Table des Matières

Avant-propos iii

Remerciements iv

Résumé v

Mots Clés v

Table des Matières vi

Liste des Figures ix

Liste des Tableaux xi

Liste des Équations xii

Liste des Abréviations xiii

Chapitre 1 - Introduction 14

1.1 Problématique 14
1.2 Approche du projet 15
1.3 Les objectifs 15

Chapitre 2 - Revue de la littérature 16

2.1 Mise en contexte 16
2.1.1 Le bois et ses constituants 16
2.1.2 Types d'arbre et composition chimique 20
2.2 Procédés de mise en pâte 21
2.2.1 Mise en pâte chimique 22
2.2.2 Mise en pâte mécanique 23
2.2.3 Comparaison des procédés 24
2.3 Traitement de la pâte à papier 25
2.3.1 Fractionnement de la pâte à papier 26

2.3.2 Modification chimique de la surface des fibres par oxydation 26
2.3.2.1 Oxydation au periodate de sodium 27
2.3.2.2 Oxydation au dioxyde et peroxyde d'azote 28
2.3.2.3 Oxydation au 4-acétamido-TEMPO 29
2.4 Nanofibres de cellulose 32
2.4.1 Méthode de préparation 32
2.4.2 Applications de la nanocellulose 33
Chapitre 3 - Matériel et méthodes 35
3.1 Étapes préliminaires à l'oxydation 35
3.1.1 Siccité de la pâte 35
3.1.2 Fractionnement de la pâte 36
3.2 Oxydation TEMPO 37
3.2.1 Dispositif réactionnel 37
3.2.2 Préparation des réactifs 38
3.2.3 Fin de la réaction 39
3.2.4 Réaction à température contrôlée 40
3.3 Dosage des groupements carboxyliques 41
3.4 Évaluation du papier 42
3.4.1 Formation des feuilles de papier 42
3.4.2 Propriétés mécaniques et optiques 43
3.4.3 Rétention de charge des feuilles 44
3.5 Obtention et caractérisation de la nanocellulose obtenue 45
3.5.1 De la pâte à papier aux films cellulosiques 45
3.5.2 Caractérisation des films cellulosiques 47
Chapitre 4 - Résultats de l'oxydation faible dans le cadre du renfort papetier 48
4.1 Caractérisation de la pâte thermomécanique 48
4.1.1 Propriétés de la PTM utilisée 48
4.1.2 Détermination des quantités de réactifs pour l'oxydation faible 49
4.2 Propriétés mécaniques des feuilles 52
4.2.1 Indice de rupture 52

4.2.2 Indice de déchirure 54
4.2.3 Indice d'éclatement 56
4.3 Propriétés optiques du papier 57
4.4 Oxydation des fibres longues avant recombinaison de la pâte 59
4.5 Comparaison pâte Kraft et pâte thermomécanique oxydée 61

Chapitre 5 - Oxydation forte pour la nanocellulose 63

5.1 Détermination des quantités de réactifs pour l'oxydation forte 63
5.2 Évolution des groupements carboxyliques de la PTM 65
5.3 Caractérisation des films de cellulose 67
5.3.1 Imagerie microscopique des films 67
5.3.2 Propriétés physiques des films 69

Chapitre 6 - Expériences complémentaires 74

6.1 Effet de la température sur l'oxydation TEMPO 74
6.2 Mélange de pâte pour la fabrication de papier 76
6.2.1 Mélange de pâte avec de la PTM faiblement oxydée 76
6.2.2 Mélange sans pâte Kraft et avec de la PTM faiblement et fortement oxydée 77
6.3 Étude de la rétention de charge 79

Chapitre 7 - Conclusion 83

Bibliographie 86

Liste des Figures

FIGURE 2.1 LES PARTIES D'UN ARBRE [10] 16
FIGURE 2.2 LES PARTIES D'UN TRONC D'ARBRE [10] 17
FIGURE 2.3 STRUCTURE D'UNE FIBRE DE BOIS [10] 18
FIGURE 2.4 UNITÉ DE RÉPÉTITION DE LA CELLULOSE : LA CELLOBIOSE 19
FIGURE 2.5 DÉCOMPOSITION D'UN ARBRE (1 TRONC ; 2 CAMBIUM ; 3 AUBIER ; 4 BOIS DE CŒUR ; 5 TRACHÉIDES ; 6 RAYONS ; 7 LAMELLE MITOYENNE ; 8 PAROI PRIMAIRE ; 9 PAROI SECONDAIRE ; 10 MICROFIBRILLES ; 11 CELLULOSE ; 12 HÉMICELLULOSES ; 13 LIGNINES) [10] 19
FIGURE 2.6 COMPARAISON DES STRUCTURES DE RÉSINEUX (GAUCHE) ET DE FEUILLUS (DROITE) 20
FIGURE 2.7 ACTION DES PROCÉDÉS DE MISE EN PÂTE CHIMIQUE À L'ÉCHELLE DES FIBRES – ADAPTÉE DE [10] 22
FIGURE 2.8 ACTION DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE MISE EN PÂTE MÉCANIQUES À L'ÉCHELLE DES FIBRES – ADAPTÉE DE [10] 24
FIGURE 2.9 FORCE ET RENDEMENT DU PAPIER SUIVANT LE PROCÉDÉ DE MISE EN PÂTE 25
FIGURE 2.10 SCHÉMA RÉACTIONNEL DE L'OXYDATION AU PERIODATE DE SODIUM SUR LA CELLULOSE 28
FIGURE 2.11 RÉACTION D'OXYDATION AU DIOXYDE ET PEROXYDE D'AZOTE SUR LA CELLULOSE 28
FIGURE 2.12 STRUCTURE DU TEMPO ET DU 4-ACÉTAMIDO-TEMPO 29
FIGURE 2.13 RÉACTION D'OXYDATION TEMPO SUR LA CELLULOSE 30
FIGURE 3.1 PHOTOGRAPHIE D'UN BAUER MCNETT 36
FIGURE 3.2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE LA RÉACTION D'OXYDATION TEMPO 38
FIGURE 3.3 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL AVEC CUVE À ULTRASON ET CONTRÔLE DE TEMPÉRATURE 40
FIGURE 3.4 EXEMPLE D'UNE COURBE DE DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE OBTENUE 42
FIGURE 3.5 FORMETTE ET OUTILS POUR LA FORMATION DES FEUILLES 43
FIGURE 4.1 RÉCAPITULATIF DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES POUR CHAQUE FRACTION ÉTUDIÉE POUR LA MÊME QUANTITÉ DE RÉACTIF À FAIBLE OXYDATION 51
FIGURE 4.2 RÉSULTATS DES TESTS DE TRACTION POUR CHAQUE FRACTION AVEC ET SANS OXYDATION TEMPO 52
FIGURE 4.3 ÉVOLUTION DE LA DENSITÉ DES FEUILLES AVEC ET SANS OXYDATION TEMPO 53
FIGURE 4.4 RÉSULTATS DES TESTS DE DÉCHIRURE POUR CHAQUE FRACTION AVEC ET SANS OXYDATION TEMPO 55
FIGURE 4.5 RÉSULTATS DES TESTS D'ÉCLATEMENT POUR CHAQUE FRACTION AVEC ET SANS OXYDATION TEMPO 56

FIGURE 4.6 NIVEAU DE BLANCHEUR DE CHAQUE FRACTION AVEC ET SANS OXYDATION 57
FIGURE 4.7 RÉSULTATS DES TESTS DE RUPTURE POUR LES PÂTES RECOMBINÉES 60
FIGURE 4.8 RÉSULTATS DES TESTS DE DÉCHIRURE POUR LES PÂTES RECOMBINÉES..... 60
FIGURE 5.1 ÉVOLUTION DES GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES DES FRACTIONS DE PTM AYANT SUBIT UNE OXYDATION FORTE AU TEMPO 66
FIGURE 5.2 IMAGES MEB DES FILMS CELLULOSIQUES DES PÂTES ENTIÈRES PRIMAIRE CÔTÉ LISSE (1) ET RUGUEUX (2) ET SECONDAIRE CÔTÉ LISSE (3) ET RUGUEUX (4)..... 67
FIGURE 5.3 IMAGE MEB DU CÔTÉ RUGUEUX D'UN FILM DE LA FRACTION SC P48/R200..... 68
FIGURE 5.4 MODULE DE YOUNG DES FILMS DE CELLULOSE POUR CHAQUE FRACTION..... 70
FIGURE 5.5 CONTRAINTE À LA RUPTURE DES FILMS DE CELLULOSE POUR CHAQUE FRACTION 70
FIGURE 5.6 ÉCLATEMENT NORMALISÉ DES FILMS DE CELLULOSE POUR CHAQUE FRACTIONS..... 71
FIGURE 5.7 ANGLE DE CONTACT DES FILMS DE NANOCELLULOSE POUR CHAQUE FRACTIONS 72
FIGURE 5.8 TRANSMISSION DE LA LUMIÈRE POUR CHAQUE FRACTIONS EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE FILM DE CELLULOSE 73
FIGURE 6.1 ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AVEC LA TEMPÉRATURE..... 75
FIGURE 6.2 ÉVOLUTION DES RÉSISTANCES MÉCANIQUES SELON LE TAUX DE CENDRE DES FEUILLES81

Liste des Tableaux

TABLEAU 2.1 TENEURS MASSIQUES DE LA CELLULOSE, HÉMICELLULOSES ET LIGNINES SUIVANT LE TYPE D'ARBRE 21

TABLEAU 4.1 EXPÉRIENCES EFFECTUÉES POUR LA DÉTERMINATION DES QUANTITÉS DE RÉACTIFS POUR L'OXYDATION FAIBLE SUR LA PÂTE THERMOMÉCANIQUE 50

TABLEAU 5.1 DÉTERMINATION DES QUANTITÉS DES RÉACTIFS POUR L'OXYDATION FORTE AU TEMPO 64

TABLEAU 5.2 GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES DE FRACTIONS SUPPLÉMENTAIRES ÉTUDIÉES 66

TABLEAU 6.1 RÉSISTANCES MÉCANIQUES DES FEUILLES DE PLUSIEURS MÉLANGES DE PÂTE KRAFT ET PÂTES THERMOMÉCANIQUES OXYDÉE ET NON OXYDÉE 77

TABLEAU 6.2 RÉSISTANCES MÉCANIQUES DES FEUILLES DE PLUSIEURS MÉLANGES DE PÂTES THERMOMÉCANIQUES NON OXYDÉE, FAIBLEMENT OXYDÉE ET FORTEMENT OXYDÉE ... 78

TABLEAU 6.3 ÉVOLUTION DE LA RÉTENTION DE CHARGE ET DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FEUILLES AVEC ET SANS PÂTES FORTEMENT OXYDÉES 80

Liste des Équations

$$\text{SICCITE} = \frac{\text{MASSE DE LA PATE SECHE}}{\text{MASSE DE LA PATE HUMIDE}} * 100$$ ..... ÉQ. 3.1 35

$$OCl + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + Cl^- + H_2O$$ ..... ÉQ. 3.2 39

Rapport-Gratuit.com

Liste des Abréviations

CSF	Canadian Standard Freeness
DADMAC	Chlorure de diallyldiméthylammonium
fO	Faiblement oxydée
FO	Fortement oxydée
Kr	Kraft
MEB	Microscope électronique à balayage
NO	Non oxydée
O	Oxydée
PCTM	Pâte chimicothermomécanique
PMR	Pâte mécanique de raffineur
PO	Partiellement oxydée
Pr	Primaire
PTM	Pâte thermomécanique
RNO	Recomposée non oxydée
Sc	Secondaire
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-l-oxyl ou 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-l-oxyl

Chapitre 1 - Introduction

L'industrie papetière canadienne a subis une importante crise depuis maintenant plusieurs années. Malgré une reprise assez modeste, l'industrie des pâtes et papiers a besoin de se relancer pour mettre fin aux restructurations auxquelles elle doit faire face. De nombreuses infrastructures étant déjà installées, il est nécessaire de trouver des techniques prometteuses adaptées aux usines présentes. Le Québec étant le plus grand producteur mondial de pâte thermomécanique (PTM), il est nécessaire de diriger la recherche sur cette pâte. La modification chimique de la pâte est une voie qui permet d'apporter de la valeur ajoutée à cette matière première. La technique étudiée est une oxydation au 4-acétamido-TEMPO dans le but d'améliorer la qualité du papier fabriqué ou d'obtenir un matériau nanocellulosique.

1.1 Problématique

La modification chimique des fibres de pâte à papier est source de nombreuses recherches pour permettre d'améliorer la qualité du papier. Il est par conséquent naturel de se diriger dans cette voie pour relancer l'industrie papetière québécoise. Le Canada est le plus grand producteur de papier journal dans le monde [1] mais ce papier, de qualité moindre, est de moins en moins utilisé. La valeur d'expédition du papier journal depuis le Canada a été divisée par 2 entre 2008 et 2012 passant de 6,6 milliards de dollars à 3,3 milliards [1]. Les expéditions semblent s'être stabilisées depuis 2012 mais cela n'a pas empêché l'importante restructuration à laquelle a fait face l'industrie du papier au Canada.

Afin de relancer le secteur des pâtes et papiers au Canada il est primordial de trouver une substitution à la fabrication de papier journal. Un traitement chimique de la pâte à papier permet d'améliorer les propriétés finales du papier et ainsi de produire un grade de papier différent. La mise en place d'un système de modification chimique adapté aux infrastructures des industries canadiennes déjà en place permettrait au secteur de se détacher de la production de papier journal et de relancer son activité.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

1.2 Approche du projet

Il existe plusieurs méthodes de modification chimique des fibres du papier. L'une d'entre elles est l'oxydation au 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-l-oxyl (4-acétamido TEMPO). Plusieurs recherches [2, 3, 4] ont montré que cette technique permet d'améliorer les résistances physiques du papier obtenu. L'oxydation permet d'augmenter le potentiel de liaison entre les fibres grâce à la transformation des alcools primaires des unités anhydroglucoses en groupements carboxyliques [5, 6].

Cette modification chimique a déjà été réalisée sur différentes pâtes chimiques (Kraft, sulfite ...) mais très peu sur la pâte thermomécanique. C'est justement la PTM qui est majoritairement produite au Québec pour la production de journaux. Cependant cette pâte est différente des pâtes Kraft ou sulfite par sa composition et sa structure. En effet, le procédé de mise en pâte thermomécanique n'élimine pas la lignine des fibres contrairement aux procédés chimiques ce qui fait une différence fondamentale entre les pâtes. Il faut donc adapter la réaction d'oxydation TEMPO pour la PTM.

La même transformation chimique dans des conditions différentes permet d'oxyder fortement la pâte à papier, c'est à dire de transformer un grand nombre de groupements hydroxyles en groupements carboxyliques [7]. La taille des fibres est réduite et un réseau fibreux particulier se forme. Il est ainsi possible de former un gel nanocellulosique puis des films. On obtient alors un matériau aux applications très variées [8, 9].

1.3 Les objectifs

Il y a deux objectifs majeurs dans ce projet. Le premier est de fabriquer un papier, à base de pâte thermomécanique, plus résistant que le papier journal, permettant de substituer la pâte Kraft. Le second objectif est d'obtenir un matériau nanocellulosique toujours à partir de la PTM. Plusieurs étapes sont nécessaires pour atteindre ces objectifs. Tout d'abord, il faut déterminer les conditions d'oxydation pour le renfort papetier et pour la fabrication de nanocellulose. Après cela, il sera possible d'effectuer les oxydations pour observer leurs influences sur la pâte thermomécanique par caractérisation du papier et des films de cellulose.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 Mise en contexte

Lorsque l'on fait une réaction chimique sur la pâte à papier pour en améliorer la qualité, la modification se produit généralement au niveau de la cellulose de la fibre du bois. La cellulose est le composé organique le plus présent sur terre et dans les arbres mais d'autres éléments constituent également le bois. Les deux autres constituants majeurs de l'arbre sont la lignine et les hémicelluloses. Afin de comprendre tous les éléments du projet, il est nécessaire de connaitre la structure et les constituants du bois. Suivant les espèces d'arbre, des différences morphologiques peuvent apparaître, mais la structure générale de l'arbre reste la même.

2.1.1 Le bois et ses constituants

On retrouve dans chaque arbre les mêmes parties qui ont une fonction caractéristique. La Figure 2.1 présente chacune des sections de l'arbre.

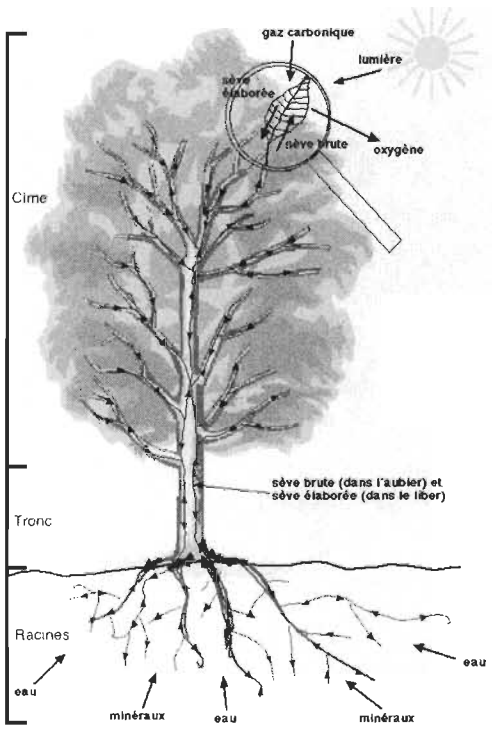

Figure 2.1 Les parties d'un arbre [10]

Les racines de l'arbre absorbent sous terre les minéraux et l'eau nécessaires à l'arbre. L'eau monte dans l'arbre à travers le tronc et les branches jusqu'aux feuilles pour permettre la photosynthèse. On parle de sève brute avant la photosynthèse et de sève élaborée après. C'est cette dernière sève qui va permettre la croissance de l'arbre. La photosynthèse a donc lieu dans la cime des arbres. Le tronc a plusieurs fonctions, le transport de la sève brute comme dit précédemment, une réserve nutritive et un support mécanique de l'arbre.

Dans l'industrie papetière, c'est le tronc qui est exclusivement utilisé [10]. On retrouve dans les branches ou les racines trop d'éléments néfastes à la fabrication du papier. Le tronc est donc la seule partie de l'arbre récupérée pour la confection du papier.

Tout comme l'arbre, toute la partie du tronc n'est pas utilisable. Sur la Figure 2.2, on peut voir les différentes parties qui constituent un tronc. Les couches externes du tronc, l'écorce, qui sert de protection à l'arbre, et le liber, qui permet le transport de la sève élaborée dans l'arbre et où sont formées les fibres, sont essentielles au maintien de l'arbre mais nuisibles dans les procédés de mise en pâte. Elles doivent donc être retirées pour la confection du papier. Finalement, d'un arbre on ne conserve que le cambium, l'aubier et le duramen du tronc pour la mise en pâte [10].

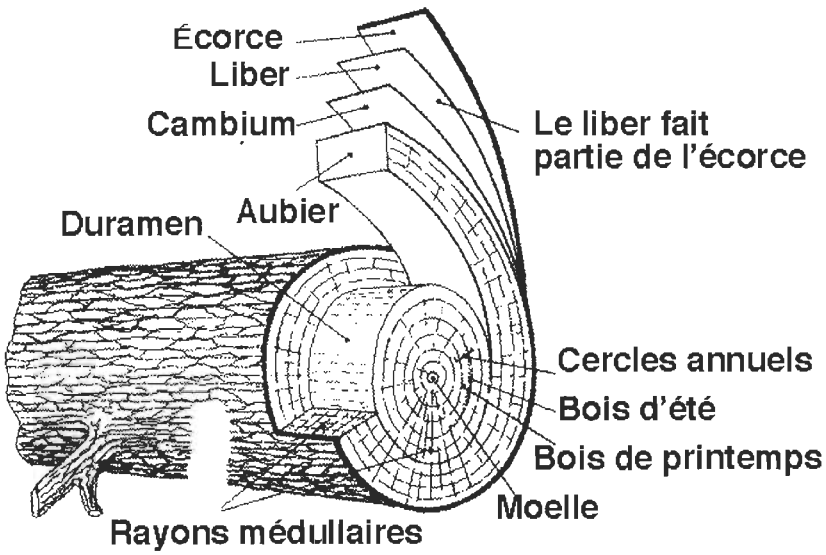

Figure 2.2 Les parties d'un tronc d'arbre [10]

A l'échelle inférieure, on retrouve les fibres de bois. Ces fibres sont présentes de la moelle jusqu'au liber. Elles sont principalement parallèles à l'axe du tronc et permettent le transport de la sève brute dans l'arbre. Les fibres ont les mêmes structures et composés dans chaque arbre mais leurs tailles varient suivant l'espèce [10]. La structure générale d'une fibre est représentée sur la Figure 2.3.

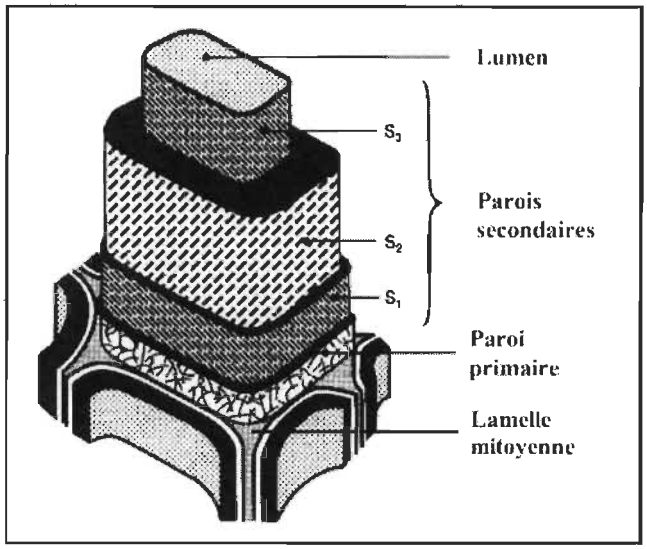

Figure 2.3 Structure d'une fibre de bois [10]

Une fibre de bois est constituée de la paroi primaire et secondaire (S1 à S3). Le lumen est une zone vide qui permet le passage de la sève [10] alors que la lamelle mitoyenne permet de maintenir les fibres entre elles dans le bois [10]. La lamelle mitoyenne est composée en majorité de lignine. La fibre présente également une faible proportion de lignine mais la cellulose et les hémicelluloses sont les composants majoritaires.

