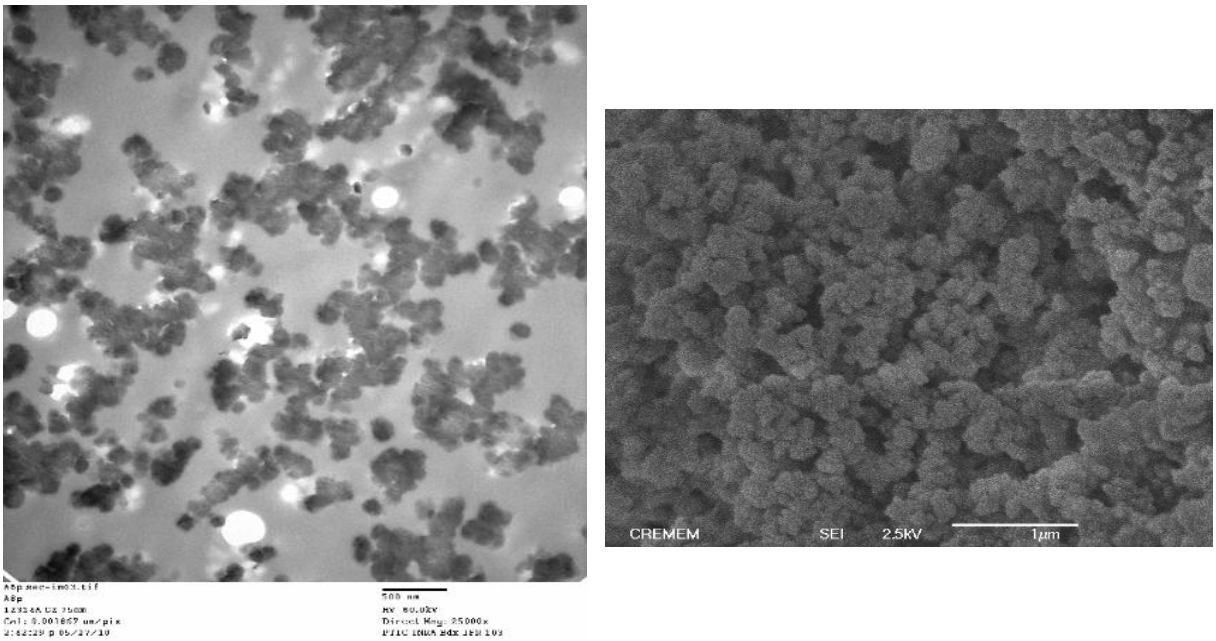


Figure II.29. Comparaison MET-MEB du monolithe St-DVB (N° 11) de diamètre 6 mm (x25000)

II.2.5.2. Discussion

Nous avons observé que le changement du diamètre des monolithes a une influence sur la porosité. L'influence de ce paramètre sur la porosité n'a pas été décrit dans la littérature. Notre explication est la suivante ; un volume de mélange réactionnel de 1 mL dans un tube de 6 mm est plus vite polymérisé qu'un volume de 4 mL dans un tube de 10 mm. Cette accélération de la réaction conduit à la formation de petits pores.

Cette étude a permis la synthèse de plusieurs monolithes styréniques dont quatre d'entre eux, de même composition chimique mais différant par la nature de l'agent de réticulation, ont été retenus pour étudier par la suite leur stabilité thermique et mécanique. Parmi ces quatre, il y a un monolithe hydrophobe macroporeux à base de DVB (d_{pores} = 265 nm) ayant une surface spécifique de 21 m^2/g et trois monolithes hydrophiles méso ou microporeux à base de diméthacrylates (d_{pores} < 50 nm) ayant des surfaces spécifiques entre 113 et 138 m^2/g.

II.3. Étude de la stabilité thermique et mécanique des monolithes

La stabilité thermique des monolithes est une caractéristique importante dans le cadre de notre application. Elle a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) pour les quatre types de monolithes de diamètre 10 mm (St-DVB, St-EGDMA, St-DEGDMA et St-TEGDMA). Pour cette étude de stabilité thermique, les monolithes ont été séchés à 80°C sous vide pendant 12 heures pour tous les monolithes à l'exception de ceux à base de DEGDMA qui ont été séchés à 80°C pendant 12 heures ou à 200°C pendant 5 heures afin d'éliminer les monomères résiduels.

Pour les monolithes à base de DEGDMA séchés à 80°C (figure II.30), une perte de masse de 2% est observée. Cette diminution de masse qui commence vers 140°C perdure sur 60°C. Elle peut être attribuée à la présence de DEGDMA résiduel ($T_{ébullition}$ = 134°C). Pour s'en affranchir, les échantillons à base de DEGDMA ont été séchés à 200°C.

Les résultats de l'ATG indiquent que les monolithes St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA ne subissent pas de dégradations importantes jusqu'à une température de 240°C. Cette excellente stabilité thermique permet aux monolithes d'être utilisés dans les conditions de cuisson à une température de 175°C sans présenter aucune perte ou détérioration de leurs propriétés.

Au contraire, les monolithes à base de St-TEGDMA présentent une stabilité thermique plus faible. En effet, la perte massique importante (> 15%) et qui s'étale entre 100 et 300°C est difficilement attribuable à du TEGDMA résiduel ($T_{ébullition}$ = 162°C). Cette dégradation ne permet pas leur utilisation pour l'application souhaitée.

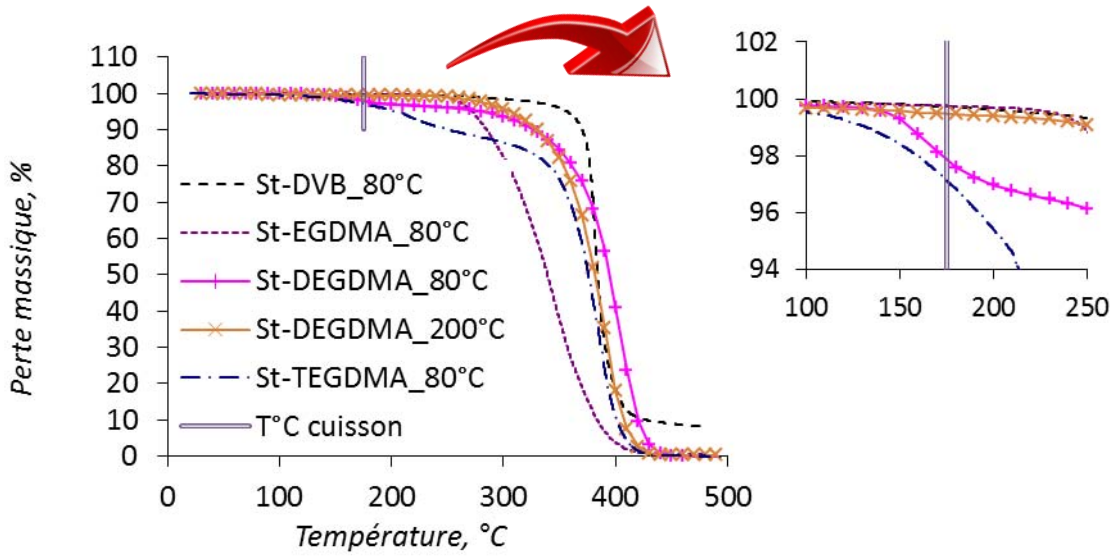


Figure II.30. Stabilité thermique des monolithes N° 7, 8, 9, 10 avant cuisson

Cette étude nous a permis de choisir trois monolithes parmi les quatre : St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA qui vont être testés en flexion trois points afin d'étudier leur tenue mécanique.

L'objectif de cette étude est de comparer la tenue mécanique des monolithes en mesurant leur résistance à la rupture par flexion trois points. Les essais ont été réalisés en conditions comparatives mais non normalisées. Celles-ci auraient nécessité l'utilisation de monolithes sous forme d'éprouvettes rectangulaires ce qui modifiait totalement nos conditions de synthèse et d'évaluation en cuisson.

Le monolithe à tester est placé sur deux appuis et l'on applique au centre du monolithe une force croissante jusqu'à rupture. Pendant l'essai, la partie haute est en compression et la partie basse en traction. Une courbe donnant l'évolution de la charge en fonction du déplacement est obtenue.

Le module d'Young (tableau II.9) caractérisant le comportement élastique du matériau a été estimé en considérant le monolithe sous forme rectangulaire de largeur et de hauteur égale à 10 mm et de longueur entre appuis de 35 mm.

L'écart-type du module d'élasticité obtenu sur cinq essais pour chaque monolithe, nous indique que les monolithes à base de DVB sont les plus résistants suivis par les monolithes à base d'EGDMA tandis que ceux à base de DEGDMA sont plus fragiles.

Tableau II.9. Module d'élasticité des monolithes N° 7, 8, 9

Essai N°	Module, MPa		
	St-DVB	St-EGDMA	St-DEGDMA
E1	221	205	233,5
E2	207,5	186	228,1
E3	197,8	203,1	378,9
E4	197,8	147,1	396,9
E5	198,4	188,2	258,8
Moyenne	**204,5**	**185,9**	**299,2**
% Écart-type	*4,9*	*12,5*	*27,4*

Pour tous les échantillons la variation de la résistance à la rupture en fonction de la déformation suit la même allure que celle obtenue dans le cas du monolithe N° 7 (figure II.31), avec une montée linéaire jusqu'à la rupture.

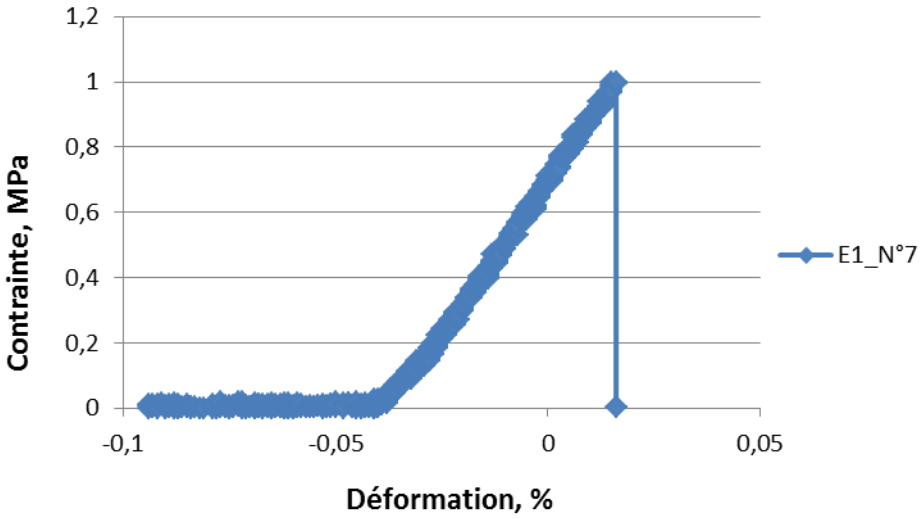


Figure II.31. Représentation graphique de la contrainte en fonction de la déformation pour le monolithe N° 7

La figure II.32 représentant un exemple de cassure après l'essai, indique la présence des défauts à l'intérieur des monolithes à base de EGDMA et DEGDMA qui confirme les résultats précédents.

St-DVB (N° 7) *St-EGDMA (N° 8) ou St-DEGDMA (N° 9)*

Figure II.32. Exemples de cassure dans les monolithes N° 7, 8, 9

II.4. Conclusion

L'optimisation de la formulation des monolithes en absence d'AQwittig, nous a permis de choisir quatre types de monolithes à base de différents agents de réticulation pour les tester en cuisson. La caractérisation thermique nous montre que seulement trois d'entre eux sont résistants à des températures élevées et peuvent être utilisés en cuisson : le St-DVB monolithe macroporeux et les St-EGDMA et St-DEGDMA monolithes méso et/ou microporeux. Ces trois supports monolithiques vont être réalisés en présence d'AQwittig, caractérisés puis testés en cuisson papetière.

III. Formulations des monolithes avec l'AQwittig

Les supports monolithiques anthraquinoniques (figure II.33) qui seront utilisés pour la cuisson du bois sont préparés selon le même protocole que les monolithes en absence du monomère AQwittig. Ces monolithes ont la même composition chimique que les formulations N° 7, 8, et 9 (24% St, 16% Agent réticulant, 50% Dod, 10% Tol, 1,5% AIBN) en remplaçant 18% du mélange styrène et agent réticulant par l'AQwittig (cf. chapitre IV).

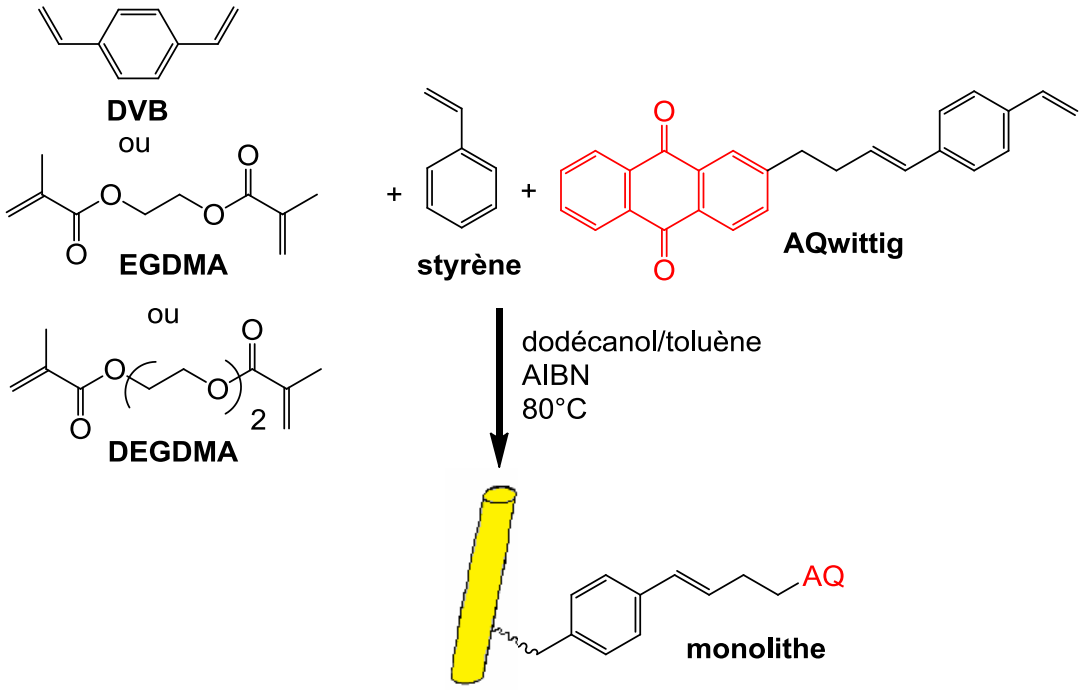


Figure II.33. Schéma de la polymérisation des monolithes anthraquinoniques

III.1. La fonctionnalisation

Dans le premier chapitre, nous avons montré que dans la cuisson du bois, il faut introduire une quantité connue d'anthraquinone qui joue le rôle de catalyseur. Il est donc important de connaître la quantité d'anthraquinone incorporée dans chaque monolithe, afin de connaître la quantité nécessaire de monolithes.

Le dosage direct de l'anthraquinone greffée sur le monolithe étant impossible à effectuer en raison du caractère réticulé des monolithes, la stratégie retenue s'intéresse à un dosage indirect par évaluation de la quantité d'anthraquinone n'ayant pas réagi. L'AQwittig présente une bande caractéristique à 327 nm qui permet de remonter après un

étalonnage à la concentration en anthraquinone non greffée (cf. chapitre IV). La quantité d'AQwittig greffée est la différence entre la quantité initiale et la quantité dosée.

Les spectres d'absorption UV de tous les réactifs à l'état pur (0,002 M dans le dichlorométhane) pouvant se retrouver dans le solvant de lavage ont été enregistrés afin de connaître leur absorption à 327 nm (figure II.34). Nous constatons qu'à cette longueur d'onde seul le DVB et l'AQwittig présentent une certaine absorption (tableau II.10).

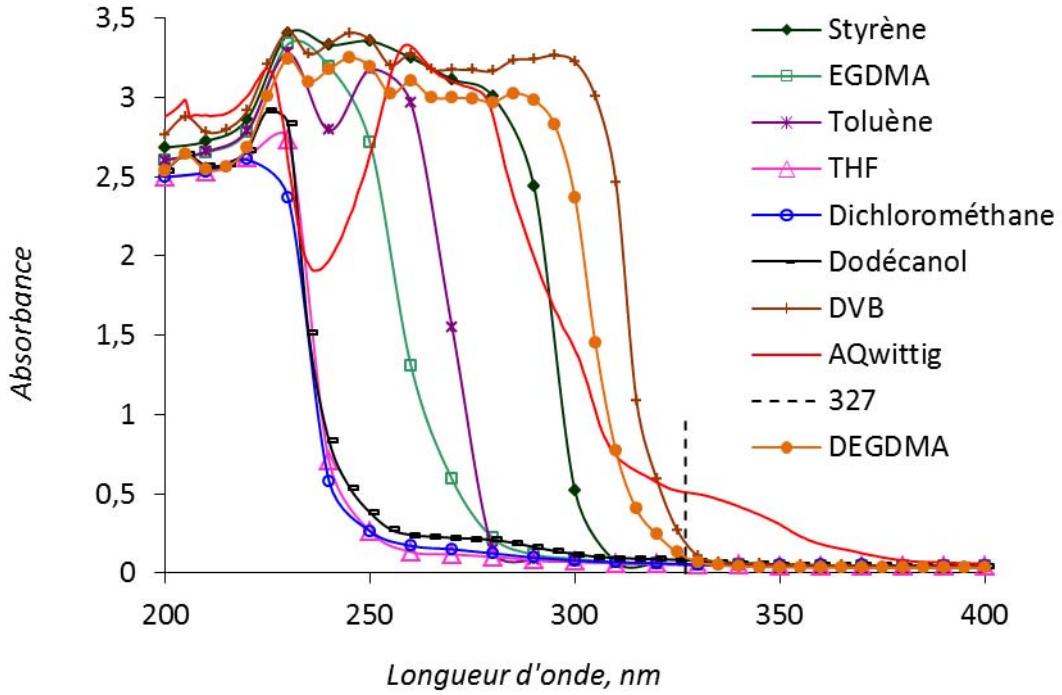


Figure II.34. Spectre d'adsorption UV-Vis des réactifs purs en dichlorométhane

Tableau II.10. Réactifs purs qui absorbent à 327 nm

Réactifs	***Absorbance à 327 nm***
DVB	0,13
AQwittig	0,45

Pour les monolithes St-DVB, nous avons analysé en chromatographie en phase gazeuse (GC) le solvant de lavage concentré afin de s'assurer qu'il ne reste pas de DVB n'ayant pas réagi.

La figure II.35 indique qu'il n'y a pas de DVB dans le milieu réactionnel après polymérisation. Nous pouvons conclure que l'absorbance (A_{327}) du mélange à 327 nm est due uniquement à la présence d'AQwittig.

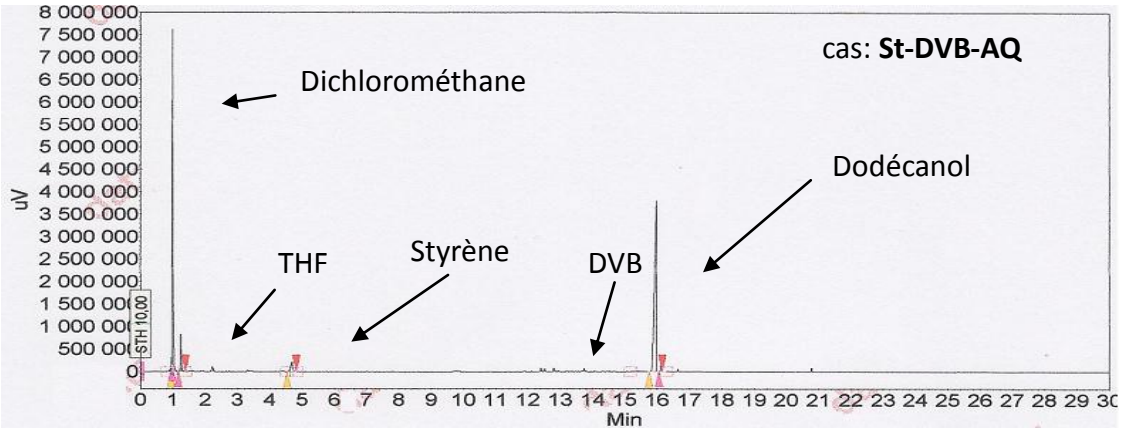


Figure II.35. Chromatogramme GC du solvant de lavage des monolithes St-DVB-AQ (conditions expérimentales, cf. chapitre IV)

Le taux d'anthraquinone greffée (T_{AQ}) sur les monolithes est compris entre 8 et 11% d'anthraquinone par gramme de monolithe (tableau II.11). Le rendement gravimétrique d'AQwittig greffée, déterminé par UV, est supérieur à 99% dans le cas des trois types de monolithes. Il n'existe pas de méthode permettant de doser la quantité exacte d'anthraquinone qui participe activement lors de la cuisson.

*Tableau II.11.*Taux d'anthraquinone greffée et rendement gravimétrique d'AQwittig incorporée dans les monolithes

	St-DVB-AQ	**St-EGDMA-AQ**	**St-DEGDMA-AQ**
A_{327}	0,521	0,819	0,689
$T_{AQ\ expérimental}$	10,58 %	8,77 %	9,22 %
$T_{AQ\ théorique}$	10,66 %	8,81 %	9,31 %
Rendement	99,3 %	100 %	99 %

III.2. L'effet de l'anthraquinone sur les caractéristiques des monolithes

Les monolithes préparés en présence d'AQwittig ont été étudiés quant à l'influence de l'anthraquinone sur la porosité, la morphologie et la stabilité thermique pour les différents agents de réticulation.

Pour la cuisson, les catalyseurs les plus appropriés semblent être ceux qui développent de grandes surfaces spécifiques et de grands pores. Ceux-ci permettent l'accessibilité d'un grand nombre de motifs anthraquinoniques à la liqueur de cuisson et ainsi une efficacité optimale du catalyseur supporté.

Tableau II.12. Influence sur la porosité de la présence d'anthraquinone dans les différents monolithes

N°	Agent réticulant	% AQ	S_{sp} BET, m^2/g	d_{pores} PIM[1)], nm	d_{pores} BET[2)], nm
7	DVB	0	21	265	-
14	DVB	10,5	134	118	5
8	EGDMA	0	113	NM	10
15	EGDMA	8,8	153	46	6
9	DEGDMA	0	130	46	5
16	DEGDMA	9,2	97	NM	4

Conditions : M/P = 2/3; 1,5% AIBN; 24% St; 16% Agent réticulant; 50% Dod; 10% Tol; $d_{monolithe}$= 10 mm, 1) diamètre moyen des pores par PIM, 2) diamètre moyen des pores par BET

Les résultats obtenus (tableau II.12) montrent que la présence du monomère AQwittig dans les monolithes hydrophobes St-DVB-AQ, augmente la surface spécifique et diminue le diamètre des pores.

Dans le cas des monolithes plus hydrophiles, à base d'EGDMA, la présence de l'anthraquinone provoque une augmentation de la surface spécifique mais reste sans conséquence sur la porosité.

Ces résultats s'expliquent aisément par la faible solubilité du monomère AQwittig dans le milieu comparée à celle de son homologue non fonctionnalisé. En effet, lorsque le monomère AQwittig est incorporé, la solubilité des chaînes polymères en croissance diminue rapidement. Celles-ci précipitent alors plus vite. Parallèlement, le gonflement des nuclei formés diminue en raison de la plus faible solubilité du monomère AQwittig ce qui favorise la formation de nouveaux nuclei et clusters et à pour conséquence une augmentation de la surface spécifique et une diminution du diamètre des pores.

Pour les monolithes à base de DEGDMA, l'addition du monomère AQwittig a induit une diminution forte de la surface spécifique qui reste à ce jour inexpliquée.

La porosité du monolithe à base de DEGDMA N° 16 n'est pas mesurable par la technique PIM due à l'absence de pénétration du mercure. Ce monolithe ne présente pas de macroporosité. Les mesures PIM des monolithes N° 14 et 15 menent aux courbes de distribution de la taille des pores représentées dans la figure II.36. Ces deux types de

monolithes présentent des macropores avec en plus des mésopores dans le cas du monolithe N° 15.

