

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE DU

DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER

PAR

María Cristina AREA

OPTIMISATION DU PROCÉDÉ AU SULFITE NEUTRE (NSSC) :

PÂTES ET LIQUEURS RÉSIDUELLES

JANVIER 2000

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

À Johana, Constanza
et Nicolás.

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord exprimer mes plus sincères et chaleureux remerciements à mon directeur, le Dr Jacques L. Valade pour ses conseils, son soutien et son amitié, de même qu'à Lise Valade.

Je remercie spécialement à ma famille, qui m'a apportée une aide très appréciable tout au cours de ses années de travail.

Je tiens aussi à remercier tous mes copains du Programa de Investigación de Celulosa y Papel et mes étudiants et étudiantes pour la patience, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignés. Un grand merci, en particulier, à Ing. Fernando Felissia pour toute l'aide apportée. Mes remerciements aussi au personnel du Laboratorio Central et du Programa de Efluentes Industriales y Urbanos de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales pour leur collaboration.

Il me faut aussi exprimer un remerciement particulier au Dr Alberto Venica, de la compagnie Celulosa Argentina, qui a suivi attentivement tout ce travail et à maintes occasions a su offrir son expertise et ses conseils.

Je voudrais remercier d'une façon particulière au Dr Robert Lanouette pour sa continuelle collaboration, et aux professeurs du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour leur compréhension.

Mes remerciements iront enfin à l'Universidad Nacional de Misiones et au Fondo de Mejoramiento Universitario (FOMEUC) de l'Argentine pour avoir contribué financièrement à mes études.

RÉSUMÉ

La tendance actuelle s'oriente de plus en plus vers l'usage de procédés qui utilisent moins de produits chimiques et qui sont moins perturbants pour l'environnement. Le procédé au sulfite neutre (NSSC) devra faire face à ce défi en trouvant des moyens de disposer de ses liqueurs résiduelles et ce, de façon écologique et économique. Une connaissance plus approfondie du procédé NSSC et de ses liqueurs résiduelles soit : la composition chimique et les caractéristiques des substances solubilisées, les méthodes de séparation et la valorisation de ses composants, se révèlent donc très pertinentes. Le peuplier hybride (*Populus deltoïdes*) est la matière première utilisée pour la mise en pâte. La stratégie sélectionnée pour l'optimisation du procédé NSSC comporte un plan expérimental de type CCD (29 cuissons, incluant 5 points centraux). Le temps de cuisson (10 à 30 minutes), la température (154 à 186 °C), le pourcentage de sulfite de sodium (4 à 12 %) et de carbonate de sodium (0 à 3 % rapport sur bois sec) ont été choisis comme les variables importantes. Chaque propriété a été évaluée par comparaison avec les données de référence (usine), soit rendement: 80 %, C.S.F. : 260, indice de traction: 38 N.m/g. Les résultats de la simulation montrent que les conditions optimales du procédé varient selon les conditions cibles et les objectifs poursuivis. Deux scénarios principaux peuvent être ainsi définis: 1) Optimisation des liqueurs, soit rapport des solides inorganiques sur les solides organiques minimaux (26 minutes, 177 °C, 6,0 % de Na_2SO_3 , 2,54 % Na_2CO_3 , SI/SO : 0,43 - 0,58, diminution de 35 à 50 % de la valeur initiale). 2) Optimisation des pâtes, soit propriétés mécaniques maximales (186 °C, 30min, Na_2SO_3 : 11,60 %, Na_2CO_3 : 3,05 %, rendement : 72 %). Des composés organiques des liqueurs résiduelles ont été également déterminés. Le temps, la température et la charge de sulfite ont montré les plus grands effets sur la dissolution du matériel organique. La charge de carbonate agit par des interactions. L'objectif du travail suivant a été donc d'identifier et quantifier des composants organiques des liqueurs résiduelles. Vingt-neuf échantillons de liqueurs ont été analysés. Pour la