Les fibres du bois sont elles mêmes formées par des microfibrilles légèrement inclinées par rapport à l'axe de la fibre et orientées de manière hélicoïdale, ce qui donne sa force à la fibre. Les microfibrilles sont directement formées par des chaines de cellulose. La cellulose est un polymère naturel constitué d'unités anhydroglucoses. L'unité de répétition de la cellulose est la cellobiose formée par deux D-glucopyranose reliés par une liaison β-1,4 comme représenté sur la Figure 2.4.

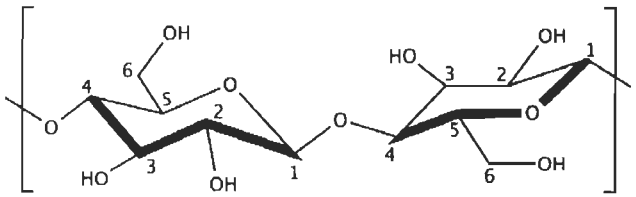

Figure 2.4 Unité de répétition de la cellulose : la cellobiose

On retrouve sur les chaines de glucoses un grand nombre de groupements hydroxyles et notamment des alcools primaires sur lesquels plusieurs réactions de modification chimique peuvent être effectuées [5, 11, 12].

Finalement, la constitution d'un arbre jusqu'à la cellulose peut être représentée par la Figure 2.5.

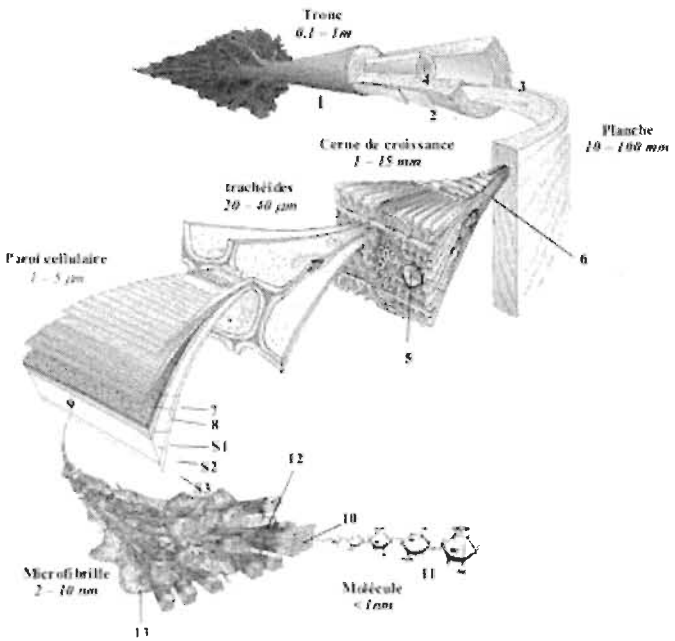

Figure 2.5 Décomposition d'un arbre (1 tronc ; 2 cambium ; 3 aubier ; 4 bois de cœur ; 5 trachéides ; 6 rayons ; 7 lamelle mitoyenne ; 8 paroi primaire ; 9 paroi secondaire ; 10 microfibrilles ; 11 cellulose ; 12 hémicelluloses ; 13 lignines) [10]

2.1.2 Types d'arbre et composition chimique

On dénombre deux types d'arbres : les feuillus et les résineux. Les feuillus correspondent, comme son nom l'indique, aux arbres possédant des feuilles alors que les résineux possèdent des aiguilles. Cette différence macroscopique permet de reconnaitre les arbres dans la nature mais d'autres éléments internes permettent de les différencier.

Une des distinctions est la structure du bois de cœur. La Figure 2.6 met en évidence la différence de structure entre les deux types d'arbre. Chez les feuillus, on retrouve des vaisseaux (taches grises) qui sont parallèles à l'axe du tronc. Ces vaisseaux n'ont aucune valeur papetière et occupent environ 30% du volume du bois. Il n'existe pas de vaisseaux chez les résineux. Ainsi, un meilleur rendement est obtenu pour une exploitation d'arbres de résineux.

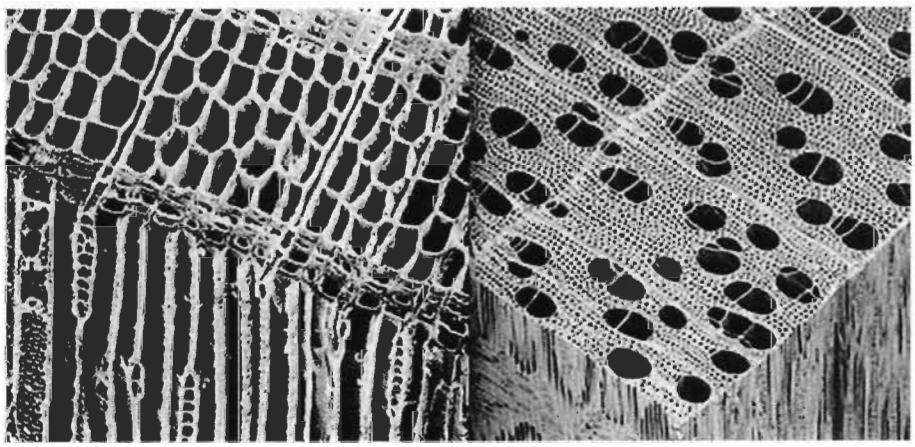

Figure 2.6 Comparaison des structures de résineux (gauche) et de feuillus (droite)

On peut également différencier les arbres par la longueur et l'épaisseur de leurs fibres. Les fibres de résineux sont plus longues et épaisses que celle des feuillus [10]. Cela peut avoir son importance étant donné que les fibres longues et courtes n'ont pas le même apport en terme de résistance dans le papier [10]. Les papetiers doivent donc choisir le bois qui leur correspond le mieux suivant leurs installations et le produit final qu'ils souhaitent obtenir.

La dernière distinction entre les résineux et les feuillus est la différence de proportion de chaque constituant. Un arbre est composé de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de matières extractibles. Le Tableau 2.1 montre la variation des proportions des trois principaux constituants du bois.

Tableau 2.1 Teneurs massiques de la cellulose, hémicelluloses et lignines suivant le type d'arbre

Biomasse	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
Résineux	40 - 55 %	10 - 15 %	25 - 30 %
Feuillus	40 - 50 %	20 - 30 %	15 - 30 %

Ces trois constituants sont des polymères différents. La cellulose et les hémicelluloses sont formées à partir de sucres, du glucose pour la cellulose et des hexoses et pentoses pour les hémicelluloses. Les lignines sont constituées de monomères dérivés du phénylpropane [10]. Le monomère constitutif n'est pas la seule différence entre ces polymères. Les hémicelluloses et lignines ont un faible degré de polymérisation (entre 100 et 200) et ont une structure amorphe. La cellulose possède un degré de polymérisation bien plus important (entre 1000 et 10000) et a une structure majoritairement cristalline [10].

2.2 Procédés de mise en pâte

La production de papier ne se fait pas directement à partir d'un rondin de bois, on passe par l'étape de pâte à papier. Cette pâte à papier peut être de qualité différente suivant le procédé de fabrication. Les deux grands types de procédé pour la formation de pâte sont les procédés chimiques et les procédés mécaniques. Ces techniques sont très différentes et n'agissent pas de la même manière sur le bois c'est pourquoi la qualité de la pâte n'est pas la même au final. Le but restant le même pour les différents procédés : séparer les fibres du bois.

2.2.1 Mise en pâte chimique

Lors de la mise en pâte chimique, des solutions de produits chimiques sont utilisées pour dissoudre la lignine du bois comme le montre la Figure 2.7. La lignine servant de « colle » dans le bois, cela permet de libérer les fibres et de les séparer les unes des autres. Il existe différents procédés chimiques suivant le pH de la solution utilisée [10]. Le procédé le plus répandu est le procédé Kraft, à pH alcalin. Le deuxième procédé chimique le plus répandu est le procédé au sulfite en milieu neutre. Des différences de rendement et de qualité existent entre ces deux techniques mais le principe reste le même. Au cours de ces traitements, seule la cellulose cristalline n'est pas touchée, les hémicelluloses et la lignine sont dégradées [10]. L'altération de ces composés possède à la fois des avantages et inconvénients.

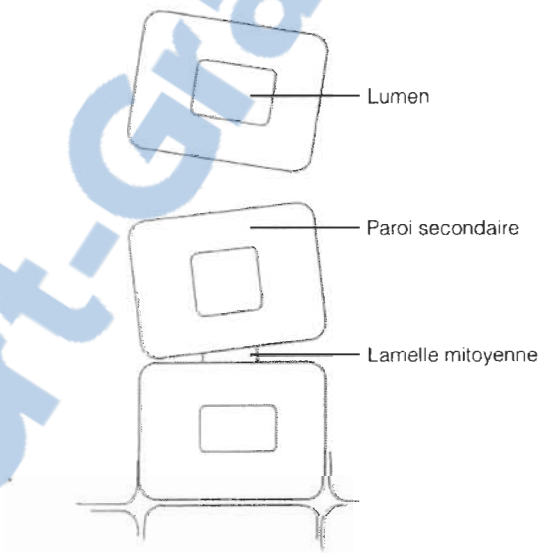

Figure 2.7 Action des procédés de mise en pâte chimique à l'échelle des fibres – adaptée de [10]

Le principal avantage est que la pâte finale est constituée en très grande majorité de cellulose. Les hémicelluloses et lignines étant dégradées, il n'en reste qu'en faible proportion [10]. Cette dégradation peut être contrôlée en ajoutant plus ou moins de produits chimiques, pour pallier à l'inconvénient majeur de cette technique : son rendement. Le bois est composé de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La dissolution de ces composés a un impact important sur le rendement du procédé. Comme

Rapport-Gratuit.com

montré dans le Tableau 2.1, les hémicelluloses et lignines composent le bois à une hauteur de 35 à 50 %. Leur élimination diminue donc drastiquement le rendement massique du procédé.

De plus, ce procédé nécessite l'utilisation de produits soufrés et une température assez élevée. La valorisation seule de la pâte obtenue ne suffit pas à rentabiliser le procédé. La liqueur noire (solution contenant la lignine dégradée) sert alors de combustible pour aider à maintenir la température du système. C'est uniquement grâce au recyclage de cette liqueur que le procédé est viable [10].

La pâte finalement obtenue est de très bonne qualité mais avec un rendement faible, ce qui fait de cette pâte une matière dispendieuse.

2.2.2 Mise en pâte mécanique

Contrairement à la technique précédente, les procédés de mise en pâte mécanique ne nécessitent aucun produit chimique (ou très peu dans le cas des pâtes chimicothermomécaniques). Une action mécanique va permettre de séparer les fibres. Pour cela, des raffineurs sont utilisés. Le bois est d'abord réduit en copeaux avant de passer dans un ou deux raffineurs. Cette technique n'utilisant pas de produit chimique, aucun composé n'est dégradé, les fibres sont arrachées les unes des autres par l'action mécanique [10].

Un procédé associé à cette technique est le procédé thermomécanique. Avant d'entrer dans un raffineur, les copeaux sont imprégnés de vapeur d'eau pour ramollir le bois. L'avantage est de réduire la consommation énergétique du raffinage et de moins abimer les fibres.

De manière générale, les procédés de mise en pâte mécanique conservent la quasi-totalité des constituants. On obtient des procédés à haut rendement [10] mais, la pâte obtenue est de moins bonne qualité qu'une pâte chimique. Toutefois, la production de pâtes mécaniques est nettement moins dispendieuse que pour des pâtes chimiques.

Sur la Figure 2.8, on peut voir l'action des différents procédés mécaniques existants. La pâte mécanique de raffineur (PMR) peut abimer les fibres en cassant la paroi secondaire S2 des fibres. Pour les procédés thermomécaniques (PTM) et chimicothermomécaniques (PCTM) le traitement mécanique abime beaucoup moins les fibres. Elles sont séparées au niveau de la lamelle mitoyenne (LM), la paroi primaire ou la paroi secondaire S1. Les pâtes thermomécanique et chimicothermomécanique sont donc de meilleures qualités qu'une pâte de raffineur.

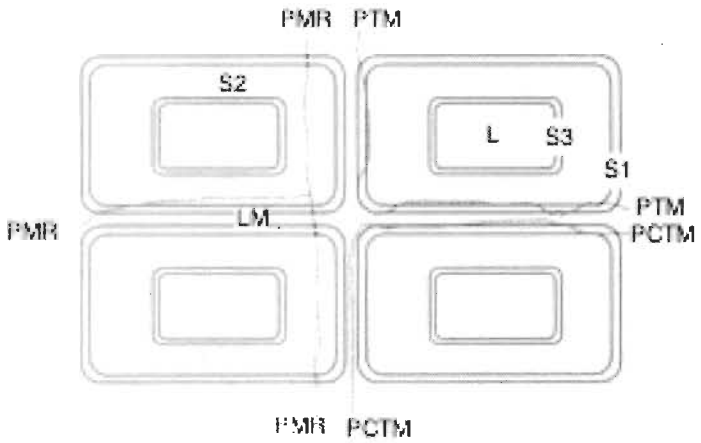

Figure 2.8 Action des différents procédés de mise en pâte mécaniques à l'échelle des fibres – adaptée de [10]

2.2.3 Comparaison des procédés

Outre les techniques de séparation, les procédés de mise en pâte se différencient par la qualité finale de la pâte, le rendement massique et le prix de production. La qualité d'une pâte induit généralement le grade du papier obtenu. La pâte mécanique étant de qualité moindre, elle est majoritairement utilisée pour fabriquer des papiers journaux à courte durée d'utilisation. La pâte chimique permet, quant à elle, d'obtenir du papier fin ou de produire du carton, plus résistant et durable dans le temps.

Le rendement de production est directement en lien avec la qualité de la pâte. Les pâtes mécaniques conservent les principaux constituants du bois (cellulose, hémicelluloses et lignine), ce qui diminue sa qualité mais en contrepartie augmente le rendement. A

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

l'inverse, les procédés chimiques éliminent la lignine ce qui augmente la qualité mais diminue le rendement. Ce phénomène est représenté sur la Figure 2.9 [10].

Le prix de production est aussi une différence majeure entre les 2 grands types de procédé. On estime aujourd'hui le prix d'une tonne métrique de pâte Kraft blanchie à environ 900 $ US alors que la pâte mécanique, avant traitement TEMPO, vaut entre 500 et 600 $ US la tonne métrique. Il est donc intéressant de chercher à valoriser la pâte mécanique, moins dispendieuse et à haut rendement sachant qu'une marge de manœuvre financière existe pour le traitement.

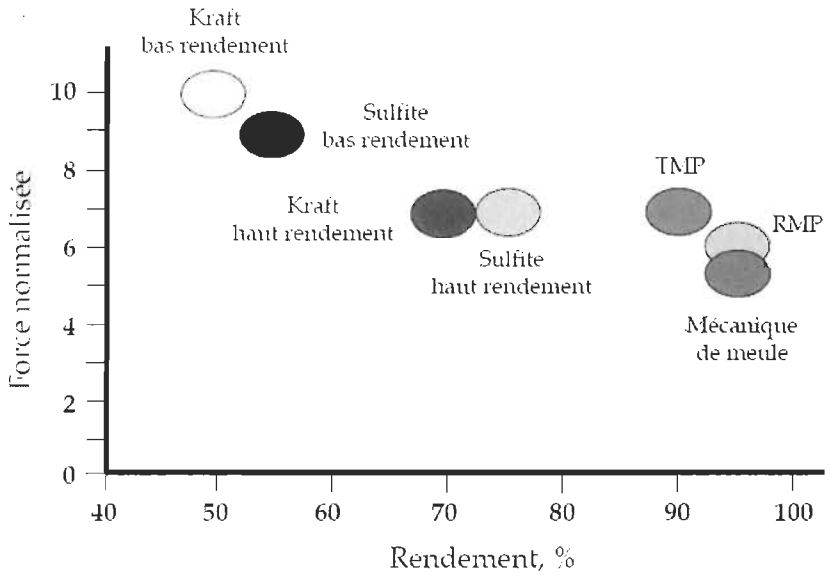

Figure 2.9 Force et rendement du papier suivant le procédé de mise en pâte

2.3 Traitement de la pâte à papier

La pâte à papier obtenue après les procédés de mise en pâte subit généralement des traitements avant d'être utilisée. Elle peut subir un traitement mécanique ce qui permet de modifier la taille des fibres ou une modification chimique pour améliorer certaines propriétés de la pâte. Cependant, toutes les fibres contenues dans la pâte n'ont pas besoin de subir un traitement, une séparation des fibres par fractionnement permet alors de cibler le traitement que l'on souhaite effectuer sur la pâte.

2.3.1 Fractionnement de la pâte à papier

À l'échelle industrielle, la pâte à papier est généralement fractionnée en deux. La séparation des fibres permet d'obtenir une fraction de pâte contenant les fibres longues et l'autre fraction les fibres courtes. Cela permet ainsi de travailler sur une partie de la pâte à papier selon les propriétés recherchées. Après le traitement d'une partie de la pâte, les deux fractions de fibres sont recombinées pour obtenir un papier avec des propriétés optimisées.

Le fractionnement de la pâte est notamment utilisé pour effectuer un raffinage supplémentaire sur la fraction de fibres longues [13, 14]. Le raffinage de cette fraction uniquement va permettre de diminuer la taille des fibres tout en diminuant la consommation énergétique du raffineur. Cela va alors permettre d'augmenter la résistance à la traction de la pâte pour une consommation énergétique moindre et donc un coût plus faible qu'un raffinage sur la pâte entière contenant également les fibres courtes.

Un autre avantage du fractionnement de la pâte est observable lors de modifications chimiques de la pâte. Par exemple, pour le blanchiment de la pâte à papier. Des études [15, 16] ont démontré qu'il n'est pas forcement nécessaire de blanchir la pâte entière pour améliorer ses propriétés optiques. Le blanchiment de la fraction longue de la pâte va permettre d'augmenter la blancheur du papier de quelques points tout en limitant les quantités d'agents blanchissant nécessaire. Ainsi, la modification chimique va permettre d'améliorer la caractéristique voulue du papier pour des quantités de réactifs optimales et donc un coût de production plus favorable.

2.3.2 Modification chimique de la surface des fibres par oxydation

La modification chimique de la pâte à papier a été le sujet de nombreuses recherches notamment les oxydations chimiques [5, 11, 12]. L'objectif d'un traitement chimique est d'oxyder les groupements hydroxyles en C2, C3 ou C6 du glucose. Différents degrés d'oxydation peuvent être obtenus suivant les réactions effectuées. Un alcool peut être oxydé en aldéhyde ou cétone puis en un groupement carboxylique.

Les groupements carboxyliques permettent d'augmenter le potentiel de liaison hydrogène entre les fibres. Ces groupements peuvent être formés sur le carbone 6 de la cellulose sans ouverture de cycle [5] et également sur les carbones 2 et 3 mais cela engendre une ouverture de cycle [11]. On observe alors habituellement une dépolymérisation de la cellulose.

Des groupements aldéhydiques peuvent également être formés à la place de chaque alcool de la cellulose [5, 11]. Ce type de groupement ne favorise pas plus les liaisons hydrogènes mais permet de former des liaisons hémiacétales covalentes avec des groupements hydroxyles d'une autre fibre. Ce genre de liaison augmente la résistance à la traction des papiers et notamment en présence d'eau. Les molécules d'eau diminuent la force des liaisons hydrogènes or, en présence de liaisons hémiacétales covalentes, les liaisons hydrogènes ne sont plus responsables de la cohésion des fibres ce qui augmente la tenue mécanique des feuilles humides.

Plusieurs oxydations de la cellulose sont présentées avec leurs avantages et inconvénients pour justifier le choix de l'oxydation effectuée au cours de ce projet.

2.3.2.1 Oxydation au periodate de sodium

Le mécanisme de l'oxydation au periodate de sodium est représenté sur la Figure 2.10. Cette réaction est sélective et entraine la rupture de la liaison C2-C3 de la cellulose pour obtenir des aldéhydes [11]. Comme expliqué précédemment, la rupture de la liaison entre les 2 carbones implique la dépolymérisation de la cellulose. Toutefois, les aldéhydes formés vont pouvoir interagir avec des groupements hydroxyles d'une autre chaine de cellulose pour formé des liaisons covalentes hémiacétales qui va permettre une augmentation des forces du papier.

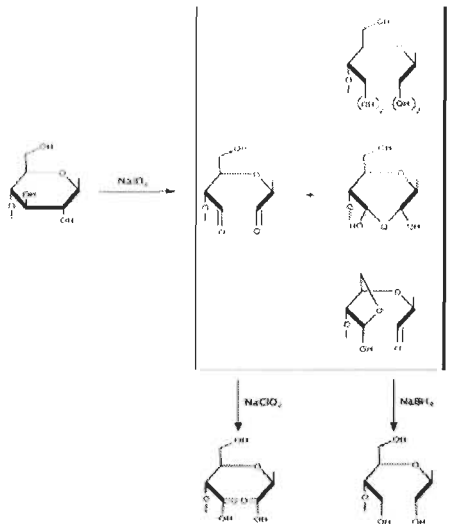

Figure 2.10 Schéma réactionnel de l'oxydation au periodate de sodium sur la cellulose

L'oxydation, bien que sélective aux C2 et C3, peut former des produits secondaires dépendamment du solvant utilisé [11]. De plus, la cellulose oxydée possédant les deux aldéhydes peut être à nouveau oxydée ou réduite. L'oxydation au chlorite de sodium ($NaClO_2$) permet de former des acides carboxyliques. La réduction au borohydrure de sodium ($NaBH_4$) reforme deux hydroxyles mais sans la liaison entre les carbones 2 et 3.

L'oxydation au periodate de sodium n'est toutefois pas utilisée dans le domaine des pâtes et papiers car la réaction nécessite l'utilisation d'iode qui est toxique et néfaste pour l'environnement.

2.3.2.2 Oxydation au dioxyde et peroxyde d'azote

Les oxydations au dioxyde ou peroxyde d'azote sont assez similaires. On peut voir le schéma réactionnel de ces oxydations sur la Figure 2.11.

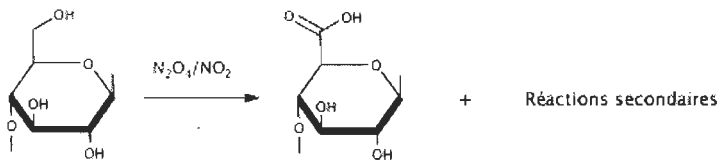

Figure 2.11 Réaction d'oxydation au dioxyde et peroxyde d'azote sur la cellulose

La réaction au dioxyde d'azote permet d'oxyder le carbone 6 de la cellulose pour former un groupement carboxylique [12, 17]. Cependant, l'utilisation du dioxyde d'azote ne transforme que 20 % des hydroxyles en C6 [12]. Bien que le caractère fibreux de la fibre est conservé avec cette oxydation, le taux de conversion est trop faible.