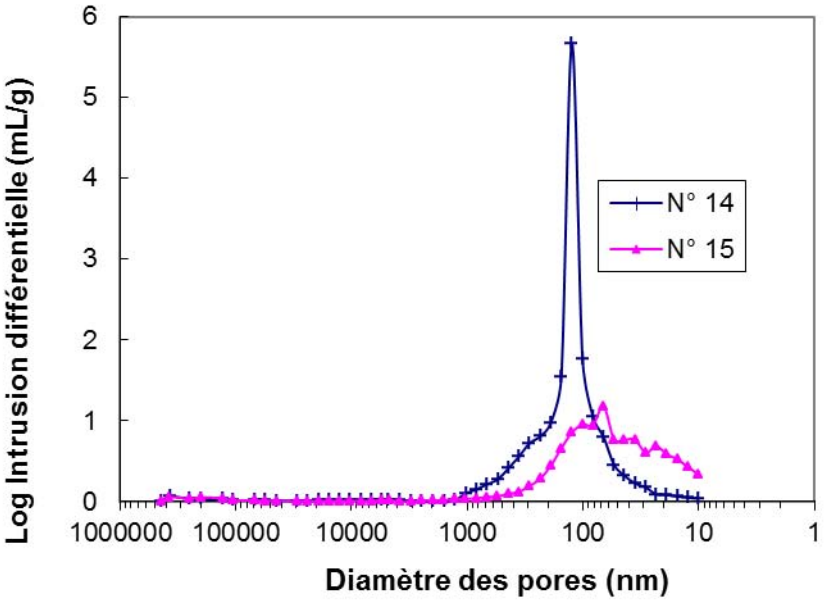


Figure II.36. Distribution de la taille des pores des monolithes N° 14 et 15

L'allure des isothermes d'adsorption des monolithes N° 14 et 15 (figure II.37) correspond aux caractéristiques du modèle de type IV menant à des matériaux peu mésoporeux. Comme dans le cas des autres monolithes à base de DEGDMA analysés par BET (N° 9 et N° 13), le monolithe N° 16 ne présente pas d'isotherme de type classique.

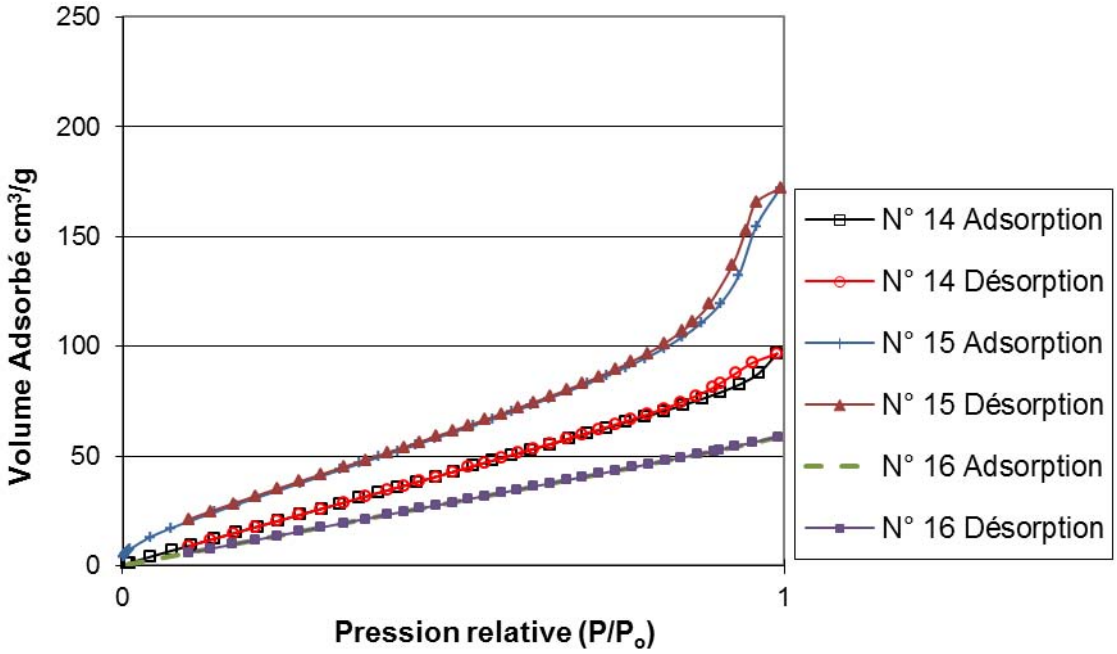


Figure II.37. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des monolithes N° 14, 15 et 16

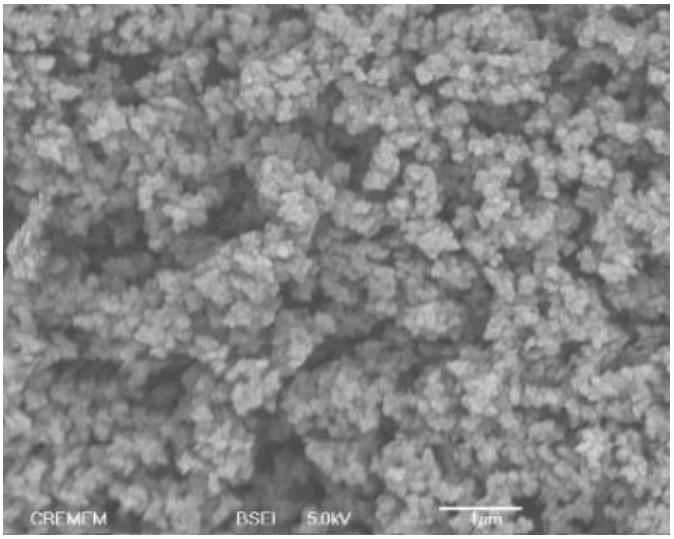


Figure II.38. Morphologie des monolithes **St-DVB-AQ** (N° 14) (x20000)

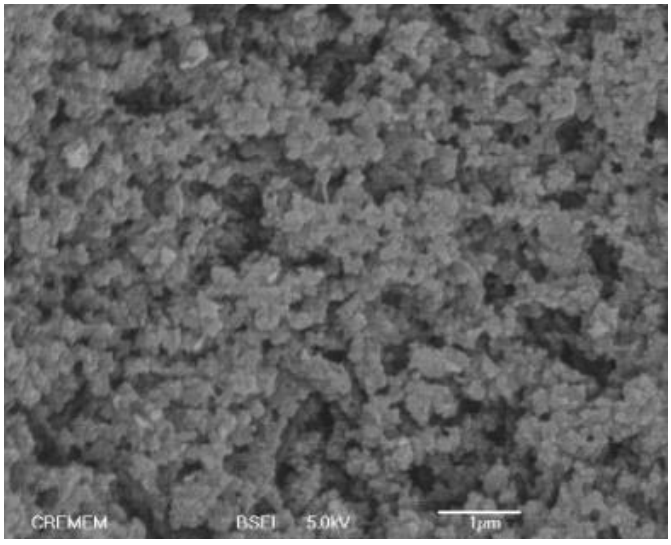


Figure II.39. Morphologie des monolithes **St-EGDMA-AQ** (N° 15) (x20000)

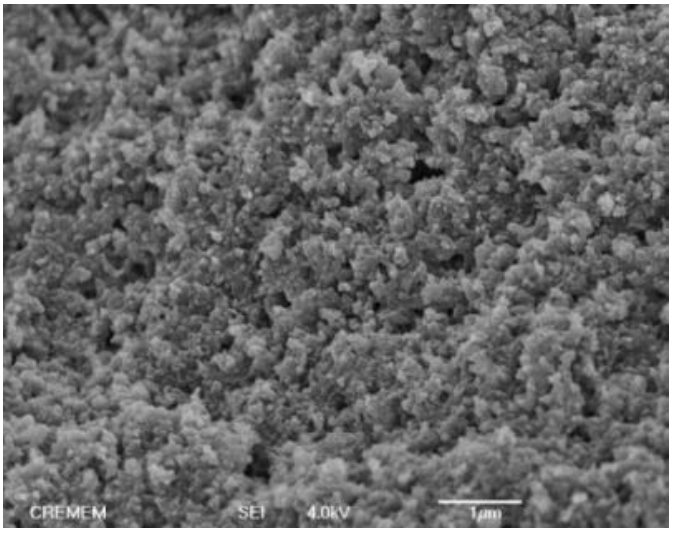


Figure II.40. Morphologie des monolithes **St-DEGDMA-AQ** (N° 16) (x20000)

Les clichés MEB des monolithes anthraquinoniques (figures II.38, II.39 et II.40) confirment leur porosité et attestent de la bonne homogénéité des échantillons. Ils mettent en évidence une taille des grains et des vides intergranulaires différents par rapport aux monolithes sans AQwittig (figures II.20, II.21 et II.22). Ce changement est beaucoup plus visible dans le cas des monolithes à base de DVB (quand l'on compare la figure II.38 représentant le monolithe St-DVB-AQ N° 14 avec la figure II.20 correspondant au monolithe St-DVB N° 7, pour le même agrandissement).

Pour l'étude de stabilité thermique, les monolithes anthraquinoniques à base de DVB et EGDMA ont été séchés à 80°C sous vide pendant 12 heures tandis que ceux à base de DEGDMA ont été séchés à 200°C pendant 5 heures afin d'éliminer les monomères résiduels.

L'anthraquinone ne semble pas influencer la stabilité thermique des monolithes. Dans la figure II.41, nous constatons que l'analyse thermogravimétrique montre que les supports monolithiques anthraquinoniques sont stables jusqu'à 300°C. Par conséquent, ils peuvent être utilisés en cuisson.

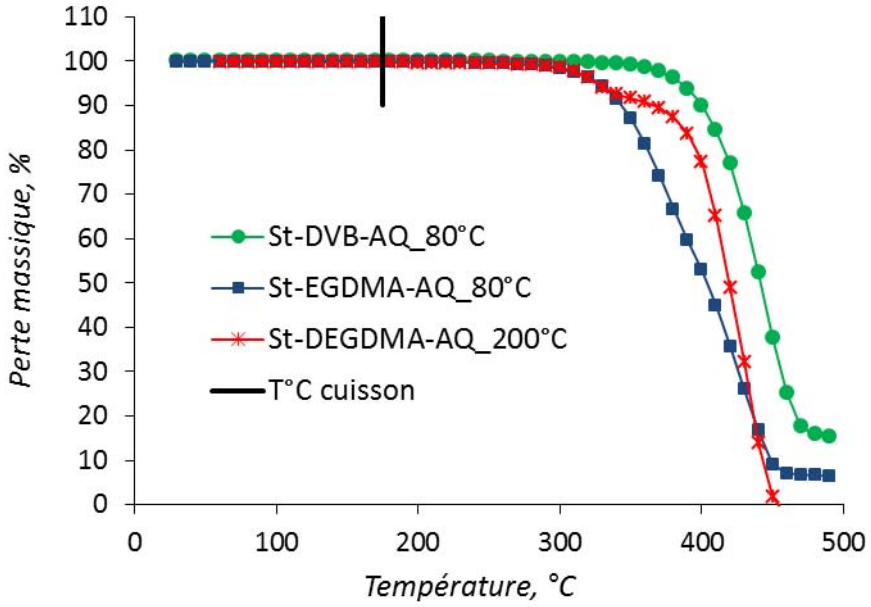


Figure II.41. Stabilité thermique des monolithes anthraquinoniques avant cuisson

Suite à cette étude, nous avons choisi trois types de monolithes anthraquinoniques poreux et stables thermiquement : St-DVB-AQ (à base d'un agent de réticulation hydrophobe), St-EGDMA-AQ et St-DEGDMA-AQ (à base d'agents de réticulation hydrophiles), que l'on va tester en cuisson afin de déterminer lequel est le plus efficace.

Conclusion

Cette étude a permis la synthèse des monolithes avec des caractéristiques bien définies. Les résultats obtenus nous montrent qu'il est possible de contrôler les propriétés poreuses (surface spécifique et diamètres des pores) des monolithes en jouant sur différents paramètres.

Afin d'obtenir de grandes surfaces spécifiques, plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

- augmenter le pourcentage en agent réticulant,
- augmenter le pourcentage en agent porogène « bon solvant »,
- augmenter le rapport monomères sur agents porogènes,
- utiliser des agents de réticulation de type diméthacrylate,
- diminuer le diamètre des monolithes,
- ajouter un nouveau monomère (AQwittig).

L'étude de la stabilité thermique et mécanique nous a permis de choisir trois monolithes St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA à tester en cuisson. Nous avons choisi les meilleures conditions qui ont conduit à la fabrication de monolithes comportant 10% d'anthraquinone. Ils sont stables mécaniquement et thermiquement dans les conditions de cuisson. Il est à remarquer que la présence de l'anthraquinone dans les supports monolithiques n'influe pas sur la stabilité thermique et permet d'augmenter la surface spécifique. Les efficacités en cuisson des monolithes anthraquinoniques sont présentées dans le chapitre III.

Les monolithes étudiés peuvent gonfler différemment en fonction de la nature de l'agent réticulant (caractère hydrophile et nombre d'atomes de carbone entre deux fonctions réactives). Ce comportement doit modifier considérablement la porosité et la surface spécifique des monolithes dans le milieu de cuisson par rapport à celles mesurées à sec par BET et PIM.

Chapitre III : Performances des monolithes en cuisson kraft

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus en cuisson kraft en présence d'anthraquinone et des monolithes anthraquinoniques, synthétisés et caractérisés dans le chapitre II, ainsi que leur recyclabilité.

I. Stabilité des monolithes sans anthraquinone en cuisson kraft

I.1. Conditions expérimentales

L'étude de l'efficacité des nouveaux catalyseurs recyclables nécessite une étude préliminaire des supports monolithiques afin d'évaluer leur tenue mécanique lors de la cuisson. Pour cela, nous avons réalisé des cuissons kraft sur le site de Smurfit Kappa Cellulose du Pin dans un lessiveur rotatif (figure III.1) en présence des monolithes sans anthraquinone dans des conditions de cuisson industrielle pour un indice kappa visé de 90 (tableau III.1). Chaque cuisson est effectuée sur six obus avec 450 g de bois (exprimé en sec) en copeaux avec les conditions suivantes.

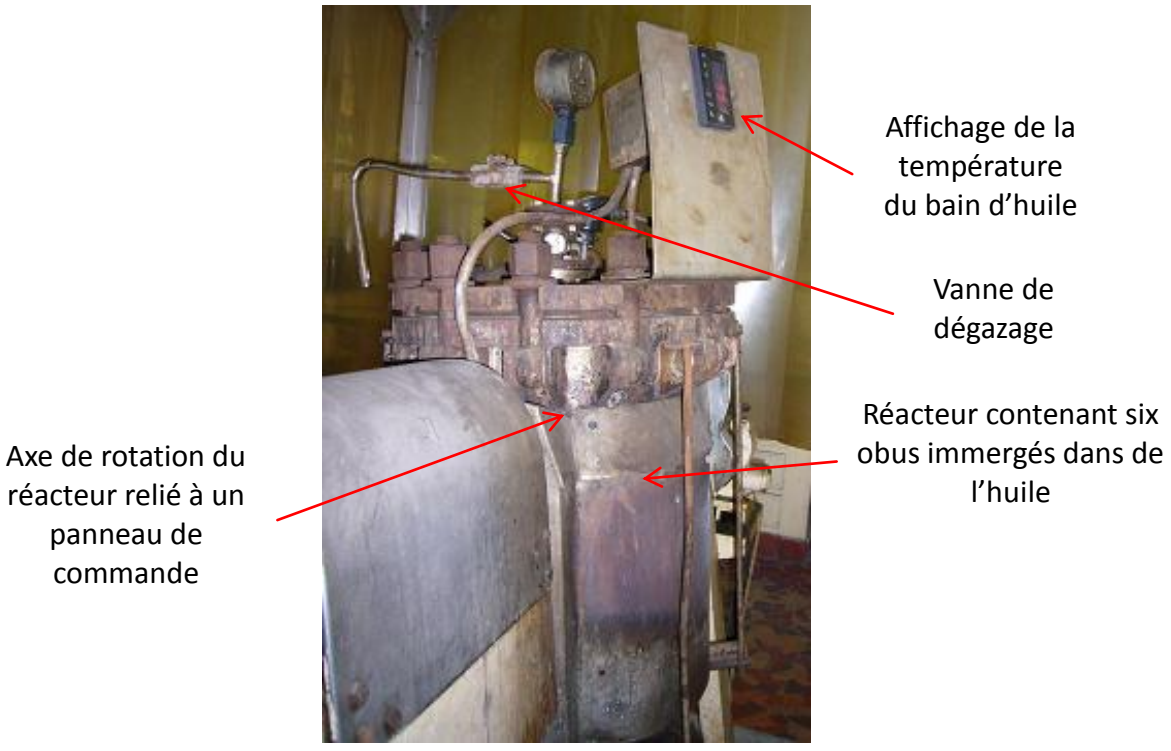


Figure III.1. Lessiveur rotatif

Afin de minimiser l'effet de l'hétérogénéité du bois sur les résultats de cuisson, nous avons utilisé 40% de copeaux de bois de déroulage de pin d'épaisseur 4 mm et 60% de copeaux de diamètre 7 mm.

Tableau III.1. Conditions de cuisson kraft pour un indice kappa visé de 90

Bois sec/obus	450 g
Sulfidité	25-32%
Dilution	3,5
Alcali actif en Na_2O	9-15 %
Temps de palier à 172°C	45 min
Indice kappa visé	**90**

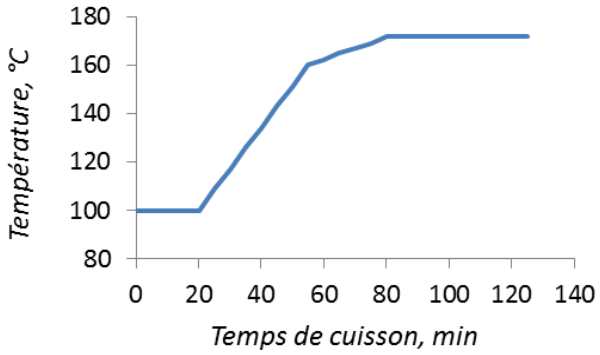


Figure III.2. Profil de la température de cuisson dans le bain d'huile à suivre pour un indice kappa visé de 90

Le taux d'alcali actif de la liqueur blanche est de 9-15% exprimé en Na_2O et la sulfidité ajustée entre 25-32% selon les expériences. Le facteur de dilution est gardé constant à 3,5 et il représente le rapport entre la quantité totale d'eau et la quantité de bois par obus. Les cuissons durent 160 minutes, et la température mesurée dans le bain d'huile qui entoure les obus suit la courbe représentée dans la figure III.2.

Les caractéristiques des monolithes, sans anthraquinone, de diamètre 6 et 10 mm testés en cuisson sont présentées dans le tableau III.2. Ces monolithes ont été séchés avant cuisson, à 200°C pendant 5 heures afin d'éliminer tous les monomères résiduels, sachant qu'il a été vérifié précédemment qu'il n'y a pas de dégradation à cette température.

Tableau III.2. Caractéristiques physiques des monolithes sans anthraquinone

	$d_{monolithe}$ *(mm)*	S_{sp} **BET, m²/g**	d_{pores} **PIM, nm**
St-DVB	10	21	265
St-EGDMA	6	149	52
	10	113	ND
St-DEGDMA	6	199	ND
	10	130	46
St-TEGDMA	10	138	ND

I.2. Résultats

La texture et la tenue des monolithes avant et après cuisson sont représentées dans le tableau III.3. Nous pouvons remarquer qu'avant cuisson les monolithes à base de DVB, EGDMA et DEGDMA sont opaques de couleur blanche tandis que les monolithes à base de

TEGDMA sont transparents. Contrairement aux autres monolithes qui présentent un diamètre égal à celui du moule, les trois types de monolithes à base de diméthacrylate présentent une contraction de la matrice poreuse (diamètres inférieurs à celui du moule).

Tableau III.3. Aspect visuel des différents monolithes avant et après cuisson

$d_{monolithe}$ (mm)	St-DVB	St-EGDMA		St-DEGDMA		St-TEGDMA	
	10	6	10	6	10	6	10
Avant cuisson							
Après cuisson							

L'aspect des monolithes après cuisson montre que ceux-ci sont stables dans les conditions alcalines de température et de pression de la cuisson à l'exception des monolithes à base de TEGDMA qui se dégradent et changent de couleur et de forme. Nous constatons que ces monolithes transparents deviennent de couleur blanchâtre après cuisson. Ce changement d'aspect confirme la porosité de ce monolithe, qui est en accord avec les mesures de BET (surface spécifique de 138 m^2/g) et PIM (diamètre moyen des pores largement inférieur à 50 nm, non mesurable), mais ils sont trop fragiles pour une utilisation en cuisson*.

* Toutefois, les qualités optiques de ces monolithes à base de TEGDMA les rendent intéressants pour d'autres applications telles que des senseurs optiques, dispositifs photochromiques,… [170]

La liqueur de cuisson pénètre à l'intérieur de tous les monolithes dans l'ordre DVB < EGDMA < DEGDMA < TEGDMA, ce qui suit en première approximation l'évolution de la surface spécifique mais surtout le caractère hydrophile de la matrice et le gain de l'espace potentiel donné par l'espaceur polyéthylèneoxy de l'agent réticulant. Pour les monolithes de diamètre 10 mm, l'utilisation du DEGDMA comme agent de réticulation mène à la formation de monolithes qui sont complètement pénétrés par la liqueur tandis que le cœur des monolithes à base de DVB et EGDMA n'est pas atteint.

De même, en comparant les monolithes à base de DEGDMA de 10 mm avec ceux de 6 mm il apparaît clairement sur les photographies que le monolithe de 6 mm ne laisse pas pénétrer la liqueur au cœur alors que le monolithe de 10 mm se laisse traverser de part et d'autre par la liqueur. Ce résultat pourrait s'interpréter par l'augmentation de la surface spécifique des monolithes lorsque leur diamètre diminue ce qui induit une diminution du diamètre des pores. La surface spécifique du monolithe augmente de 130 à 199 m^2/g, tandis que le diamètre des pores varie de 46 nm à des valeurs largement inférieures, non mesurables par la technique PIM.

Dans le chapitre II, nous avons vu que les monolithes St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA avant cuisson étaient stables à la température de cuisson, alors que le monolithe St-TEGDMA se dégradait dès lors que la température dépassait 130°C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) après cuisson (figure III.3) des monolithes St-DVB, St-EGDMA, St-DEGDMA et St-TEGDMA lavés au THF et séchés a révélé un comportement similaire : aucune perte de masse du polymère n'est observée pour les monolithes à base de DVB, EGDMA et DEGDMA jusqu'à 200°C alors que le monolithe St-TEGDMA voit sa masse baisser de 2% pour une température de 175°C.

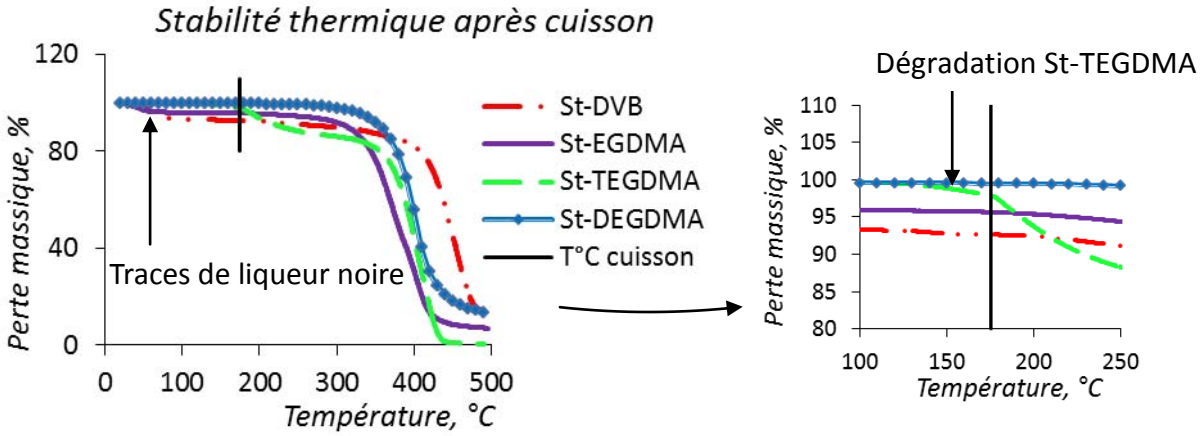


Figure III.3. Analyse thermogravimétrique des différents monolithes après cuisson suivie d'un lavage au THF et séchage

Afin de déterminer le volume des pores du monolithe disponible pendant la cuisson, nous avons comparé les pertes massiques du monolithe en fin de cuisson incorporant la liqueur noire avec celui sec en fin de cuisson, après avoir été extrait au soxhlet avec du THF. Ce lavage est nécessaire pour éliminer un maximum de liqueur noire piégée dans le monolithe afin de déterminer le volume réellement incorporé. Rappelons que la liqueur noire est une solution aqueuse contenant environ 15% de matière solide (des sels inorganiques, des composés organiques : lignine et polysaccharides et des extractibles) [59].