détermination des matières organiques, nous avons utilisé deux méthodes: des extractions avec solvants et de la chromatographie liquide avec les systèmes de détection usuels (UV et indice de réfraction). Ces procédures se sont révélées utiles et simples pour la détermination des bilans des matières organiques. Le contenu des différentes matières organiques dans les liqueurs est: lignosulfonates: 59 - 69 %, hémicelluloses: 2 - 24 %, sucres simples: non détectés, acide acétique: 12 - 29 % et acide formique: 1.6 - 2.4 %. Les masses moléculaires des hémicelluloses et des lignosulfonates ont été estimées par la suite, avec l'objectif d'évaluer s'ils peuvent être séparés en plusieurs fractions en utilisant la technique d'ultrafiltration. Les deux produits d'intérêt présentent deux pics. Les masses moléculaires moyennes des lignosulfonates sont d'environ 1 030 et 235 pour chaque pic. Les masses moléculaires moyennes du premier pic des hémicelluloses varie entre 8 000 et 19 600, et la valeur approximative pour le second pic s'avère de 1 000. La distribution des masses moléculaires des lignosulfonates ne change pas avec les conditions de cuisson, tandis que les hémicelluloses à hautes masses moléculaires sont dissoutes lors des conditions plus sévères de cuisson. L'étude suivante examine le fractionnement des liqueurs résiduelles NSSC à l'aide des membranes de compositions chimiques différentes et avec plusieurs tailles de pore. Les expériences évaluent l'utilisation de cette méthode pour séparer les hémicelluloses des lignosulfonates des liqueurs résiduelles au sulfite neutre pour ainsi récupérer ces sous-produits utilisables. Les matières premières utilisées étaient les liqueurs résiduelles obtenues lors de travaux précédents. Quatre membranes d'ultrafiltration avec une coupure de masses moléculaires de 500, 2 000, 3 000 et 10 000 daltons (de type Amicon YC05, YM2, YM3 et PM10) ont été utilisées. Les résultats montrent que les HC et les LS peuvent être récupérés des liqueurs résiduelles par ultrafiltration, et que le taux de LS sur solides dans l'alimentation peut augmenter de façon significative. Le filtre YM3 (taille de pore de 3 000 daltons) donne les meilleurs résultats pour la séparation des lignosulfonates, ayant la sélectivité la plus élevée. Postérieurement, des essais ont été réalisés avec l'objectif d'étudier l'utilisation

possible de certains des composants de la liqueur résiduelle NSSC comme additifs de fabrication de carton cannelure au sulfite neutre. Différents dosages d'hémicelluloses, ses rétentats d'ultrafiltration et des liqueurs noires combinées avec de l'amidon cationique ont été ajoutés à la pâte. Des essais de floculation statiques et dynamiques ("jar test" et "Britt jar") ont été réalisés. La turbidité, la demande cationique et la conductivité ont aussi été déterminées. Les résultats indiquent que les pâtes ont faiblement retenu les hémicelluloses et les composants des liqueurs résiduelles incorporées, restant comme détritiques anioniques. L'influence du pH (4,5 et 7,5), et du sulfate d'aluminium sur la rétention des substances solubles a été aussi examinée. Le sulfate d'aluminium n'a aucune influence significative sur la rétention des substances solubles. Une interaction forte entre l'amidon et l'aluminium est démontrée, l'amidon étant davantage attaché aux fines. Les meilleurs points ont été sélectionnés pour ajouter 1 % d'amidon, 1,5 % d'hémicelluloses ou de liqueurs ou du rétentat d'ultrafiltration. Des essais physiques sur des formettes aux conditions standard et à l'état d'humidité élevée (75% à 30 °C) ont été exécutés. L'étape suivante a consisté en l'essai de techniques de greffage sur des lignines séparées et sur la liqueur du point optimal. Deux types de monomères cationiques synthétiques ont été utilisés. La caractérisation de copolymères greffés comprend la détermination de leur distribution en masses moléculaires et de leurs taux d'hétéropolymères et d'homopolymères. Les copolymères greffés ont été appliqués à un mélange de fabrication et à un effluent pour évaluer leur propriété floculante. Un scénario alternatif du diagramme d'écoulement de l'usine, incorporant la séparation des composants des liqueurs et sa valorisation a été proposé.