L'oxydation au peroxyde d'azote a alors était étudié en milieu acide [17]. On obtient avec cette réaction une conversion des alcools primaires de la cellulose de 95 %. Cette réaction est l'une des plus efficaces pour la formation de groupements carboxyliques sur le carbone 6 de la cellulose.

Malgré le fait que cette réaction est très efficace, elle reste peu utilisée. En effet, plusieurs réactions secondaires inévitables se produisent et entrainent la formation de cétone, cela entraine alors une dépolymérisation de la cellulose. De plus, le peroxyde d'azote est très toxique et corrosif ce qui nécessite des précautions d'usages particulières.

2.3.2.3 Oxydation au 4-acétamido-TEMPO

Un agent oxydant sélectif, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO), et plusieurs de ses dérivées font l'objet de nombreuses recherches pour l'oxydation sélective de la cellulose [5, 6]. Un des dérivés, le 4-acétamido-TEMPO, est plus favorable à la réaction d'oxydation sur la cellulose grâce à sa stabilité et sa grande solubilité en milieu aqueux [18, 19, 20]. Sur la Figure 2.12, on peut voir que le 4-acétamido-TEMPO présente une fonction amide supplémentaire par rapport à la molécule de TEMPO.

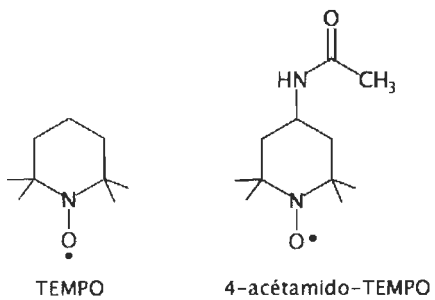

Figure 2.12 Structure du TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO

Les oxydations au TEMPO et au 4-acétamido-TEMPO sur la cellulose ont des résultats semblables en terme d'oxydation [18]. Cependant, le TEMPO a un impact non négligeable sur le degré de polymérisation de la cellulose contrairement au 4-acétamido-TEMPO [18]. L'effet sur le degré de polymérisation, la solubilité en milieu aqueux et la stabilité du 4-acétamido-TEMPO ont déterminé l'utilisation de cet agent oxydant pour ce projet.

A partir de maintenant, la dénomination « TEMPO » fera référence au 4-acétamido-TEMPO et cela jusqu'à la fin des résultats.

La réaction d'oxydation au TEMPO nécessite des co-oxydants. Le système réactionnel le plus commun est TEMPO-NaBr-NaOCl dont le schéma réactionnel accepté actuellement dans la littérature est représenté à la Figure 2.13 [5, 6, 21].

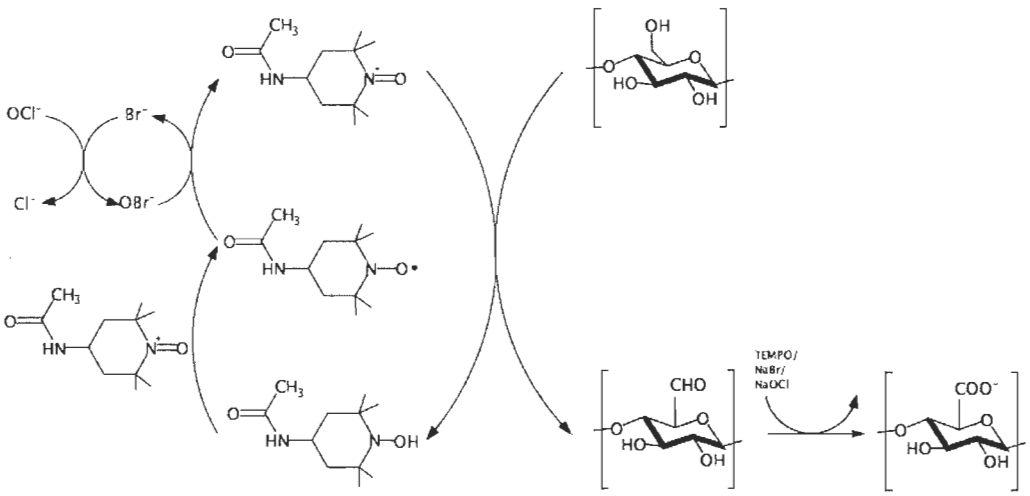

Figure 2.13 Réaction d'oxydation TEMPO sur la cellulose

Le TEMPO est stocké sous sa forme radicalaire. Une fois dans le milieu réactionnel, il réagit avec le couple NaOCl/NaBr pour se retrouver sous sa forme oxoamonium. Il va alors pouvoir réagir avec l'alcool primaire de la cellulose pour former un groupement aldéhyde. Après cette étape, le TEMPO se trouve sous la forme hydroxylamine. Il ne peut pas réagir de nouveau avec la cellulose sous cette forme. Les molécules de TEMPO sous les formes hydroxylamine et oxoamonium vont alors réagir ensemble pour former

deux molécules de TEMPO sous la forme radicalaire. Sous cette forme, le TEMPO réagit de nouveau avec le couple NaOCl/NaBr pour se retrouver sous la forme oxoamonium. Il va alors pouvoir réagir avec un autre alcool primaire de la chaine de cellulose ou avec l'aldéhyde formé précédemment pour donner un groupement carboxylique. Ce schéma réactionnel n'est pas déterminé avec certitude mais il s'agit de celui accepté dans la littérature à l'heure actuelle.

D'après ce schéma réactionnel, on peut voir que la formation d'une mole de groupement carboxylique nécessite d'introduire 2 moles d'hypochlorite de sodium c'est pourquoi ce réactif est toujours introduit en excès. Le reste des réactifs sont eux régénérés au cours de la réaction. Cela influence les proportions des réactifs pour réaliser l'oxydation.

De plus, les fibres de cellulose présentent des zones cristallines et amorphes [6]. L'oxydation au TEMPO va préférentiellement réagir dans les zones amorphes, où la cellulose est plus accessible. L'oxydation peut alors entrainer une coupure des chaines de cellulose et donc réduire la taille des fibres. Cela peut être un avantage dépendamment de l'utilisation finale de la pâte.

L'oxydation TEMPO permet de former des aldéhydes et des groupements carboxyliques sur le carbone 6 de la cellulose. La réaction permet donc de profiter des améliorations apportées par ces deux groupements. Il a toutefois été montré qu'on obtient un plus grand nombre de groupements carboxyliques que d'aldéhyde lors de l'oxydation TEMPO [6]. Le traitement va donc favoriser et augmenter le potentiel de liaison hydrogène entre les fibres.

Il a été démontré que pour la formation de papier, la quantité de groupements carboxyliques optimale est d'environ 400 mmol/kg [40]. Une pâte contenant un taux de groupements carboxyliques bien supérieur à cette valeur ne permettra pas de former de feuille de papier. En effet, la répétition de groupements carboxyliques ionisés COO^- sur les chaines de cellulose sera importante et des forces répulsives entre les chaines vont empêcher une bonne cohésion des fibres.

Toutefois, pour certaines applications, il peut être intéressant d'avoir un taux de groupements carboxyliques très élevé. Lorsque l'oxydation TEMPO est réalisée dans des conditions fortes, le taux de carboxyles augmente et les microfibrilles se séparent les unes des autres. On obtient alors des nanofibres de cellulose à partir d'un taux de groupements carboxyliques de 600 mmol/kg [5].

2.4 Nanofibres de cellulose

La nanocellulose est une nouvelle voie dans l'industrie des pâtes et papiers qui pourrait diversifier son activité. Les propriétés des nanofibres permettent d'envisager des applications variées de la pâte initialement utilisée pour le papier [8, 9].

On définit la nanocellulose comme un mélange de fibres dont la largeur est de quelques nanomètres et la longueur jusqu'à plusieurs micromètres. La nanocellulose peut être préparée de différentes manières ce qui va influencer la taille des fibrilles dans le milieu.

2.4.1 Méthode de préparation

Le traitement mécanique est une technique d'obtention de nanocellulose. La pâte est passée plusieurs fois à travers des raffineurs pour produire des nanofibres de celluloses à la surface des fibres [22]. Un traitement mécanique par « cryocrushing » peut également permettre la fabrication de nanocellulose [23]. La pâte subit un premier raffinage à haute intensité puis elle est broyée après avoir été congelée dans de l'azote liquide. Cette technique permet d'obtenir à la fois des nanofibres individuelles et attachées. On obtient par ces méthodes des nanofibres de 10 à 50 nm de large et 100 à 300 μm de long [22, 23]. Toutefois, ces deux procédés mécaniques nécessitent une grande quantité d'énergie ce qui limite grandement leurs utilisations.

On peut également préparer de la nanocellulose à partir de bioprocédés [24]. La nanocellulose est obtenue à partir de bactéries ce qui rend cette technique respectueuse de l'environnement. Le procédé permet également de contrôler la masse moléculaire de la cellulose ainsi que sa structure. Le degré de polymérisation est plus élevé que les autres méthodes de fabrication de nanocellulose et on observe un taux de cristallinité

Rapport-Gratuit.com

entre 60 et 90 % [24]. Cependant, une grande quantité de nanocellulose ne peut être obtenue par cette technique ce qui empêche son utilisation à l'échelle industrielle.

Plusieurs procédés chimiques permettent également la fabrication de nanocellulose. L'un d'entre eux est la dissolution des fibres dans de l'acide sulfurique [25]. Ce procédé permet d'obtenir de la nanocellulose cristalline (NCC). Au cours du procédé, toutes les zones amorphes de la cellulose sont dissoutes dans l'acide ce qui permet de conserver uniquement les parties cristallines de la cellulose. Le procédé a par conséquent un rendement assez faible. De plus, la NCC est très peu réactive chimiquement, ce qui empêche toute modification chimique. La nanocellulose fabriquée à l'aide de ce procédé est donc directement utilisé pour ses applications finales.

La technique qui nous intéresse dans ce projet est l'ionisation de la surface des fibres. En effet, l'oxydation TEMPO permet de transformer des groupements hydroxyles en groupements carboxyliques chargés négativement. Suivant la quantité de groupements carboxyliques formée, il est possible de convertir plus de 90 % de la pâte en nanocellulose [26]. Les groupements carboxyliques créent une répulsion entre les fibres sans toutefois qu'elles se séparent. On obtient alors des nanofibres de cellulose de quelques nanomètres de largeur et une longueur allant de plusieurs centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Contrairement au procédé à l'acide sulfurique, cette technique permet de conserver les zones amorphes de la cellulose et ainsi permettre une modification chimique ultérieure de la nanocellulose pour diversifier son domaine d'application.

2.4.2 Applications de la nanocellulose

Les applications de la nanocellulose sont diverses et variées. La nanocellulose peut être utilisée sous différentes formes ce qui élargie ses domaines d'application. On peut aussi bien l'utiliser pour des composites, dans le papier [27], les emballages alimentaires [28], pour la criminalistique [29]…

Il est possible de former des films à partir de nanocellulose [30]. On obtient alors un matériau transparent et résistant. Les films peuvent être directement utilisés notamment

pour la NCC. Il est également possible de s'en servir comme support pour d'autres applications. L'ajout de polymère aux nanofibres augmente la diversité des applications de la nanocellulose. Les films de nanocellulose peuvent, par exemple, servir de support à un polymère conducteur [22] et ainsi produire un papier résistant qui permet de conduire le courant.

La nanocellulose peut également être utilisée dans le domaine médicale [9] grâce à sa très bonne biocompatibilité. Il est possible d'utiliser des agents fluorescents sur les nanofibres pour les attacher sur des cellules cibles afin de les identifier dans l'organisme ou encore de se servir de la nanocellulose pour la régénération de tissus dans le corps [31]. Toutes ces différentes applications font de la nanocellulose un réel produit d'intérêt et d'avenir vers lequel les industries peuvent se tourner.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Chapitre 3 - Matériel et méthodes

Dans cette partie, l'ensemble des techniques et du matériel utilisés pour le renfort papetier ou pour la production de nanocellulose seront détaillés.

3.1 Étapes préliminaires à l'oxydation

Avant de réaliser l'oxydation de la pâte à papier puis de former les feuilles, quelques étapes sont réalisées. Tout d'abord, il est important de faire la différence entre pâtes sèches et humides. Les données étant toujours données pour la pâte sèche, il faudra convertir les valeurs pour la pâte humide concernée.

De plus, au cours du projet, l'impact de l'oxydation TEMPO sur une pâte thermomécanique est étudié. Dans le but d'avoir le maximum d'information, la pâte sera traitée entièrement mais également fractionnée selon la taille des fibres. Une étape de fractionnement de la pâte est donc nécessaire.

3.1.1 Siccité de la pâte

Afin de connaitre la masse de pâte humide correspondant à une masse de pâte sèche souhaitée, il est nécessaire de calculer la siccité de celle-ci. La siccité correspond au pourcentage de pâte sèche dans une pâte. Pour obtenir la siccité (selon la norme PAPTAC A9P [32]), une portion de pâte est récupérée dans un récipient, pesée pour connaitre la masse prélevée et introduite dans une étuve. Après plusieurs heures, une fois que toute l'eau est évaporée, la pâte est à nouveau pesée pour avoir la masse de pâte sèche prélevée. On obtient alors la siccité selon l'équation suivante :

$$\boldsymbol{Siccit\acute{e}} = \frac{\boldsymbol{masse\ de\ la\ p\hat{a}te\ s\grave{e}che}}{\boldsymbol{masse\ de\ la\ p\hat{a}te\ humide}} * \mathbf{100} \qquad \textbf{Éq. 3.1}$$

A partir de la siccité, on peut alors facilement calculer la masse de pâte humide que l'on doit prélever pour une masse sèche voulue. Cette étape est fondamentale, si elle n'est pas effectuée, une trop faible quantité de pâte sera utilisée et donc faussera les résultats.

3.1.2 Fractionnement de la pâte

La séparation des fibres de la pâte est réalisée à l'aide d'un Bauer McNett. Avant d'introduire la pâte dans l'appareil, quelques étapes de préparation doivent être réalisées.

La pâte à fractionner est d'abord désintégrée dans de l'eau chaude. Cette étape permet aux fibres de retrouver leur souplesse naturelle. En effet, lors du raffinage, les fibres sont courbées par le passage entre les plaques du raffineur ce qui affaiblit les forces du papier par la suite. Une fois la pâte désintégrée, la solution est versée dans le Bauer McNett. Le temps de fractionnement au Bauer McNett dépend de la masse de pâte à séparer, une importante quantité de pâte nécessite naturellement un plus long temps de traitement.

On peut voir sur la Figure 3.1 une photographie du Bauer McNett utilisé. La pâte est versée dans le premier réservoir (en haut à gauche). Un courant d'eau circule du premier réservoir jusqu'au dernier entrainant la pâte avec lui. Des grilles de différentes ouvertures sont installées dans chacun des réservoirs pour retenir les fibres en fonction de leur taille. Le premier réservoir contient un tamis de 14 mailles au pouce (ou mesh). On a ensuite successivement des grilles de 28, 48, 100 et 200 mesh dans les réservoirs suivant. Pour rappel, 1 pouce vaut 2,54 cm. Afin d'améliorer la séparation des fibres, chaque réservoir est muni d'un système de rotation ce qui empêche l'agglomération des fibres sur le tamis.

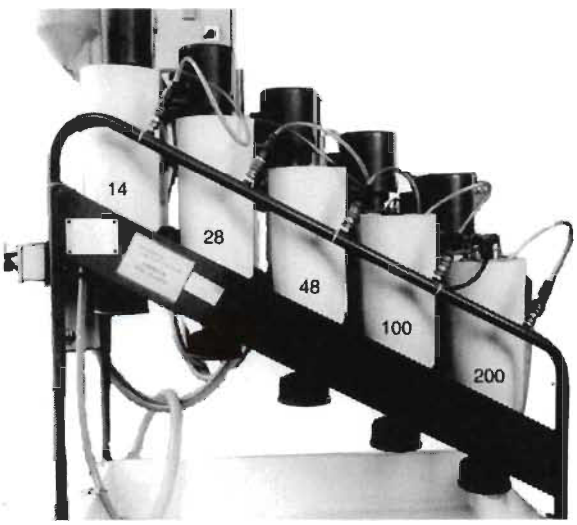

Figure 3.1 Photographie d'un Bauer McNett

A l'issue de ce fractionnement, cinq à six fractions de pâte sont récupérées. Cinq de ces fractions correspondent aux cinq réservoirs du Bauer McNett. La sixième fraction correspond aux fibres les plus fines passant au travers de la dernière grille. Cette fraction n'est pas toujours récupérée car c'est une étape assez fastidieuse mais pour certains tests, les fibres les plus fines sont nécessaire.

Les fractions de pâte à la sortie du Bauer McNett sont très humides. Afin de diminuer l'humidité, la pâte est passée dans une sécheuse à tambour rotatif sans flux d'air chaud. Après quelques minutes, la pâte est récupérée et la mesure de la siccité de chacune des fractions est réalisée. Enfin la pâte est stockée dans une chambre froide pour limiter la dégradation et la contamination des fibres. Les différentes fractions de pâte sont alors prêtes pour l'oxydation TEMPO.

3.2 Oxydation TEMPO

Le principe de l'oxydation TEMPO a été vu dans la partie 2.3.2.3, c'est sa mise en œuvre au laboratoire qui va maintenant être expliquée. À cette échelle, il est possible de faire varier le volume réactionnel sans conséquence sur la réaction. Au niveau pilote, une étude doit être réalisée pour évaluer les effets d'une variation de volume. Toutefois, le dispositif réactionnel reste le même à toutes échelles.

3.2.1 Dispositif réactionnel

La réaction d'oxydation TEMPO s'effectue dans un réacteur à température ambiante. Avant le début de la réaction, la pâte à oxyder, le TEMPO et le NaBr sont déjà dans le milieu réactionnel. L'hypochlorite de sodium est l'initiateur de la réaction, il est donc ajouté à la solution quand les conditions de réaction sont atteintes.

L'oxydation TEMPO est optimale lorsque le pH de la solution se situe entre 10 et 10,5 [21]. Un système de maintien du pH est donc nécessaire. Ce système comporte un contrôleur de pH, une sonde de pH et des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L, reliées à des pompes, pour ajuster le pH. Le fait de devoir maintenir le pH du milieu réactionnel entre 10 et 10,5 oblige à ajouter le NaOCl

lentement pour limiter l'addition de HCl. L'ajout de l'hypochlorite se fait également lentement dans le but d'utiliser exclusivement le NaOCl dans le cadre de l'oxydation TEMPO. En effet, l'hypochlorite de sodium peut agir comme agent de blanchiment sur la pâte or ceci n'est pas souhaité. Une ampoule à ajouter est donc utilisée pour introduire l'hypochlorite de sodium dans le milieu.

Enfin, comme dans la majorité des réactions chimiques, un système de rotation est utilisé pour favoriser la réaction. On retrouve tous ces différents éléments sur le dispositif réactionnel de la Figure 3.2.

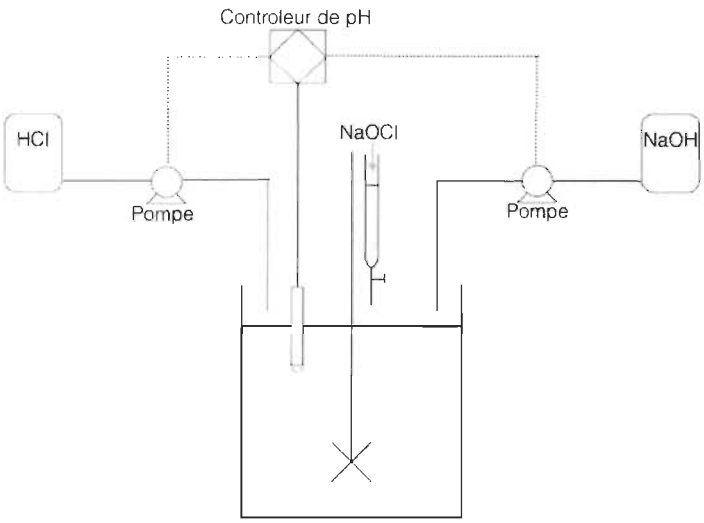

Figure 3.2 Dispositif expérimental de la réaction d'oxydation TEMPO

3.2.2 Préparation des réactifs

Comme expliqué précédemment, le volume du milieu réactionnel peut être choisi selon le réacteur disponible dans le laboratoire. Dans ce projet, les expériences sont réalisées avec un volume de 3 litres. D'après plusieurs recherches, l'oxydation est optimale lorsque la quantité de pâte est à 1 % massique par rapport au volume d'eau, ce qui correspond à 30g dans notre cas.

Pour les autres réactifs (TEMPO, NaBr et NaOCl), une étude de l'oxydation TEMPO sur une pâte Kraft de Paquin et al. [21] est utilisée pour avoir des quantités initiales de référence. Dans ce projet on étudie l'impact de l'oxydation TEMPO sur une pâte

thermomécanique, les quantités optimales de réactifs devront donc être déterminées pour cette pâte. Pour la pâte Kraft, les quantités de réactifs sont les suivantes :

- 0,1 mmol de TEMPO / g de pâte
- 0,61 mmol de NaBr / g de pâte
- 3,1 mmol de NaOCl / g de pâte

On constate avec ces valeurs que l'hypochlorite de sodium est introduit en excédant pour les raisons expliquées dans la section 2.3.2.3.

Comme pour l'utilisation de la pâte avec le Bauer McNett, il est nécessaire de désintégrer la pâte avant la réaction. Étant donné que l'on réalise la réaction à température ambiante, la désintégration est effectuée avec de l'eau déminéralisée usuelle. Le TEMPO et le bromure de sodium sont eux dissous avant d'être ajoutés à la pâte. Dans cette étape de préparation du milieu réactionnel, il est important de tenir compte de l'humidité contenue dans la pâte pour déterminer le volume d'eau à utiliser.

Lorsque les trois composés sont dans le réacteur, l'agitation est enclenchée. Le système de contrôle du pH est ensuite mis en place et le pH ajusté entre 10 et 10,5. Durant la stabilisation du pH, l'hypochlorite de sodium est introduit dans l'ampoule à décanter. Une fois le pH stable entre 10 et 10,5, les premières gouttes de NaOCl sont versées. Le volume total d'hypochlorite de sodium est introduit en 30 minutes pour limiter les fortes variations de pH. La réaction est ensuite laissée sous agitation durant une heure.