Dans la figure III.4 est reportée l'analyse thermogravimétrique des monolithes St-DEGDMA de diamètre de 10 mm après cuisson, avant et après lavage. Pour le monolithe après cuisson mais avant lavage, nous observons une perte massique de 35% à partir de 30°C jusqu'à 120°C qui correspondrait à la température de vaporisation de l'eau de la liqueur noire. Cette perte de 35% correspond à un volume de 32,4 cm^3 de liqueur noire (densité 1,08 g/cm^3) dans 100 g de monolithe. Par la technique PIM, un volume de 10,3 cm^3 de mercure peut être introduit dans la même quantité de monolithe St-DEGDMA avant cuisson. Bien qu'il y ait un écart dans les deux mesures qui peut être dû à la nature du matériau incorporé (liqueur ou mercure) et/ou aux conditions différentes utilisées (température élevée ou ambiante,…) ces expériences montrent que le monolithe St-DEGDMA est complétement pénétré par la liqueur.

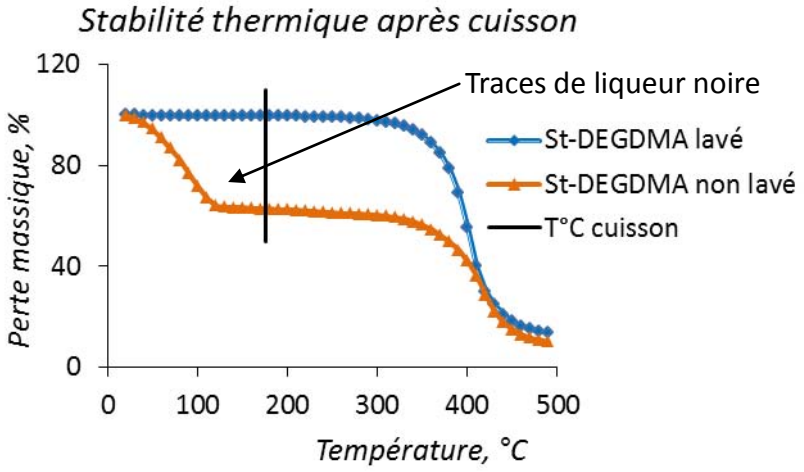


Figure III.4. Analyse thermogravimétrique des monolithes St-DEGDMA après cuisson non lavés et lavés

Cette étude a mis en évidence la stabilité thermique en cuisson (172°C, 8-9 bars) des monolithes St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA et l'accès complet de la liqueur dans le monolithe St-DEGDMA.

II. Efficacité de l'anthraquinone et de ses dérivés en cuisson kraft

L'efficacité de l'anthraquinone en cuisson a été évaluée en mesurant l'économie d'alcali actif et le gain en rendement en fonction de l'indice kappa. L'indice kappa (IK) peut être relié au taux de lignine résiduelle (L) selon la relation suivante [188] :

$$\% L = 0{,}15 \times IK$$

II.1. Mise au point des conditions expérimentales

Pour chaque cuisson, six obus ont été employés : trois obus correspondant à une cuisson du bois en l'absence de catalyseur servent de témoin et trois obus contiennent le catalyseur selon le protocole donné dans le chapitre IV (page 160-161).

Afin de déterminer les meilleures conditions de cuisson des monolithes, nous avons réalisé plusieurs cuissons à indice kappa visé de 90 (tableau III.1) ou de 25 (tableau III.4). Pour cela, nous avons fait varier la température de cuisson et l'alcali actif. Industriellement, l'indice kappa de 90 est utilisé pour le papier kraft alors que l'indice kappa de 25 l'est davantage pour les papiers blanchis. La réduction de l'indice kappa conduit à des rendements en pâtes plus faibles.

Les conditions de cuisson et la courbe de température à suivre pour atteindre un indice kappa de 25 sont données dans le tableau III.4 et le graphique de la figure III.5. Les conditions pour la cuisson à un indice kappa de 90 ont été présentées antérieurement dans ce chapitre dans le paragraphe I.1.

Tableau III.4. Conditions de cuisson kraft pour un indice kappa visé de 25

Bois sec/obus	450 g
Sulfidité	25-32%
Dilution	3,5
Alcali actif en Na_2O	16-22 %
Temps de palier à 175°C	45 min
Indice kappa visé	**25**

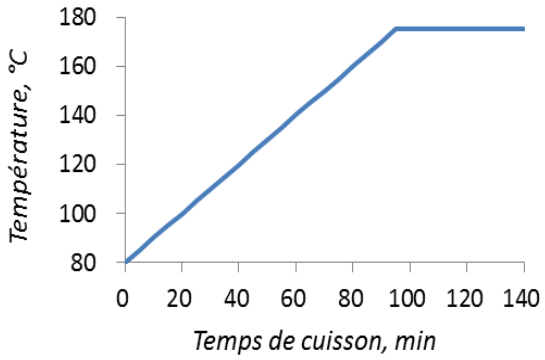


Figure III.5. Profil de la température de cuisson dans le bain d'huile à suivre pour un indice kappa visé de 25

Les concentrations en anthraquinone (poudre) ont été choisies à 0,2 et 0,5% (par rapport au bois sec) pour un indice kappa visé de 90 et de 0,2% pour un indice kappa visé de 25. Cette quantité est ajoutée dans les obus au-dessus du bois avant d'introduire la liqueur blanche. Dans l'industrie, pour le procédé kraft on utilise un taux de 0,1%, mais dans le cadre de nos recherches, nous avons utilisé un taux double afin de mieux visualiser l'effet sur le rendement à l'échelle du laboratoire.

Pour chaque cuisson, il y a beaucoup de paramètres qui peuvent influencer les résultats, ce qui rend assez difficile une comparaison entre les différents travaux sur le sujet. Parmi ces paramètres, on note :

- La nature du bois et la dimension des copeaux. Même en réalisant les cuissons à partir du même lot de bois dans des conditions identiques, des écarts importants sont obtenus.
- La quantité de bois. Il est nécessaire de réaliser les cuissons sur des quantités suffisantes afin de réduire l'écart des résultats.
- Le profil de température (la durée de cuisson et la température maximale).
- Les conditions de cuisson (l'alcali actif exprimé en Na_2O et le facteur de dilution).
- La manière dont on mesure l'indice kappa : nous avons, après plusieurs essais, décidé d'utiliser la méthode standard TAPPI T23 s-76.
- Pour les cuissons en présence d'anthraquinone, la nature de l'anthraquinone : soluble [99], en dispersion [98,111], en poudre, …

II.2. Résultats des cuissons en présence d'anthraquinone

Tenant compte de tous ces paramètres, nous avons d'abord déterminé l'effet de l'anthraquinone en poudre lors de deux cuissons en présence de 0,2 et 0,5% d'AQ pour un indice kappa visé de 90 utilisé dans l'usine de Smurfit Kappa et lors de trois cuissons avec 0,2% d'AQ en poudre pour un indice kappa visé de 25.

Nous avons choisi d'utiliser l'anthraquinone en poudre, car sous cette forme, elle peut mieux mimer la façon d'agir des monolithes en cuisson, même si l'anthraquinone en dispersion est la plus utilisée en industrie. Les résultats obtenus sont représentés sous forme graphique afin de mieux visualiser l'efficacité de l'anthraquinone sur l'alcali actif et sur le rendement.

II.2.1. Effet de l'anthraquinone sur l'alcali actif et sur le rendement à indice kappa visé de 90

Nous avons constaté que par exemple, pour un alcali actif de 13%, à des indices kappa élevés, une concentration de 0,5% d'AQ par rapport au bois sec permet de diminuer de 23 points l'indice kappa par rapport aux témoins tandis qu'avec une concentration d'anthraquinone de 0,2% on a une diminution de 15 points de l'indice kappa par rapport au témoin (figure III.6). Par conséquent, la cuisson en présence d'anthraquinone permet de mieux délignifier.

Nous observons que pour un indice kappa final de 85, l'utilisation de l'anthraquinone en poudre permet une économie d'environ 1 point de l'alcali actif, quelle que soit sa concentration.

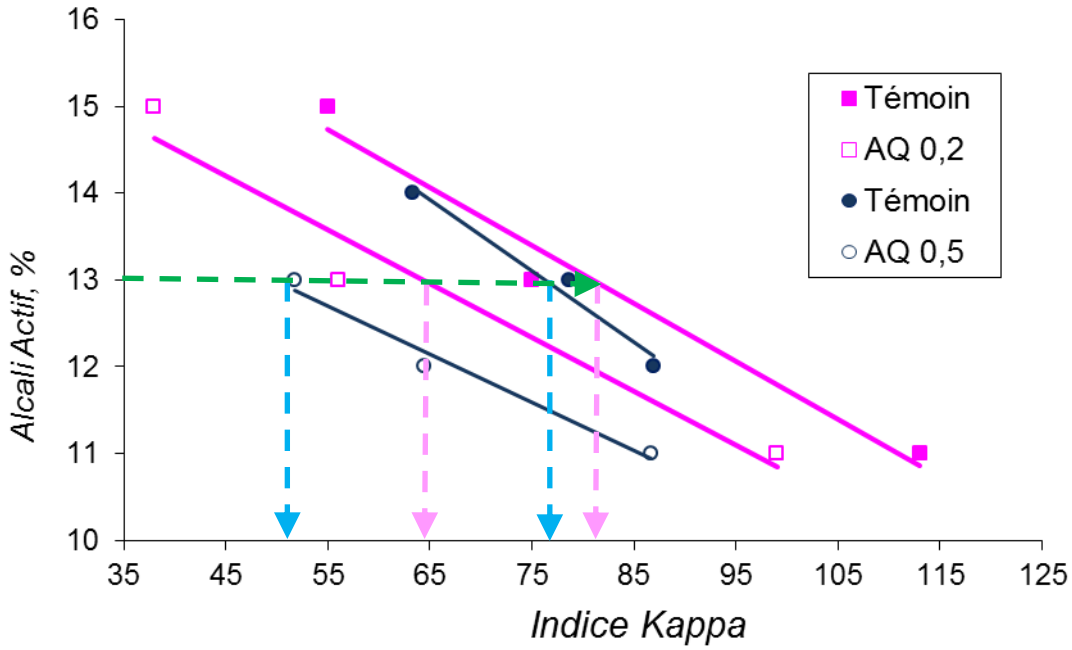


Figure III.6. Alcali actif utilisé en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa élevés en présence ou non d'anthraquinone (poudre)

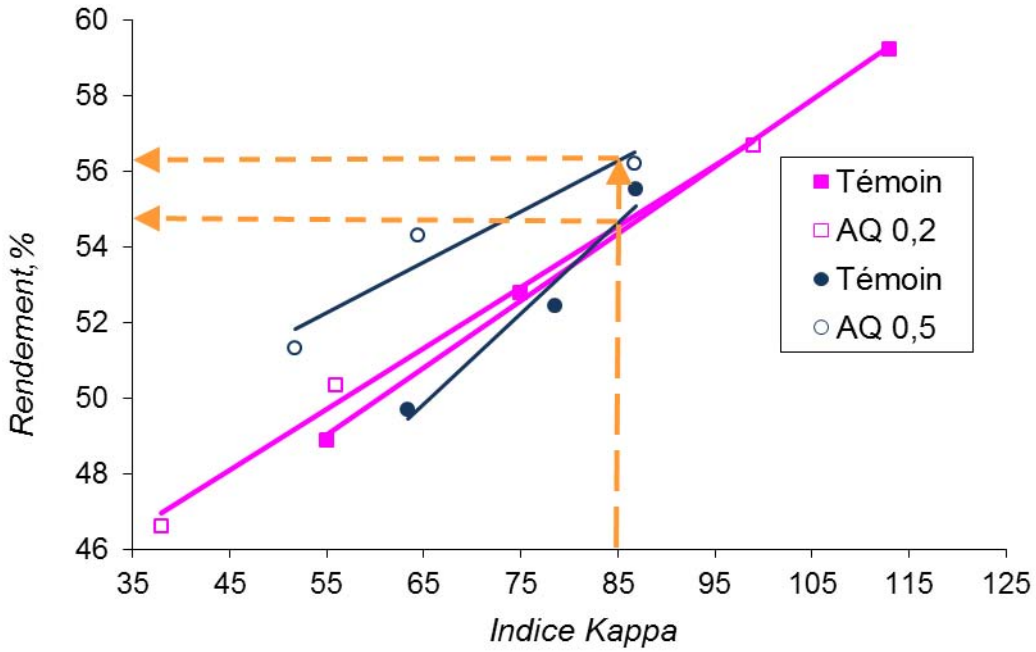


Figure III.7. Rendement en pâte obtenu en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa élevés en présence ou non d'anthraquinone (poudre)

Les droites de la figure III.7 montrent que pour un indice kappa final de 85, le rendement augmente de 2 points en présence de 0,5% d'AQ en poudre, tandis qu'avec 0,2% d'anthraquinone aucun effet n'est observé par rapport au témoin.

II.2.2. Discussion

Les travaux de Holton et Chapman [88] ont montré qu'en utilisant une concentration de 0,05% d'AQ, on peut diminuer l'indice kappa de 15 points par rapport à une cuisson sans catalyseur dans les mêmes conditions, ce qui est comparable aux résultats que nous obtenons avec un taux de 0,2% d'AQ. Les mêmes auteurs ont obtenu un gain de 2-3 points en rendement, pour un indice kappa donné de 95, ce qui est comparable aux résultats que nous obtenons avec 0,5% d'AQ.

Goel [111] a montré que 0,05% d'AQ permet d'augmenter de 1,7 point le rendement et de diminuer de 1,6 point l'alcali actif, pour un indice kappa égal à 85, ce qui est comparable à nos résultats en présence de 0,5% d'AQ.

Nos expériences indiquent que l'efficacité de l'anthraquinone utilisée dans cette étude est inférieure à celle qui est rapportée dans la littérature [88,111]. Une des explications possibles pourrait être liée à l'état physique initial du catalyseur. Dans notre cas, nous avons utilisé l'anthraquinone en poudre tandis que dans la littérature, l'anthraquinone est utilisée

en dispersion. L'anthraquinone est réduite en anthrahydroquionone par les polysaccharides, entraînant une protection de ces derniers vis-à-vis de la réaction de peeling. Il est vraisemblable que la forme non dispersable retarde cette protection et diminue ainsi l'efficacité de l'anthraquinone en poudre.

II.2.3. Effet de l'anthraquinone sur l'alcali actif et le rendement à indice kappa visé de 25

Dans les conditions utilisées pour atteindre un indice kappa de 25, nous observons que pour un alcali actif de 20%, l'indice kappa de la pâte diminue de 11 points en présence d'anthraquinone en poudre par rapport à la pâte sans catalyseur. Nous pouvons économiser jusqu'à 2 points d'alcali actif en utilisant l'anthraquinone à des indices kappa constants (figure III.8).

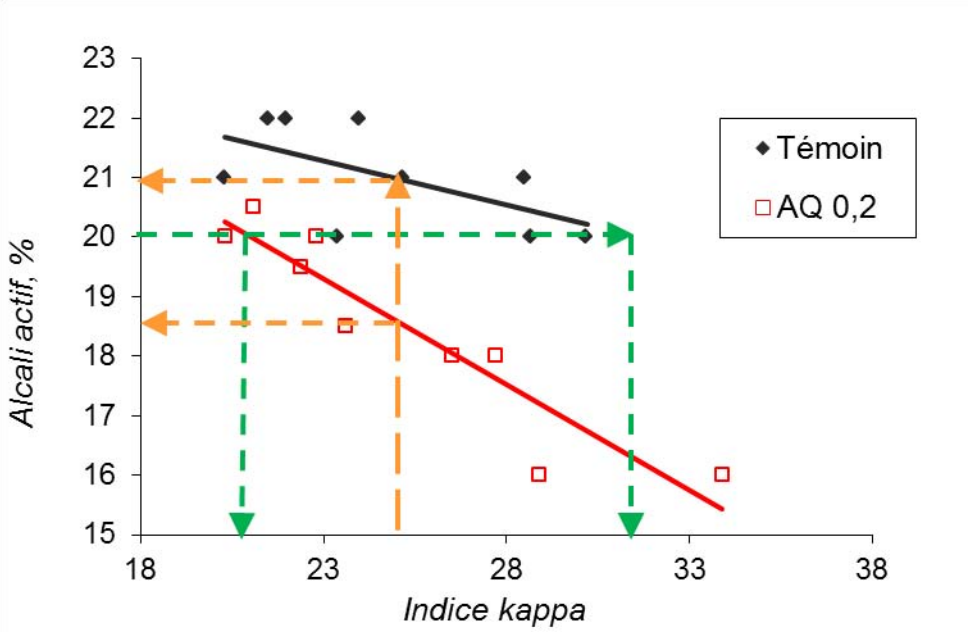


Figure III.8. Alcali actif utilisé en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non d'anthraquinone (poudre)

Les conditions de cuisson pour atteindre un indice kappa de 25 permettent une augmentation du rendement de 2 points en présence de 0,2% d'AQ (figure III.9).

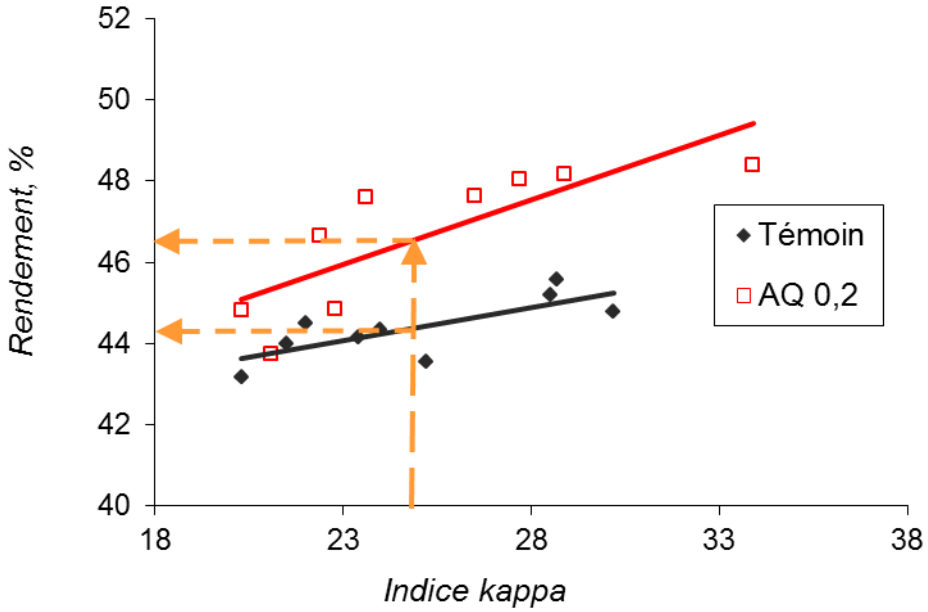


Figure III.9. Rendement en pâte obtenu en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non d'anthraquinone (poudre)

II.2.4. Discussion

Dans cette partie, nous avons comparé les résultats de la littérature avec ceux de nos cuissons. Seuls les essais réalisés pour des températures et des temps de cuisson constants, à des indices kappa entre 20 et 35, ont été pris en compte pour notre analyse.

Selon Rajan [104], Sturgeoff [97] et Rutkowsky [189], l'ajout de 0,1% d'AQ diminue de 4-7 points l'indice kappa sans affecter le rendement, pour un alcali donné. D'autres travaux [105,106] ont montré que, dans des conditions similaires, l'ajout de 0,1% d'AQ mène à la diminution de l'indice kappa et à un gain jusqu'à 1,7 point en rendement pour un même alcali.

Pour un indice kappa constant, Goyal [105] montre que 0,1% d'AQ diminue de 2 points l'alcali effectif sans affecter le rendement. Au contraire, Goel [111] trouve qu'en présence de 0,05% d'AQ, le rendement augmente de 2 points et l'alcali actif diminue de 0,7 point.

Dans notre cas, la quantité d'anthraquinone ajoutée n'étant pas la même que celle utilisée dans la littérature, nous ne pouvons pas faire une comparaison directe. Cependant, comme nous avons ajouté une quantité double de catalyseur, des gains plus importants devraient être obtenus. Nous constatons une diminution plus importante de l'indice kappa qui correspond à l'effet doublé et des effets sur le rendement et sur l'alcali plus faibles que ceux attendus.

Malgré le fait que l'anthraquinone en poudre présente une économie en alcali actif pour les cuissons à indice kappa élevé, nous n'observons pas d'effet sur le rendement. Par contre à indice kappa faible, des gains en rendements importants sont obtenus. Par conséquent, l'anthraquinone supportée sous forme de monolithes sera testée dans les conditions de cuisson kraft à indice kappa faible qui semblent permettre une meilleure efficacité de rendement en pâte.

II.3. Résultats pour les cuissons en présence des dérivés d'anthraquinone

II.3.1. Effet de l'AQwittig

E. Cazeils [120] a testé l'AQwittig (le monomère anthraquinonique à partir duquel les monolithes sont synthétisés) en cuisson kraft pour un indice kappa visé égal à 30. Son efficacité, comparable à l'anthraquinone en poudre, a été présentée dans le chapitre I.

II.3.2. Effet de la 2-(4-méthyl-pent-3-ènyl)-anthraquinone (AQMB) sur l'alcali actif et le rendement à indice kappa visé de 25

Nous avons décidé de tester l'AQMB en cuisson kraft pour un indice kappa visé de 25, car sa chaîne latérale avec sa double liaison mime la branche du monomère AQwittig. L'AQMB (figure III.10) est le premier intermédiaire de la synthèse d'AQwittig.

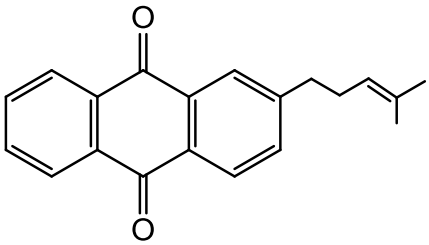


Figure III.10. Structure de l'AQMB, dérivé de l'anthraquinone

L'efficacité de la 2-alkylanthraquinone en cuisson soude a été montrée par Eckert [93] qui suggère que le caractère hydrophobe de la chaîne latérale conduit à une meilleure adsorption et délignification par comparaison à l'anthraquinone.

Nous avons réalisé une cuisson en présence d'AQMB avec une concentration de 0,2% d'AQ par rapport au bois sec et nous avons constaté que les résultats obtenus sont comparables avec les cuissons en présence de 0,2% d'AQ en poudre. Pour un indice kappa donné de 25, l'utilisation de l'AQMB permet une économie de 2 points de l'alcali actif (figure III.11) et une augmentation du rendement de 2 points (figure III.12).

Par conséquent, l'efficacité de l'AQMB est comparable à celle de l'anthraquinone.