MOT CLÉS: Sulfite neutre, NSSC, liqueurs résiduelles, composition chimique, lignosulfonates, hémicelluloses, optimisation, *Populus deltoïdes*, greffage, monomères synthétiques, ultrafiltration, additifs, effluents industriels, floculants cationiques.

TABLE DE MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	IV
TABLE DE MATIÈRES	VII
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVIII
LISTE DE SYMBOLES, ABRÉVIATIONS ET UNITÉS	XX
CHAPITRE 1 LE PROCÉDÉ NSSC.....	1
1.1 PROCÉDÉS DE MISE EN PÂTE QUI UTILISENT DES PRODUITS CHIMIQUES.....	1
1.2 GÉNÉRALITÉS DU PROCÉDÉ NSSC.....	2
1.3 CHIMIE DU PROCÉDÉ NSSC.....	6
1.3.1 Aspects généraux.....	6
1.3.2 Chimie des liqueurs.....	7
1.3.3 Cinétique de la délignification.....	8
1.3.4 Réactions de la mise en pâte au sulfite neutre.....	11
1.4 LIQUEURS RÉSIDUELLES	16
1.4.1 Composition et propriétés des liqueurs résiduelles	16
1.4.2 Récupération et utilisation des liqueurs résiduelles NSSC.....	18
CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE, OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE.....	22
2.1 PROBLÉMATIQUE	22
2.2 OBJECTIFS	24
2.2.1 Objectifs principaux.....	24

2.2.2	Objectifs secondaires.....	24
2.3	APPROCHE DE RECHERCHE OU MÉTHODOLOGIE	25
CHAPITRE 3 OPTIMISATION DU PROCÉDÉ NSSC DE PEUPLIER (PÂTES ET LIQUEURS RÉSIDUELLES)		28
3.1	CONDITIONS CHOISIES CONCERNANT L'ÉTUDE D'OPTIMISATION	28
3.2	CARACTÉRISTIQUES DU BOIS.....	29
3.3	ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES PÂTES.....	30
3.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	40
3.4.1	Pâtes.....	45
3.4.2	Liqueurs résiduelles.....	50
3.4.3.	Optimisation des variables du procédé.....	57
3.5	CONCLUSIONS.....	60
3.6.	VÉRIFICATION DES ÉQUATIONS TROUVÉES EN LABORATOIRE ET CONFIRMATION DES POINTS OPTIMAUX.....	61
CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES.....		64
4.1	OBJECTIFS	64
4.2	DÉTERMINATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES.....	64
4.2.1	Matériaux et méthodes.....	65
4.2.2	Résultats et discussion.....	69
4.2.3	Conclusions	72
4.3	DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES LIGNOSULFONATES ET DES HÉMICELLULOSES .	73
4.3.1	Matériaux et méthodes.....	74
4.3.2	Résultats et discussion.....	75
4.3.3.	Conclusions	79