3.2.3 Fin de la réaction

Une heure et demi après l'ajout de la première goutte de NaOCl [21], la réaction est arrêtée. Pour cela, on verse dans le réacteur de l'eau oxygénée à 1 %. L'eau oxygénée va réagir avec l'hypochlorite selon l'équation de réaction suivante :

$$OCl + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + Cl^- + H_2O \qquad \textbf{Éq. 3.2}$$

Le NaOCl restant va être consommé ce qui va rompre le cycle de l'oxydation TEMPO et donc arrêter la réaction. Quelques minutes après l'ajout de l'eau oxygénée, la solution

est filtrée au Büchner pour récupérer la pâte. Deux lavages à l'eau sont réalisés pour éliminer les produits résiduels. On détermine ensuite la siccité de la pâte qui est ensuite stockée dans une chambre froide.

3.2.4 Réaction à température contrôlée

L'oxydation est généralement réalisée à température ambiante. Cependant, dans les usines de pâtes et papiers, la température est supérieure à la température ambiante en laboratoire. Par conséquent, il est nécessaire d'observer l'effet de la température sur l'oxydation. Un système permettant de chauffer le milieu réactionnel est alors mis en place.

Le réacteur est chauffé en immergeant les deux tiers de celui-ci dans une cuve chauffante contenant de l'eau. La cuve est munie de résistances permettant de chauffer l'eau qu'elle contient et donc le réacteur qui y est plongé. Lorsque l'on souhaite fortement chauffer le réacteur, l'eau contenue dans la cuve peut s'évaporer, il est alors important de rajouter de l'eau pour conserver le même niveau. Sur la Figure 3.3 on retrouve le dispositif réactionnel initial combiné à une cuve à ultrasons qui permet également de chauffer le milieu réactionnel.

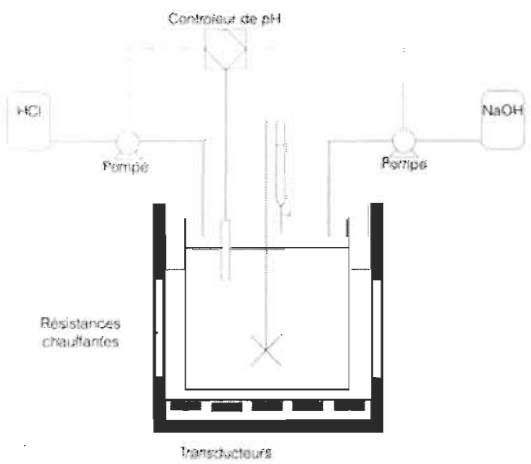

Figure 3.3 Dispositif expérimental avec cuve à ultrason et contrôle de température

3.3 Dosage des groupements carboxyliques

Avant d'utiliser la pâte obtenue après oxydation pour faire des feuilles, un dosage des groupements aldéhydiques et carboxyliques est effectué. L'oxydation permet majoritairement d'obtenir des groupements carboxyliques, seul le dosage des groupements carboxyliques est donc effectué.

A chaque nouvelle condition d'oxydation ou de nouvel échantillon, on cherche à déterminer le nombre de groupements carboxyliques contenu dans la pâte. Pour cela on effectue un dosage conductimétrique de la pâte à l'hydroxyde de sodium.

Avant le dosage, la pâte est protonée en milieu acide afin de transformer les groupements COO^- en groupement COOH. Sous cette forme acide, les groupements carboxyliques vont réagir avec l'hydroxyde de sodium lors du dosage et pourront ainsi être mesurés. Le dosage est effectué dans de l'eau salée (avec du NaCl) pour avoir un milieu conducteur. Enfin, avant de démarrer le dosage, de l'acide chlorhydrique est ajouté dans la solution à titrer. Cela va permettre de mieux déterminer le taux de groupements carboxyliques ultérieurement.

Sur la Figure 3.4, on peut voir une courbe type d'un dosage. On observe clairement trois phases durant le dosage. La première correspond à la consommation de l'acide chlorhydrique ajoutés avant le dosage. Les ions H^+ réagissent avec les ions OH^- de la soude pour former de l'eau. Une diminution de la quantité d'ion induit une diminution de la conductivité. On observe ensuite un plateau dans l'évolution de la conductivité. A ce moment, les ions OH^- réagissent avec les groupements COOH de la pâte. Il n'y a pas de variation d'ions en solution ce qui explique le plateau. Une fois que l'ensemble des groupements COOH ont réagi, l'hydroxyde de sodium est introduit en excès ce qui implique une augmentation des ions OH^- dans la solution et donc de la conductivité.

Une fois le dosage effectué, on détermine le nombre de groupements carboxyliques (en mmol/kg) de la pâte par calcul à l'aide de la masse de pâte dosée et aux équations des droites du dosage.

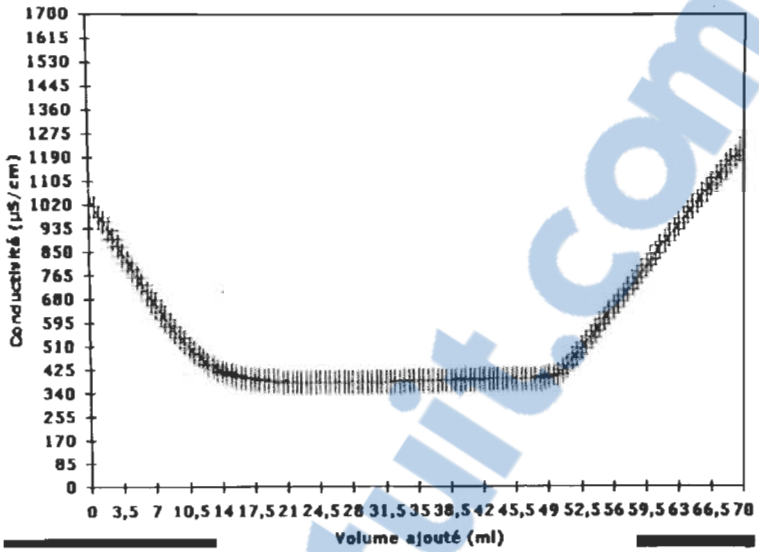

Figure 3.4 Exemple d'une courbe de dosage conductimétrique obtenue

3.4 Évaluation du papier

L'oxydation TEMPO est la première étape de la recherche mais l'objectif est d'observer son impact sur le papier. Il est pour cela nécessaire de former des feuilles à partir des différentes pâtes. Dans cette partie nous verrons donc comment former les feuilles de papier et les tests effectués sur celles-ci.

3.4.1 Formation des feuilles de papier

Avant la formation des feuilles, il est nécessaire de désintégrer la pâte, comme avant le fractionnement au Bauer McNett, pour séparer les fibres les unes des autres. Lors de la formation des feuilles, on souhaite avoir une solution de pâte d'une consistance d'environ 0,17 % (0,27 g de pâte/ 100 mL d'eau). Il est donc important de calculer la quantité de pâte et le volume d'eau à utiliser en fonction du nombre de feuilles souhaité. De plus, au cours du projet, des feuilles composées de différentes pâtes sont étudiés. Chaque pâte doit être désintégrée pour permettre un meilleur mélange des pâtes et de produire des feuilles homogènes.

Les feuilles sont formées à l'aide d'une formette (Figure 3.5) selon la norme PAPTAC C4 [33]. Les feuilles destinées aux tests mécaniques font 1,2g et sont réalisées avec de

Rapport-Gratuit.com

l'eau courante. Les feuilles pour les tests optiques sont elles de 4g afin d'être assez épaisses pour ne pas laisser passer la lumière. De l'eau déminéralisée est utilisée lors de leurs formations pour éviter de fausser les résultats avec des constituants de l'eau courante.

Figure 3.5 Formette et outils pour la formation des feuilles

Pour chaque échantillon, une série de dix feuilles de 1,2g est réalisée afin de suffisamment répéter les essais mécaniques. Deux feuilles de 4g suffisent pour effectuer les tests optiques.

Lorsque la série de feuilles est obtenue, elle est stockée dans une chambre humide d'après la norme PAPTAC A4 [34]. La température de la pièce est maintenue à 23°C et l'humidité à 50 %. Après quelques heures dans la salle à humidité contrôlée, les feuilles sont prêtes pour les différents tests.

3.4.2 Propriétés mécaniques et optiques

L'objectif de cette partie de la recherche est de comparer les résistances mécaniques et les propriétés optiques des feuilles obtenues et plus particulièrement avec les feuilles issues d'une pâte Kraft. On détermine les forces du papier avec des tests de traction, de déchirure et d'éclatement. Pour les propriétés optiques, c'est la blancheur qui est le plus intéressant. Pour ces tests, les normes PAPTAC D3, D6H, D9 et E1 sont respectées [35 - 38].

Chaque test mécanique est réalisé sur plusieurs feuilles afin d'obtenir un résultat plus représentatif d'une série. Les résultats des tests correspondent aux résistances spécifiques du papier ce qui permet ainsi de comparer les propriétés physiques des feuilles en fonction du grammage. Ainsi, les unités de chaque indice sont les suivant :

- N.m/g pour l'indice de rupture
- $mN.m^2/g$ pour l'indice de déchirure
- $kPa.m^2/g$ pour l'indice d'éclatement

Concernant les tests optiques, deux feuilles de 4 g sont utilisées et cinq mesures sont effectuées par feuilles. Différentes propriétés sont obtenues lors des tests optiques comme la blancheur, l'opacité, les indices L a* b* … Cependant, dans ce projet, seule la blancheur est étudiée. Il est davantage souhaité de comparer la résistance des feuilles que les propriétés optiques. La blancheur est plus utilisée comme indicateur.

3.4.3 Rétention de charge des feuilles

Une dernière propriété est intéressante à étudier pour les feuilles de papier, il s'agit de la rétention de charge lors de la formation d'une feuille de papier. Des études sur la chimie de la zone humide d'une machine à papier visent à augmenter la rétention de charge du papier. Une rétention importante est souhaitée afin de conserver dans le papier fabriqué plus de fibres fines, de pigments et autres produits chimiques susceptibles d'améliorer la qualité du papier.

Dans ce projet, quelques essais sont réalisés afin d'observer l'impact de l'oxydation TEMPO sur les capacités de rétention du papier. Pour cela, des séries de feuilles sont fabriquées avec un coagulent, un floculent et une charge cationique supplémentaire. Le coagulent (polyDADMAC, 1kg/tonne) et le floculent (polyacrylamide, 1kg/tonne) sont des agents de rétention. Ils permettent aux fibres de s'agglomérer entre elles dans le but d'augmenter la quantité de charge possible à retenir lors de la fabrication des feuilles. Dans ce travail, la charge retenue pour les tests est la glaise. Son utilisation importante à l'échelle industrielle avec la PTM ainsi que sa disponibilité en ont fait un choix idéal pour une étude préliminaire de la rétention.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Au niveau expérimental, des étapes supplémentaires sont nécessaire avant d'utiliser la formette pour obtenir les feuilles de papier. La pâte à étudier est toujours désintégrée à chaud mais de la glaise est ensuite ajoutée à la solution contenant la pâte. Plusieurs taux de glaise sont introduits (0 %, 10 %, 20 %, 30 %) pour étudier la capacité de rétention de la pâte avec plus ou moins de charge.

Lorsque la solution de pâte et de glaise est homogène, le volume nécessaire à la formation d'une feuille de 1,2g est prélevé puis versé dans un contenant. Tout en étant sous agitation, le coagulent est ajouté en premier. Quelques secondes plus tard, le floculent est à son tour introduit en solution. Une fois tous les produits en solution et bien mélangés, la feuille peut être former avec la même technique qu'exposer plus tôt.

Les quantités de coagulent et de floculent sont fixées à 1 kg par tonne de pâte sèche. Cette valeur est la quantité usuelle des agents de rétention utilisés en pâte et papier et permet d'obtenir les meilleurs résultats de rétention.

Les feuilles obtenues avec cette méthode sont testées mécaniquement comme toutes autres séries de feuilles. De plus, on détermine, à la fin des tests, le taux de cendre de la série de feuille. Cela permet d'observer la quantité de glaise retenue et ainsi de juger la qualité de rétention des feuilles.

3.5 Obtention et caractérisation de la nanocellulose obtenue

Cette section correspond aux matériels et méthodes pour la seconde partie de la recherche, c'est à dire la fabrication de matériau nanocellulosique. La pâte comportant une importante fraction de lignine, on peut d'avantage nommer le matériau obtenu de lignonanocellulosique. Nous allons donc voir dans cette partie la technique mise en place pour obtenir la lignonanocellulose, des films de cellulose et comment les caractériser.

3.5.1 De la pâte à papier aux films cellulosiques

La même matière première est utilisée dans cette partie que pour la section « renfort papetier » à savoir la pâte thermomécanique, primaire ou secondaire, et les différentes

fractions de taille. La première étape est la même que précédemment à savoir l'oxydation au TEMPO. Cependant, nous souhaitons maintenant avec l'oxydation obtenir la plus importante valeur de groupements carboxyliques possibles. Le même dispositif et les mêmes conditions réactionnelles sont conservées à l'exception des quantités de réactifs. Ceux-ci sont déterminer, à partir de la référence donnée dans la partie 3.2.2, dans le but obtenir le plus fort taux de groupements carboxyliques.

Une fois l'oxydation effectuée, on souhaite obtenir un gel de nanocellulose à faible pourcentage massique. Dépendamment de la consistance souhaitée, une certaine masse de pâte et un certain volume d'eau sont introduis dans un mixeur domestique. La solution est ainsi mixée pendant 24 min à la puissance maximale afin d'obtenir à la fois une bonne dispersion des fibres mais également de couper les fibres pour les rendre les plus petites possibles. Cette étape permet d'obtenir le gel de lignonanocellulose.

Il est parfois possible que des bulles soient présentes dans le gel, ce qui affaiblirait les films ensuite formés. Dans ce cas, le gel est placé sous ultrasons à 40 kHz le temps nécessaire pour que toutes les bulles remontent à la surface. On obtient alors un gel parfaitement homogène.

Une fois le gel obtenu, une quantité de polymère peut y être ajoutée afin d'améliorer certaines propriétés. Dans ce cas, une partie du gel et du polymère sont introduit dans un bécher puis mit sous agitation pour disperser le polymère dans l'ensemble du gel.

Le gel (avec ou sans polymère) est transformé sous forme de film pour la majorité des applications de la nanocellulose. Pour cela, le gel est versé dans une coupelle en aluminium puis placé dans un four à air forcé. A l'intérieur de ce four, un flux d'air à température ambiante permet d'évacuer l'humidité qui s'y trouve et ainsi faire lentement évaporer l'eau dans les coupelles. Après quelques jours, la quantité maximale d'eau libre est évaporée et le film de nanocellulose peut être récupéré. Les tests caractéristiques des films peuvent alors être effectués.

3.5.2 Caractérisation des films cellulosiques

Le principal objectif de cette partie de la recherche n'est pas de comparer les propriétés de la nanocellulose obtenue avec celle issue d'une autre pâte. On cherche à caractériser le mieux possible le matériau formé pour ultérieurement déterminer ses différents domaines d'application.

Comme pour les feuilles de papier, les tests de ruptures et d'éclatement sont effectués sur les films de nanocellulose. Les essais de traction permettent d'obtenir le module de Young du matériau. Pour l'éclatement, il est nécessaire de normaliser les résultats afin de, comme pour le papier, faire une comparaison entre différents films. Les tests mécaniques sont complétés par des images au microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues permettent notamment d'étudier la structure des films et la taille des fibres. Ainsi il sera possible de déterminer si les fibres possèdent une dimension nanométrique.

Un autre test effectué est la détermination de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur le film. Réaliser ce test permet de connaitre le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau. Suivant l'application finale souhaitée, l'une ou l'autre caractéristique est voulue. Il est par conséquent intéressant de déterminer le caractère hydrophile du film pour connaitre ses possibles application. Enfin, les films de nanocellulose peuvent être plus ou moins transparent. Une mesure de la teinte des films est réalisée afin de mesurer la quantité de lumière passant à travers le film. Dans certain domaine, les vitres automobiles par exemple, une transparence minimum est exigée. Cette mesure permet ainsi de déterminer des domaines d'applications des films obtenus.

Chapitre 4 - Résultats de l'oxydation faible dans le cadre du renfort papetier

Cette partie se consacre à la présentation des résultats obtenus en réalisant une oxydation faible de la pâte thermomécanique. L'oxydation est réalisée dans le but d'améliorer les propriétés physiques du papier. L'objectif de cette partie est de se rapprocher des propriétés des feuilles formées à partir d'une pâte Kraft pour la remplacer.

Comme expliqué précédemment, il est nécessaire de déterminer les quantités de réactifs à utiliser lors de l'oxydation TEMPO de la PTM. L'oxydation est ensuite réalisée sur l'ensemble des échantillons, pâte primaire et secondaire et pour chaque fraction de taille des fibres. La pâte est alors analysée pour la détermination des groupements carboxyliques qu'elle contient. L'impact de l'oxydation sur les feuilles est ensuite observé à l'aide de tests mécaniques et optiques. Enfin, une oxydation partielle de la pâte thermomécanique et ses conséquences sur les feuilles est étudiée. Cette dernière partie sera expliquée plus en détails par la suite.

4.1 Caractérisation de la pâte thermomécanique

Les principales analyses que l'on souhaite effectuer sont réalisées sur les feuilles de papier. Toutefois, la réaction d'oxydation est effectuée sur la pâte à papier ainsi que la détermination des groupements carboxyliques. Cette sous-section est donc consacrée à la caractérisation et l'analyse des groupements carboxyliques de la pâte à papier utilisée.

4.1.1 Propriétés de la PTM utilisée

La pâte à papier étudiée pour ce projet est une pâte de l'industrie Kruger de Trois-Rivières. Deux lots de pâte sont utilisés, la pâte primaire qui correspond à la pâte obtenue après un seul raffinage des copeaux de bois, et la pâte secondaire issue de deux raffinages successifs.

Une propriété est caractéristique à la pâte à papier et dépend notamment du raffinage effectué. En effet, l'indice d'égouttage est une information importante sur la pâte qui

permet notamment de prévoir les forces du papier. L'indice d'égouttage est mesuré en fonction de la vitesse à laquelle une suspension de pâte diluée s'égoutte à travers un dispositif respectant le Canadian Standard Freeness (norme PAPTAC C1 [39]). Suivant la résistance mécanique à favoriser, l'indice d'égouttage peut être modifié en adaptant le raffinage de la pâte. En effet, le raffinage de la pâte permet de modifier la longueur et la fibrillation des fibres ce qui aura un impact direct sur l'indice d'égouttage et les propriétés mécaniques du papier. Dans ce projet, les indices d'égouttage des pâtes sont les suivants :

- 636 mL pour la PTM primaire
- 284 mL pour la PTM secondaire

L'autre propriété qui nous intéresse dans ce projet est le nombre de groupements carboxyliques de la pâte. L'objectif de l'oxydation est d'augmenter la quantité de ces groupements. Pour la PTM primaire ou secondaire, le taux initial en groupements carboxyliques est d'environ 80 mmol/kg. Selon une étude de Mao et al. [40], 400 mmol/kg de groupements carboxyliques est considéré comme le taux optimal pour la formation de papier, une augmentation du nombre de groupements carboxyliques peut être effectuée sur les pâtes initiales.

4.1.2 Détermination des quantités de réactifs pour l'oxydation faible

L'objectif dans cette partie est de déterminer toutes les conditions réactionnelles pour l'oxydation faible de la PTM, c'est à dire pour le renfort papetier. Une réaction effectuée sur la pâte Kraft sert de référence [21]. Si l'oxydation effectuée avec les quantités de réactifs pour une pâte Kraft est trop forte pour la PTM, la quantité d'un ou plusieurs réactifs sera modifiée pour se rapprocher des 400 mmol/kg optimaux.

Ainsi, dans les conditions de références [21] (0,1 mmol de TEMPO / g de pâte ; 0,61 mmol de NaBr / g de pâte ; 3,1 mmol de NaOCl / g de pâte) le dosage des groupements carboxyliques montre un taux de 990 mmol/kg. Ce taux est nettement supérieur à la valeur cherchée, il est par conséquent nécessaire de varier les quantités de réactifs de l'oxydation TEMPO.

Plusieurs oxydations sont réalisées sur la PTM secondaire entière en modifiant les quantités de TEMPO et de bromure de sodium alors que la quantité d'hypochlorite de sodium reste inchangée pour en avoir en large excès. De manière arbitraire, les quantités de référence de TEMPO et de NaBr ont été divisées par 2, 4 et 8 pour observer l'évolution des groupements carboxyliques. Les essais effectués et les valeurs des groupements carboxyliques obtenues sont détaillés dans le tableau Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Expériences effectuées pour la détermination des quantités de réactifs pour l'oxydation faible sur la pâte thermomécanique

Expérience	Référence Kraft	1/2 TEMPO 1/2NaBr	1/4 TEMPO 1/4NaBr	1/8 TEMPO 1/8NaBr
Masse pâte sèche (g)	30	30	30	30
NaOCl (mmol/g)	3,1	3,1	3,1	3,1
TEMPO (mmol/g)	0,100	0,050	0,025	0,013
NaBr (mmol/g)	0,610	0,305	0,153	0,076
Carboxyles (mmol/kg)	**990**	**499**	**333**	**297**

En diminuant la quantité de TEMPO et de NaBr simultanément, on constate une diminution progressive des groupements carboxyliques dans la pâte. Bien que le taux de groupements carboxyliques est supérieur à 400 mmol/kg pour l'essai divisant le TEMPO et le NaBr par deux, ce sont les quantités de réactifs de cette expérience qui ont été conservées pour la suite. En effet, la généralisation de l'oxydation sur toutes les fractions étudiées (Figure 4.1) montre que les conditions de réaction permettent d'obtenir un nombre de groupements carboxyliques proche de 400 mmol/kg pour chaque fraction.

Pour la nomination des fractions, on utilise les notations P, R et les numéros de réservoir. La lettre P suivie d'un chiffre signifie que l'on récupère les fibres ayant traversées la grille du réservoir correspondant au numéro. La lettre R suivie d'un chiffre

signifie que l'on récupère les fibres n'ayant pas traversées la grille du réservoir correspondant au numéro. Par exemple, la fraction P14/R48 correspond aux fibres ayant passées le réservoir 14 mais pas le réservoir 48, c'est à dire que cette fraction correspond aux mélanges des fibres retenues par les réservoir 28 et 48.