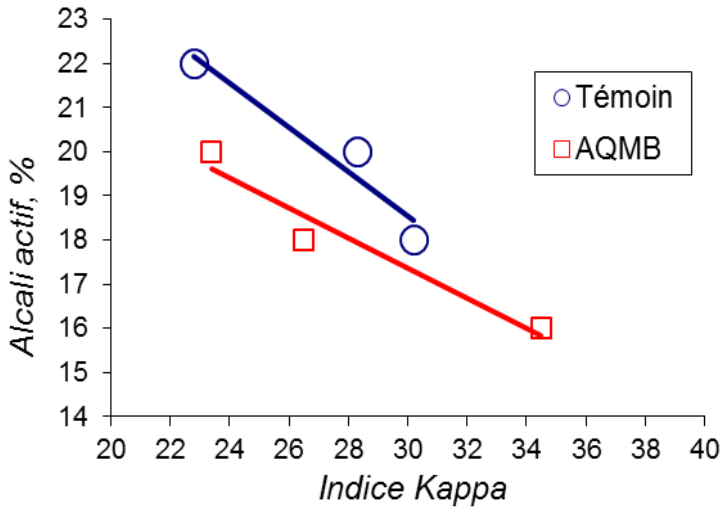


Figure III.11. Alcali actif utilisé en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non du dérivé anthraquinonique

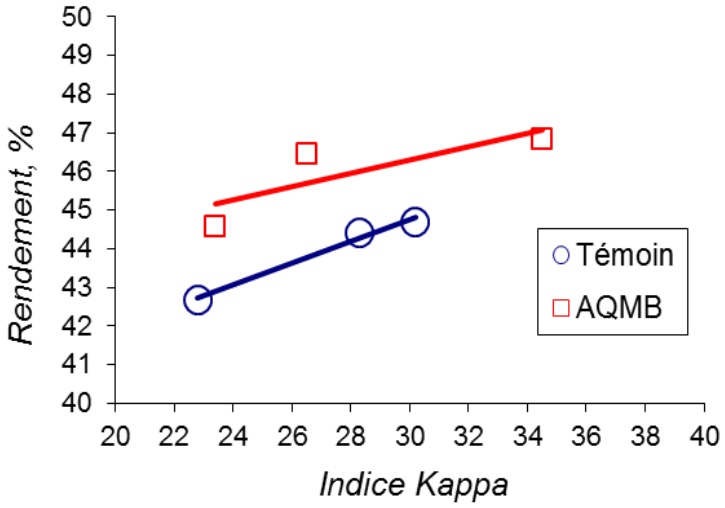


Figure III.12. Rendement en pâte obtenu en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non du dérivé anthraquinonique

II.4. Discussion des résultats

Les résultats des cuissons en présence d'anthraquinone en poudre à indices kappa visés de 90 et 25, nous permettent de conclure que les effets de l'anthraquinone en poudre sont plus importants à des indices kappa faibles. L'ajout d'une concentration de 0,2% d'AQ dans des cuissons à un indice kappa visé de 25 permet d'obtenir les mêmes efficacités qu'en utilisant 0,5% d'AQ dans les conditions de cuisson à indice kappa visé de 90. Une explication pourrait être liée à la solubilité de l'anthraquinone dans le milieu de cuisson qui augmente avec la température. Plus la température de cuisson est élevée, plus l'efficacité de l'anthraquinone en poudre sera élevée.

En conséquence de ces résultats, nous avons choisi, comme référence pour les monolithes, les cuissons en présence d'anthraquinone à des indices kappa visés de 25, afin d'observer les effets des monolithes en utilisant une quantité minimale.

Les cuissons en présence d'AQwittig et AQMB, synthétisés à partir de molécules naturelles, peuvent être de bons substituants de l'anthraquinone. On peut penser que l'AQwittig greffée sur les monolithes donnera des résultats favorables pour les cuissons.

III. Performances des monolithes anthraquinoniques en cuisson kraft

Pour évaluer l'efficacité de l'anthraquinone supportée sous forme de monolithes, nous avons réalisé des expériences comparables à celles des cuissons en présence d'anthraquinone. Lors de chaque expérience, nous avons inclus trois obus témoins sans anthraquinone et trois autres avec des monolithes anthraquinoniques. Ainsi nous pourrons comparer les efficacités des catalyseurs par rapport au bois seul, mais aussi évaluer l'effet des différents monolithes par rapport à l'anthraquinone, le catalyseur de référence.

Nous avons choisi d'utiliser les conditions de cuisson kraft en présence d'anthraquinone à indice kappa visé de 25, soit une concentration d'anthraquinone dans les monolithes de 0,2% par rapport au bois sec. Les quantités de monolithes ont été calculées à partir du taux d'anthraquinone incorporée dans les monolithes (chapitre II).

Les caractéristiques des monolithes (diamètre 10 mm) choisis pour être testés en cuissons sont rappelées dans le tableau III.5. Ces monolithes[*] sont ajoutés dans les obus en proportion de 2% par rapport au bois sec, à différents niveaux intercalés entre les copeaux de bois.

Tableau III.5. Caractéristiques des monolithes AQ et nombre de cuissons réalisées

	S_{sp} BET (m^2/g)	*d_{pores} PIM (nm)*	*AQ/monolithe (% massique)*	*Monolithes/bois sec (% massique)*	*Nombre de cuissons*
St-DVB-AQ	134	118	10,6	1,9	4
St-EGDMA-AQ	153	46	8,8	2,3	1
St-DEGDMA-AQ	97	NM	9,2	2,2	3

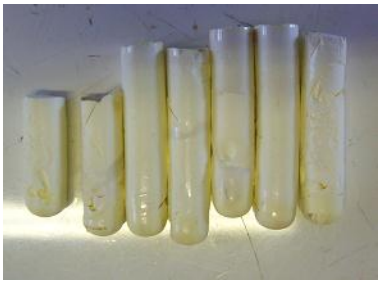
(NM : non mesurable)

[*] Monolithes séchés à 200°C pendant 5 heures.

Le monolithe n'a aucune possibilité de mobilité au sein des copeaux de bois. On observe ainsi uniquement leur efficacité à travers des interactions chimiques entre la liqueur et les motifs anthraquinoniques greffés sur les monolithes.

Le mécanisme d'action suggéré par E. Cazeils [120] et R. Perrier-Cornet [121] est le transfert d'électrons entre l'anthraquinone et les composés lignocellulosiques à l'aide d'espèces médiatrices sans que le contact entre les monolithes et les fibres soit nécessaire. Les médiateurs qui sont des espèces solubles migrent de la liqueur vers les monolithes à travers les pores permettant d'interagir avec l'anthraquinone greffée.

Tableau III.6. Aspect visuel des différents monolithes fonctionnalisés par anthraquinone avant et après cuisson

	Avant cuisson	Après cuisson
St-DVB-AQ		
St-EGDMA-AQ		
St-DEGDMA-AQ		

Dans le tableau III.6, nous illustrons par des photographies un exemple de monolithes introduits dans un obus lors d'une cuisson. Il apparaît que les monolithes St-DVB-AQ, St-EGDMA-AQ et St-DEGDMA-AQ sont résistants dans les conditions de cuisson et ne se dégradent pas, même si certains monolithes ont été récupérés en plusieurs morceaux en raison de la présence de défauts liés à leur mode d'élaboration.

III.1. Etude préliminaire de l'efficacité des catalyseurs monolithiques

Les cuissons ont lieu dans les mêmes conditions que pour l'anthraquinone en poudre à indice kappa visé de 25 (tableau III.4). Tout d'abord, nous avons réalisé une cuisson pour chacun des monolithes choisis. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.13 et III.14.

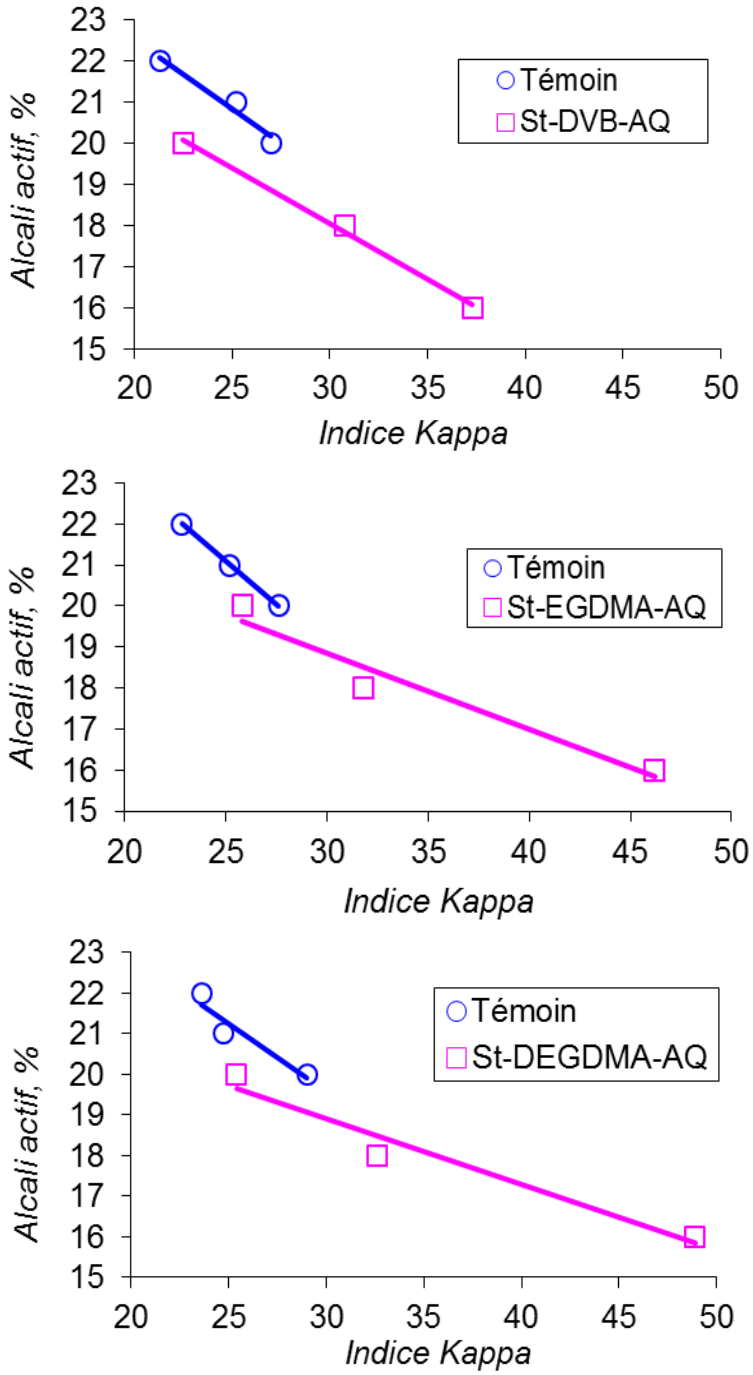


Figure III.13. Alcali actif utilisé en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non des monolithes anthraquinoniques

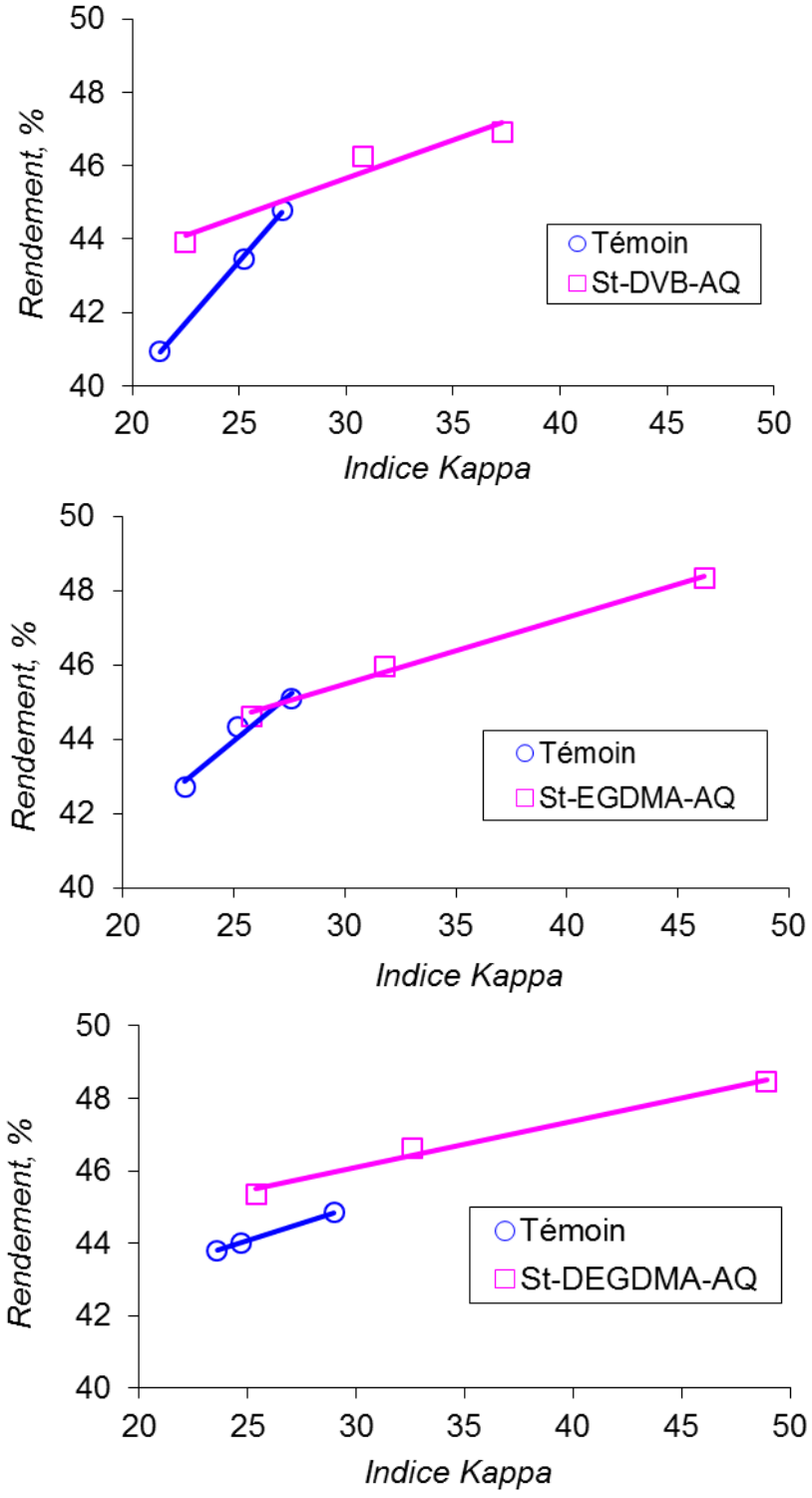


Figure III.14. Rendement en pâte obtenu en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non des monolithes anthraquinoniques

Les résultats montrent que les monolithes St-DVB-AQ et St-DEGDMA-AQ diminuent l'alcali actif et augmentent le rendement, tandis que les monolithes St-EGDMA-AQ présentent un effet minime à indice kappa égal à 25.

Ces premiers travaux nous ont incités à approfondir l'efficacité des monolithes St-DVB-AQ et St-DEGDMA-AQ qui semblent être les plus prometteurs.

III.2. Effet des monolithes sur l'alcali actif et le rendement à indice kappa visé de 25

Les résultats sont présentés dans les figures III.15 et III.16 pour l'effet sur l'alcali actif et les figures III.17 et III.18 pour l'effet sur le rendement.

Les monolithes St-DVB-AQ et St-DEGDMA-AQ permettent d'économiser de l'alcali actif pour des indices kappa inférieurs à 30 (figure III.15 et III.16). Néanmoins, pour un même alcali actif, la diminution de l'indice kappa en utilisant les monolithes est inférieure à l'effet de l'anthraquinone en poudre. Par exemple, pour un alcali actif de 20%, l'indice kappa diminue de 5 points lors de l'emploi des deux types de monolithes en cuisson par rapport à la cuisson sans catalyseur (témoin) tandis que dans les mêmes conditions de cuisson l'anthraquinone diminue l'indice kappa de 11 points (figure III.8). On remarque également que pour des indices kappa supérieurs à 30, l'effet des monolithes St-DEGDMA-AQ n'est plus visible.

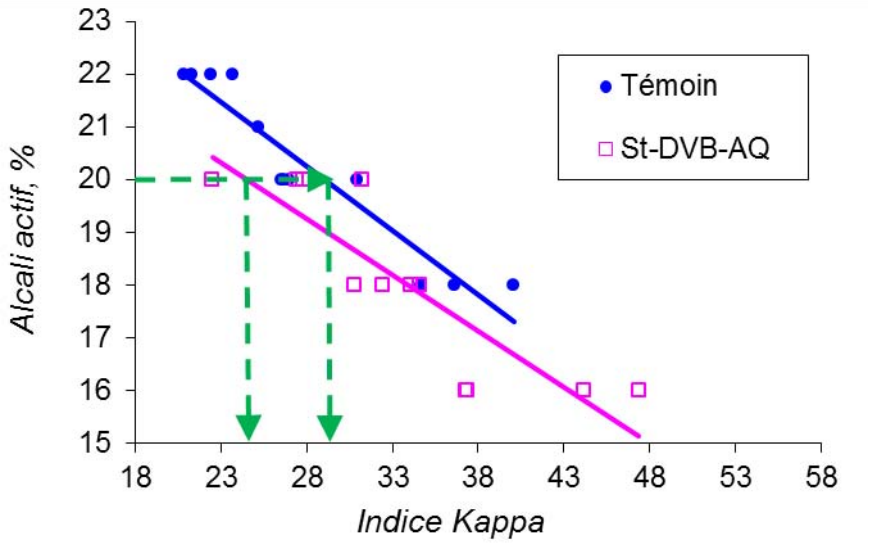


Figure III.15. Alcali actif utilisé en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non des monolithes St-DVB-AQ

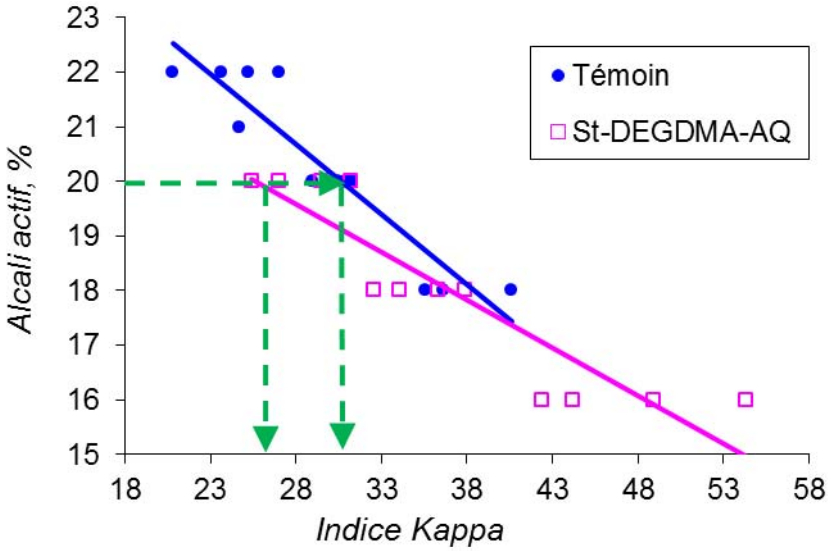


Figure III.16. Alcali actif utilisé en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non des monolithes St-DEGDMA-AQ

En comparant les figures III.15 et III.16 et la figure III.13 correspondant aux résultats obtenus lors d'une première cuisson avec les monolithes, l'augmentation du nombre des cuissons en présence des monolithes anthraquinoniques à base de DVB et de DEGDMA permet de valider leur efficacité en cuisson.

Lors de cette étude, nous constatons que les monolithes St-DEGDMA-AQ à base d'agent de réticulation hydrophile et les monolithes hydrophobes à base de DVB, diminuent l'alcali actif d'un point.

Pour des indices kappa inférieurs à 30, les monolithes St-DEGDMA-AQ permettent d'augmenter le rendement de 2 points (figure III.18), valeur identique à celle mesurée pour la cuisson en présence d'anthraquinone dans les mêmes conditions (figure III.9), tandis que ceux à base de DVB n'ont presque pas d'effet sur le rendement (figure III.17).

Les monolithes utilisés en cuisson à des indices kappa supérieurs à 30 ne présentent aucun effet sur le rendement.

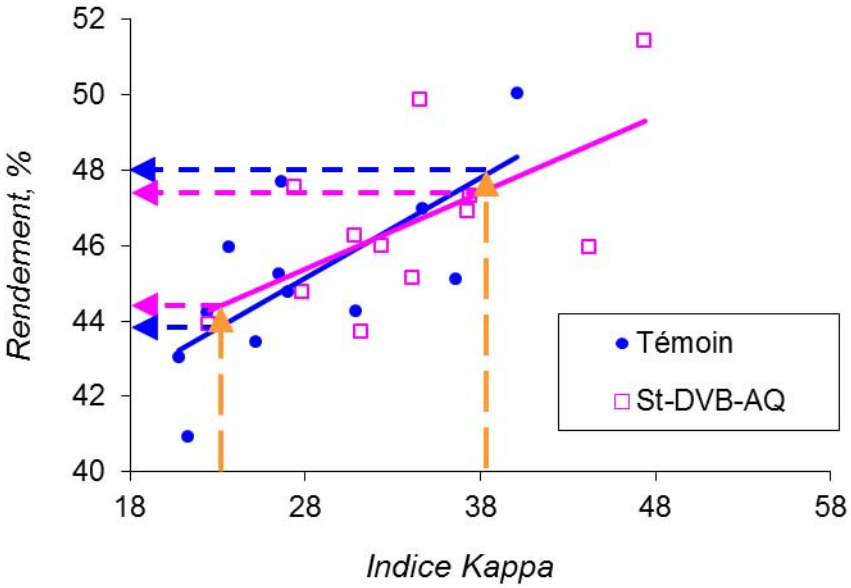


Figure III.17. Rendement en pâte obtenu en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non des monolithes St-DVB-AQ

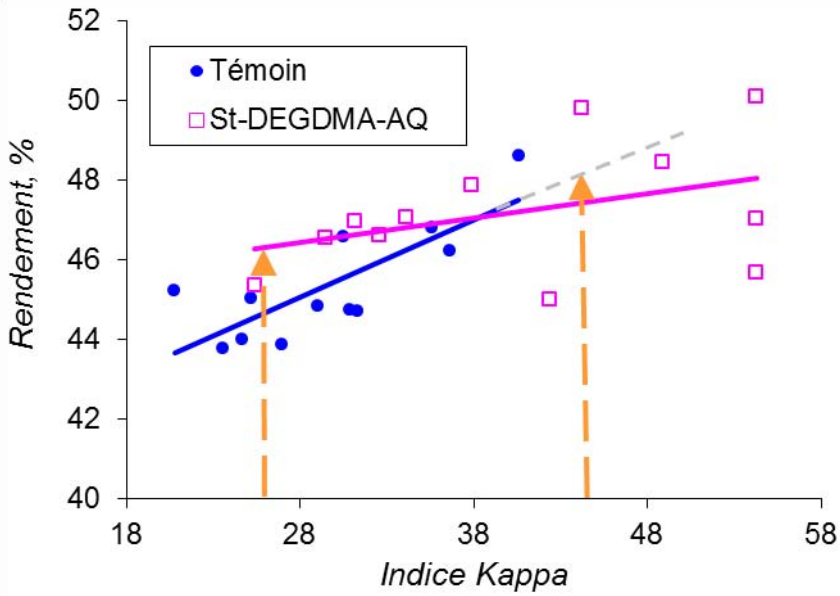


Figure III.18. Rendement en pâte obtenu en fonction de l'indice kappa final pour des cuissons visant des indices kappa faibles en présence ou non des monolithes St-DEGDMA-AQ

L'utilisation des monolithes styréniques anthraquinoniques à base de DEGDMA en cuisson à des indices kappa inférieurs à 30, permettent une économie d'alcali actif de 1,5 point et une augmentation d'environ 2 points du rendement. L'ajout des monolithes-AQ à base de St-DVB n'ont presque pas d'effet sur le rendement.