CHAPITRE 5 SÉPARATION DES COMPOSANTS DES LIQUEURS RÉSIDUELLES EN UTILISANT LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION	80
5.1. OBJECTIFS	80
5.2. APPROCHE DE RECHERCHE.....	80
5.3. LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION.....	81
5.4. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	83
5.5. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	85
5.6. CONCLUSIONS.....	95
CHAPITRE 6 UTILISATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES COMME ADDITIF DANS LA FABRICATION DU CARTON CANNELURE.....	98
6.1. OBJECTIFS	98
6.2. APPROCHE DE RECHERCHE.....	98
6.3. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	105
6.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	107
6.5. CONCLUSIONS.....	119
CHAPITRE 7 GREFFAGE DES LIGNOSULFONATES.....	121
7.1. OBJECTIFS	121
7.2. LA RÉACTION DE COPOLYMÉRISATION.....	122
7.3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES GREFFÉS DE LIGNINE.....	131
7.3.1. Le système peroxyde-ion ferreux	131
7.3.2. La méthode Meister.....	133
7.4. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	138
7.5. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	143
7.6. CONCLUSIONS.....	162
CHAPITRE 8 SYNTHÈSE DU TRAVAIL.....	165

8.1.	LE PROCÉDÉ NSSC.....	165
8.1.1.	Caractéristiques	165
8.1.2	Problématique.....	165
8.2.	OBJECTIF DU TRAVAIL	166
8.3.	OPTIMISATION DU PROCÉDÉ NSSC DE PEUPLIER	166
8.3.1	Unité de référence du procédé NSSC	166
8.3.2.	Objectifs.....	167
8.3.3.	Méthodologie.....	167
8.3.4.	Conclusions	167
8.4.	LE PROCÉDÉ NSSC: LIQUEURS NOIRES	169
8.4.1.	Objectif.....	169
8.4.2.	Méthodologie.....	169
8.4.3.	Conclusions sur la caractérisation quantitative des composants des liqueurs noires	169
8.4.4.	Conclusions sur la caractérisation qualitative des composants des liqueurs noires	170
8.5.	SÉPARATION DES COMPOSÉS DES LIQUEURS NOIRES NSSC PAR ULTRAFILTRATION.....	170
8.5.1.	Objectif.....	170
8.5.2.	Méthodologie.....	171
8.5.3.	Conclusions	171
8.6.	UTILISATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES COMME ADDITIF DANS LA FABRICATION DU CARTON CANNELE.....	173
8.6.1.	Objectifs.....	173
8.6.2.	Méthodologie.....	173

8.6.3. Conclusions	174
8.7. GREFFAGE DES LIGNOSULFONATES	175
8.7.1. Objectifs.....	175
8.7.2. Méthodologie.....	175
8.7.3. Conclusions	176
8.8. DIAGRAMMES PROPOSÉS POUR L'OPTIMISATION DU PROCÉDÉ	179
8.9. CONCLUSIONS DU TRAVAIL	184
CHAPITRE 9 BIBLIOGRAPHIE.....	187
ANNEXE A: ARTICLES ÉCRITS PAR L'AUTEURE ET CITÉS DANS LA PRÉSENTE	
THÈSE.....	200
ANNEXE B : PLAN EXPÉRIMENTAL UTILISÉ POUR LA MISE EN PÂTE	331
ANNEXE C : MODÈLE DE FEUILLE DE CALCUL DU FACTEUR H	335
ANNEXE D : MODÈLE DE SPECTROGRAMMES	338