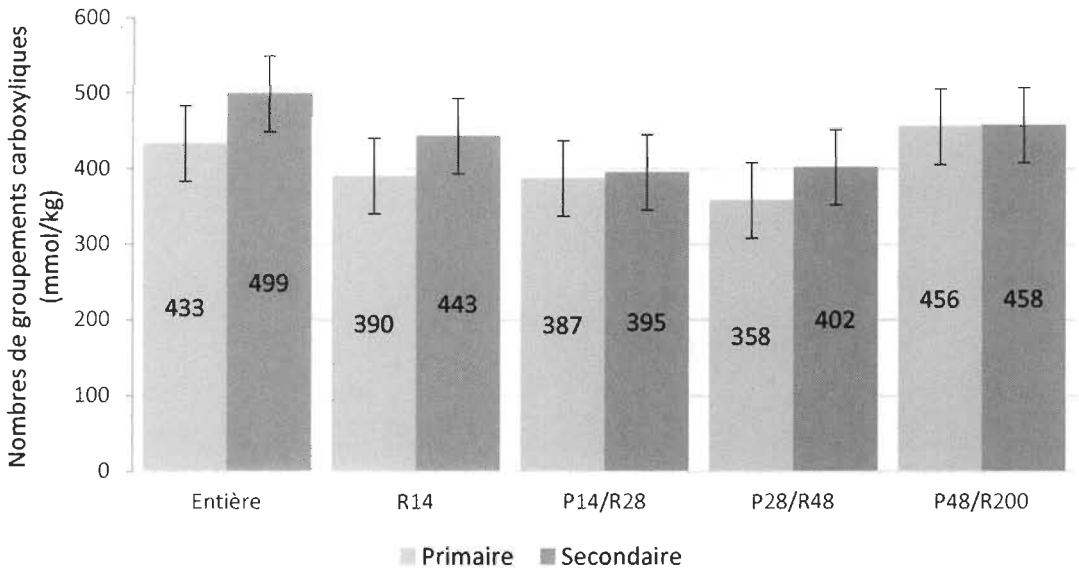

Figure 4.1 Récapitulatif des groupements carboxyliques pour chaque fraction étudiée pour la même quantité de réactif à faible oxydation

On peut également voir sur la figure que les fibres issues des réservoirs à 100 et 200 mailles au pouce sont regroupées pour former une seule fraction. En effet, les fibres ont des propriétés très similaires et elles ne sont pas séparées dans les industries, d'où le regroupement des fractions P48/R100 et P100/R200 pour avoir la fraction P48/R200.

Finalement, les conditions réactionnelles pour l'oxydation faible de la pâte thermomécanique dans ce projet sont les suivantes :

- Température ambiante
- pH entre 10 et 10,5
- Volume réactionnel de 3L
- 30 g pâte sèche
- 0,050 mmol de TEMPO / g pâte sèche

- 0,305 mmol de NaBr / g pâte sèche
- 3,1 mmol de NaOCl / g de pâte sèche

4.2 Propriétés mécaniques des feuilles

L'objectif principal est d'observer l'impact de l'oxydation TEMPO sur les feuilles obtenues à partir de PTM. Pour cela, des séries de feuilles sont fabriquées à partir des différentes pâtes afin d'effectuer différents tests papetiers pour déterminer les propriétés du papier fabriqué. Dans cette partie, ce sont les résultats des tests mécaniques qui sont exposés. Les résistances à la rupture, la déchirure et l'éclatement seront dans un premier temps détaillées séparément puis une analyse générale des échantillons sera faite.

4.2.1 Indice de rupture

La résistance du papier à la rupture est régie par la cohésion des fibres. Cette cohésion dépend de l'agencement des fibres et des liaisons existantes entre elles. On retrouve sur la Figure 4.2 les résultats obtenues pour les tests de rupture effectués sur les séries de feuilles de chacune des fractions. Pour des raisons de présentation, les abréviations Pr et Sc sont utilisés dans les graphiques respectivement pour la PTM primaire et secondaire.

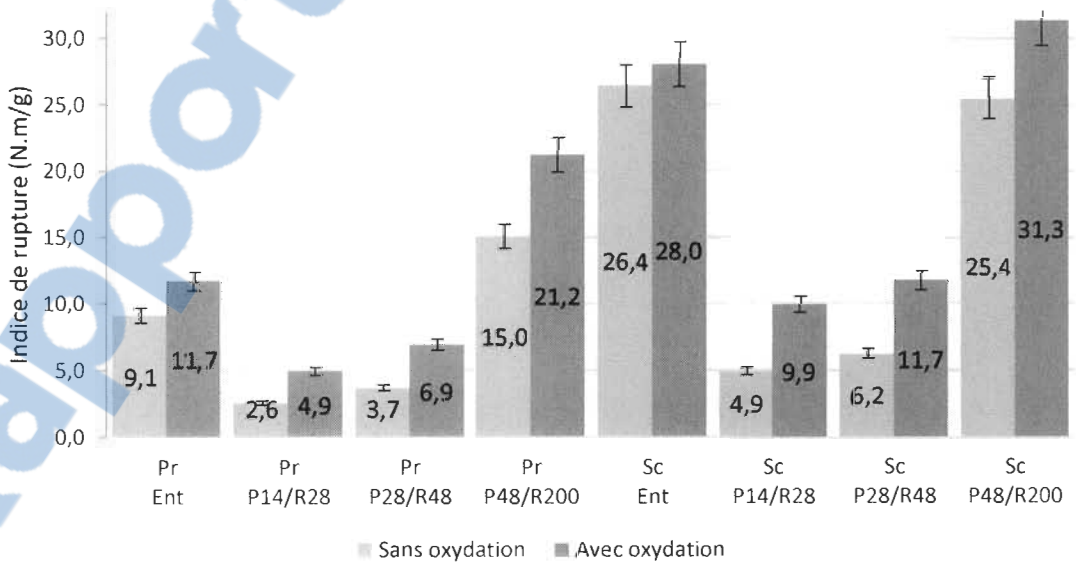

Figure 4.2 Résultats des tests de traction pour chaque fraction avec et sans oxydation TEMPO

Rapport-Gratuit.com

On peut voir qu'aucun résultat n'est obtenu pour les fractions R14. En effet, il est impossible de former des feuilles composées exclusivement des fibres les plus longues. Les fibres n'ont pas une cohésion assez bonne pour maintenir la structure de la feuille. Par conséquent, aucune propriété des feuilles ne peut être déterminée pour la fraction R14.

Par ailleurs, les résultats montrent une augmentation de l'indice de rupture pour toutes les fractions grâce au traitement TEMPO. L'oxydation permet donc soit d'augmenter le potentiel de liaison entre les fibres, soit d'agir sur la structure des fibres pour permettre un meilleur agencement des fibres, ou les deux à la fois. Il est alors intéressant d'observer l'évolution de la densité des feuilles avec le traitement TEMPO. On peut voir sur la Figure 4.3 qu'il n'y a pas de modification significative de la densité avec l'oxydation. L'amélioration de la résistance à la rupture est donc probablement provoquée par les liaisons entre les fibres. En effet, la transformation des groupements hydroxyles en groupements carboxyliques permet d'augmenter le potentiel de liaison des fibres ce qui implique l'augmentation de l'indice de rupture.

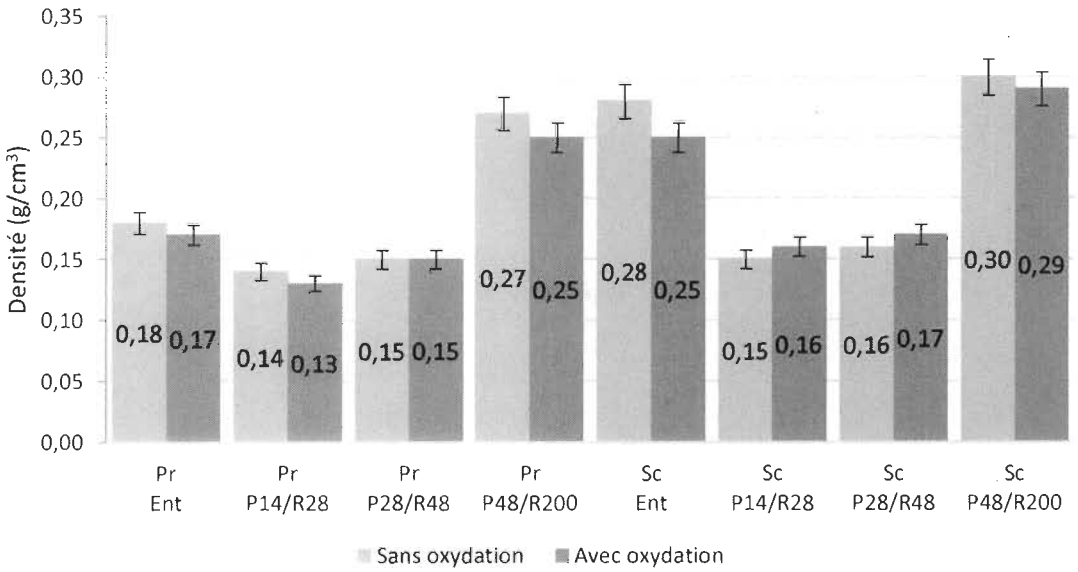

Figure 4.3 Évolution de la densité des feuilles avec et sans oxydation TEMPO

On peut également observer une plus forte augmentation des indices de rupture pour les fractions secondaires que pour les fractions primaires avec l'oxydation TEMPO. Pour

rappel, la PTM secondaire a subi un raffinage supplémentaire. Ce second raffinage permet de réduire la taille des fibres et d'exposer des microfibrilles à leur surface. L'exposition des microfibrilles permet d'augmenter le potentiel de liaison entre les fibres, c'est pourquoi on observe un meilleur indice de rupture pour les fractions secondaires sans avoir oxydé la pâte. L'oxydation de la pâte secondaire, et donc des microfibrilles, va accroitre le potentiel de liaison des fibres d'où l'augmentation plus importante de l'indice de rupture pour les pâtes secondaires.

Enfin, on constate une nette différence de la résistance à la rupture entre les pâtes entières. Cela s'explique principalement par une différente répartition de la taille des fibres. Comme expliqué, le deuxième raffinage réduit la taille moyenne des fibres ce qui permet d'avoir une meilleure cohésion des fibres. Cette explication est appuyée par l'observation de la densité des feuilles de ces fractions.

4.2.2 Indice de déchirure

La résistance à la déchirure dépend à la fois de la cohésion et de la longueur moyenne des fibres de la feuille. Il est naturellement compréhensible qu'une cohésion importante des fibres entre elles va améliorer la résistance à la déchirure. Concernant la longueur des fibres, ce sont les fibres longues qui sont favorable à la résistance à la déchirure. Cependant, comme il l'a été montré précédemment, les longues fibres non fibrillées ne permettent pas d'avoir une bonne cohésion entre les fibres. Un équilibre entre les deux phénomènes doit donc être trouvé pour obtenir un indice de déchirure optimal pour le papier. Les résultats obtenus pour les tests de déchirure sont présentés sur la Figure 4.4.

Les résistances mesurées avant l'oxydation montrent que les meilleurs résultats sont obtenus pour les fractions de fibres courtes. Cela s'explique par la faible cohésion des fibres longues entre elles ce qui implique une faible résistance à la déchirure. On peut d'ailleurs observer que les feuilles des pâtes entières, c'est à dire comportant des fibres de différentes tailles, ont une meilleure résistance à la déchirure grâce à l'apport de cohésion des fibres courtes et à la présence de fibres longues.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Après oxydation, on observe une augmentation de l'indice de déchirure pour toutes les fractions excepté pour la PTM secondaire entière. Pour cette fraction, la différence de résistance à la déchirure avec et sans oxydation n'est pas assez importante pour déterminer une tendance sur l'évolution de l'indice de déchirure.

On peut également voir une forte augmentation des indices de déchirure pour les fractions de fibres longues (P14/R28 et P28/R48). L'oxydation TEMPO permet d'améliorer la cohésion entre les fibres tout en gardant une longueur de fibre importante. Les deux paramètres influant sur la résistance à la déchirure sont donc favorisés d'où l'importante augmentation de l'indice de déchirure.

Au contraire, la résistance à la déchirure des fractions de fibres courtes (P48/R200) n'est que peu voire pas modifiée. En effet, même si l'oxydation augmente la cohésion des fibres, celle-ci est déjà importante sans le traitement. Pour cette fraction, c'est la longueur des fibres qui ne permet pas d'obtenir de meilleures résistances.

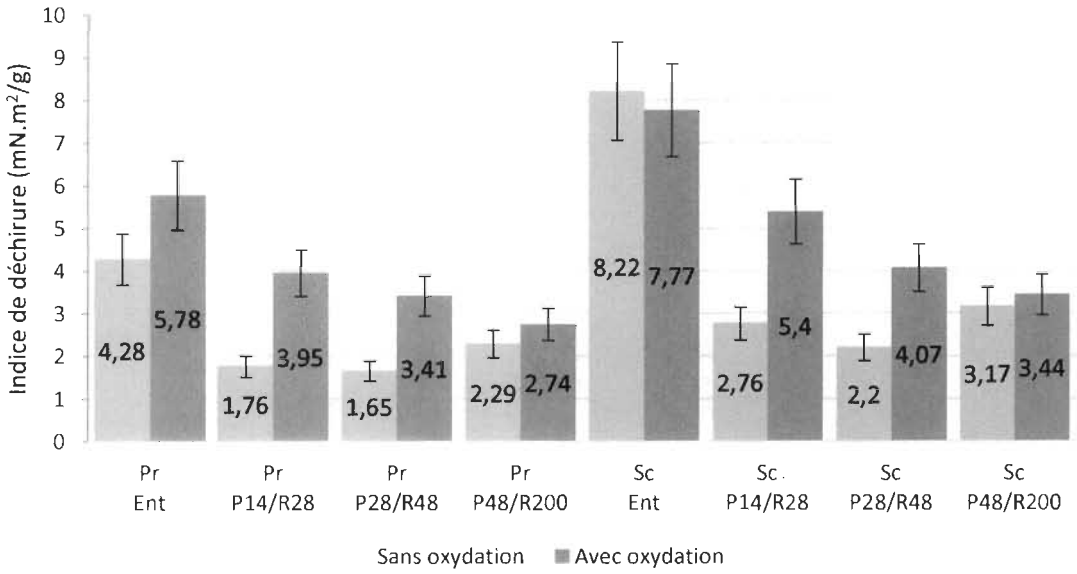

Figure 4.4 Résultats des tests de déchirure pour chaque fraction avec et sans oxydation TEMPO

4.2.3 Indice d'éclatement

La dernière propriété mécanique étudiée est l'indice d'éclatement. Ce test n'est pas toujours réalisé en pâtes et papiers puisque l'éclatement n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à la rupture et à la déchirure. D'ailleurs, les résultats obtenus en éclatement sont généralement semblables à ceux obtenus pour la rupture. Les données de la Figure 4.5 permettent de confirmer cette observation.

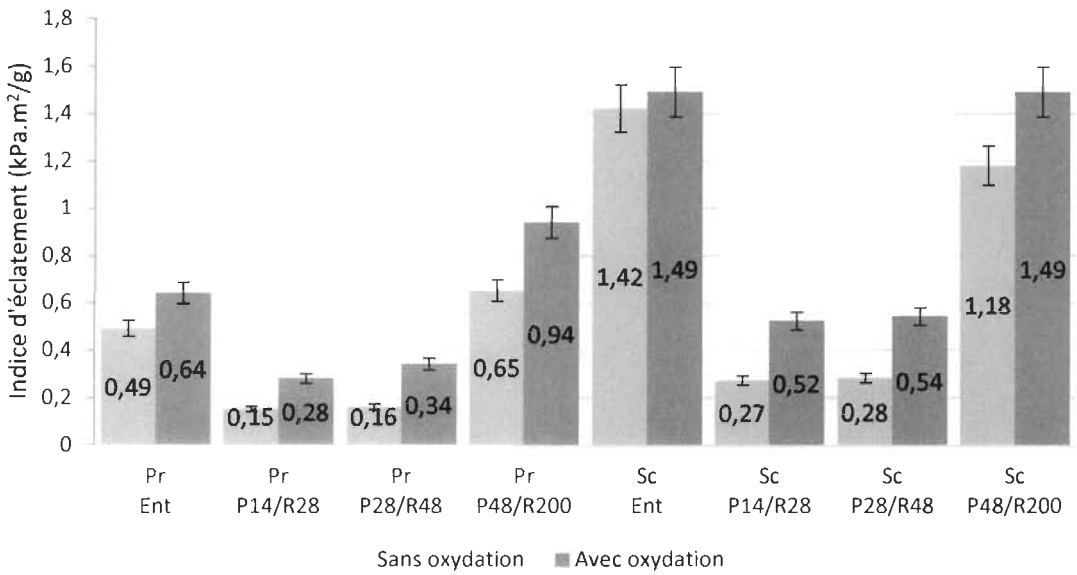

Figure 4.5 Résultats des tests d'éclatement pour chaque fraction avec et sans oxydation TEMPO

On constate effectivement les mêmes variations des indices d'éclatement et de rupture selon les fractions et avec l'oxydation TEMPO. Les mêmes explications que pour l'indice de rupture permettent de comprendre les différentes informations données par ces résultats. Par la suite, uniquement les résistances à la rupture et à la déchirure seront analysées pour déterminer les propriétés mécaniques des feuilles de papier.

Finalement, les tests permettent de mieux comprendre l'impact de l'oxydation TEMPO sur la pâte thermomécanique. On peut voir que les résistances du papier à la rupture, à la déchirure et à l'éclatement sont améliorées avec l'oxydation TEMPO mais que l'impact n'est pas le même suivant les fractions. La réaction permet donc d'améliorer la cohésion

des fibres en augmentant le potentiel de liaison des fibres sans avoir d'impact sur leur structure ou sur la longueur des fibres à ce niveau d'oxydation. On peut donc en conclure que l'oxydation TEMPO est un bon moyen pour améliorer les propriétés mécaniques des feuilles de papier.

4.3 Propriétés optiques du papier

En supplément des analyses mécaniques du papier, l'étude des propriétés optiques du papier permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la pâte à papier et sur la réaction d'oxydation TEMPO. Une analyse de la blancheur des séries de feuilles est par conséquent effectuée. L'ensemble des résultats des tests de blancheur sont répertoriés sur la Figure 4.6.

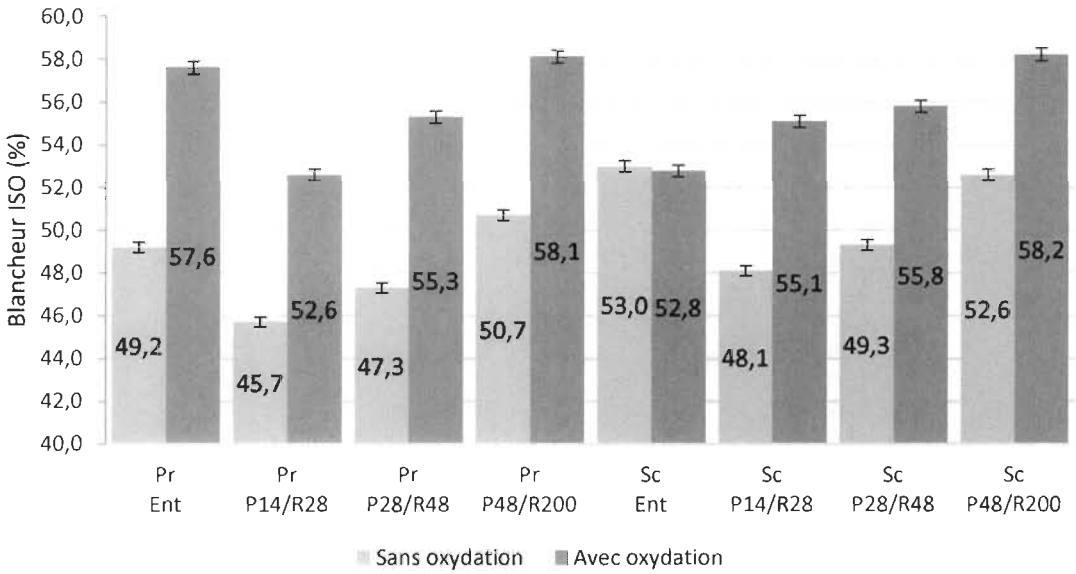

Figure 4.6 Niveau de blancheur de chaque fraction avec et sans oxydation

On observe pour la majorité des fractions une forte augmentation de la blancheur après oxydation. La réaction semble donc avoir un impact sur les chromophores de la lignine présente dans la pâte thermomécanique. Cette hypothèse ne peut être appuyée par la littérature puisque l'oxydation TEMPO est majoritairement étudiée sur la pâte Kraft blanchie ce qui ne permet pas d'observer une variation de la blancheur. Il est donc possible que la réaction au TEMPO ait un impact sur les chromophores de la lignine.

Bien que difficile à démontrer, il est probable que le blanchiment observé sur les pâtes provient de l'hypochlorite de sodium. En effet, le NaOCl est connu comme étant un agent blanchissant en pâtes et papier. Au cours de la réaction, l'hypochlorite de sodium réagit avec le bromure de sodium dans le cycle TEMPO mais il est possible qu'il agisse aussi directement sur la pâte pour la blanchir. De plus, lors de la détermination des quantités de réactifs, seul les quantités de TEMPO et de bromure de sodium ont été optimisées. L'hypochlorite de sodium est donc introduit en large excès, ce qui en rend disponible pour les réactions de blanchiment. Le NaOCl non utilisé dans le cadre de l'oxydation va donc agir sur la pâte pour la blanchir ce qui explique probablement les fortes augmentations de blancheur.

On constate cependant que la blancheur de la PTM secondaire entière n'a pas augmentée. Cette observation s'explique par la composition de la pâte utilisée. En effet, la pâte thermomécanique secondaire entière est directement obtenue après le deuxième raffinage et ne subit aucun traitement ultérieur. Or, au cours du second raffinage, la diminution de la taille des fibres et l'ouverture de leur paroi libère des matières extractibles [10]. Ces matières extractibles étant conservées dans la pâte secondaire entière, la réaction TEMPO pourrait réagir avec ces contaminants qui sont ensuite éliminés par des lavages avant de fabriquer les feuilles. La présence de contaminant dans la pâte secondaire entière a probablement un effet sur l'oxydation.

L'étude de la blancheur n'est pas poussée mais plusieurs informations peuvent être retenues de ces mesures. Tout d'abord on peut voir que la quantité d'hypochlorite de sodium lors de la réaction est trop importante. Pour effectuer uniquement l'oxydation (c'est à dire sans blanchir la pâte) la quantité de NaOCl doit être optimisée. Cela permettra en plus de limiter les variations de pH lors de la réaction et donc d'optimiser l'oxydation TEMPO. L'étude de la blancheur met également en évidence la présence de contaminant dans la pâte secondaire entière. Un lavage de la pâte avant l'oxydation pourrait permettre de modifier son comportement vis à vis de l'oxydation et est donc à étudier.