III.3. Discussion entre les caractéristiques physiques des monolithes et leur efficacité

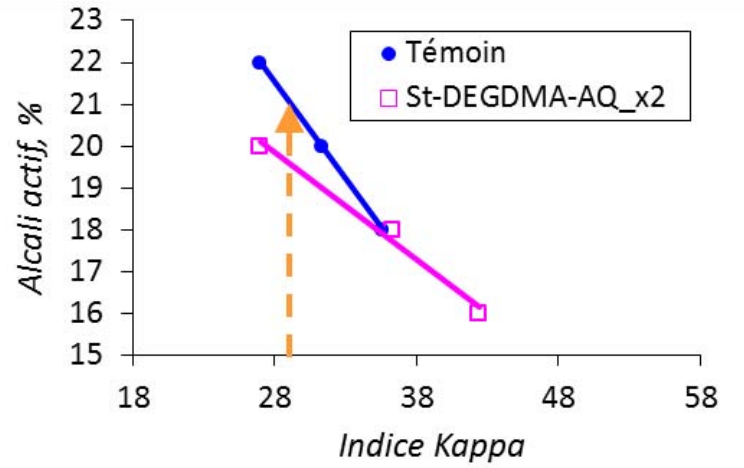
Les monolithes St-DEGDMA-AQ, présentant des surfaces spécifiques plus petites, ont une meilleure efficacité en terme de gains en rendement de cuisson que les monolithes St-DVB-AQ. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation des diamètres des pores dans les monolithes qui laissent pénétrer la liqueur. Plus la surface spécifique est élevée, plus il y a de petits pores, qui limitent la pénétration de la liqueur dans les monolithes anthraquinoniques. Une autre explication pour l'amélioration du rendement avec les monolithes St-DEGDMA-AQ est probablement liée à la présence de la chaîne diéthylèneoxy dans leur structure. Celle-ci donne une flexibilité à la matrice polymère et rend plus accessibles les motifs anthraquinoniques.

Les résultats obtenus sont confirmés par les observations faites pour les premiers tests en cuisson en présence des monolithes sans anthraquinone (cf. chapitre III. paragraphe I.2), où nous avions montré que parmi les quatre types de monolithes, ceux à base de DEGDMA étaient les seuls pénétrés à cœur par la liqueur.

III.4. Effet de l'augmentation de la concentration des monolithes

Pour vérifier que la quantité d'anthraquinone greffée sur les monolithes (0,2% d'AQ/bois sec) participe totalement à la délignification, nous avons réalisé une cuisson en présence d'une quantité double de monolithes à base de DEGDMA, donc avec un taux d'anthraquinone de 0,4% par rapport au bois sec.

Les résultats sont représentés sous forme de graphiques dans la figure III.19. Ils indiquent que l'ajout en cuisson d'une quantité double de monolithes diminue de 2 points l'alcali actif et augmente d'environ 2 points le rendement par rapport au témoin sans anthraquinone, pour un même indice kappa égal à 25. Au contraire, pour des indices kappa plus élevés il n'y a pas d'effet visible des monolithes-AQ. Il semble qu'en doublant la quantité de catalyseur nous n'obtenons qu'une économie en alcali actif de 0,5 point et pas de gain en rendement. Par conséquent, avec une quantité de monolithes qui correspond à 0,2% d'AQ, il y a suffisamment de motifs anthraquinoniques accessibles et l'ajout d'une quantité double n'est pas justifié. Ce nivellement des effets pourrait être dû à une étape limitante dans la réduction des motifs anthraquinoniques par les sucres réducteurs présents dans la liqueur de cuisson.



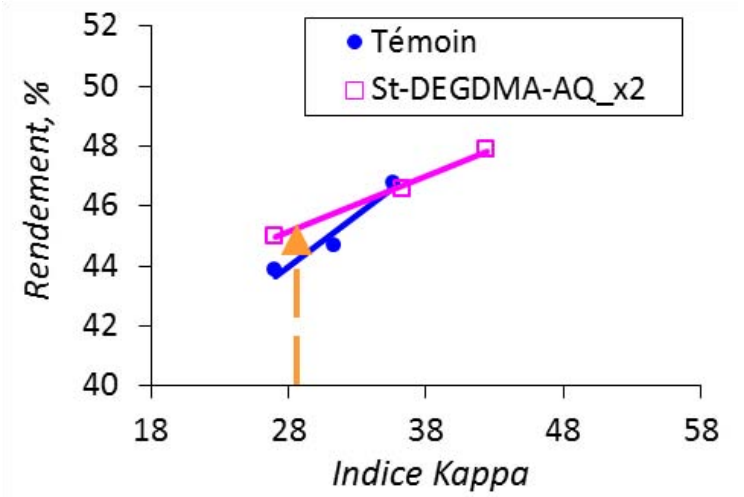


Figure III.19. Influence sur l'alcali actif et le rendement d'une quantité double des monolithes St-DEGDMA-AQ

III.4.1. Discussion

Dans notre étude, la cuisson en présence d'une quantité double des monolithes permet de confirmer l'efficacité des monolithes à base de DEGDMA pour des indices kappa inférieurs à 30. Nous avons également noté qu'en doublant la quantité de catalyseur, on améliore l'alcali actif mais cette amélioration n'est pas proportionnelle à la quantité d'anthraquinone introduite. Ces résultats sont en accord avec la littérature. Rajan [104] a étudié l'effet de l'augmentation de la concentration en anthraquinone et il a observé qu'en passant de 0,05 à 0,1% d'AQ, sans modifier les conditions de cuisson, l'indice kappa est diminué de 7 points en gardant le même rendement qu'en l'absence de catalyseur.

Van Allen [98] a montré que l'ajout de 0,1% d'AQ augmente de 1-2 points le rendement et diminue de 0,5 point l'alcali effectif pour un même indice kappa et des facteurs H variables. L'augmentation du taux d'anthraquinone de 0,1 à 1% augmente de 4 points le

rendement et diminue de 1-2 points l'alcali effectif pour un même indice kappa. On constate qu'en augmentant dix fois la quantité de catalyseur, Van Allen n'a pas observé d'augmentation proportionnelle de l'alcali actif et du rendement c'est-à-dire d'un facteur 10.

III.5. Etude de la recyclabilité des monolithes anthraquinoniques en cuisson kraft

Les monolithes sont récupérés entièrement et sans perte lors d'une première cuisson et sont testés à nouveau lors d'une deuxième cuisson. Entre deux cuissons, les monolithes sont conservés dans la liqueur noire et utilisés sans aucune étape de purification. La liqueur noire permet de les conserver dans le même état de gonflement et d'hydratation qu'en fin de cuisson.

Tableau III.7. Aspect visuel des monolithes recyclés

	St-DVB-AQ	St-DEGDMA-AQ
Avant cuisson		
Après cuisson		
Après recyclage		

Les photographies des monolithes à base de DVB et DEGDMA introduits dans un des obus sont données comme exemple dans le tableau III.7 afin de montrer leur aspect après une cuisson et un recyclage. Cependant, comme nous l'avons déjà vu, pour les monolithes à base de DEGDMA des fragmentations peuvent avoir lieu. Elles sont dues aux défauts présents à l'intérieur des monolithes (chapitre II, paragraphe II.3. « Étude de la stabilité thermique et mécanique ») qui se brisent au contact du bois pendant la rotation du lessiveur

mais aussi en raison d'une moins bonne cohésion de la matrice poreuse du polymère. Cette fragilisation devra être prise en compte en cas de transfert de technologie.

Nous avons recyclé une seule fois les monolithes d'une cuisson. Nous présentons la moyenne de trois expériences pour les monolithes St-DVB-AQ et les résultats d'une expérience pour les monolithes St-DEGDMA-AQ.

III.5.1. Effet sur l'alcali actif et le rendement des monolithes recyclés

Les résultats des cuissons en présence de monolithes recyclés sont présentés dans les figure III.20 et III.21.

Les cuissons en présence des monolithes St-DVB-AQ recyclés présentent une économie de 1 point sur l'alcali actif, pour un même indice kappa, mais un effet minime sur le rendement. Ces résultats sont similaires à ceux observés lors de la première cuisson (figure III.20).

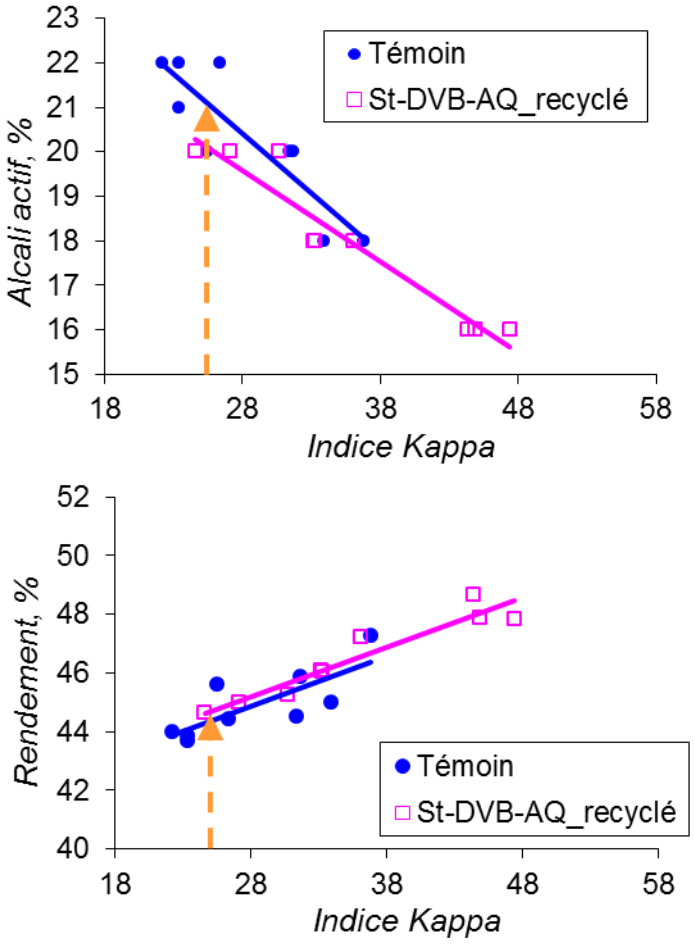


Figure III.20. Influence sur l'alcali actif et le rendement des monolithes St-DVB-AQ recyclés

Dans la figure III.21, nous avons représenté les résultats des cuissons en présence des monolithes St-DEGDMA-AQ recyclés. Nous observons une économie de 1-2 points de l'alcali actif pour les cuissons en présence de ces monolithes pour des indices kappa inférieurs à 30. Ces effets sont quasiment les mêmes que ceux de la première cuisson. De même, nous constatons une diminution de 5 points de l'indice kappa, pour un alcali actif égal à 20%.

Le rendement en pâte des monolithes recyclés à base de DEGDMA augmente de 1,3 point par rapport au témoin pour un indice kappa égal à 25. Nous constatons une légère baisse de l'efficacité de ces monolithes par rapport à leur première utilisation (0,7 point). Les causes de cette baisse d'efficacité restent indéterminées. Des études complémentaires s'avèrent nécessaires.

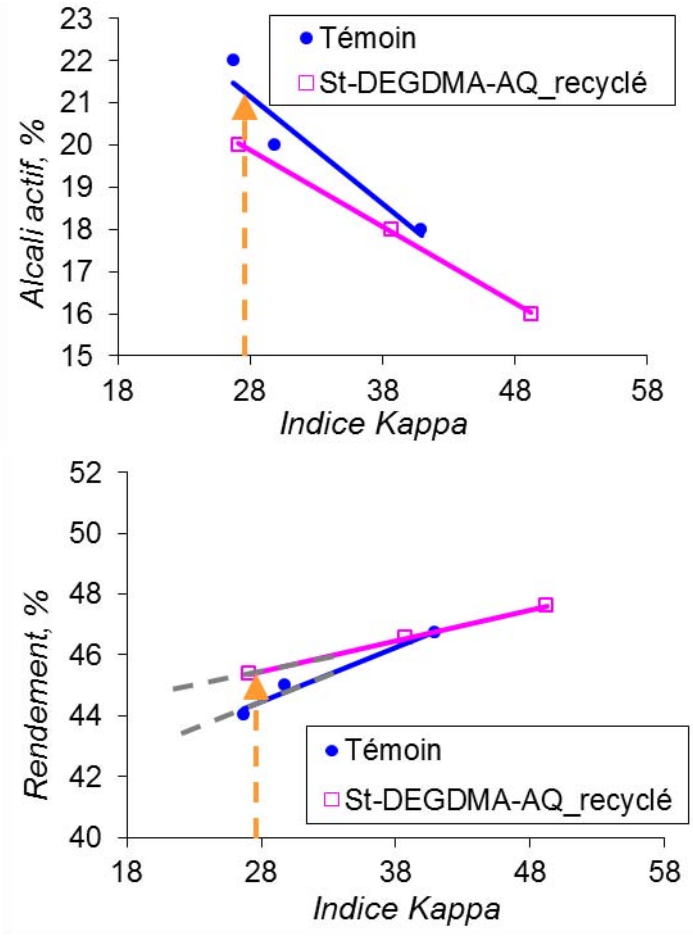


Figure III.21. Influence sur l'alcali actif et le rendement des monolithes St-DEGDMA-AQ recyclés

III.6. Discussion sur la dispersion des résultats

Dans cette partie nous avons essayé d'évaluer la pertinence de nos résultats en analysant les droites de corrélation.

Les figures III.8, III.9, III.15, III.16, III.17, III.18 et III.20 représentant la relation entre l'alcali actif ou le rendement et l'indice kappa, donnent les tendances sur 3 ou 4 cuissons en présence de l'anthraquinone en poudre ou des monolithes. Le coefficient de corrélation (r) des différents points par rapport à la droite de régression est donné dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Coefficients de corrélation des droites de régression

Droite de régression	$r_{alcali\ actif}$	$r_{rendement}$
AQ	0,8667	0,5747
Témoin	0,3659	0,6482
St-DVB-AQ	0,7609	0,3854
Témoin	0,9043	0,5017
St-DEGDMA-AQ	0,84	0,1585
Témoin	0,8811	0,6191
St-DVB-AQ recyclés	0,9245	0,6046
Témoin	0,7833	0,9091

Dans ce tableau, nous constatons que la plus grande dispersion des points est obtenue pour le rendement avec les monolithes St-DEGDMA-AQ ($r = 0,16 << 1$). Même si nous avons utilisé la même quantité de bois pour toutes les cuissons (450 g de bois par cuisson), et essayé de limiter les variations liées à la nature du bois en optant sur un bois de déroulage, des variations peuvent exister. Probablement que sur des pilotes avec des quantités plus importantes, on pourrait diminuer cette dispersion.

Il faut noter également que nous avons réalisé 15 cuissons afin de viser un indice kappa de 25. En rassemblant tous les points (obus) témoins réalisés dans les mêmes conditions (même courbe de température : 95 minutes montée de 80 à 175°C et 45 minutes à 175°C, même alcali actif de départ 20% et une sulfidité entre 26 et 32%) pour les cuissons à indice kappa visé de 25, nous observons une dispersion assez importante avec r = 0,47 sur le rendement en fonction de l'indice kappa (figure III.22). De même, nous obtenons un coefficient de corrélation beaucoup plus faible pour les témoins avec un alcali actif égal à 22% (figure III.23).

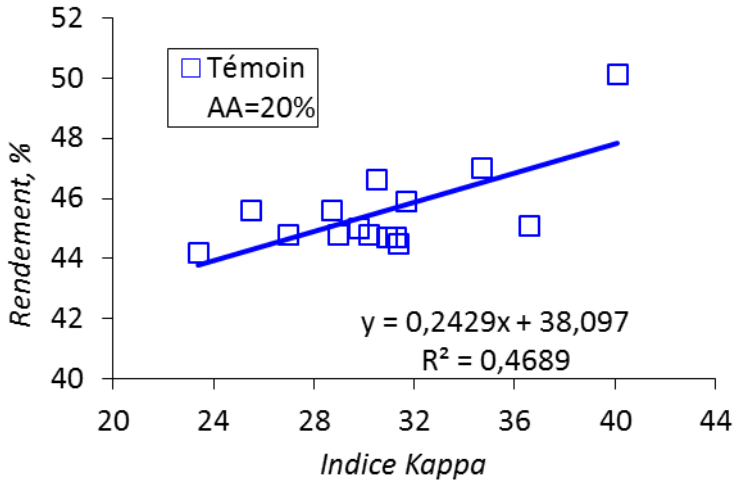


Figure III.22. Dispersion des témoins pour un alcali actif (AA) constant de 20%

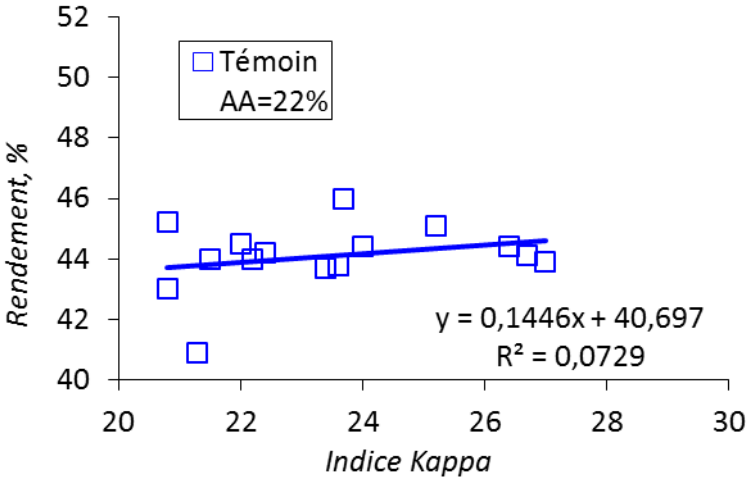
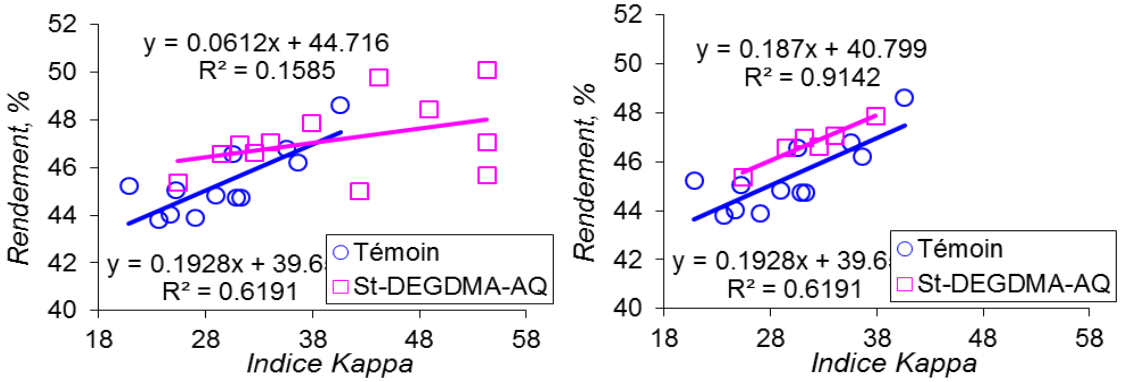


Figure III.23. Dispersion des témoins pour un alcali actif (AA) constant de 22%



Indice kappa < 60 ***Indice kappa < 40***

Figure III.24. Influence sur les rendements des monolithes St-DEGDMA-AQ

Si on ne considère pour les monolithes à base de DEGDMA, que les indices kappa inférieurs à 40, et que nous traçons une courbe de tendance, nous obtenons un coefficient

de 0,91 au lieu de 0,15 qui correspond à une bonne corrélation entre les données et la courbe de tendance (figure III.24).

Dans le cas où nous n'avons qu'une seule cuisson, comme c'est le cas des monolithes St-DEGDMA-AQ recyclés (figure III.21), il sera nécessaire de réaliser d'autres cuissons pour confirmer la recyclabilité. Les résultats que nous avons obtenus montrent que ces monolithes ont la capacité d'être recyclés mais d'autres cuissons seront nécessaires afin de déterminer le nombre de recyclages qu'ils peuvent subir et les gains engendrés. Malheureusement, le temps ne nous a pas permis de continuer ces essais afin de déterminer ce potentiel.

Conclusion

- Les monolithes St-TEGDMA sont dégradés, tandis que les monolithes à base de St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA sont résistants dans les conditions de cuisson.
- Les conditions de cuisson pour un indice kappa visé de 25 permettent d'obtenir de meilleures performances qu'à des indices kappa élevés, en utilisant une quantité moindre d'anthraquinone.
- Parmi les trois types de monolithes testés en cuisson, deux d'entre eux, les monolithes St-DVB-AQ et St-DEGDMA-AQ se sont avérés intéressants en permettant d'économiser de l'alcali actif et d'augmenter le rendement en pâte à des indices kappa faibles.
- Les monolithes anthraquinoniques à base de DEGDMA sont plus efficaces en cuisson que les monolithes St-DVB-AQ, avec des gains en rendement en pâte comparables à l'effet de l'anthraquinone pour des indices kappa inférieurs à 30. Nous avons suggéré que cette amélioration en efficacité est obtenue grâce à une organisation plus souple de la matrice polymère par la présence d'un espaceur flexible (chaîne diéthylèneoxy) dans leur structure. Une autre explication avancée a été l'augmentation du contact entre les monolithes et la liqueur grâce à des diamètres des pores plus grands et une surface spécifique plus petite. Si le contact s'intensifie, nous avons plus d'échanges entre les espèces qui permettront ainsi d'augmenter l'efficacité des monolithes.
- Les monolithes St-DEGDMA-AQ gardent leur activité catalytique lors du recyclage et présentent des gains en rendement plus importants que les monolithes St-DVB-AQ.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé de nouveaux supports monolithiques recyclables à base d'anthraquinone pour la cuisson kraft. La première partie du travail s'est déroulée d'une part à l'Unité Sciences du Bois et des Biopolymères et au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, où nous avons synthétisé et caractérisé le monomère anthraquinonique et les supports monolithiques à base d'anthraquinone. La deuxième partie du travail a consisté à évaluer l'efficacité des catalyseurs supportés sur le site de Smurfit Kappa Cellulose du Pin, à Biganos.

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur la complexité de la chimie du bois et de la fabrication des fibres cellulosiques par le procédé kraft. Les efficacités de l'anthraquinone et d'autres supports anthraquinoniques en cuisson ont été présentées afin de mieux situer les enjeux de notre recherche.

Dans le deuxième chapitre, après avoir effectué un rappel bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des monolithes, nous avons montré que la porosité de ces supports varie avec le choix des monomères, des solvants porogènes, mais aussi avec les conditions appliquées. Nous avons optimisé la synthèse des monolithes sans anthraquinone, en visant à identifier les paramètres les plus pertinents pour l'obtention de catalyseurs efficaces en cuisson. Cette étude nous a permis de choisir quatre types de supports monolithiques à base d'anthraquinone : un support hydrophobe (St-DVB-AQ) et trois supports à base de monomères hydrophiles (St-EGDMA-AQ, St-DEGDMA-AQ et St-TEGDMA-AQ). Deux caractéristiques importantes ont été étudiées dans ce chapitre : l'homogénéité et la porosité de ces supports. L'étude morphologique, par microscopie électronique à balayage et à transmission, a permis de mettre en évidence l'homogénéité des monolithes tandis que les mesures d'adsorption et désorption d'azote et de porosimétrie par intrusion de mercure, ont montré que ceux-ci sont poreux et présentent des surfaces spécifiques importantes adaptées à une bonne interaction entre la liqueur de cuisson et les motifs anthraquinoniques qui seront greffés.

Nous avons réalisé également une étude comparative entre les supports monolithiques afin d'évaluer leur tenue thermique et mécanique. Les résultats des analyses thermogravimétriques ont montré que les monolithes St-TEGDMA sont dégradables. L'étude de la stabilité mécanique nous a indiqué que les monolithes à base de DEGDMA sont moins

résistants que les monolithes à base de DVB ou EGDMA car ils présentent à l'intérieur des défauts générés au début de la polymérisation.

Enfin dans ce chapitre l'anthraquinone sous forme polymérisable a été greffée avec succès en une seule étape sur les monolithes par polymérisation radicalaire thermique. Le taux d'incorporation (environ 10%) a été déterminé par absorption UV-Vis. La présence de l'anthraquinone dans les monolithes augmente la surface spécifique et n'influe pas sur la stabilité thermique.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes attachés à démontrer l'efficacité des monolithes en cuisson kraft. Des cuissons avec les monolithes en absence d'anthraquinone confirment que les monolithes St-TEGDMA sont dégradables, tandis que les monolithes St-DVB, St-EGDMA et St-DEGDMA se sont montrés résistants dans les conditions de cuisson. L'étude de l'allure de la courbe représentant la perte de poids du monolithe St-DEGDMA en fonction de la température a montré que l'espace libre de celui-ci est rempli entièrement par la liqueur noire.