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1. COMPARAISON DE LA SÉLECTIVITÉ DE LA DÉLIGNIFICATION DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS (16).....	12
FIGURE 1.2. RÉACTIONS DES STRUCTURES β -ARYL ÉTHER ET α -ÉTHER (1) AU COURS DE LA MISE EN PÂTE AU SULFITE NEUTRE (GIERER, 1970), (16).....	13
FIGURE 1.3. RÉACTIONS DES STRUCTURES PHÉNYL CUMARANES PENDANT LA MISE EN PÂTE AU SULFITE NEUTRE. (GELLERSTEDT, 1976), (16).....	13
FIGURE 1.4. EXEMPLE DES PRODUITS DE LA CONDENSATION DE LA LIGNINE, FORMÉS PENDANT LA MISE EN PÂTE AU SULFITE ACIDE (GIERER, 1970), (16).....	14
FIGURE 1.5. RUPTURE DES LIAISONS β -ARYL EN STRUCTURES QUI CONTIENNENT DES GROUPEMENTS α -CARBONYLES (GELLERSTEDT, 1976), (16).....	15
FIGURE 1.6. RUPTURE DE LA LIAISON MÉTHYL-ARYL-ÉTHER, AVEC LA FORMATION D'ACIDE MÉTHYL-SULFONIQUE DURANT LE PROCÉDÉ AU SULFITE NEUTRE (GIERER, 1970), (16).....	15
FIGURE 3.1: ÉTAPE MÉCANIQUE PRÉ-CHIMIQUE DES CUISSONS NSSC	36
FIGURE 3.2: ÉTAPE CHIMIQUE DES CUISSONS NSSC	37
FIGURE 3.3: ÉTAPE MÉCANIQUE POST-CHIMIQUE DES CUISSONS NSSC	38
FIGURE 3.4: DIFFÉRENTES MESURES DES SOLIDES INORGANQUES	39
FIGURE 3.5: RÉSULTATS OBTENUS À 178 °C DE TEMPÉRATURE	41
FIGURE 3.6.: RÉSULTATS OBTENUS À 178 °C DE TEMPÉRATURE ET PÂTES RAFFINÉES À 42 S.R. (260 C.S.F.).....	42
FIGURE 3.7: RÉSULTATS OBTENUS À 170 °C DE TEMPÉRATURE	43
FIGURE 3.8: RÉSULTATS OBTENUS À 170 °C DE TEMPÉRATURE ET PÂTES RAFFINÉES À 42 S.R. (260 C.S.F.).....	44
FIGURE 3.9: VARIATION DU RENDEMENT (%) AVEC LE % DE SULFITE ET LE % DE CARBONATE {1} (PP. 229).....	46
FIGURE 3.10: VARIATION DU RENDEMENT (%) AVEC LA TEMPÉRATURE (°C) ET LE % DE CARBONATE {2} (PP. 229).....	46
FIGURE 3.11: VARIATION DE L'ÉNERGIE (MJ/KG) AVEC LE % DE SULFITE ET LE % DE CARBONATE {3} (PP. 230).....	46

FIGURE 3.12: VOLUME SPÉCIFIQUE (cm^3/g) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ($^{\circ}\text{C}$) {4} (PP. 230) ...	46
FIGURE 3.13: INDICE DE TRACTION (N.m/g) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ($^{\circ}\text{C}$) {5} (PP. 230).....	46
FIGURE 3.14: BLANCHEUR (%ISO) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ($^{\circ}\text{C}$) {6} (PP. 230).....	46
FIGURE 3.15: INFLUENCE DE L'INTERACTION SULFITE-CARBONATE SUR LA TENEUR EN ACIDES SULFONIQUES (mmol/kg) DES PÂTES {7} (PP. 232).....	50
FIGURE 3.16 : INFLUENCE DE L'INTERACTION TEMPS-CARBONATE SUR LA TENEUR EN ACIDES SULFONIQUES (mmol/kg) DES PÂTES {8} (PP. 232).....	50
FIGURE 3.17: ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON {1} (PP. 242).....	52
FIGURE 3.18: ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE {2} (PP. 242).....	52
FIGURE 3.19: ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DU TAUX DE SULFITE {3} (PP. 242).	52
FIGURE 3.20: ÉVOLUTION DE : RAPPORT DES SOLIDES INORGANQUES SUR ORGANIQUES, VISCOSITÉ (MPa.s), SOLIDES ORGANIQUES ($\text{g}/100\text{g SL}$) ET SOLIDES TOTAUX ($\text{g}/100\text{g SL}$) DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ($^{\circ}\text{C}$) {4} (PP. 242).....	52
FIGURE 3.21: SULFITE CONSOMMÉ (g/L) EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON (MIN) ET DU % DE CARBONATE {5} (PP. 244).....	52
FIGURE 3.22: RAPPORT SI/SO EN FONCTION DU TEMPS (MIN) ET DE LA TEMPÉRATURE ($^{\circ}\text{C}$) {6} (PP. 244).....	53
FIGURE 3.23: LIGNOSULFONATES ($\text{g}/100\text{g SL}$) CONTENUS DANS LES LIQUEURS RÉSIDUELLES EN FONCTION DU TEMPS (MIN) ET DE LA CHARGE DE CARBONATE (%) {7} (PP. 244).....	53
FIGURE 3.24: ACIDE ACÉTIQUE ($\text{g}/100\text{g SL}$) CONTENUE DANS LES LIQUEURS RÉSIDUELLES, EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON (MIN) ET DU % DE CARBONATE {8} (PP. 244).....	53
FIGURE 4.1 : SCHÉMA DE L'ANALYSE DES COMPOSANTS ORGANIQUES SÉPARÉS EN UTILISANT DE L'ACÉTONE {1} (PP. 263).	66
FIGURE 4.2 : SCHÉMA DE L'ANALYSE DES COMPOSANTS ORGANIQUES DÉTERMINÉS EN UTILISANT L'HYDROLYSE {2} (PP. 263).....	66
FIGURE 4.3 : ACIDES ACÉTIQUE ET FORMIQUE ($\text{g}/100\text{g SL}$) {3} (PP. 264).....	69
FIGURE 4.4 : CONTENU D'HÉMICELLULOSES ($\text{g}/100\text{g SL}$) {4} (PP. 265).....	69
FIGURE 4.5 : DÉTERMINATION DES SUCRES PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE {5} (PP. 265).....	69