4.4 Oxydation des fibres longues avant recombinaison de la pâte

En analysant les résultats des tests mécaniques, on constate que l'oxydation au TEMPO a un impact plus important sur les fractions de fibres longues. De plus, au niveau industriel, la pâte n'est pas séparée en autant de fraction. On a généralement une séparation de la taille des fibres en deux avec d'un côté les fibres longues et de l'autre les fines. Dans notre étude, l'équivalent des fibres longues séparées à l'échelle industrielle correspond à un regroupement des fractions R14, P14/R28 et P28/R48. Naturellement, les fibres restantes sont les fibres fines.

Dans le but de se rapprocher d'une utilisation industrielle, les pâtes entières sont séparées au Bauer McNett. Les fractions R14, P14/R28 et P28/R48 sont alors mélangées, tout en respectant leur proportion dans la pâte entière, pour être oxydées ensemble. Après la réaction, les fibres longues oxydées (R48) sont recombinées avec les fibres courtes (P48) dans les bonnes proportions pour former une pâte similaire à la pâte entière de départ. Dans le but d'isoler les effets des lavages, les pâtes sont également séparées puis recombinées sans faire d'oxydation.

Dans cette partie, seul les propriétés mécaniques sont analysées et donc plus particulièrement les indices de rupture et de déchirure. On obtient pour la pâte primaire et secondaire quatre séries de feuilles à étudier : la pâte entière non oxydée (Pr et Sc NO), la pâte entière fractionnée puis recombinée sans oxydation (Pr et Sc RNO), la pâte entière fractionnée puis recombinée avec les fibres longues oxydées (Pr et Sc PO) et la pâte entière totalement oxydée sans fractionnement (Pr et Sc O). On retrouve l'ensemble des résultats sur les Figure 4.7 et Figure 4.8.

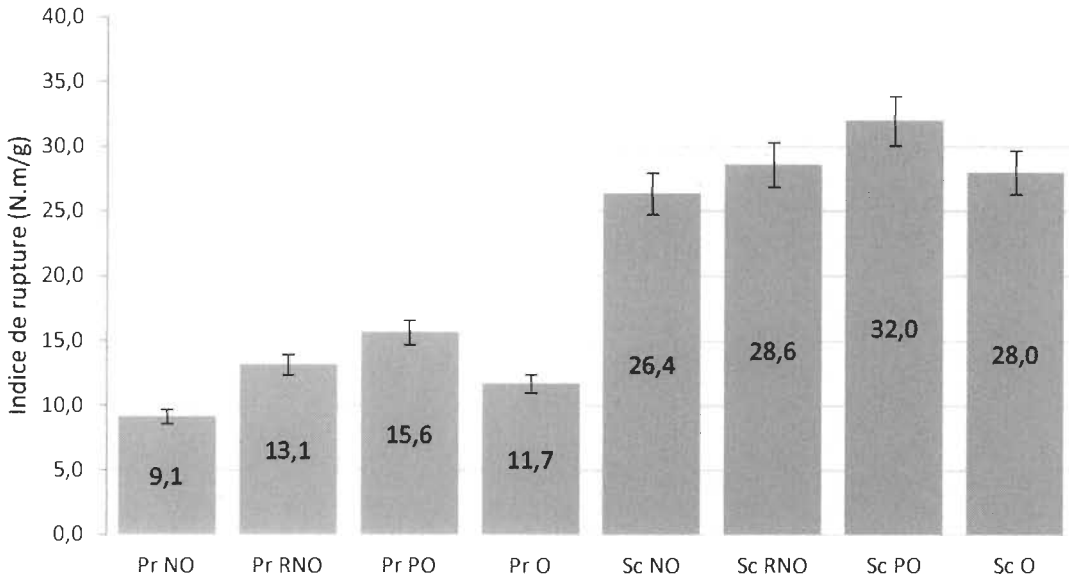

Figure 4.7 Résultats des tests de rupture pour les pâtes recombinées

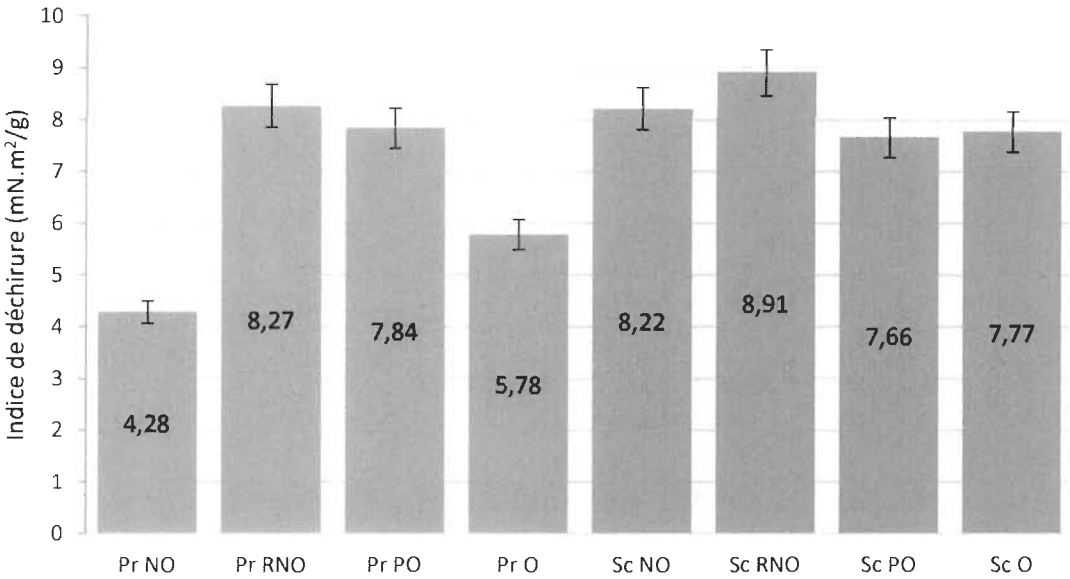

Figure 4.8 Résultats des tests de déchirure pour les pâtes recombinées

En comparant les résultats de la pâte primaire non oxydées (Pr NO) et recomposée non oxydées (Pr RNO), on peut voir que le lavage imposé par le fractionnement et la recombinaison de la pâte a un effet sur les résistances mécaniques. La différence est moins importante pour la pâte secondaire (entre Sc NO et Sc RNO) mais une tendance semble également se dégager. Ces différences s'expliquent du fait qu'au cours du

lavage, des matières extractibles sont éliminées ce qui permet d'augmenter les résistances mécaniques du papier [10].

De plus, on constate une différence de résultat entre les pâtes entièrement oxydées (O) et partiellement oxydées (PO). L'effet du lavage a un impact dans cette différence mais l'oxydation des fibres longues également. D'après l'évolution de la rupture on peut affirmer que le potentiel de liaison des fibres longues est augmenté. Les fibres fines présentent, même sans oxydation, une très bonne cohésion. L'avantage d'oxyder uniquement les fibres longues est donc de cibler l'oxydation sur les fibres aux faibles résistances mécaniques.

En analysant l'indice de déchirure, on peut voir une diminution de la résistance entre les pâtes recomposées oxydées (PO) et non oxydées (RNO). L'indice de rupture montre que l'oxydation permet une meilleure cohésion des fibres ce qui signifie que la diminution de la résistance à la déchirure est causée par la diminution de la longueur des fibres.

Ces essais permettent à la fois d'affirmer que les fibres longues sont coupées au cours de l'oxydation TEMPO et que leur potentiel de liaison avec les autres fibres augmente. Si l'on cherche à augmenter la résistance à la rupture, il est favorable d'oxyder partiellement la PTM. Si c'est la résistance à la déchirure que l'on souhaite valoriser, l'oxydation partielle au TEMPO n'est pas nécessaire. Cependant, si on effectue la réaction sur les fibres longues, un ajustement des proportions des fibres longues et des fines doit permettre de trouver un mélange pour optimiser chacune des résistances.

4.5 Comparaison pâte Kraft et pâte thermomécanique oxydée

L'objectif initial de l'étude sur le renfort papetier est de remplacer une pâte Kraft par de la pâte thermomécanique oxydée. De manière générale, les meilleurs résultats pour la pâte thermomécanique oxydée sont obtenus avec la pâte secondaire recombinée dont les fibres longues sont oxydées (Sc PO). Cette pâte est comparée à trois pâtes Kraft de résineux à différents indices d'égouttages dans le tableau Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Comparaison de la pâte thermomécanique oxydée avec trois pâtes Kraft

	Sc PO	Kraft 1	Kraft 2	Kraft 3
Indice d'égouttage (mL)	/	442	500	564
Indice de rupture (N.m/g)	32,0	107,2	103,4	93,5
Indice de déchirure ($mN.m^2/g$)	7,66	9,79	10,49	11,26

Comme on peut le voir dans le tableau, la résistance à la rupture de la PTM oxydée est nettement inférieure à celle des pâtes Kraft. Bien que le potentiel de liaison entre les fibres est augmenté grâce à l'oxydation TEMPO, la cohésion entre les fibres de la PTM est nettement moins bonne que dans la pâte Kraft.

Malgré une cohésion des fibres bien meilleure dans la pâte Kraft que dans la PTM, une légère diminution de la déchirure est observable. La longueur des fibres est donc plus favorable à la déchirure dans la pâte thermomécanique que dans la pâte Kraft. Une amélioration de la cohésion des fibres de la PTM sans modifier la taille des fibres pourrait permettre d'obtenir une meilleure déchirure pour la pâte thermomécanique que pour la pâte Kraft.

Finalement, les résistances de la pâte thermomécanique oxydée sont plus faibles que celle de la pâte Kraft. La PTM ne peut donc pas être directement utilisée comme substitut à la pâte Kraft pour la formation de papier à partir d'une unique pâte à papier.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 5 - Oxydation forte pour la nanocellulose

Dans cette section, l'objectif est de former un matériau nanocellulosique puis de le caractériser. Pour obtenir la pâte à papiers à l'échelle nanométrique, une oxydation TEMPO poussée est effectuée. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les conditions de réaction pour obtenir un nombre de groupements carboxyliques le plus élevé possible. Ensuite, des films de nanocellulose sont formés pour toutes les fractions étudiées. L'objectif est alors de déterminer plusieurs propriétés de ces films pour les comparer entre eux.

5.1 Détermination des quantités de réactifs pour l'oxydation forte

Comme expliqué, la première étape est de déterminer les quantités de réactifs nécessaires pour obtenir un nombre de groupements carboxyliques le plus élevé. Comme pour l'oxydation faible, l'oxydation de la pâte Kraft est utilisée comme référence. Les quantités de TEMPO, de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium sont ensuite augmentées graduellement. Dans le cadre de l'oxydation faible, la quantité de NaOCl n'a pas été modifiée pour garder un large excès d'hypochlorite. Pour l'oxydation forte, il est nécessaire de faire varier la quantité de NaOCl avec les autres réactifs, si la quantité de référence est conservée, l'oxydation ne sera pas optimale.

Pour le reste de l'oxydation, les mêmes conditions sont conservées, à savoir un pH entre 10 et 10,5, réaction à température ambiante et temps de réaction de 1h30 où l'hypochlorite est ajouté pendant les 30 premières minutes.

On retrouve dans le tableau Tableau 5.1, les expériences effectuées, les quantités de réactifs correspondant et la réponse en groupements carboxyliques obtenues. Les oxydations sont effectuées sur la pâte thermomécanique secondaire entière uniquement pour ensuite être généralisées à toutes les fractions.

Tableau 5.1 Détermination des quantités des réactifs pour l'oxydation forte au TEMPO

Expérience	Référence Kraft	2 x TEMPO 2 x NaBr 2 x NaOCl	3 x TEMPO 3 x NaBr 3 x NaOCl	4 x TEMPO 4 x NaBr 4 x NaOCl
Masse de pâte sèche (g)	30	30	30	30
NaOCl (mmol/g)	3,10	6,20	9,30	12,40
TEMPO (mmol/g)	0,10	0,20	0,30	0,40
NaBr (mmol/g)	0,61	1,22	1,83	2,44
Carboxyles (mmol/kg)	**990**	**805**	**1461**	**1165**

Comme le montre les résultats, le plus fort taux de groupements carboxyliques est obtenu lorsque les quantités de réactifs sont multipliées par trois par rapport à la référence. Le nombre de groupements carboxyliques obtenu en multipliant les quantités de réactif par deux est inférieur à la référence utilisée même si les réactifs sont introduits en plus grande quantité. Bien que les proportions optimales sont conservées entre les réactifs, l'hypochlorite de sodium peut intervenir dans le cycle TEMPO ou dans le blanchiment de la pâte. Étant donné qu'une grande quantité de NaOCl est rapidement introduite dans le milieu réactionnel, l'hypochlorite ne sera pas exclusivement utilisé dans le cycle TEMPO. La quantité d'hypochlorite qui intervient dans l'oxydation TEMPO est alors insuffisante. Il est par conséquent nécessaire d'ajouter le NaOCl sur un temps plus long pour favoriser l'oxydation TEMPO.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

L'expérience multipliant les quantités de réactif par quatre montre qu'une surdose de réactif est introduite. À la place de favoriser la réaction d'oxydation, il est possible que l'oxydation engendre une dégradation des fibres et leur solubilisation partielle. Lors de la mesure des groupements carboxyliques, elles seront alors éliminées avec la solution lors de la filtration, ce qui ne les rendra plus disponible pour le dosage conductimétrique.

Finalement, étant donné que l'on souhaite avoir le plus fort taux de groupements carboxyliques possible, les conditions retenues pour l'oxydation forte sont celles de l'expérience multipliant les réactifs par trois, c'est à dire :

- Température ambiante
- pH entre 10 et 10,5
- Volume réactionnel de 3L
- 30 g pâte sèche
- 0,30 mmol de TEMPO / g pâte sèche
- 1,83 mmol de NaBr / g pâte sèche
- 9,30 mmol de NaOCl / g de pâte sèche

5.2 Évolution des groupements carboxyliques de la PTM

Les conditions de réaction étant déterminées, l'oxydation est effectuée sur toutes les fractions pour observer l'évolution du nombre de groupements carboxyliques en fonction de la taille des fibres. On retrouve l'ensemble des résultats sur la Figure 5.1.

Les différences de résultats observables entre les pâtes primaires et secondaires ne sont pas assez importantes pour être significatives. L'oxydation forte au TEMPO a donc le même impact sur une fraction de pâte primaire ou secondaire.

On peut toutefois constater que suivant la fraction de taille, les taux de groupements carboxyliques sont différents. Les fibres de la fraction P48/R200 étant plus courte que pour la fraction R14, un plus grand nombre de fibres est oxydé pour une même masse de pâte ce qui va grandement augmenter le nombre de terminaison de fibres et donc de

cellulose exposée ce qui permet ainsi d'obtenir un taux de groupements carboxyliques plus important pour les fractions P48/R200 et plus faible pour les fractions R14.

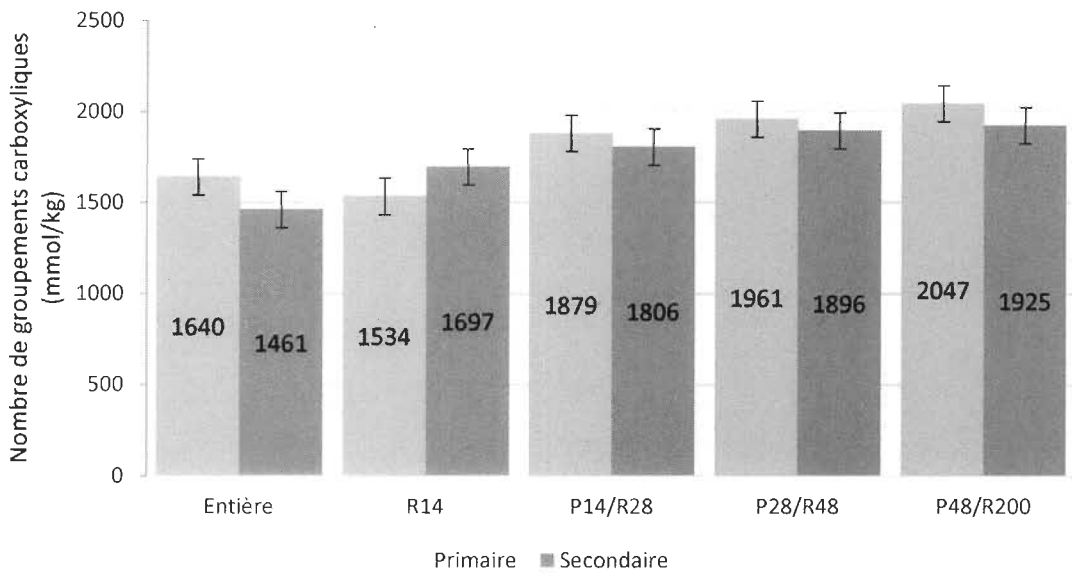

Figure 5.1 Évolution des groupements carboxyliques des fractions de PTM ayant subit une oxydation forte au TEMPO

Pour l'étude des films cellulosiques, trois autres fractions sont étudiées afin d'obtenir le maximum d'informations sur le matériau obtenu et qui correspondent aux fractions obtenues au niveau industriel. On retrouve ainsi dans le tableau Tableau 5.2, les fractions supplémentaires et leurs groupements carboxyliques correspondant.

Tableau 5.2 Groupements carboxyliques de fractions supplémentaires étudiées

Fractions supplémentaires	Groupements carboxyliques (mmol/kg)
Primaire R48	1845
Primaire P48	2263
Secondaire P200	2500

5.3 Caractérisation des films de cellulose

A partir de la pâte oxydée, des films de celluloses sont formées dans des coupelles en aluminium. Les propriétés de ces films sont ensuite étudiées pour obtenir le maximum d'informations sur le matériau fabriqué.

5.3.1 Imagerie microscopique des films

La première analyse effectuée est une imagerie au microscope électronique à balayage (MEB) des films obtenus à partir des pâtes entières primaire et secondaire. A l'œil nu et au touché, on remarque que les deux côtés des films sont différents. Le côté en contact avec la coupelle d'aluminium lors du séchage est lisse contrairement à l'autre côté, exposé à l'air libre, qui est rugueux. On peut voir sur la Figure 5.2 les images microscopiques pour les deux côtés des films des pâtes entières primaire et secondaire.

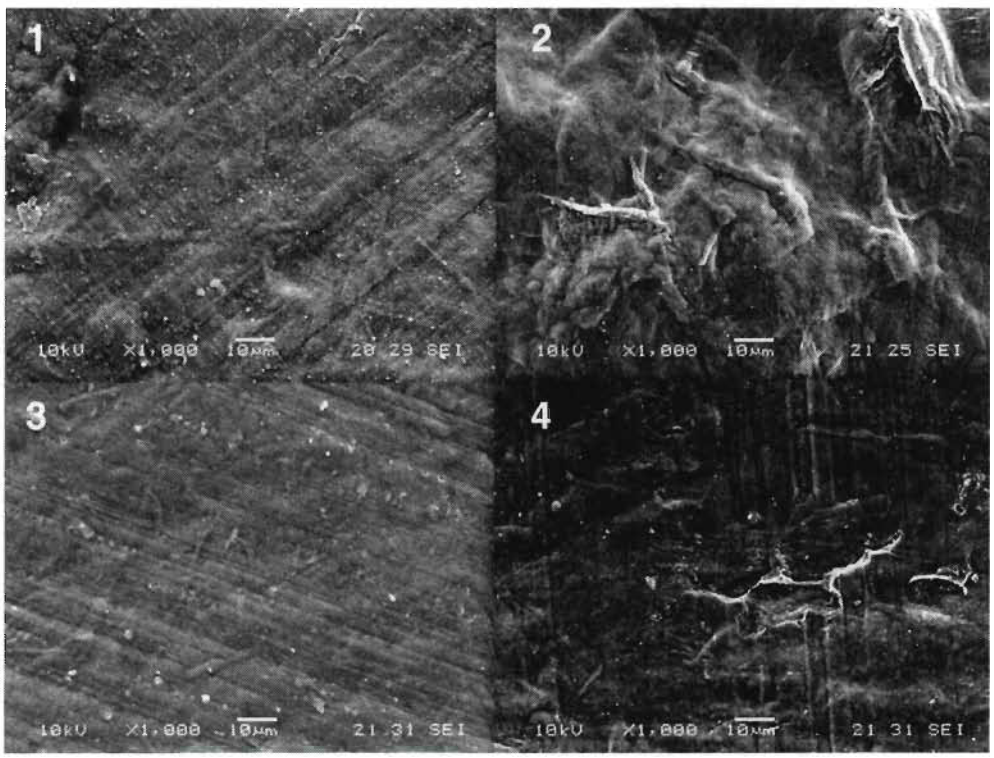

Figure 5.2 Images MEB des films cellulosiques des pâtes entières primaire côté lisse (1) et rugueux (2) et secondaire côté lisse (3) et rugueux (4)

Sur ces différentes images on peut voir que le recouvrement du support est total. Il est par conséquent possible d'obtenir de bon film sans zone vide. De plus, sur l'image 2, des amas de fibres sont clairement visible du côté rugueux du film. Cette différence de rugosité entre les faces d'un film pourrait être intéressante pour diversifier les applications des films de cellulose.

De plus, sur les images on observe des points blancs qui correspondent à des zones non conductrices. Cela est probablement dû à des résidus de produits chimiques ou de lignine re-précipitée. Un lavage plus abondant, de la pâte ou des films, pourrait éliminer ces résidus.

Enfin, les images analysées ne permettent pas de déterminer la taille des fibres dans les films. Une imagerie du côté rugueux d'un film de la fraction S R100/200 est alors réalisée (Figure 5.3).

Figure 5.3 Image MEB du côté rugueux d'un film de la fraction Sc P48/R200

Sur cette dernière image, on peut voir une fibre de plusieurs micromètres au niveau des flèches noires mais également des fibres à l'échelle nanométrique au bout des flèches

blanches notamment. Étant donné que la pâte utilisée est une pâte thermomécanique contenant de la lignine et au vu de la taille des fibres observables sur la dernière image MEB, le matériau obtenu est un matériau microlignonanocellulosique.

5.3.2 Propriétés physiques des films

L'application finale des films dépend des caractéristiques physiques du matériau. L'objectif de cette partie est donc de déterminer la résistance mécanique des films, son caractère hydrophile ou hydrophobe ou encore la transmission de la lumière à travers ces films.