Avant de tester les monolithes à base d'anthraquinone, une optimisation des conditions de cuisson a été nécessaire. Les cuissons à indice kappa visé de 25 permettent d'obtenir de meilleures performances qu'à des indices kappa plus élevés (~90), en utilisant une quantité moindre de catalyseur.

Dans un premier temps nous avons effectué une étude préliminaire qui nous a permis de montrer que les monolithes anthraquinoniques permettaient d'une part de diminuer l'alcali actif et d'autre part d'augmenter le rendement de cuisson. Nous avons focalisé notre étude par la suite sur les monolithes St-DVB-AQ et St-DEGDMA-AQ qui présentaient les résultats les plus probants. Nous avons confirmé sur plusieurs expériences que les monolithes St-DVB-AQ et St-DEGDMA-AQ en cuisson permettent d'économiser de l'alcali actif et d'augmenter le rendement en pâte à des indices kappa faibles (25). Les monolithes à base de DEGDMA sont plus efficaces que les monolithes St-DVB-AQ en cuisson, avec des gains comparables à l'effet de l'anthraquinone en poudre et conservent leur activité catalytique lors d'un premier recyclage.

Les monolithes anthraquinoniques agissent comme des catalyseurs hétérogènes en accélérant la vitesse de délignification et en augmentant le rendement. A la fin de la cuisson, ils sont récupérés et réutilisés dans une nouvelle cuisson. Pour être compétitifs, ces catalyseurs doivent subir plusieurs recyclages sans perdre leur efficacité.

En conclusion, les résultats de ce travail sont encourageants mais nécessitent d'autres études afin de déterminer le nombre de cuisson qu'un monolithe peut subir. Il sera également intéressant de déterminer l'influence de ces supports monolithiques sur le taux de soufre qui devient une problématique pour la réglementation environnementale actuelle et à venir.

Chapitre IV : Partie expérimentale

I. Techniques d'analyse

1. *Spectrométrie UV-Vis : Dosage du monomère AQwittig* **(UV)**

Les dosages UV-Visible sont effectués avec un appareil Perkin Elmer Lambda 18.

L'anthraquinone greffée est dosée par absorption UV-Visible dans le mélange de lavage suivant : le solvant utilisé (THF) pour la purification des monolithes, dilué dans du dichlorométhane. Après avoir déterminé l'absorbance à 327 nm de la solution, la quantité d'anthraquinone est déterminée sur la base d'un étalonnage réalisé au préalable avec des solutions d'AQwittig de concentrations connues. La linéarité de l'étalonnage permet d'appliquer la loi de Beer-Lambert :

$$A_{327} = \varepsilon_{327} \cdot l \cdot C$$

où l est la longueur du trajet optique (l'épaisseur de la cuve en quartz de 1 cm), ε_{327} est le coefficient d'extinction molaire à 327 nm et à 20°C déterminé par régression linéaire à partir de la droite d'étalonnage de la figure IV.1 (ε_{327} de $5{,}7 \cdot 10^4$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et C est la concentration d'AQwittig (en mM).

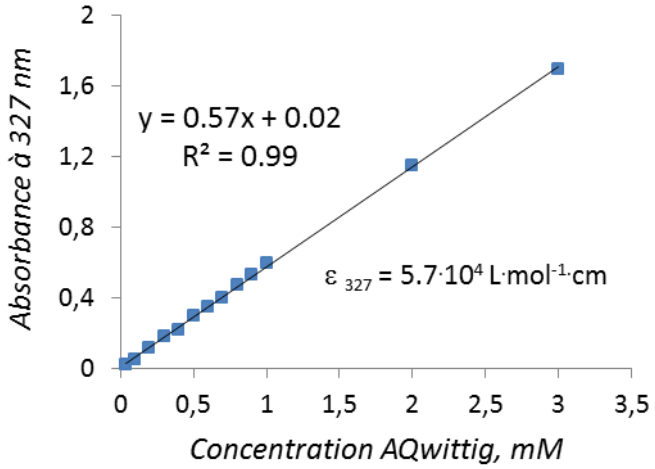


Figure IV.1. Droite d'étalonnage pour le dosage par absorption UV à 327 nm.

La loi de Beer-Lambert permet de déterminer la concentration en équivalent d'AQwittig dans le mélange de lavage.

Le rendement gravimétrique en AQwittig est déterminé en faisant le rapport entre la masse greffée et la masse que nous avons introduite au départ ($m_{initiale}$).

Le taux d'anthraquinone greffé (T_{AQ}) est déterminé après avoir calculé la masse restante (m_r) d'AQwittig en connaissant la masse totale des monolithes secs obtenue ($m_{monolithe}$) selon les équations suivantes :

$$T_{AQ} = \frac{m_{initiale} - m_r}{m_{monolithes}} \cdot \frac{M_{AQ}}{M_{AQwittig}} \cdot 100 \ (\%)$$

$$Rendement = \frac{m_{initiale} - m_r}{m_{initiale}} \cdot 100 \ (\%)$$

$$m_r = C \cdot M_{AQwittig} \cdot V_{mélange} \quad (g)$$

2. *Chromatographie en phase gazeuse : Analyse du mélange de lavage* **(GC)**

Le mélange de lavage est concentré pour être analysé en GC afin de déterminer les réactifs n'ayant pas réagi. Les mesures sont réalisées sur un appareil Chrompack GC3900, équipé d'une colonne capillaire de silice fondue (Varian CP 8907)) de longueur de 15 m, diamètre intérieur de 0,25 mm et avec une épaisseur du film de 0,25 µm. La nature de la phase stationnaire (diméthylpolysiloxane) est nonpolaire. Le gaz vecteur est l'hélium et il est utilisé à un débit de 1 mL/min. La température de l'injecteur est de 250°C et celle du détecteur FID de 300°C. Le volume injecté est de 0,10 µL et la méthode utilisée suit un gradient de température : 10 minutes à 50°C et une montée en température de 50°C à 300°C avec une vitesse de 20°C/min. Tous les réactifs ont été analysés un par un pour déterminer leurs temps de rétention.

3. *Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton : Analyse d'AQwittig et des intermédiaires* **(RMN)**

Les spectres RMN sont enregistrés avec un appareil Bruker 400 MHz à température ambiante dans le chloroforme deutéré (signal du proton du $CHCl_3$: 7,26 ppm). Les échantillons sont préparés en diluant 10-20 mg de produit dans 0,7-0,8 mL de solvant.

4. *Chromatographie sur colonne : Purification d'AQwittig*

L'AQwittig synthétisé est passé sur une colonne de silice Silicagel (Merck 60) de longueur 15-25 cm et de diamètre 1,5-2,5 cm. L'éluant utilisé est le dichlorométhane. Le produit dissous (5 g) dans un volume minimal de solvant est introduit en tête de colonne et après migration on isole une fraction jaune. Le produit purifié est récupéré après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif.

5. *Analyse thermogravimétrique : Stabilité thermique des monolithes* **(ATG)**

L'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil Shimadzu, modèle TGA-50TA. Pour cette étude, les monolithes sont séchés sous vide à 80°C pendant 12 heures ou à 200°C pendant 5 heures. Une quantité d'environ 10 mg de produit est déposée dans une nacelle en platine puis chauffé jusqu'à 500°C, avec un gradient de 10°C/min, sous atmosphère d'azote ou oxydante (air).

6. *Microscopie électronique à balayage : Morphologie des monolithes* **(MEB)**

La structure interne des monolithes a été visualisée avec un microscope électronique à balayage de type JOEL JMS-6700 Field Emission entre 2-5 kV. Les monolithes secs ont été d'abord métallisés avec une couche d'or déposée pendant 20 secondes avec un appareil JOEL-JFC-1200 Fine Coater, afin de faciliter l'évacuation des électrons à la surface.

7. *Microscopie électronique à transmission : Morphologie des monolithes* **(MET)**

Les observations au microscope électronique à transmission sont réalisées sur un appareil de type MET CM 10 (FEI) à 80 kV pour observer la structure interne des monolithes.

Des coupes d'échantillon d'une épaisseur de 50 et 75 nm sont réalisées sur l'ultramicrotome Leica Ultracut E à l'aide d'un couteau de diamant à la vitesse de 1 mm/sec en flottaison sur l'eau. Ces coupes sont déposées sur des grilles de cuivre de 600 mesh, à barreaux hexagonaux fins et sont observés au microscope.

8. *Porosimétrie par adsorption d'azote : Porosité des monolithes* **(BET)**

La surface spécifique des monolithes a été mesurée par adsorption d'azote à 77K avec un appareil Micrometrics ASAP2100, en supposant que la surface d'une seule molécule d'azote est de 16,2 $Å^2$. Les échantillons sont dégazés et séchés sous vide à 120°C pendant 24 heures avant chaque mesure. Par suivi de la pression, on détermine le nombre de molécules adsorbées et on obtient une isotherme d'adsorption expérimentale qui permet de calculer la surface spécifique à l'aide du modèle BET [190] (Brunauer, Emmett, Teller). Cette méthode mesure l'adsorption (multimoléculaire) et la désorption d'azote à la surface du monolithe pendant son refroidissement avec l'azote liquide et permet de déduire la porosité à partir des isothermes.

Pour une température donnée, la relation entre la quantité de gaz adsorbé (masse ou volume) et sa pression est appelée isotherme d'équilibre d'adsorption [190]. Elle exprime l'équilibre thermodynamique entre la phase gaz et la phase solide.

L'allure des isothermes d'adsorption donne des indications sur les caractéristiques du matériau. Dans la littérature, six courbes d'isothermes d'adsorption sont décrites (figure IV.2).

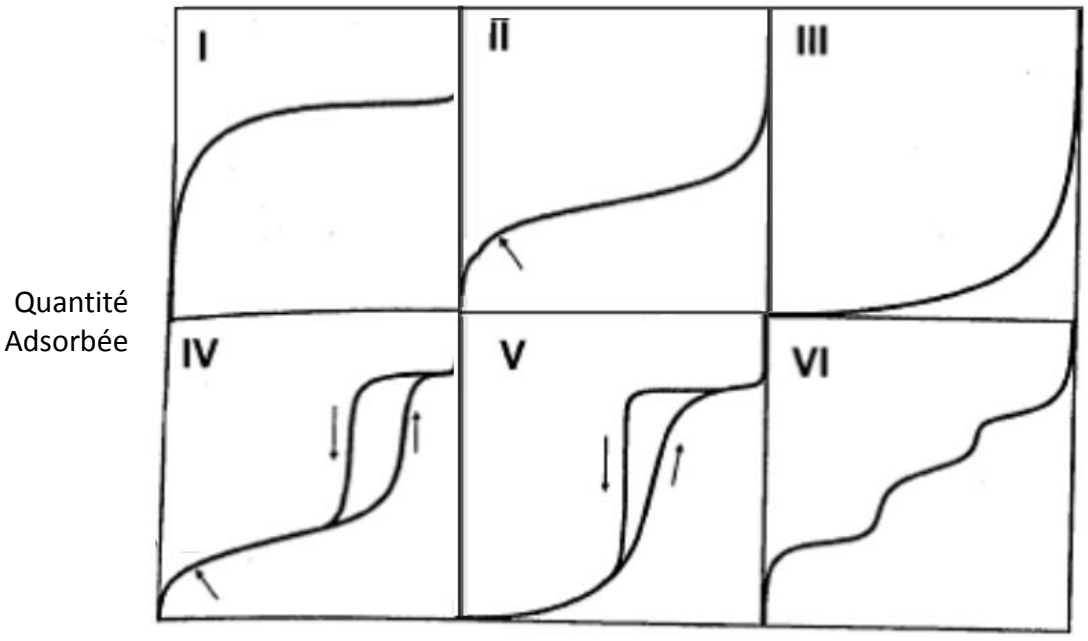


Figure IV.2. Courbes théoriques des isothermes d'adsorption [190]

- L'isotherme de type I est obtenue pour les matériaux ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur diamètre est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire et elle est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.
- L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores est totalement réversible, mais les courbes ne sont pas superposables. On observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

- Les isothermes d'adsorption du type III et V sont observés dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. Elles sont beaucoup plus rares pour des matériaux présentant des interactions adsorbant/adsorbable faibles.
- L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée plus récemment dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

La méthode BET permet de déterminer à l'état sec la porosité totale d'un monolithe : micropores et mésopores.

9. *Porosimétrie par intrusion de mercure : Porosité des monolithes* **(PIM)**

La porosimétrie par intrusion de mercure est utilisée pour caractériser la distribution de la taille de pores et la porosité de matériaux macroporeux et mésoporeux. Les mesures sont réalisées sur un appareil Micrometrics AutoPore IV 9500 sur des échantillons dont la masse est comprise entre 0,1 et 0,5 g. Le volume de mercure non mouillant (l'angle de contact du mercure, θ, est généralement compris entre 110 et 160° suivant les surfaces considérées) qui pénètre dans les pores de l'échantillon (sous vide) est fonction de la pression appliquée au mercure.

Le diamètre du pore dans lequel le mercure peut pénétrer est inversement proportionnel à la pression appliquée: plus les pores sont petits, plus on a besoin d'une pression élevée [147]. Le modèle de pore cylindrique et la variation du volume d'intrusion en fonction de la pression permettent de calculer le diamètre moyen des pores. Le rayon des pores (supposés cylindriques), r_n (en Å), envahis par le mercure sont calculés par l'équation de Washburn [191] :

$$r_n = -\frac{2A_{Hg}\cos\theta}{P_n}$$

où P_n (en Pa) est la pression d'intrusion du mercure et A_{Hg} est la tension de surface du mercure (484 mJ/m^2).

Cette technique qui permet de ne mesurer que les macropores, ne peut pas être comparée avec la méthode BET qui mesure également les petits pores [170].

10. *Flexion trois points : Stabilité mécanique des monolithes*

L'appareil utilisé est une machine à traction de type MTS QTest25 Elite de force maximale 25 kN. Elle permet de calculer le module d'Young à l'aide d'un logiciel TestWorks 4. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons cylindriques (rayon 10 mm, hauteur 40 mm) avec une vitesse initiale de compression imposée à 1 mm/min. La longueur entre les appuis est égale à 35 mm.

II. Synthèse du monomère anthraquinonique AQwittig

La synthèse du monomère AQwittig (figure IV.2), nécessaire pour préparer les supports monolithiques, a été réalisée en quatre étapes. La première étape est une réaction de Diels-Alder entre le myrcène et la naphtoquinone qui conduit à la formation de la 2-(4-méthyl-pent-3-ènyl)-anthraquinone, **1A**. Ce produit a été synthétisé par la société « Dérivés Résiniques et Terpéniques ». Le protocole de synthèse a été décrit par E. Cazeils [120]. La deuxième étape de la synthèse du monomère est l'époxydation de la double liaison de la chaîne latérale de l'anthraquinone suivie d'une coupure oxydante de l'époxyde formé en aldéhyde (ouverture électrophile de l'époxyde). La dernière étape est la réaction de Wittig de l'aldéhyde avec le chlorure de 4-vinylbenzyltriphénylphosphonium en présence d'un agent de transfert de phase. Nous détaillerons les étapes 2, 3 et 4 que nous avons réalisées nous-même.

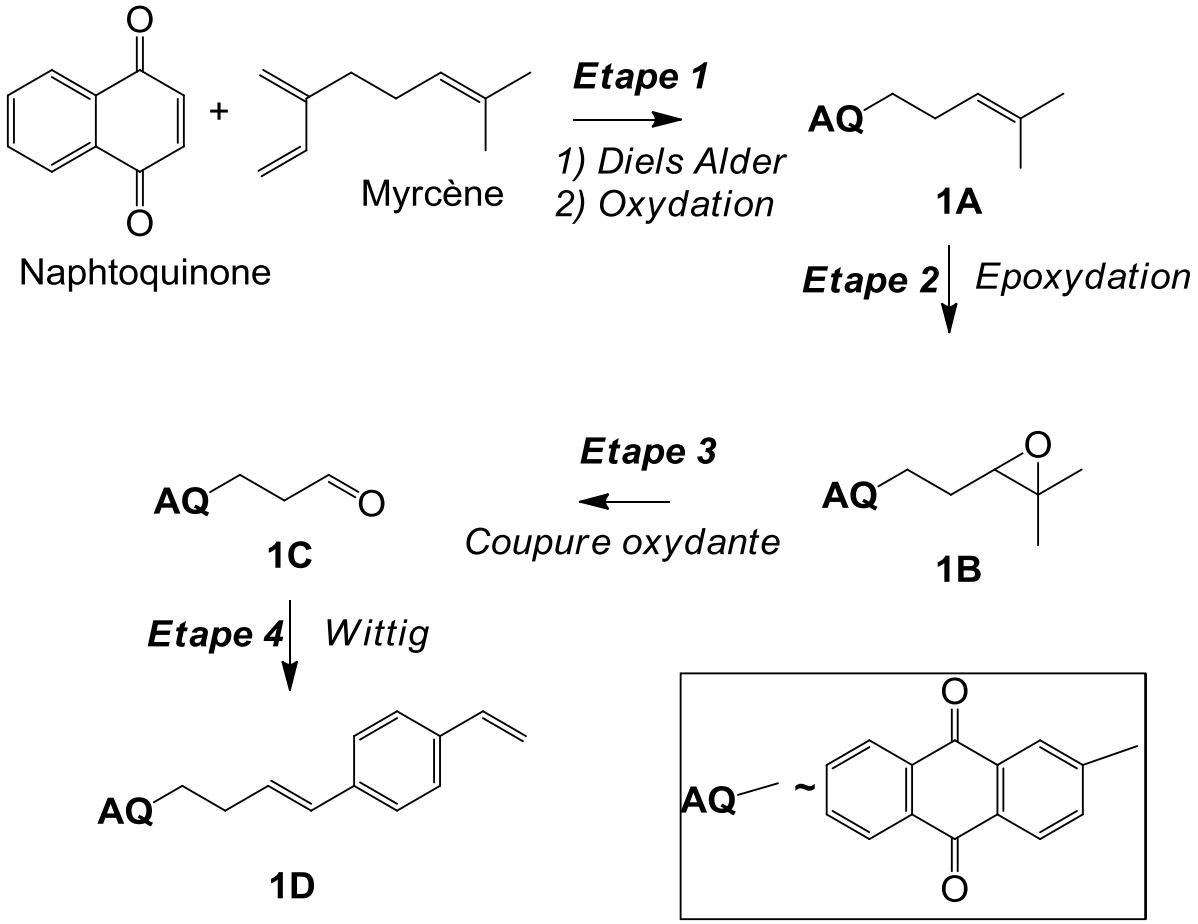
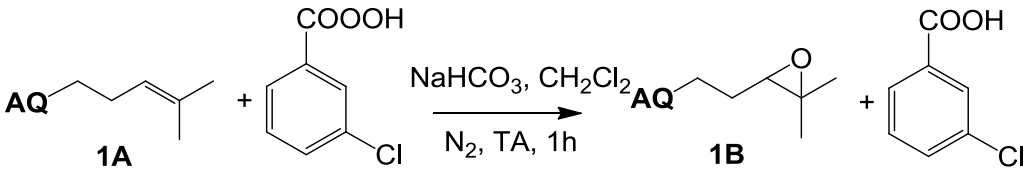


Figure IV.2. Les étapes de synthèse du monomère AQwittig

Etape 2. Synthèse de la 2-[2-(3,3-diméthyl-oxiranyl)-éthyl]-anthraquinone, **1B**



Réactifs	M (g mol^{-1})	m (g) ou V (mL)	n (mmol)
1A	290	14 g	48,24
m-CPBA 76%	172	12,04 g	70
$NaHCO_3$	84	4,46 g	53,1
CH_2Cl_2		500 mL	

Dans un ballon tricol d'un litre muni d'un réfrigérant, d'une entrée de diazote et d'un barreau aimanté, le composé **1A** en solution dans le dichlorométhane, l'acide méta-chloroperbenzoïque (m-CPBA) et l'hydrogénocarbonate de sodium sont introduits et agités vigoureusement à température ambiante (TA) pendant une heure sous atmosphère de diazote. La phase organique est extraite au dichlorométhane, lavée avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée. Le composé **1B** est obtenu sous la forme d'un solide jaune (13,2 g, 43 mmol) avec un rendement de 94%. Il est utilisé sans purification dans l'étape suivante.

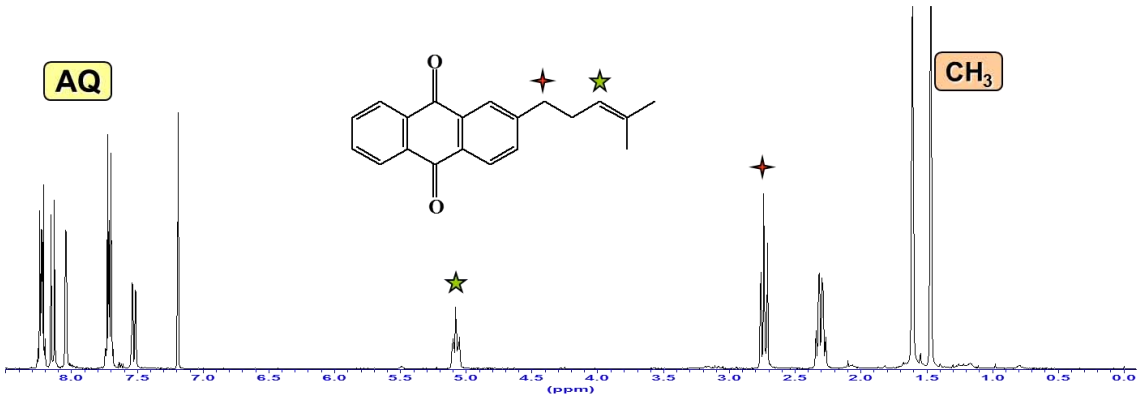


Figure IV.3. Analyse RMN ^{1}H (400 MHz / $CDCl_3$) δ (ppm) du composé **1A**

Les protons du squelette de l'anthraquinone dans le spectre RMN ^{1}H du composé **1A** sortent sous forme des multiplets entre 7,5 et 8,3 ppm. Le triplet le plus déblindé à 5,1 ppm appartient au proton éthylènique tandis que les protons aliphatiques de la chaîne latérale sortent sous forme de triplet à 2,8 ppm et de quadruplet à 2,3 ppm. Les singulets entre 1,4 et 1,6 ppm corréspondent aux protons aliphatiques des deux groupements méthyle.

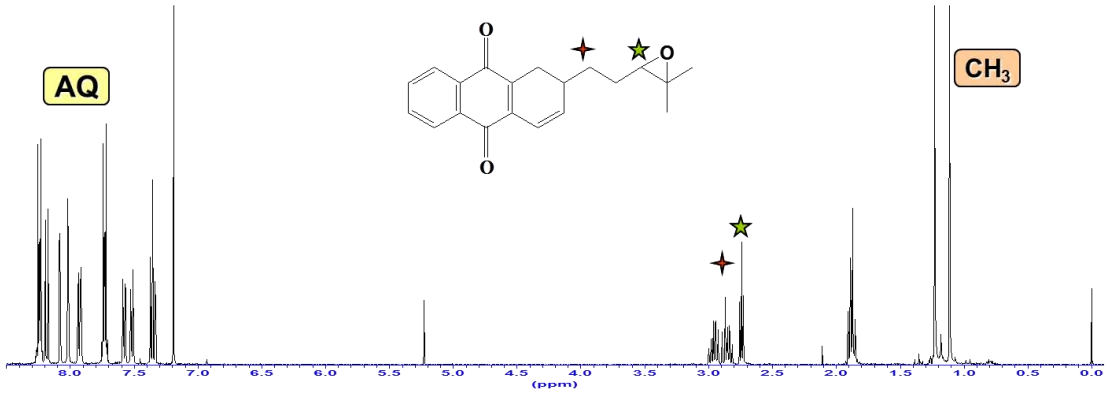


Figure IV.4. Analyse RMN ^{1}H (400 MHz / $CDCl_3$) δ (ppm) du composé **1B**

Les multiplets des protons du squelette de l'anthraquinone du composé **1B** apparaissent dans la zone entre 7,4 et 8,3 ppm. La disparition du proton éthylènique à 5,1 ppm du composé **1A** et l'apparition d'un signal à 2,8 ppm correspondant au proton aliphatique du cycle époxyde montrent la formation du composé **1B**. Les signaux multiplets à 1,9 et 2,9 ppm correspondent aux protons aliphatiques de la chaîne latérale de l'anthraquinone et les singulets entre 1,1 et 1,3 ppm correspondent aux protons aliphatiques des deux groupements méthyle.