FIGURE 4.6 : COMPOSITION DES SOLIDES ORGANIQUES (G/100G SL) {6} (PP. 266).	69
FIGURE 4.7 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES LIGNOSULFONATES PAR GFC {2} (PP. 277).	76
FIGURE 4.8 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES LIGNOSULFONATES. COMPARAISON ENTRE CUISSONS {3} (PP. 278).	76
FIGURE 4.9 : COMPARAISON DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE RETENTION (MIN) DES HÉMICELLULOSES ET DES LIGNOSULFONATES {4} (PP. 279).	77
FIGURE 4.10A : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. CUISSONS 1, 16 ET 25 {5A} (PP. 280).	77
FIGURE 4.10B : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. CUISSONS 17, 18 ET 25 {5B} (PP. 281).	78
FIGURE 4.10C : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. CUISSONS 19, 20 ET 25 {5C} (PP. 282).	78
FIGURE 4.10D : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. CUISSONS 21, 22 ET 25 {5D} (PP. 283).	78
FIGURE 4.10E : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. CUISSONS 23, 24 ET 25 {5E} (PP. 284).	78
FIGURE 4.11 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. COMPARAISON ENTRE CUISSONS {6} (PP. 285).	79
FIGURE 5.1: LS, HC, A.A. ET CENDRES (EN % SUR ST DU RÉTENTAT ET DU PERMÉAT) DANS RÉTENTATS ET PERMÉATS, SÉPARÉS EN UTILISANT LA MEMBRANE YM2 (CONCENTRATIONS DE 1 ET 7 %) {1} (PP. 291).	86
FIGURE 5.2: DÉBITS DES PERMÉATS POUR LES DIFFÉRENTES MEMBRANES (MOYENNE CHAQUE 30 MINUTES) {2} (PP. 291).	86
FIGURE 5.3: LS, HC, A.A. ET CENDRES DANS LA SL, LES R ET LES P, SÉPARÉS PAR LES MEMBRANES YM2, YM3 ET PM10 (TOUS BASÉS SUR LES SOLIDES TOTAUX) {3} (PP. 292).	88
FIGURE 5.4: LS, HC, A.A. ET CENDRES DANS LES R ET LES P, SÉPARÉS PAR LES MEMBRANES YM2, YM3 ET PM10 (TOUS BASÉS SUR LE CONTENU DE CES SUBSTANCES DANS LA LIQUEUR RÉSIDUELLE) {4} (PP. 292).	88
FIGURE 5.5: MW DES SUBSTANCES (FILTRE YM2, DÉTECTION IR) {5} (PP. 293).	89
FIGURE 5.6: MW DES SUBSTANCES (FILTRE PM10, DÉTECTION IR) {6} (PP. 293).	89
FIGURE 5.7: MW DES SUBSTANCES (FILTRE YM3, DÉTECTION IR) {7} (PP. 293).	89