Dans un premier temps, des tests de rupture sont effectués sur les films pour déterminer le module de Young des films. Ce paramètre permet d'obtenir des informations sur la capacité des films à s'opposer à la déformation avant la rupture. Un autre paramètre est étudié, la contrainte à la rupture qui permet d'évaluer la force nécessaire pour rompre le film. On retrouve l'ensemble des résultats à ces tests de traction sur les Figure 5.4 et Figure 5.5.

De manière générale, les films de la pâte primaire sont plus élastiques que les films de la pâte secondaire qui sont plus rigides puisque les modules de Young obtenus pour les pâtes primaires sont inférieurs à ceux pour les fractions secondaires En effet, les microfibrilles de surface obtenues par le deuxième raffinage qui sont ensuite oxydées augmentent les liens entre les fibres de la pâte secondaire ce qui permet d'obtenir une structure plus résistante à la déformation. Le potentiel de liaison plus faible entre les fibres de la pâte primaire permet en revanche d'avoir un film moins résistant mais plus élastique. Ces résultats sont appuyés par les résultats de la contrainte à la rupture. On peut voir de manière générale que les films des fractions primaires rompent à une force plus faible que pour les fractions secondaires. Les résultats de contrainte à la rupture permettent également de voir que les films des fractions de fibres longues (Sc P14/28 ou Sc P28/R48) sont plus résistant à la rupture que ceux faits de fibres courtes (Sc P48/R200 ou Sc P200) pour une aptitude à la déformation assez semblable. Ici encore, suivant l'application que l'on souhaite, il est possible d'obtenir un matériau plus ou moins élastique et plus ou moins résistant en fonction de la fraction de pâte initiale.

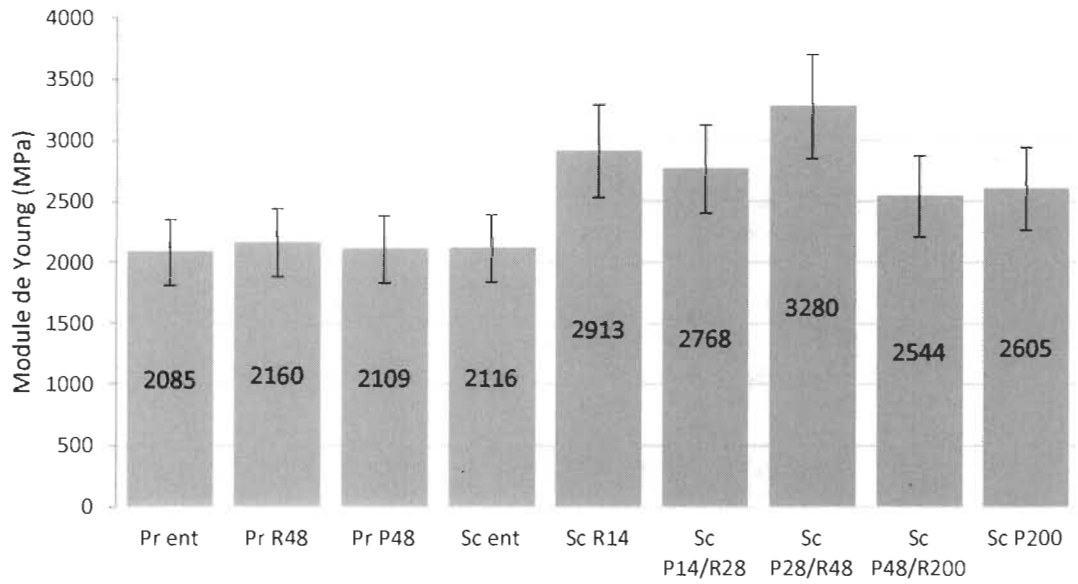

Figure 5.4 Module de Young des films de cellulose pour chaque fraction

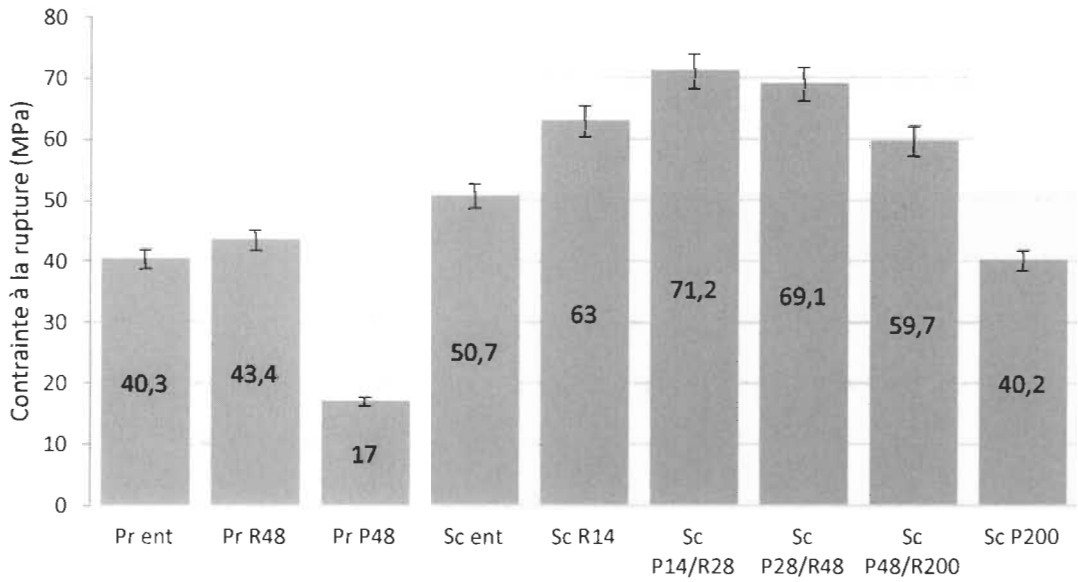

Figure 5.5 Contrainte à la rupture des films de cellulose pour chaque fraction

L'autre test mécanique effectué est le test d'éclatement. Les films n'ayant pas toujours la même épaisseur et le même grammage, les résultats sont normalisés pour permettre de les comparer entre eux. Les résultats des tests sont répertoriés sur la Figure 5.6.

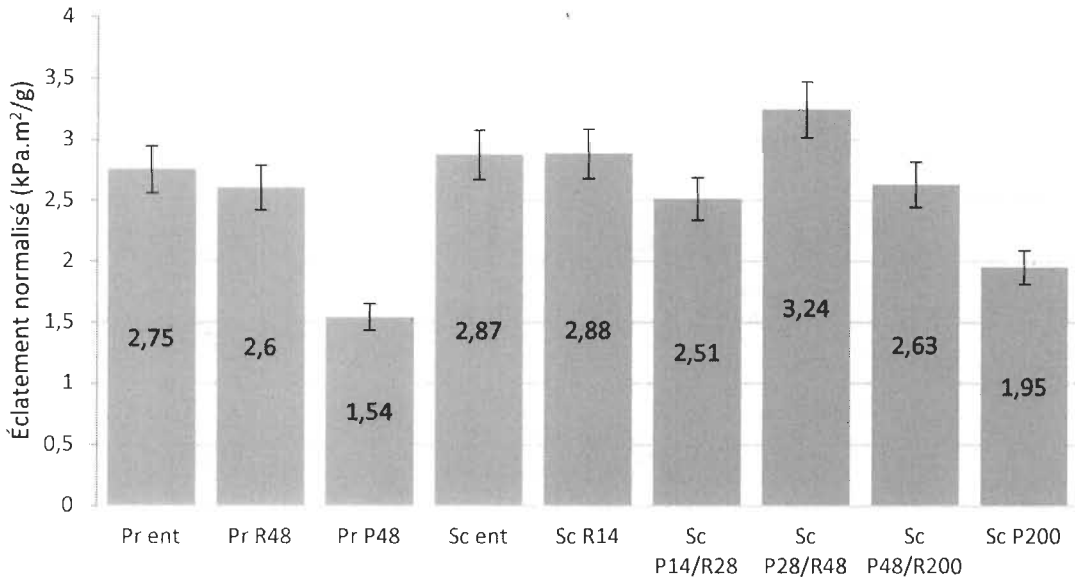

Figure 5.6 Éclatement normalisé des films de cellulose pour chaque fractions

Les résultats ne mettent pas en évidence une différence entre les pâtes primaires et secondaires mais plutôt en fonction de la taille initiale des fibres. En effet, on peut voir que la résistance à l'éclatement est meilleure pour les fractions de fibres longues. Ces résultats couplés à ceux des tests de rupture peuvent mettre en évidence une disparité entre la taille des fibres dans les films. Les films des fractions longues ont probablement une longueur moyenne des fibres plus importante que pour les films formés à partir des fractions courtes. Cela veut donc dire qu'il est préférable d'utiliser les fibres les plus fines pour obtenir un matériau possédant les fibres les plus courtes lors de l'oxydation forte des pâtes thermomécaniques.

En plus du comportement des films à des contraintes physiques, il est intéressant d'observer l'interaction des films avec l'eau. Les films obtenus à partir d'une pâte Kraft sont logiquement hydrophiles car les fibres sont composées presque exclusivement de cellulose. Or avec la pâte thermomécanique, la lignine, qui est hydrophobe, est conservée. Contrairement au matériau issu de pâte Kraft il est donc possible que les films formés à partir de PTM soient hydrophobes.

Pour déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe des films, des tests d'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface lisse des films sont effectués. Un angle

inférieur à 90° est caractéristique un matériau hydrophile et si l'angle est supérieur à 90°, le matériau est hydrophobe. Les angles de contact mesurés sont exposés sur la Figure 5.7.

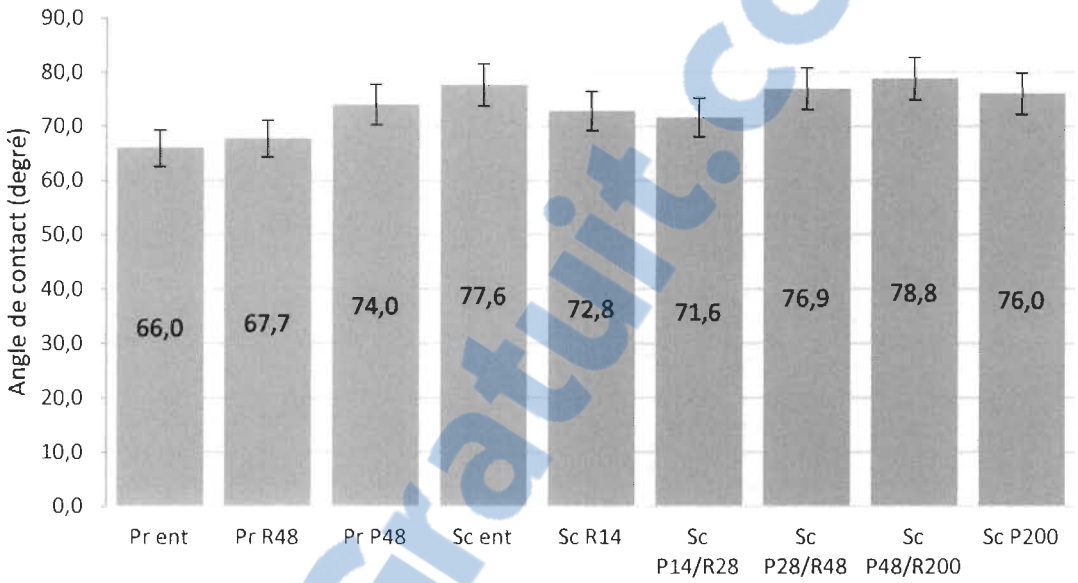

Figure 5.7 Angle de contact des films de nanocellulose pour chaque fractions

On peut constater que les films des fractions de fibres fines sont légèrement plus hydrophobes que les films des fractions de fibres longues. Les films sont donc plus imperméables à l'eau probablement grâce à la taille nanométrique des fibres qui permet un meilleur recouvrement et donc de limiter la diffusion rapide de l'eau dans les films. Malgré la présence de lignine, la pâte ne peut être qualifiée d'hydrophobe. Il est donc fort probable que l'oxydation TEMPO attaque également les alcools de la lignine ce qui diminue son caractère hydrophobe et donc rend la pâte hydrophile.

Enfin, le dernier test effectué sur les films est un test de transmission de la lumière à travers le matériau. Les films obtenus sont transparents mais la distribution de fibres semble changée suivant la longueur des fibres oxydées et cela peut avoir un impact sur la quantité de lumière qui est diffusée. L'épaisseur des films peut également influencée la quantité de lumière diffusée à travers les films. Les résultats des tests de transmission de la lumière sont donc couplés à l'épaisseur moyenne des films d'une fraction sur la Figure 5.8.

Rapport-Gratuit.com

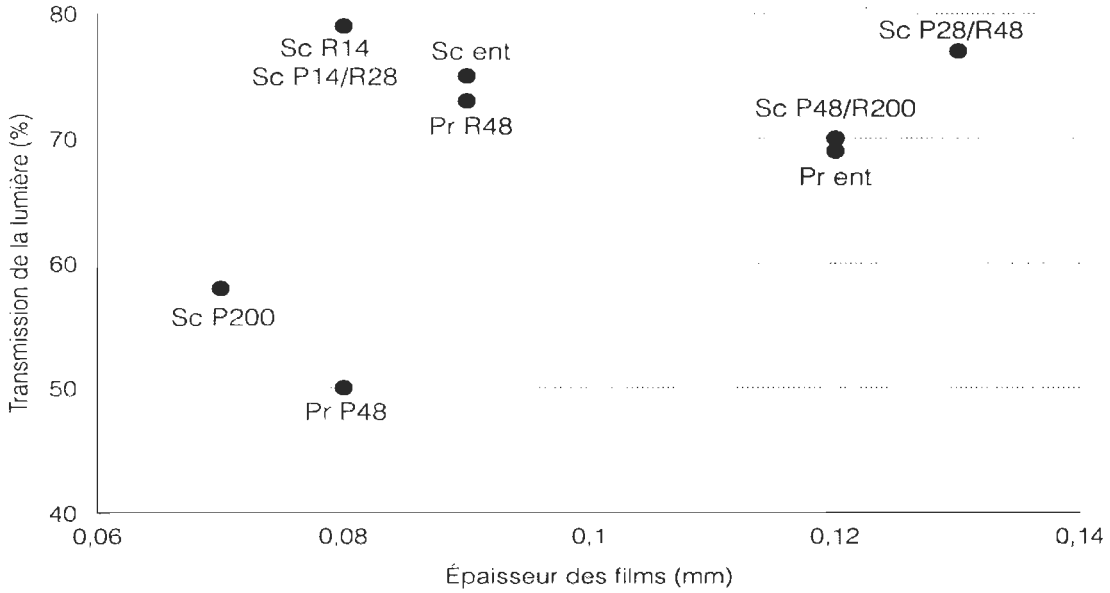

Figure 5.8 Transmission de la lumière pour chaque fractions en fonction de l'épaisseur de film de cellulose

On peut voir à travers les résultats qu'il est possible d'obtenir différentes transmissions de la lumière suivant la fraction oxydée et ce malgré l'épaisseur des films obtenus. On peut voir par exemple qu'il est possible d'avoir un film fin pour la fraction Pr P48 avec une faible transmission comme il est possible d'obtenir un film plus épais avec une meilleure transmission de la lumière pour la fraction Sc P28/R48. Suivant l'épaisseur et la transmission de lumière souhaitées, il est possible qu'une fraction soit plus favorable qu'une autre.

La caractérisation des films de cellulose obtenus permet d'obtenir de nombreuses informations sur le matériau. Tout d'abord, les films sont composés à la fois de fibres, à l'échelle micro et nanométrique, et de résidu de produits chimiques ou lignines re-précipitées (correspondant aux points blancs sur les images MEB). Les tests mécaniques montrent qu'il est possible d'obtenir un matériau plus ou moins résistant et élastique suivant la fraction initiale oxydée. Enfin, malgré la présence de lignine dans la PTM, les films formés sont hydrophiles. Il est par conséquent probable que la réaction au TEMPO aiet un impact sur la lignine de la PTM. Tous ces paramètres laissent imaginer que la pâte thermomécanique fortement oxydée peut-être utilisée dans de nombreuses applications à l'échelle nanométrique.

Chapitre 6 - Expériences complémentaires

Au cours de la recherche sur le renfort papetier ou sur la nanocellulose, des expériences complémentaires ont été effectué sans toutefois s'inscrire totalement dans l'une ou l'autre partie de la recherche. Cette section vise donc à apporter de nouvelles informations sur l'impact de l'oxydation TEMPO sur la pâte thermomécanique.

Trois études permettent d'en apprendre plus sur l'oxydation TEMPO, le renfort papetier et une application de la nanocellulose. Dans un premier temps, une oxydation TEMPO est effectuée sur la PTM à une température plus élevée qui correspond davantage aux conditions de réaction potentielles en industrie. Ensuite, dans la section sur le renfort papetier, il a été montré que la PTM oxydée ne peut remplacer la pâte Kraft pour fabriquer des feuilles à partir d'une unique pâte. Or dans l'industrie des pâtes et papiers, un mélange entre la pâte thermomécanique et la pâte Kraft est utilisé pour obtenir un grade de papier particulier. Une étude a donc pour objectif d'essayer de remplacer la totalité de la pâte Kraft de ce mélange. Enfin, une autre propriété des feuilles est analysée dans cette partie à savoir la rétention de charge. Dans l'industrie, des agents de rétention sont ajoutés à la pâte pour lui permettre de capter plus de pigment. Le but de cette étude est donc d'observer l'impact de l'oxydation TEMPO sur la rétention de charge.

6.1 Effet de la température sur l'oxydation TEMPO

Dans le but d'étudier la réaction TEMPO dans des conditions industrielles, une oxydation de la PTM secondaire entière à 60°C est effectuée. En effet, la température ambiante en usine est de 60 à 70°C ce qui peut avoir un impact sur l'oxydation TEMPO. L'évolution des propriétés mécaniques entre la pâte secondaire non oxydée, la pâte secondaire oxydée à 24°C et la pâte secondaire oxydée à 60°C est représentée sur la Figure 6.1.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

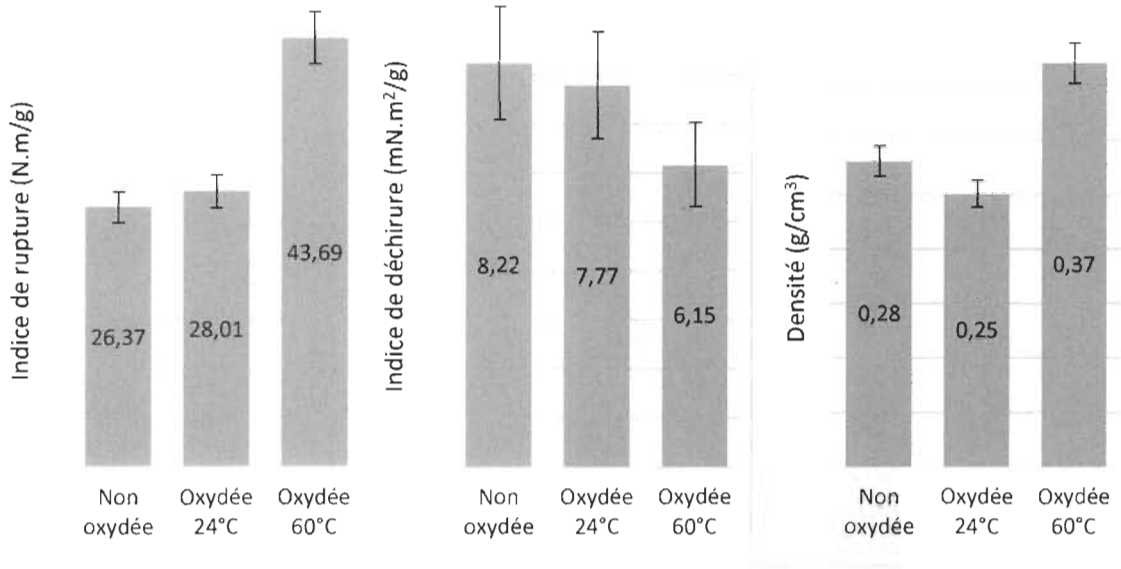

Figure 6.1 Évolution des propriétés mécaniques avec la température

Le nombre de groupements carboxyliques dans la pâte après l'oxydation à 60°C a atteint les 800 mmol/kg qui est bien plus élevé que les 499 mmol/kg obtenus à température ambiante pour les mêmes quantités de réactif. Le potentiel de liaison est par conséquent fortement augmenté. De plus, l'augmentation de la densité montre que la taille des fibres est nettement réduite lors de l'oxydation. On comprend ainsi l'importante augmentation de l'indice de rupture étant donné l'amélioration de la cohésion des fibres. En contrepartie, malgré une force de liaison plus forte entre les fibres, la diminution de la longueur des fibres implique une baisse de la résistance à la déchirure.

Étant donné que l'on souhaite conserver un taux de groupements carboxyliques aux alentours de 400 mmol/kg, l'augmentation de la température n'est pas favorable pour les conditions de réactions choisies. Cependant, pour adapter la réaction à une utilisation en usine, c'est à dire à 60°C, et en visant les 400 mmol/kg de groupements carboxyliques, il suffit de réduire les quantités des réactifs. Cela permettra alors de diminuer le taux de groupements carboxyliques de 800 à 400 mmol/kg et de diminuer les coups de production étant donné qu'une plus faible quantité de réactif est nécessaire.

6.2 Mélange de pâte pour la fabrication de papier

Dans le chapitre 4, il a été montré qu'il n'est pas possible de remplacer un papier à base de pâte Kraft par un papier de pâte oxydée. Cependant, l'industrie papetière fabrique également des grades de papier mélangeant à la fois de la pâte Kraft et de la pâte thermomécanique non oxydée. Dans cette partie, l'objectif est d'évaluer la quantité de Kraft potentiellement remplaçable dans un mélange de 70% de pâte thermomécanique non oxydée et 30% de pâte Kraft pour produire un papier aux mêmes résistances mécaniques.

6.2.1 Mélange de pâte avec de la PTM faiblement oxydée

Dans un premier temps, différentes proportions de pâte Kraft du mélange sont remplacées par de la PTM faiblement oxydée. Deux pâtes oxydées sont étudiées pour remplacer la pâte Kraft : la pâte secondaire entière (Sc ent) et la fraction de fibre longue oxydée (Sc R48).