Etape 3. Synthèse du 3-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracèn-2yl)-propionaldéhyde, **1C**

Réactifs	M (g mol^{-1})	m (g) ou V (mL)	n (mmol)
1B	306	6,9 g	22,55
$NaIO_4$	214	14,5 g	67,76
t-Bu-OH		300 mL	
HCOOH		25 mL	
H_2O		150 mL	

Dans un ballon tricol d'un litre muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, le composé **1B**, le periodate de sodium, le tertio-butanol, l'acide formique et l'eau distillée sont introduits et agités vigoureusement à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère de diazote. La phase organique est extraite à l'acétate d'éthyle, lavée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de

sodium, filtrée et évaporée. Le composé **1C** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle (5,55 g, 21,02 mmol) avec un rendement de 93%. Il est utilisé sans purification dans l'étape suivante.

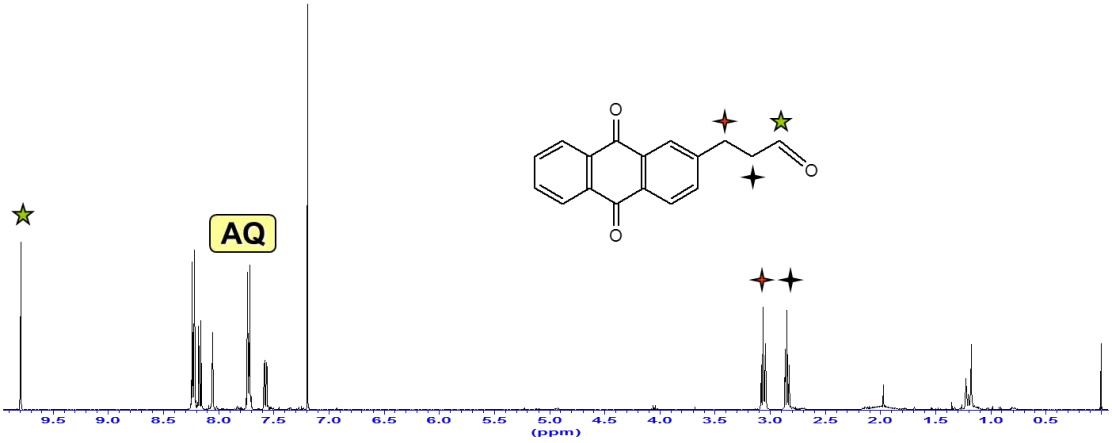
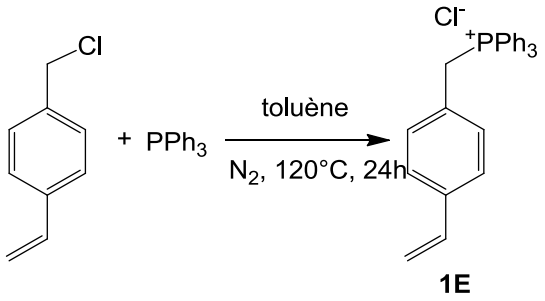


Figure IV.5. Analyse RMN ^{1}H (400 MHz / $CDCl_3$) δ (ppm) du composé **1C**

La disparition des singulets en dessous de 1,5 ppm et l'apparition d'un singlet au dessus de 9,5 ppm correspondant au proton de l'aldéhyde marquent la formation du composé **1C**. Les multiplets entre 7,5 et 8,3 ppm representent les protons du squelette de l'anthraquinone. Les protons aliphatiques de la chaîne latérale de l'anthraquinone sortent sous forme de deux multiplets (système AA'BB') à 2,8 et 3,1 ppm.

Etape intermédiaire. Synthèse du chlorure de 4-vinyl-benzyl-triphényl-phosphonium, **1E**



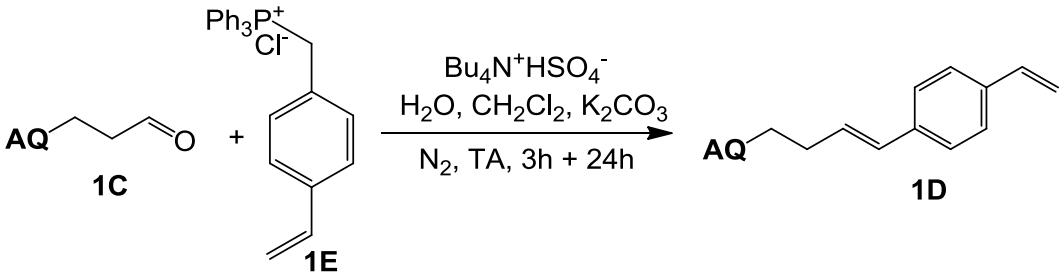
1E

Réactifs	M (g mol^{-1})	m (g) ou V (mL)	n (mmol)
p-chlorométhylstyrène	152	5 g	32,89
Ph_3P	262	8,62 g	32,89
Toluène		50 mL	

Dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant, d'une entrée de diazote et d'un barreau aimanté, le p-chlorométhylstyrène en solution dans le toluène et la

triphénylphosphine sont introduits et agités vigoureusement au reflux du solvant pendant 20 heures. Le précipité blanc formé est filtré et séché sous vide en présence de P_2O_5. Le composé **1E** est obtenu sous forme d'un solide blanc (12,39 g, 29,93 mmol) avec un rendement de 91%. Il est utilisé sans purification dans l'étape suivante.

Etape 4. Synthèse de la 2-[4-(4-vinyl-phényl)-but-3-ènyl]-anthraquinone, **1D (AQwittig)**



Réactifs	M (g mol^{-1})	m (g) ou V (mL)	n (mmol)
1C	264	0,2 g	0,757
1E	414	0,314 g	0,757
K_2CO_3	138	0,157 g	1,14
$Bu_4N^+HSO_4^-$		Cat.	
H_2O		10 mL	
CH_2Cl_2		10 mL	

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, le sel **1E** et une solution aqueuse de carbonate de potassium sont introduits et agités vigoureusement à température ambiante pendant 3h. Puis le composé **1C** solubilisé dans le dichlorométhane et le catalyseur de transfert de phase, $Bu_4N^+HSO_4^-$, sont ajoutés ; le mélange réactionnel est vigoureusement agité à température ambiante pendant 24 heures. La phase organique est extraite au dichlorométhane, lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3% jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée. Après purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant CH_2Cl_2), le composé **1D** est obtenu pur sous la forme d'un solide jaune (225 mg, 0,621 mmol) avec un rendement de 82%.

Ce produit avait été préparé et caractérisé par E. Cazeils [120]. Pour notre part, nous avons vérifié la structure chimique de l'AQwittig par la RMN-^{1}H. Le spectre obtenu (figure IV.6) présente les pics correspondants à l'AQwittig.

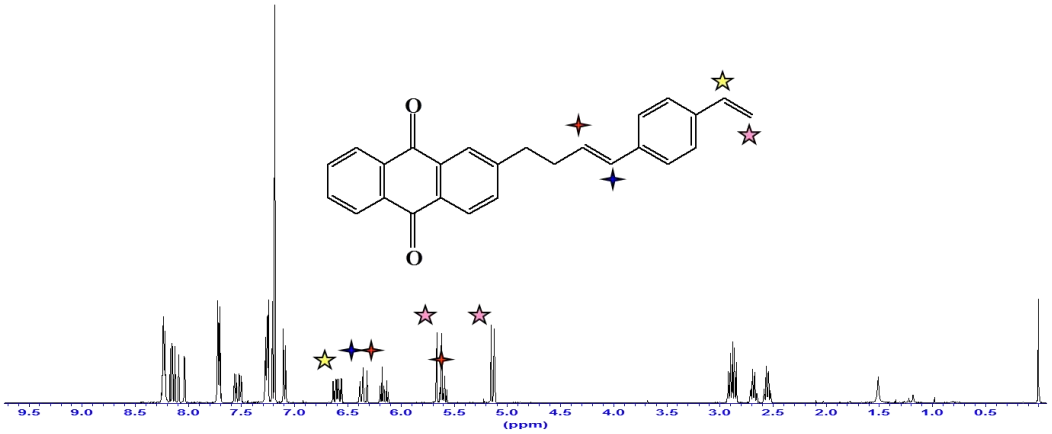


Figure IV.6. Analyse RMN ^{1}H (400 MHz / $CDCl_3$) δ (ppm) du composé **1D (AQwittig)**

L'analyse de ce spectre montre que l'AQwittig se trouve sous forme d'un mélange cis-trans (les protons de la double liaison disubstituée résonnent sous forme de trois multiplets entre 5,5 et 6,5 ppm et l'un de ces multiplets est confondu avec le proton de l'atome de carbone vinylique terminal). Les protons du squelette de l'anthraquinone et du phényle du composé **AQwittig** sortent sous forme de plusieurs signaux entre 7,1 et 8,3 ppm. Les protons aliphatiques de la chaîne latérale de l'anthraquinone apparaissent dans la zone 2,5 et 3 ppm. Nous pouvons remarquer, en dessus de 2 ppm, la présence de traces d'impuretés. Il s'agit vraisemblablement de traces de dimère, oligomère, polymère ou solvant.

III. Synthèse des monolithes

Le schéma général de la réaction de polymérisation pour la synthèse des monolithes anthraquinoniques est représenté dans la figure IV.9. Les supports monolithiques sont préparés dans des tubes en verre de dimensions variables (diamètre x hauteur = 6 x 40 mm ou 10 x 50 mm).

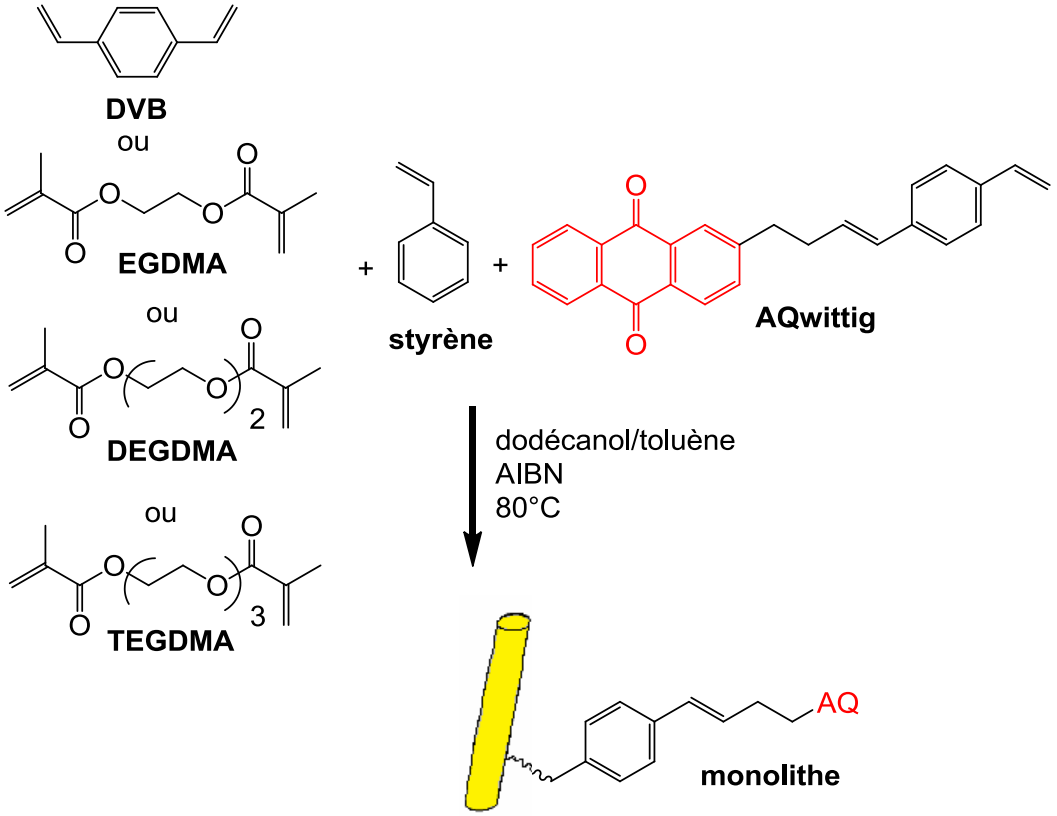


Figure IV.9. Schéma général de synthèse des supports monolithiques

Nous présentons dans le tableau suivant, comme exemple, les quantités des réactifs utilisés pour la synthèse des monolithes St-DVB-AQ de diamètre 10 mm:

Réactifs	M (g mol^{-1})	m (g) ou V (mL)	n (mmol)	ρ (g/cm^3)
AIBN	164	0,026 g	0,16	-
AQwittig	364	0,262 g	0,72	-
St	172	0,96 mL	5,12	0,914
DVB	104	0,64 mL	5,58	0,909
Dod	186	2 mL	8,98	0,833
Tol	92	0,4 mL	3,8	0,867

Le mélange réactionnel composé de styrène, d'agent de réticulation (DVB, EGDMA, DEGMDA ou TEGDMA), de toluène, de dodécanol, d'AQwittig et d'AIBN purifié [*] est introduit dans un tube et fermé hermétiquement par un septum. L'espace libre dans le tube étant trop petit par rapport au volume de gaz dégagé par la décomposition de l'amorceur, il est nécessaire de rajouter plus de volume à l'aide d'un ballon de baudruche et d'une aiguille qui perce le septum. Le milieu réactionnel est homogénéisé sous ultrasons à 50°C (10 minutes) et dégazé par un barbotage d'azote (10 minutes) afin d'éliminer le dioxygène qui inhibe la polymérisation. Le milieu dégazé (pompe 0,37 kW, 220/230 V, 50 Hz, 1430 rpm) est ensuite immergé dans un bain d'huile porté à 70°C pendant 24 heures. Après polymérisation le tube est plongé dans l'azote liquide ; le monolithe formé se décolle des parois. Il est extrait avec précaution puis extrait avec 700 mL de THF au soxhlet pendant 8 heures afin d'éliminer les agents porogènes et les monomères qui n'ont pas réagi. Après purification, il est séché sous vide à 80°C pendant 12 heures ou à 200°C pendant 5 heures afin d'éliminer les monomères résiduels. Le rendement de synthèse est déterminé par une méthode indirecte par spectrométrie UV-Visible. Le solvant d'extraction est concentré pour y doser, par spectrométrie UV, le monomère AQwittig n'ayant pas réagi afin de déterminer la fonctionnalité en anthraquinone du monolithe. La structure du monolithe est analysé par MEB, BET et PIM.

[*] L'AIBN est purifié par cristallisation dans l'éthanol. Après dissolution de 5 g d'AIBN dans 50 mL d'éthanol à 50°C, la solution est immédiatement filtrée et le filtrat est refroidi à 0°C. L'AIBN cristallise rapidement et les cristaux obtenus par filtration sont séchés sous vide à température ambiante et conservés dans un flacon à l'abri de la lumière.

IV. Imprégnation des monolithes en résine epoxy

L'échantillon analysé est un monolithe St-DVB sous forme de bâtonnets cylindriques de diamètre 6 mm (formulation n° 14). De petits fragments d'environ 1 mm^3 de l'échantillon sont découpés sous la loupe binoculaire à l'aide d'une lame de rasoir (figure IV.10).

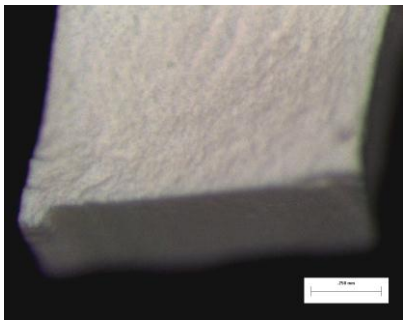


Figure IV.10. Fragment du monolithe St-DVB (x10, barre d'échelle: 0,25 mm)

L'imprégnation a lieu en 2 étapes. Premièrement, le monolithe est imprégné dans un mélange de résine Epon et THF dans des volumes égaux pendant environ 12 heures sous hotte, dans des piluliers fermés et ensuite l'imprégnation continue dans un mélange résine/THF en proportion volumique de 2/1 pendant 24 heures. L'échantillon est laissé sécher une nuit sous vide partiel dans un dessiccateur (100 mbars) et une nuit dans un verre de montre, sous hotte, pour évaporer le THF.

L'inclusion en gélules du monolithe a lieu par polymérisation à 60°C pendant 24 heures. L'accélérateur de polymérisation DMP 30 est ajouté uniquement au moment de l'inclusion.

V. Cuisson kraft en présence des monolithes

Les cuissons sont réalisées à l'aide du lessiveur rotatif de Smurfit Kappa Cellulose du Pin. Le bois de déroulage de pin maritime, sous forme de copeaux, est trié à l'aide de tamis de différentes dimensions pour utiliser les fractions de diamètre 7 mm et celles d'épaisseur 4 mm. Le lessiveur (figure III.1) est un autoclave composé de six obus (volume de 6 x 5L), immergés dans un bain d'huile. Afin de déterminer la quantité de bois humide nécessaire, la siccité est mesurée à l'étuve à 105°C pendant 24 heures sur 200 g de bois humide. Dans chaque obus, 450 g de copeaux de bois (exprimé en sec) sont introduits dont 180 g (40%) d'épaisseur 4 mm et 270 g (60%) de diamètre 7 mm. Pour chaque cuisson, on utilise trois obus témoin, sans catalyseur, et trois obus en présence de catalyseur.

Les conditions de cuisson sont différentes selon la valeur de l'indice kappa visé. Nous avons présenté les conditions pour un indice kappa de 90 (tableau III.1 et figure III.2) et de 25 (tableau III.4 et figure III.5). Nous allons prendre comme exemple le cas d'un indice kappa visé de 25.

La liqueur blanche est prélevée dans l'usine (lessive industrielle) et elle est utilisée sans ajuster sa sulfidité. La quantité de NaOH, Na_2S et Na_2CO_3 dans la liqueur est déterminée par dosage potentiométrique avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique N à partir de 4 cm^3 de liqueur sur deux essais. Le dosage s'effectue sur le titrimètre METTLER DL 25 avec une électrode de type Xerolyt ou DG. Le titrimètre donne trois sauts de potentiel : le premier correspond au dosage NaOH + $1/2Na_2S$, le second au dosage NaOH + $1/2Na_2S$ + $1/2Na_2CO_3$ et le troisième au dosage NaOH + Na_2S + Na_2CO_3. Le calcul des concentrations effectué sur un micro-ordinateur, après saisie de ces valeurs, permet de déterminer l'alcali actif et la sulfidité de la liqueur blanche.

Pour toutes les cuissons, nous avons gardé un même contenu en eau. Le facteur de dilution égal à 3,5 représente le rapport entre la quantité totale d'eau contenue dans un obus (la somme entre l'eau du bois, le volume de liqueur blanche et l'eau d'apport) et la quantité de bois sec.

Le lessiveur mis en rotation sans les obus est préchauffé à 80°C et en agissant sur les résistances électriques, on ajuste la montée en température suivant la courbe de la figure III.2 ou III.5. A cette température, sont introduits les obus remplis de bois, liqueur, eau et dans certains cas avec de l'anthraquinone en poudre ou avec des monolithes. Par exemple, pour un alcali de 20%, dans un obus témoin on introduit environ 360 g bois humide

d'épaisseur 4 mm, 520 g bois humide de diamètre 7 mm, 770 mL de liqueur blanche d'alcali actif de 116 g/L en Na_2O et 380 mL d'eau.

A la fin de la cuisson les obus sont refroidis brusquement en les plongeant dans de l'eau froide. Dans le cas des obus avec des monolithes, ceux-ci sont récupérés et conservés dans la liqueur noire. Pour chaque obus, les copeaux sont prélavés pendant une nuit, défibrés pendant 2 minutes, lavés et essorés ; la pâte à papier est obtenue à la fin de cette suite d'opérations. Le rendement est calculé par pesée en tenant compte de la siccité de la pâte sur 50 g.

Une quantité de 50 g de la pâte récupérée est diluée dans 2,5 L d'eau et défibrée pendant 10 minutes. Une feuille est réalisée à l'aide de la formette Noble Wood avec un litre de la suspension diluée. Après séchage de la feuille sur le séchoir Noble et Wood à 120°C jusqu'à poids constant, le poids sec de la feuille est déterminée par pesage. Cela va permettre ensuite de calculer le volume nécessaire pour prélever un gramme de pâte pour mesurer l'indice kappa.

Pour déterminer l'indice kappa de la pâte qui mesure le degré de délignification d'une pâte écrue, nous avons utilisé la procédure de laboratoire de Smurfit Kappa Cellulose du Pin. L'indice kappa est obtenu par oxydation de la lignine résiduelle en présence d'un volume précis de permanganate de potassium mis en contact avec de la pâte pendant un temps déterminé. En présence de lignine, il y a consommation de permanganate qui doit être située entre 20 et 60% de la quantité initiale. La réaction est bloquée par ajout d'une solution d'iodure de potassium. L'iode libéré est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium en milieu acide [192].

Après avoir ramené le volume total (pâte + eau) à 910 mL, on place sous agitation et verse en même temps 40 mL de $KMnO_4$ 0,6 N et 50 mL de H_2SO_4 8 N. Le chronomètre est déclenché au bout de 2 minutes, à l'aide d'un thermomètre on mesure la température **C**. On laisse la réaction se poursuivre jusqu'à 5 minutes et on l'arrête ensuite en ajoutant 20 mL de KI (160 g/L). L'iode libéré est titré par une solution de $Na_2S_2O_3$ 0,6 N, en présence des fibres. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon vers la fin du dosage. Le volume **V** de $Na_2S_2O_3$ nécessaire pour décolorer la solution permet de calculer l'indice kappa selon la relation :

$$\text{Indice kappa} = (\mathbf{V} - V_{blanc}) \times 6 \times \{1 + [(25 - \mathbf{C}) \times 0{,}013]\}$$

où V_{blanc} correspond au volume de $Na_2S_2O_3$ consommé en n'utilisant que de l'eau (sans pâte).

Dans le tableau suivant, nous avons répertorié les résultats des cuissons témoin, avec l'anthraquinone et avec les monolithes que nous avons réalisées à indice kappa visé de 25:

Eau/Bois = 3,5 Pin Maritime = 450 g t = 140 minutes	Quantité d'anthraquinone, %	Alcali actif, % en Na_2O	Sulfidité, %	Indice kappa	Rendement, %
AQ	0	20	28	28,7	45,6
	0	21	28	28,5	45,2
	0	22	28	22	44,5
	0,2	18,5	28	23,6	47,6
	0,2	19,5	28	22,4	46,7
	0,2	20,5	28	21,1	43,7
AQ	0	20	32	23,4	44,2
	0	21	32	20,3	43,2
	0	22	32	21,5	44
	0,2	16	32	28,9	48,2
	0,2	18	32	26,5	47,6
	0,2	20	32	20,3	44,8
AQ	0	20	30	30,2	44,8
	0	21	30	25,2	43,5
	0	22	30	24	44,4
	0,2	16	30	33,9	48,4
	0,2	18	30	27,7	48
	0,2	20	30	22,8	44,8
DVB	0	20	31	27	44,8
	0	21	31	25,2	43,5
	0	22	31	21,3	40,9
	0,2	16	31	37,3	46,9
	0,2	18	31	30,8	46,3
	0,2	20	31	22,5	43,9
DVB	0	20	30	40,1	50,1
	0	21	30	26,7	47,7
	0	22	30	23,7	46
	0,2	16	30	47,4	51,4
	0,2	18	30	34,6	49,9
	0,2	20	30	27,4	47,6

DVB	0	20	27	36,6	45,1
	0	21	27	30,9	44,3
	0	22	27	20,8	43
	0,2	16	27	44,2	46
	0,2	18	27	34,1	45,1
	0,2	20	27	31,2	43,7
DVB	0	20	29	34,7	47
	0	21	29	26,5	45,3
	0	22	29	22,4	44,2
	0,2	16	29	37,4	47,3
	0,2	18	29	32,4	46
	0,2	20	29	27,8	44,8
DEGDMA	0	20	31	29	44,8
	0	21	31	24,7	44
	0	22	31	23,6	43,8
	0,2	16	31	48,9	48,5
	0,2	18	31	32,6	46,6
	0,2	20	31	25,4	45,4
DEGDMA	0	18	28	36,6	46,2
	0	20	28	30,9	44,7
	0	22	28	20,8	45,2
	0,2	16	28	44,2	49,8
	0,2	18	28	34,1	47,1
	0,2	20	28	31,2	47
DEGDMA	0	18	29	40,6	48,6
	0	20	29	30,5	46,6
	0	22	29	25,2	45,1
	0,2	16	29	54,3	50,1
	0,2	18	29	37,9	47,1
	0,2	20	29	29,5	45,7
DEGDMA	0	18	26	35,6	46,8
	0	20	26	31,3	44,7
	0	22	26	27	43,9
	0,4	16	26	42,4	47,9
	0,4	18	26	36,3	46,6
	0,4	20	26	27	45

DVB recyclé	0	20	31	25,5	45,6
	0	21	31	23,4	43,9
	0	22	31	23,4	43,7
	0,2	16	31	47,4	47,9
	0,2	18	31	33,3	46
	0,2	20	31	24,6	44,7
DVB recyclé	0	18	30	33,9	45
	0	20	30	31,4	44,5
	0	22	30	22,2	44
	0,2	16	30	44,9	47,9
	0,2	18	30	33,2	46,1
	0,2	20	30	27,1	45
DVB recyclé	0	18	30	36,8	47,3
	0	20	30	31,7	45,9
	0	22	30	26,4	44,4
	0,2	16	30	44,4	48,7
	0,2	18	30	36,1	47,2
	0,2	20	30	30,7	45,3
DEGDMA recyclé	0	18	30	40,9	46,7
	0	20	30	29,8	45
	0	22	30	26,7	44,1
	0,2	16	30	49,2	47,6
	0,2	18	30	38,7	46,6
	0,2	20	30	27,1	45,4

Bibliographie

(1) *Le bois, matériau d'ingénierie*; Keller, R., Ed.; Association pour la Recherche sur le Bois en Lorraine (ARBOLOR): Nancy, 1984.