FIGURE 5.8: MW DES SUBSTANCES (FILTRE YM3, 3 %, DÉTECTION UV À 254 NM) {8} (PP. 293).....	89
FIGURE 5.9: SCHÉMA DE SÉPARATION INCLUANT DES CYCLES DE RE-DILUTION DES RÉTENTATS ET LEUR SÉPARATION POSTÉRIEURE {9} (PP. 294).	91
FIGURE 5.10: DIMINUTION DU DÉBIT D'EAU DÉMINÉRALISÉE ET DE LA LIQUEUR RÉSIDUELLE PAR RAPPORT À LA VITESSE D'ÉCOULEMENT INITIALE {10} (PP. 295).	93
FIGURE 5.11: SCHÉMA DE SÉPARATION INCLUANT DES CYCLES DE RE-DILUTION DES RÉTENTATS, LEUR SÉPARATION POSTÉRIEURE, ET L'INCORPORATION DE LA MEMBRANE YC05 {11} (PP. 295).	93
FIGURE 6.1: TURBIDITÉ DES PÂTES (NTU) AVEC ET SANS UTILISATION D'ADDITIFS À DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (% SUR PÂTE SECHE) {1} (PP. 305).	109
FIGURE 6.2: DEMANDE CATIONIQUE DES PÂTES, AVEC ET SANS UTILISATION D'ADDITIFS, À DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (% SUR PÂTE SÈCHE) {2} (PP. 305).	109
FIGURE 6.3: DEMANDE CATIONIQUE ($\mu\text{EQ/L}$) EN FONCTION DU PH POUR DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (HC 1,5 %) {3} (PP. 306).	111
FIGURE 6.4: TURBIDITÉ (NTU) ET CONDUCTIVITÉ ($\mu\text{S/CM}$) EN FONCTION DU PH POUR DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (HC 1,5 %) {4} (PP. 306).	111
FIGURE 6.5 : VARIATION DES POURCENTAGES DU DRAINAGE ET DE LA RÉTENTION (ZÉRO: PROPRIÉTÉS DES PÂTES SANS ADDITIF, SIMULATEUR DE BRITT) {5} (PP. 310).	116
FIGURE 6.6: VARIATION DES POURCENTAGES DES PROPRIÉTÉS À 23 °C ET 50 % HR (ZÉRO: PROPRIÉTÉS DES PÂTES SANS ADDITIF) {6} (PP. 310).	116
FIGURE 6.7: VARIATION DES POURCENTAGES DES PROPRIÉTÉS À 75 % HR ET 27 °C (ZÉRO: PROPRIÉTÉS DES PÂTES SANS ADDITIF À HR 50 %, À 23 °C) {7} (PP. 310).	116
FIGURE 7.1: MÉTHODE DU GREFFAGE DE LA LIGNINE DÉVELOPPÉE PAR MEISTER.	137
FIGURE 7.2. CHEMINEMENT D'ULTRAFILTRATION UTILISÉ POUR LA SÉPARATION DES PRODUITS ET RÉACTIFS.	141
FIGURE 7.3 : CHEMINEMENT DE SÉPARATION DE L'HOMOPOLYMÈRE DU COPOLYMÈRE EN UTILISANT DE L'ACÉTONE.	142
FIGURE 7.4 : COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES CORRESPONDANT À L'HOMOPOLYMÈRE A ET AU COPOLYMÈRE 1 – A.	144
FIGURE 7.5 : COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES CORRESPONDANT À L'HOMOPOLYMÈRE B ET AU COPOLYMÈRE 1 – B.	144
FIGURE 7.6 : COMPARAISON DES ÉLUTIONS (PHASES STATIONNAIRES : SEPHADEX G-100 ET G-50)	145