Dans le tableau Tableau 6.1, on retrouve les résultats des tests mécaniques pour chaque mélange et pour les deux pâtes oxydées. Les proportions des mélanges sont définies par la notation X/Y/Z correspondant à :

- X : la proportion de PTM secondaire non oxydée (NO) (70% pour tous)
- Y : la proportion de pâte Kraft (Kr) (de 30 à 0%)
- Z : la proportion de PTM secondaire faiblement oxydée (fO) (0 à 30%)

Les résultats montrent clairement que même dans un mélange de pâtes, la pâte Kraft ne peut être totalement remplacée par de la PTM faiblement oxydée. On constate cependant des résultats intéressant pour le mélange 70/20/10 avec la pâte secondaire entière oxydée et le mélange 70/10/20 avec uniquement les fibres longues oxydées. En effet, bien que les résistances obtenues sont légèrement plus faibles, 10 à 20% de la pâte Kraft est remplacée ce qui permet de produire un papier aux résistances mécaniques similaires.

Les résultats pour l'oxydation des fibres longues tendent à montrer qu'il existe un mélange optimal pour lequel les résistances seront maximales. Ce mélange correspond à

un équilibre entre la cohésion et la longueur des fibres. La portion de pâte Kraft agit principalement sur résistance à la rupture du papier et donc sur la cohésion des fibres dans la feuille. Comparativement à la pâte secondaire entière, l'oxydation sur les fibres longues permet de conserver une bonne cohésion des fibres tout en ayant plus de fibres longues favorable pour la déchirure.

Tableau 6.1 Résistances mécaniques des feuilles de plusieurs mélanges de pâte Kraft et pâtes thermomécaniques oxydée et non oxydée

	Rupture (N.m/g)		Déchirure ($mN.m^2/g$)	
Pâte oxydée (NO / Kr / fO)	Sc ent	Sc R48	Sc ent	Sc R48
70 / 30 / 0 (référence)	37,7		13,36	
70 / 20 / 10	33,0 (-12,5%)	28,4 (-24,7%)	12,59 (-5,8%)	10,63 (-20,4%)
70 / 10 / 20	27,7 (-26,5%)	33,7 (-10,6%)	10,87 (-18,6%)	12,28 (-8,0%)
70 / 0 / 30	24,6 (-34,7%)	19,1 (-49,4%)	9,77 (-26,9%)	9,47 (-29,1%)

6.2.2 Mélange sans pâte Kraft et avec de la PTM faiblement et fortement oxydée

Cette étude est approfondie en éliminant la totalité de la pâte Kraft du mélange. L'utilisation de la pâte faiblement oxydée n'étant pas suffisante pour remplacer la fraction de Kraft, une proportion de PTM fortement oxydée, étudiée pour la fabrication d'un matériau nanocellulosique, est ajoutée aux mélanges des pâtes thermomécaniques. Les mélanges de PTM à différents niveaux d'oxydation sont uniquement étudiés sur la pâte secondaire entière.

La proportion de pâte secondaire non oxydée n'est pas changée dans les mélanges. Les quantités de pâtes faiblement et fortement oxydées sont, elles, modifiées pour observer l'évolution des résistances mécaniques avec la présence de pâte fortement oxydée. Les résultats des tests sont exposés dans le Tableau 6.2 où la notation X/Y/Z des mélanges correspond à :

- X : la proportion de PTM secondaire non oxydée (NO) (70% pour chaque mélange)
- Y : la proportion de PTM secondaire faiblement oxydée (fO) (de 30 à 0%)
- Z : la proportion de PTM secondaire fortement oxydée (FO) (0 à 30%)

Tableau 6.2 Résistances mécaniques des feuilles de plusieurs mélanges de pâtes thermomécaniques non oxydée, faiblement oxydée et fortement oxydée

Mélange (NO / fO / FO)	Rupture (N.m/g)	Déchirure ($mN.m^2/g$)
Référence avec Kraft	37,7	13,36
70 / 30 / 0	24,6 (-34,7%)	9,77 (-26,9%)
70 / 25 / 5	27,3 (-27,6%)	11,30 (-15,4%)
70 / 20 / 10	28,2 (-25,2%)	10,19 (-23,7%)
70 / 0 / 30	31,9 (-15,4%)	8,78 (-34,3%)

On peut voir à l'aide des résultats que l'ajout de pâte fortement oxydée permet d'améliorer la résistance à la rupture des feuilles. Les fibres courtes et chargées en groupements carboxyliques augmentent fortement la cohésion des fibres du papier.

En contrepartie, la taille moyenne des fibres dans les feuilles diminue en ajoutant de la pâte fortement oxydée. On peut voir pour le mélange contenant 5% de PTM hautement

oxydée qu'il semble y avoir le meilleur équilibre entre la longueur moyenne des fibres et la cohésion entre elles.

L'ajout de la pâte thermomécanique fortement oxydée au mélange ne permet toujours pas d'obtenir les résistances mécaniques du mélange initiale PTM/Kraft. Toutefois, la proportion de pâte thermomécanique non oxydée (70%) n'a pas été changée pour l'ensemble des mélanges. Diminuer la quantité de pâte non oxydée et augmenter celle de pâte oxydée pourrait permettre d'améliorer les résistances et d'atteindre celle du mélange initial. Il faudra toutefois faire une analyse économique pour vérifier que le coût de production n'est pas supérieur à celui du mélange initial.

6.3 Étude de la rétention de charge

Suivant l'utilisation que l'on en fait, différents grades de papier sont nécessaires et des additifs sont parfois ajoutés au papier pour en modifier les propriétés. L'objectif est alors de retenir la quantité de charge souhaitée dans le papier tout en limitant les pertes.

De manière générale, des agents de rétention sont ajoutés au papier pour favoriser la rétention de charge. Toutefois, la capacité à retenir un composé dépend également de la nature de la pâte. Il est par conséquent intéressant d'étudier la capacité de rétention d'un papier contenant une fraction de fibres fortement oxydées. Bien que cette étude de rétention ne soit pas exhaustive, elle permet d'avoir une première approche du comportement des fibres oxydées face à des agents de rétention.

Étant donné qu'il est impossible de fabriquer un papier uniquement à partir de fibres fortement oxydées, un mélange similaire à ceux étudiés précédemment est réalisé. Ce mélange sera comparé au papier fabriqué uniquement de PTM secondaire entière non oxydée. Les résistances mécaniques du papier sont alors analysées ainsi que la rétention première passe inorganique pour une meilleure évaluation de la quantité de charge retenue pour des quantités d'agents de rétention fixes. La rétention première passe inorganique correspond au rapport du taux de cendre mesuré des feuilles sur le pourcentage massique de glaise ajoutée avant la fabrication des feuilles. On retrouve l'ensemble de ces résultats dans le Tableau 6.3.

Tableau 6.3 Évolution de la rétention de charge et des propriétés mécaniques des feuilles avec et sans pâtes fortement oxydées

Pâte	Glaise ajoutée (%)	Rupture (N.m/g)	Déchirure ($mN.m^2/g$)	Taux de cendre (%)	Rétention première passe inorganique (%)
100 % secondaire non oxydée	0	27,2	7,93	0,44	/
	21,5	21,7	6,76	8,50	39
	41,0	17,6	4,91	17,07	42
	56,2	9,7	3,56	28,36	50
70 % secondaire non oxydée 30 % secondaire fortement oxydée	0	32,3	6,14	2,10	/
	21,6	23,9	4,42	19,25	89
	41,0	12,2	3,18	32,95	80
	56,1	9,3	2,36	44,56	79

En analysant la rétention première passe inorganique dans le tableau, il est très clairement visible que la pâte contenant la fraction oxydée retient plus de charge que la pâte non oxydée. En effet, pour des quantités de glaise ajoutées équivalentes, la pâte non oxydée retient 40 à 50% de la charge alors que la pâte oxydée retient entre 80 et 90% de la charge. L'oxydation de la pâte thermomécanique permet donc très clairement d'augmenter la capacité de rétention de charge de la pâte ce qui permet alors d'utiliser une quantité de charge moins importante et donc de limiter les pertes pour un taux de charge ciblé dans la pâte.

Les résistances mécaniques des feuilles diminuent avec la quantité de glaise ajoutée dans la pâte. Les résultats des résistances sont représentés dans la Figure 6.2 pour faciliter l'analyse.

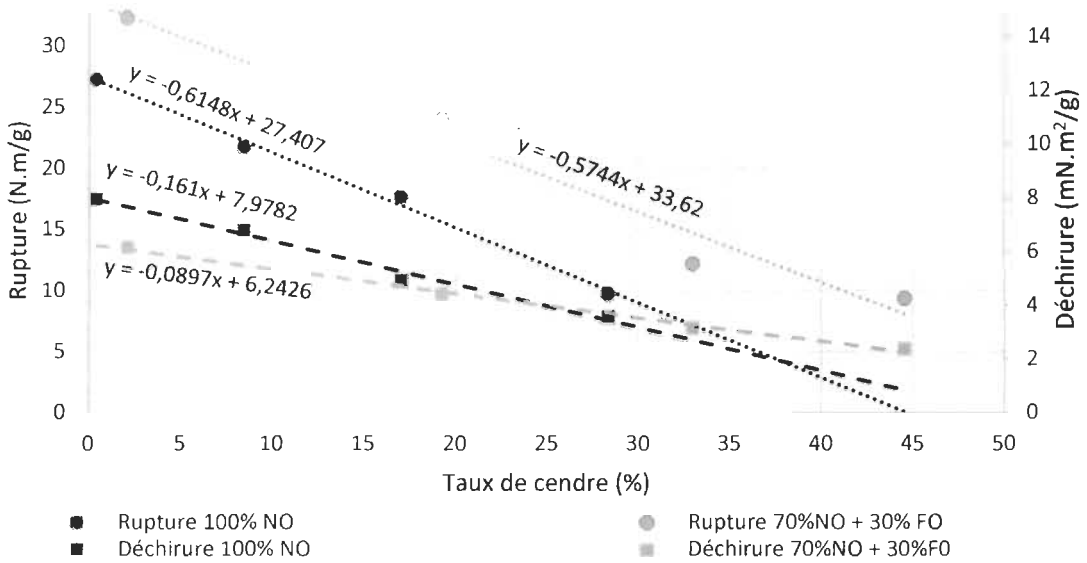

Figure 6.2 Évolution des résistances mécaniques selon le taux de cendre des feuilles

On peut voir sur la figure que la résistance à la rupture est affectée de la même manière pour les deux séries de feuilles étudiées. La résistance est meilleure pour les feuilles possédant une fraction oxydée mais la décroissance est similaire entre les séries. À l'inverse, la résistance à la déchirure est plus faible sans glaise pour la pâte contenant une fraction oxydée. Toutefois la diminution de la résistance à la déchirure avec la glaise est deux fois moins rapide avec la pâte oxydée ce qui permet d'avoir une meilleure résistance à la déchirure pour les feuilles hautement chargées.

De manière générale, les expériences effectuées dans ce chapitre doivent être approfondies. L'oxydation a une température proche des conditions industrielles montre qu'il est nécessaire d'adapter les quantités de réactifs pour que la réaction soit optimale dans le cadre du renfort papetier. De plus, l'utilisation de la pâte thermomécanique fortement oxydée semble judicieuse pour la fabrication du papier mais davantage d'essais sont nécessaires pour évaluer le potentiel de la nanocellulose pour le renfort

papetier. Si l'on cherche à remplacer la pâte Kraft du mélange type 70% PTM et 30% Kraft sans affecter les résistances mécaniques du papier, la proportion de PTM non oxydée devra probablement être modifiée. Il faudra alors faire une analyse économique pour vérifier qu'il est bien rentable de remplacer la fraction de Kraft. Enfin, l'analyse de la rétention de charge a été effectuée uniquement sur la glaise. D'autres essais devront nécessairement être réalisés sur différentes charges et à différents dosages de polymères pour déterminer le plein potentiel d'utilisation de la pâte oxydée pour la rétention de charge.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 7 - Conclusion

L'objectif principal de ce travail était de déterminer l'impact de l'oxydation au 4-acétamido-TEMPO sur la pâte thermomécanique. La réaction a été étudiée pour deux applications différentes de la pâte oxydée.

Dans un premier temps, l'oxydation est effectuée sur la pâte pour renforcer les résistances mécaniques du papier. La réaction au 4-acétamido-TEMPO étant peu étudiée sur la pâte thermomécanique, les conditions de réactions ont été déterminées avant d'évaluer l'impact sur le papier. Le fractionnement de la pâte en fonction de la taille des fibres permet de mieux comprendre l'effet du traitement sur la pâte. L'oxydation permet pour toutes les fractions d'augmenter les résistances mécaniques du papier et plus particulièrement lors de l'oxydation des fibres longues. L'ensemble des résultats permet de mettre en évidence une augmentation de la cohésion des fibres qui est obtenue grâce à l'augmentation du potentiel de liaison hydrogène. D'ailleurs, effectuer une oxydation au TEMPO uniquement sur les fibres longues de la pâte puis rajouter des fibres courtes permet d'obtenir le papier le plus résistant à partir de pâte thermomécanique. Toutefois, le papier obtenu ne permet pas de remplacer un papier exclusivement constitué de pâte Kraft.

L'étude d'un mélange de pâte composé initialement de 70% de pâte thermomécanique non oxydée et 30% de pâte Kraft permet en revanche de constater qu'il est possible de remplacer une fraction de la pâte Kraft par de la pâte oxydée au TEMPO. En substituant la pâte Kraft par la pâte faiblement oxydée, il est possible de remplacer un à deux tiers de la pâte Kraft dans le mélange sans avoir une diminution très importante des résistances du papier. De plus, la totalité de la pâte Kraft a été remplacée dans le mélange par de la pâte thermomécanique fortement oxydée. Les mêmes résistances mécaniques ne sont pas obtenues mais une modification du rapport PTM non oxydée et PTM oxydée devrait permettre d'améliorer les propriétés mécaniques et ainsi se rapprocher du mélange contenant de la pâte Kraft. De plus, l'ajout de 30% de pâte fortement oxydée dans le papier augmente la rétention de charge de 30 à 40% dans les feuilles ce qui permet de diminuer la quantité de charge nécessaire pour une valeur cible

de pigment dans le papier. La fraction oxydée permet également d'avoir des résistances mécaniques plus importantes pour les feuilles notamment pour d'importantes quantités de charge ajoutée. L'utilisation de fibres fortement oxydées peut donc être intéressante dans de nombreuses pâtes pour optimiser la fabrication de papier hautement chargée.

L'analyse de la blancheur du papier et de l'effet de la chaleur sur l'oxydation apporte des informations supplémentaires sur le traitement au TEMPO. L'évolution de la blancheur met en évidence l'ajout trop important d'hypochlorite de sodium à la réaction. Dans les conditions étudiées, le NaOCl n'est pas uniquement utilisé dans le cycle réactionnel du TEMPO mais agit également sur la pâte pour la blanchir. L'analyse de la blancheur permet également de mettre en évidence la présence de contaminants dans la pâte thermomécanique secondaire entière provenant du deuxième raffinage effectué sur la pâte. L'étude de l'effet de la chaleur permet quant à elle de montrer qu'il est nécessaire d'adapter les quantités de réactifs pour une exploitation industrielle.

Pour le deuxième secteur d'application étudié, la formation d'un matériau nanocellulosique, il a également fallu déterminer les conditions réactionnelles de l'oxydation TEMPO. Les résultats montrent qu'un taux très élevé de groupements carboxyliques peut être obtenu. Les images au MEB permettent d'observer des fibres à l'échelle du micromètre mais également du nanomètre. La caractérisation des films de cellulose obtenus à partir de la pâte fortement oxydée montre que les films pourront être utilisés pour différentes applications dépendamment de la transparence ou des caractéristiques mécaniques souhaités. De plus, les analyses effectuées poussent à croire que l'oxydation TEMPO n'agit pas uniquement sur la cellulose de la pâte à papier mais également sur la lignine qu'elle contient. Cette étude a donc démontrer qu'il est possible d'obtenir de la nanocellulose à partir de la PTM dont les applications devront être déterminées dans des recherches futures.

Pour la suite de la recherche, les observations faites à partir des analyses de la blancheur et de l'effet de la chaleur sur l'oxydation montrent qu'il serait nécessaire d'optimiser la réaction d'oxydation au TEMPO pour une utilisation dans les conditions industrielles. De plus, l'impact des fibres fortement oxydées pour le renfort papetier n'a été que brièvement analysé. L'utilisation des différentes fractions de fibres hautement oxydées

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

peut avoir un effet particulier sur le papier qui peut être intéressant à observer. De plus, bien que les résultats de l'analyse de la rétention de charge sont très prometteur, la glaise est l'unique charge étudiée. Des expériences utilisant des charges différentes peuvent apporter des informations supplémentaires sur l'ajout de fibres fortement oxydées pour la fabrication de papier. Enfin, plusieurs caractéristiques des films de celluloses ont été déterminées durant cette recherche mais le comportement des fibres avec l'ajout de polymère n'est pas étudié. Suivant les applications que l'on souhaite faire du matériau, l'interaction entre les fibres et différents types de polymères doit être observée.

Bibliographie

1 Anonyme, Aperçu économique et financier de l'industrie des pâtes et papiers de l'est du Canada, Montréal, 2014

2 T. Kitaoka, A. Isogai and F. Onabe, Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation, *Nordic Pulp & Paper* 1999, *14*, 279-284

3 J. L. Roux, C. Daneault and B. Chabot, Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strengh properties, *Pulp & Paper Canada* 2006, *107*, 39-41

4 E. Aracri, C. Valls and T. Vidal, Paper strength improvement by oxidative modification of sisal cellulose fibers with laccase–TEMPO system : Influence of the process variables, *Carbohydrate Polymers* 2012, *88*, 830-837

5 A. Isogai, T. Saito and H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale* 2011, *3*, 71-85

6 T. Saito, Y. Okita, T. T. Nge, J. Sugiyama and A. Isogai, TEMPO-mediated oxidation of native cellulose : Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products, *Carbohydrate Polymers* 2006, *65*, 435-440

7 R. Kuramae, T. Saito and A. Isogai, TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses, *Reactive and Functional Polymers* 2014, *85*, 126-133

8 N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne and J. Bras, Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials : a review, *Carbohydrates Polymers* 2012, *90*, 735-764

9 N. Lin and A. Dufresne, Nanocellulose in biomedicine : Current status and future prospect, *European Polymer Journal* 2014, *59*, 302-325

10 C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, Academic Press, Second edition, 1996

11 U.-J. Kim, S. Kuga, M. Wada, T. Okano and T. Kondo, Periodate oxidation of crystalline cellulose, *Biomacromolecules* 2000, *1*, 488-492

12 E. C. Yackel and W. O. Kenyon, The oxidation of cellulose by nitrogen dioxide, *Journal of the american chemical society* 1942, *64*, 121-127

13 A. Ferluc, R. Lanouette, J.-P. Bousquet and S. Bussières, Optimization of TMP Process and Pulp Quality by Means of Primary Pulp Fractionation, *Pulp and Paper Canada* 2010, *111*, web 8 pages

14 T. Bliss, Models can predict centrifugal cleaner fractionation trends, *Pulp and Paper Journal* 1987, *61*, 131-135

15 K. Vinson, M. Byrd, H. Jameel, H.-M. Chang, R. Venditti, J. Heitmann and A. Kirkman, Fiber fractionation of mixed office waste for production of value-added products, *TAPPI Pulping Conference* 2001, 1115-1128

16 L. Floccia and C. Voillot, Fiber separation and bleaching, *Paper Technology Journal* 1996, *37*, 45-48

17 A. E. J. d. Nooy, M. Pagliaro, H. v. Bekkum and A. C. Besemer, Autocatalytic oxidation of primary hydroxyl functions in glucans with nitrogen oxides, *Carbohydrate research* 1997, *304*, 117-123

18 S. Iwamoto, W. Kai, T. Isogai, T. Saito, A. Isogai and T. Iwata, Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils, *Polymer Degradation and Stability* 2010, *95*, 1394-1398

19 P. L. Bragd, A. C. Besemer and H. v. Bekkum, TEMPO-derivates as catalysts in the oxidation of primary alchohol groups in carbohydrates, *Journal of Molecular Catalysis* 2001, *170*, 35-42

20 P. L. Bragd, H. v. Bekkum and A. C. Besemer, TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides : survey of methods and applications, *Catalysis* 2004, *27*, 49-66

21 M. Paquin, E. Loranger, V. Hannaux, B. Chabot and C. Daneault, The use of Weissler method for scale-up a Kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor, *Ultrason Sonochem* 2013, *20*, 103-108

22 M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia and M. Sain, Cellulosic nanocomposites : a review, *Bioresources* 2008, *3*, 929-980

23 A. Chakraborty, M. Sain and M. Kortschot, Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing, *Holzforschung* 2005, *59*, 102-107

24 T. Y. A. Fahmy and F. Mobarak, Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose, *Carbohydrate Polymers* 2008, *72*, 751 - 755

25 S. Beck-Candanedo, M. Roman and D. G. Gray, Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions, *Biomacromolecules* 2005, *6*, 1048-1054

26 S. Fujisawa, Y. Okita, H. Fukuzumi, T. Saito and A. Isogai, Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups, *Carbohydrate Polymers* 2011, *84*, 579-583

27 H. El-Saied, A. H. Basta and R. H. Gobran, Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (bacterial cellulose and its application), *Polymer-Plactics Technology* 2004, *43*, 797-820

28 S. Kamel, Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review, *Express Polymer Letters* 2007, *1*, 546-575

29 F. Descoteaux, La nanocellulose au service de la criminalistique, *Le nouvelliste* 30 janvier 2014

30 Y. Okita, T. Saito and A. Isogai, TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp, *Holzforschung* 2009, *63*, 529-535

31 D. Puppi, F. Chiellini, A. M. Piras and E. Chielline, Polymeric materials for bone and cartillage repair, *Progress in Polymer Science* 2010, *35*, 403-440

32 PAPTAC, Total dry weight of wood pulp in bales, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 1973, A9P

33 PAPTAC, Forming handsheets for physical tests of pulp, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 2003, C4

34 PAPTAC, Conditioning pulp handsheets, paper or paperboard for testing in a standard atmosphere, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 2013, A4

35 PAPTAC, Tensile breaking strength of paper and paperboard, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 1984, D6H

36 PAPTAC, Internal tearing resistance of paper, paperboard and pulp handsheets, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 1993, D9

37 PAPTAC, Grammage of paper and paperboard, *In : Pulp And Paper Technical*

Association of Canada standard testing methods, Last review : 2011, D3

38 PAPTAC, Brightness of pulp, paper and paperboard, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 1990, E1

39 PAPTAC, The determination of freeness, *In : Pulp And Paper Technical Association of Canada standard testing methods*, Last review : 2006, C1

40 L. Mao, K. Law, C. Daneault and F. Brouillette, Effects of Carbonyl Content on the Characteristics of TMP Long Fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, *47*, 3809 - 3812