(2) *Wood Chemistry: Fundamentals and Application*; 2nd edition ed.; Sjöström, E., Ed.; Academic Press: San Diego, USA, 1993.

(3) *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*; Fengel, D.; Wegener, G., Eds.; Dr. Kessel, Eifelweg 37, 53424 Remagen (Germany): Berlin, 1989.

(4) *Biology of Plants* 6th ed. ed.; Raven, P.; Evert, R.; Eichhorn, S., Eds.; W.H. Freeman: New York, 1999.

(5) *Wood and Cellulosic Chemistry*; Hon, D. N.-S.; Shiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 1991.

(6) Youngs, R. L. In *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*; Owens, J. N., Lund, H. G., Eds.; Eolss Publishers, Oxford ,UK; Vol. II.

(7) *The Chemistry of lignin*; Pearl, I. A., Ed.; Marcel Dekker, 1967.

(8) Jourez, B. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* **1997**, *1*, 100.

(9) Pettersen, R. C. In *The Chemistry of Solid Wood*; American Chemical Society: 1984; Vol. 207, p 57.

(10) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*; Rowell, R. M., Ed.; CRC Press, 2005.

(11) Pu, Y.; Kosa, M.; Kalluri, U. C.; Tuskan, G. A.; Ragauskas, A. J. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2011**, *91*, 1525.

(12) *Pulping Processes*; Rydholm, S. A., Ed.; John Wiley&Sons, Inc.: New York, 1965.

(13) Young, R. A.; Kent, J. A., *Wood and Wood Products*, Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology Ed.; Springer US: 2007, p 1234.

(14) Zimmermann, T.; Pohler, E.; Geiger, T. *Advanced Engineering Materials* **2004**, *6*, 754.

(15) Adler, E. *Wood Science and Technology* **1977**, *11*, 169.

(16) Lundquist, K.; Parkas, J. *Bioresources* **2011**, *6*, 920.

(17) Ralph, J.; Kim, H.; Lu, F.; Grabber, J. H.; Leplé, J. C.; Berrio-Sierra, J.; Derikvand, M. M.; Jouanin, L.; Boerjan, W.; Lapierre, C. *Plant Journal* **2008**, *53*, 368.

(18) *Lignins*; Ralph, J.; Brunow, G.; Boerian, W., Eds.; John Wiley and Sons: United Kingdom, 2007.

(19) Ralph, J. *Phytochemistry Reviews* **2010**, *9*, 65.

(20) Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W. *Phytochemistry Reviews* **2004**, *3*, 29.

(21) Kukkola, E. M.; Koutaniemi, S.; Gustafsson, M.; Karhunen, P.; Ruel, K.; Lundell, T. K.; Saranpää, P.; Brunow, G.; Teeri, T. H.; Fagerstedt, K. V. *Planta* **2003**, *217*, 229.

(22) Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. *Industrial Crops and Products* **2004**, *20*, 131.

(23) Brunow, G.; Kilpeläinen, I.; Sipilä, J.; Syrjänen, K.; Karhunen, P.; Setälä, H.; Rummakko, P. In *Lignin and Lignan Biosynthesis*; American Chemical Society: 1998; Vol. 697, p 131.

(24) Kotelnikova, N. E.; Shashilov, A. A.; Yongfa, H. *Wood Science and Technology* **1993**, *27*, 263.

(25) Lawoko, M.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3467.

(26) Yasuda, S.; Fukushima, K.; Kakehi, A. *Journal of Wood Science* **2001**, *47*, 69.

(27) Bjorkman, A. *Industrial & Engineering Chemistry* **1957**, *49*, 1395.

(28) Gellerstedt, G.; Pranda, J.; Lindfors, E. L. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1994**, *14*, 467.

(29) Jaaskelainen, A. S.; Sun, Y.; Argyropoulos, D. S.; Tamminen, T.; Hortling, B. *Wood Science and Technology* **2003**, *37*, 91.

(30) Argyropoulos, D. S.; Sun, Y.; Palus, E. *Journal of Pulp and Paper Science* **2002**, *28*, 50.

(31) Zavrel, M.; Bross, D.; Funke, M.; Buechs, J.; Spiess, A. C. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2580.

(32) Lee, S. H.; Doherty, T. V.; Linhardt, R. J.; Dordick, J. S. *Biotechnology and Bioengineering* **2009**, *102*, 1368.

(33) Kim, J.-Y.; Shin, E.-J.; Eom, I.-Y.; Won, K.; Kim, Y. H.; Choi, D.; Choi, I.-G.; Choi, J. W. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 9020.

(34) Pu, Y.; Jiang, N.; Ragauskas, A. J. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2007**, *27*, 23.

(35) Tissari, J. Highlights on paper and paperboard : 1999-2009. *FAO Forestry Department* . Published Online: 2011.

(36) Tissari, J. Highlights on wood pulp and other fiber furnish : 1999-2009. *FAO Forestry Department* . Published Online: 2011.

(37) *Perspectives démographiques mondiales*. Nations Unies: New York Published Online: 2005.

(38) Sridach, W. *Suranaree Journal of Science and Technology* **2010**, *17*, 105.

(39) Kadla, J. F.; Dai, Q. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: 2000.

(40) Akhtaruzzaman, A. F. M.; Virkola, N. E. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* **1979**, *61*, 578.

(41) Olson, D.; Hatton, J. V.; Hunt, K. *Tappi* **1980**, *63*, 109.

(42) Gustafson, R. R.; Jimenez, G.; McKean, W. T.; Chian, D. S. *Tappi Journal* **1989**, *72*, 163.

(43) Hultholm, T.; Robertsen, L.; Lonnberg, B.; Kettunen, A.; Henricson, K. *Tappi Pulping Conference, San Francisco* **1997**.

(44) Mateo, C.; Chirat, C.; Lachenal, D. *Journal of Wood Chemistry and Technology.* **2004**, *24*, 279.

(45) Phillips, M. *Journal of Chemical Education* **1943**, *20*, 444.

(46) Gierer, J. *Wood Science and Technology* **1985**, *19*, 289.

(47) Pekkala, O. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* **1982**, *64*, 735.

(48) Jacquet, N.; Vanderghem, C.; Blecker, C.; Paquot, M. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environement* **2010**, *14*, 561.

(49) Muurinen, E.; Oulu, T. U. o., Ed.; Acta Universitatis Ouluensis Technica: *Organosolv Pulping*, 2000.

(50) Stockburger, P. *Tappi Journal* **1993**, *76*, 71.

(51) Zimmermann, M.; Patt, R.; Kordsachia, O.; Hunter, W. D. *Tappi Journal* **1991**, *74*, 129.

(52) Young, R. A. *Cellulose* **1994**, *1*, 107.

(53) Zhong, W.; Yu, H.; Song, L.; Zhang, X. *Bioresources* **2011**, *6*, 3440.

(54) Pan, X.; Arato, C.; Gilkes, N.; Gregg, D.; Mabee, W.; Pye, K.; Xiao, Z.; Zhang, X.; Saddler, J. *Biotechnology and Bioengineering* **2005**, *90*, 473.

(55) Fissore, A.; Carrasco, L.; Reyes, P.; Rodríguez, J.; Freer, J.; Mendonça, R. T. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **2010**, *37*, 893.

(56) Ramos, L. P. *Química Nova* **2003**, *26*, 863.

(57) Vishtal, A.; Kraslawski, A. *Bioresources* **2011**, *6*, 3547.

(58) McDonough, T. J.; Herro, J. L. *Tappi Journal* **1982**, *65*, 117.

(59) Steltenkamp, M. S. *United States Patent* **1985**, *US 4507172*.

(60) Hartler, N. *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa* **1978**, *81*, 483.

(61) Norden, S.; Teder, A. *Tappi* **1979**, *62*, 49.

(62) Kleppe, P. J. *Tappi* **1970**, *53*, 35.

(63) Araújo, J. D. P.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Chemical Engineering Research and Design* **2010**, *88*, 1024.

(64) Silva, E. A. B. d.; Zabkova, M.; Araújo, J. D.; Cateto, C. A.; Barreiro, M. F.; Belgacem, M. N.; Rodrigues, A. E. *Chemical Engineering Research and Design* **2009**, *87*, 1276.

(65) Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Johnson, D. *Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, Pacific Northwest National Laboratory, U.S. Department of Energy, 2007.

(66) Tomani, P.; Berglin, N.; Axegård, P. In *The lignoboost process* 2009; Vol. 4, p 2347.

(67) Gandini, A. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1061.

(68) Danielsson, S.; Kisara, K.; Lindström, M. E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 2174.

(69) Sixta, H.; Potthast, A.; Krotschek, A. W. In *Handbook of Pulp*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008, p 109.

(70) Gierer, J. *Wood Science and Technology* **1980**, *14*, 241.

(71) Hatton, J. V. *Tappi* **1973**, *56*, 97.

(72) Li, Z.; Ma, H.; Kubes, G. J.; Li, J. *Journal of Pulp and Paper Science* **1998**, *24*, 237.

(73) Baty, J. W.; Maitland, C. L.; Minter, W.; Hubbe, M. A.; Jordan-Mowery, S. K. *Bioresources* **2010**, *5*, 1955.

(74) Banerjee, S.; Yang, R.; Lucia, L. A. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 3983.

(75) Jiang, J. International Paper Company, *United States Patent* 2009; US 20090126883A1.

(76) Gulsoy, S. K.; Eroglu, H. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 2441.

(77) Kubes, G. J.; Fleming, B. I.; MacLeod, J. M.; Bolker, H. I. *Wood Science and Technology* **1980**, *14*, 207.

(78) Hamzeh, Y.; Abyaz, A.; Niaraki, M. O. S. M.; Abdulkhani, A. *Bioresources* **2009**, *4*, 1267.

(79) Chen, D.; Berk, D.; Berry, R.; Kubes, G. J. *Cellulose Chemistry and Technology* **2011**, *45*, 51.

(80) Jiang, J. E. *Tappi* **1995**, *78*, 126.

(81) Copur, Y. *Journal of Applied Sciences* **2007**, *7*, 280.

(82) Badger, G. M. *Journal of the Chemical Society* **1947**, 764.

(83) Joo, Y. J.; Kim, J.-E.; Won, J.-I.; Hwang, K.-U.; Korea Kumho Petrochemical Co., L., Ed.; USPTO Assignment Database: Seoul, Rep. of Korea, *United States Patent* 1998; Vol. US5723675.

(84) Marciniak, B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1988**, *162*, 301.

(85) Lauk, U.; Nowack, P.; Arquint, A.; Ciba Speciality Chemicals Corporation: Tarrytown, NY, *United States Patent* 2007; Vol. US7160335.

(86) Chen, Q. *Chemical Engineering and Processing* **2008**, *47*, 787.

(87) Guo, Z.; Feng, J.; Feng, Y.; Evans, D. G.; Li, D. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *401*, 163.

(88) Holton, H. H.; Chapman, F. L. *Tappi* **1977**, *60*, 121.

(89) *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)*; 1997-1998 ed.; Sweet, D. V., Ed.; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, 1998.

(90) National Toxicology, P. *National Toxicology Program technical report series* **2005**, 1.

(91) Holton, H. *Pulp and Paper Canada* **1977**, *78*, 19.

(92) Yamaguchi, A. *Tappi Pulping Conference Proceedings* **1983**, 287.

(93) Eckert, R. C.; Amos, L. W. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1982**, *2*, 57.

(94) Quinde, A.; Gaziński, J. *Przegląd Papierniczy* **2008**, *64*, 269.

(95) Dimmel, D. R.; Althen, E.; Savidakis, M.; Courchene, C.; Bozell, J. J. *Tappi Journal* **1999**, *82*, 83.

(96) Blain, T. J. *Tappi Pulping Conference Proceedings* **1992**, 227.

(97) Sturgeoff, L. G.; Pitl, Y. *Tappi Journal* **1994**, *77*, 95.

(98) Van Allen, N. J.; Hatton, J. V.; Gee, W. Y. *Tappi* **1981**, *64*, 64.

(99) Watson, P. A.; Gustafson, R. R.; McKean, W. T.; Andrews, E. K. *Tappi Journal* **1993**, *76*, 189.

(100) Rutkowski, J.; Perlinska-Sipa, K. *Cellulose Chemistry and Technology* **2003**, *37*, 259.

(101) Blain, T. J. *Tappi* **1979**, *62*, 53.

(102) Silva, F. J.; Gomide, J. L.; Colodette, J. L. *Tappi Journal* **2002**, *1*, 57.

(103) Evstigneyev, E.; Maiyorova, H.; Platonov, A. *Tappi Journal* **1992**, *75*, 177.

(104) Rajan, P. S.; Griffin, C. W.; Jameel, H.; Gratzl, J. S. *Tappi Pulping Conference Proceedings* **1992**, 985.

(105) Goyal, G. C.; Powers, J.; Cronlund, M. *Tappi Pulping Conference Proceedings* **1992**, 1047.

(106) Copur, Y.; Tozluoglu, A. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 909.

(107) Laubach, G. D. *Tappi Breaking the pulp yield barrier symposium Proceedings* **1998**, p. 103.

(108) Duggirala, P. Y. *Tappi Pulping/Process and Product Quality Conference* **2000**, 995.

(109) Chai, X. S.; Yang, X. T.; Hou, Q. X.; Zhu, J. Y.; Danielsson, L.-G. *Spectroscopic determination of anthraquinone in kraft pulping liquors using a Nafion membrane interface*; Pulp and Paper Technical Association of Canada: Montreal, CANADA, 2003; Vol. 29.

(110) Evans, J. M.; 1980, A., Ed.; SCM Corporation (Cleveland, OH): *United States Patent*, 1978; Vol. US4197168.

(111) Goel, K.; Ayroud, A. M.; Branch, B. *Tappi* **1980**, *63*, 83.

(112) Li, Z.; Li, J.; Kubes, G. J. *Journal of Pulp and Paper Science* **2002**, *28*, 234.

(113) Chen, G. C. *Tappi Journal* **1994**, *77*, 125.

(114) Dimmel, D. R.; Perry, L. F.; Palasz, P. D.; Chum, H. L. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1985**, *5*, 15.

(115) Dimmel, D. R. *Tappi Pulping Conference Proceedings* **1996**, 53.

(116) Fleming, B. I.; Kubes, G. J.; Macleod, J. M.; Bolker, H. I. *Tappi* **1978**, *61*, 43.

(117) Lowendahl, L.; Samuelson, O. *Polymer Bulletin* **1978**, *1*, 205.

(118) Fullerton, T. J. *Tappi* **1979**, *62*, 55.

(119) Dimmel, D. R. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1985**, *5*, 1.

(120) Cazeils, E., Thèse N° 3477, Université Bordeaux 1, 2007.

(121) Perrier-Cornet, R., Thèse N° 3603, Université Bordeaux 1, 2008.

(122) Megiatto, J. D.; Cazeils, E.; Grelier, S.; Gardrat, C.; Ham-Pichavant, F.; Castellan, A. *Holzforschung* **2009**, *63*, 681.

(123) Gunasena, D. N.; El Rassi, Z. *Electrophoresis* **2012**, *33*, 251.

(124) Aggarwal, P.; Tolley, H. D.; Lee, M. L. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1219*, 1.

(125) Svec, F. *Lc Gc Europe* **2003**, *16*, 24.

(126) Drisko, G. L.; Zelcer, A.; Caruso, R. A.; Soler-Illia, G. J. D. A. A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *148*, 137.

(127) Nguyen, B. N.; Meador, M. A. B.; Tousley, M. E.; Shonkwiler, B.; McCorkle, L.; Scheiman, D. A.; Palczer, A. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 621.

(128) Wang, S. T.; Chen, M. L.; Feng, Y. Q. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *151*, 250.

(129) Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 820.

(130) Tennikova, T. B.; Belenkii, B. G.; Svec, F. *Journal of Liquid Chromatography* **1990**, *13*, 63.

(131) Urban, J.; Jandera, P. *Journal of Separation Science* **2008**, *31*, 2521.

(132) Premstaller, A.; Oberacher, H.; Huber, C. G. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 4386.

(133) Guiochon, G. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1168*, 101.

(134) Petro, M.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Biotechnology and Bioengineering* **1996**, *49*, 355.

(135) Xie, S.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, *214*, 65.

(136) Calleri, E.; Temporini, C.; Gasparrini, F.; Simone, P.; Villani, C.; Ciogli, A.; Massolini, G. *Journal of Chromatography A* **2011**, *1218*, 8937.

(137) Pruim, P.; Öhman, M.; Schoenmakers, P. J.; Kok, W. T. *Journal of Chromatography A* **2011**, *1218*, 5292.

(138) Yu, S.; Ng, F. L.; Ma, K. C. C.; Zhao, J.; Tong, S. K. K. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *120*, 3190.

(139) Martin, C.; Lenhoff, A. M. *Biochemical Engineering Journal* **2011**, *53*, 216.

(140) Nischang, I.; Brueggemann, O.; Svec, F. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *397*, 953.

(141) Yu, C.; Davey, M. H.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 5088.

(142) Liu, J.; Chen, C.-F.; Tsao, C.-W.; Chang, C.-C.; Chu, C.-C.; DeVoe, D. L. *Analytical Chemistry* **2009**, *81*, 2545.

(143) Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Journal of Molecular Recognition* **1996**, *9*, 326.

(144) Buchmeiser, M. R. *Polymer* **2007**, *48*, 2187.

(145) Gokmen, M. T.; Van Camp, W.; Colver, P. J.; Bon, S. A. F.; Du Prez, F. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9289.

(146) Kovacic, S.; Stefanec, D.; Krajnc, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8056.

(147) Krajnc, P.; Leber, N.; Stefanec, D.; Kontrec, S.; Podgornik, A. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1065*, 69.

(148) Velev, O. D.; Lenhoff, A. M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5*, 56.

(149) Turiel, E.; Martin-Esteban, A. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *378*, 1876.

(150) *Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives*; Lehn, J. M., Ed.; Wiley, VCH: Germany, 1995.

(151) Sinner, F.; Buchmeiser, M. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5777.

(152) Eckardt, H.; Rapra Technology, L. T. D. *Thermoplastic structural foam - A well known and new process*; Rapra Technology Ltd: Shrewsbury, 2003.

(153) Sauthof, R.; Rapra Technology, L. T. D. *Physical foaming with ErgoCell (R)*; Rapra Technology Ltd: Shrewsbury, 2003.

(154) Modesti, M.; Adriani, V.; Simioni, F. *Polymer Engineering & Science* **2000**, *40*, 2046.

(155) Choe, K. H.; Lee, D. S.; Seo, W. J.; Kim, W. N. *Polymer Journal* **2004**, *36*, 368.

(156) Wu, H.-B.; Haugen, H. J.; Wintermantel, E. Supercritical CO2 in injection molding can produce open porous polyurethane scaffolds; a parameter study. Published Online: 2012.

(157) Menner, A.; Haibach, K.; Powell, R.; Bismarck, A. *Polymer* **2006**, *47*, 7628.

(158) Xie, S.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 1013.

(159) Santora, B. P.; Gagne, M. R.; Moloy, K. G.; Radu, N. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 658.

(160) Peters, E. C.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1898.

(161) Eeltink, S.; Hilder, E. F.; Geiser, L.; Svec, F.; Frechet, J. M. J.; Rozing, G. P.; Schoenmakers, P. J.; Kok, W. T. *Journal of Separation Science* **2007**, *30*, 407.

(162) Levkin, P. A.; Eeltink, S.; Stratton, T. R.; Brennen, R.; Robotti, K.; Yin, H.; Killeen, K.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1200*, 55.

(163) Zhang, Y. P.; Li, W.; Wang, X. J.; Qu, L. B.; Zhao, G. L.; Zhang, Y. X. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *394*, 617.

(164) Sáfrány, Á.; Beiler, B.; László, K.; Svec, F. *Polymer* **2005**, *46*, 2862.

(165) Beiler, B.; Vincze, A.; Svec, F.; Safrany, A. *Polymer* **2007**, *48*, 3033.

(166) Svec, F. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 902.

(167) Podgornik, A.; Barut, M.; Strancar, A.; Josic, D.; Koloini, T. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 5693.

(168) Podgornik, A.; Jancar, J.; Merhar, M.; Kozamernik, S.; Glover, D.; Cucek, K.; Barut, M.; Strancar, A. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **2004**, *60*, 179.

(169) Svec, F.; Krenkova, J. *LC GC Magazine-North America-Solutions for Separation Scientists* **2008**, *26*, 24.

(170) Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 707.

(171) Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Science* **1996**, *273*, 205.

(172) Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 34.

(173) Courtois, J.; Szumski, M.; Georgsson, F.; Irgum, K. *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 335.

(174) Cabral, J. L.; Bandilla, D.; Skinner, C. D. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1108*, 83.

(175) Cormack, P. A. G.; Elorza, A. Z. *Journal of Chromatography B* **2004**, *804*, 173.

(176) Viklund, C.; Svec, F.; Frechet, J. M. J.; Irgum, K. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 744.

(177) Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7580.

(178) Peters, E. C.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 630.

(179) Danquah, M. K.; Forde, G. M. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *140*, 593.

(180) Wang, Q. C.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 670.

(181) Steinke, J. H. G.; Dunkin, I. R.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5826.

(182) Viklund, C.; Ponten, E.; Glad, B.; Irgum, K.; Horstedt, P.; Svec, F. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 463.

(183) Arrua, R. D.; Serrano, D.; Pastrana, G.; Strumia, M.; Alvarez Igarzabal, C. I. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 6616.

(184) Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*; 2nd ed.; Wiley Interscience: New York, 1975.

(185) Wang, Q. C.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Analytical Chemistry* **1993**, *65*, 2243.

(186) Shah, A. C.; Holdaway, I.; Parsons, I. W.; Haward, R. N. *Polymer* **1978**, *19*, 1067.

(187) Okay, O. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 711.

(188) Brogdon, B. N. In *Influence of quinones on the estimation of residual lignin of chlorine dioxide delignified pulps by kappa number test* 2000, p 1149.

(189) Rutkovsky, J.; Perlinska-Sipa, K. *Cellulose Chemistry and Technology* **2002**, *36*, 483.

(190) Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Rouquerol, J.; Luciani, L.; Denoyel, R. *Techniques de l'ingénieur* **2003**, P1050

(191) Rigby, S. P.; Edler, K. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *250*, 175.

(192) *Norme ISO 302:2004, Pulps - Determination of Kappa number*; 2nd édition ed.; Association Française de Normalisation (AFNOR), 2004.