FIGURE 7.7 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 1-A.	145
FIGURE 7.8 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 1-B.	146
FIGURE 7.9 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 2-A.	146
FIGURE 7.10 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 2-B.	147
FIGURE 7.11 : RÉSIDUELS DE LIGNOSULFONATES ET DES MONOMÈRES OBTENUS SUIVANT LA MÉTHODE 1.	147
FIGURE 7.12 : RÉSIDUELS DE LIGNOSULFONATES ET DES MONOMÈRES OBTENUS SUIVANT LA MÉTHODE 2.	148
FIGURE 7.13 : COURBES DE CONVERSION DES RÉACTIONS DE GREFFAGE POUR LES LIGNOSULFONATES.	148
FIGURE 7.14 : COURBES DE CONVERSION DES RÉACTIONS DE GREFFAGE POUR LES MONOMÈRES.	149
FIGURE 7.15 : COURBE D'ÉLUTION DE LA RÉACTION DE GREFFAGE 1-A.	150
FIGURE 7.16 : COURBE D'ÉLUTION DE LA FRACTION RETENUE EN YM10.	150
FIGURE 7.17 : COURBE D'ÉLUTION DE LA FRACTION RETENUE EN YM 2.	151
FIGURE 7.18 : COURBE D'ÉLUTION DE LA FRACTION RETENUE EN YC05.	151
FIGURE 7.19 : COURBE D'ÉLUTION DES FRACTIONS CORRESPONDANT AU COPOLYMÈRE 1-B SÉPARÉES EN UTILISANT DE L'ACÉTONE.	153
FIGURE 7.20 : COURBE D'ÉLUTION DES COPOLYMÈRES 1-B FORMÉS AVEC DES DIFFÉRENTES RAPPORTS MONOMÈRE / LIGNOSULFONATES.	154
FIGURE 7.21 : COURBE D'ÉLUTION DU COPOLYMÈRE 1-B FORMÉS AVEC DES LIGNOSULFONATES PRÉSENTS DANS LA FRACTION RETENUE EN YM3.	156
FIGURE 7.22 : RÉSULTATS DES ESSAIS DE FLOCCULATION (JAR TEST) DE L'HOMOPOLYMÈRE ET DES COPOLYMÈRES.	160
FIGURE 8.1 : DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT DE L'USINE DE RÉFÉRENCE.	180
FIGURE 8.2. DIAGRAMME PROPOSÉ POUR LA RÉCUPÉRATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES.	181
FIGURE 8.3. DIAGRAMME PROPOSÉ POUR LA SÉPARATION DES COMPOSANTS DES LIQUEURS RÉSIDUELLES À L'AIDE DE L'ULTRAFILTRATION.	182

FIGURE 8.4. SCHÉMA PROPOSÉ POUR LA PRODUCTION DE FLOCULANT ET POUR LA SÉPARATION DES PRODUITS DE GREFFAGE.....	183
FIGURE B1: PLAN COMPOSITE CENTRAL POUR TROIS FACTEURS.....	333
FIGURE C1: FACTEUR H DE L'ESSAI 8.....	337
FIGURE D1 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE LIGNOSULFONATE NSSC.....	338
FIGURE D2 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE MONOMÈRE B.....	338
FIGURE D3 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE COPOLYMÈRE 1-B.....	339
FIGURE D4 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE HOMOPOLYMÈRE B.....	339

LISTE DES TABLEAUX

TABEAU 1.1: COMPARAISON DES VITESSES DE RÉACTIONS DES PROCÉDÉS NSSC ET KRAFT	10
TABEAU 3.1: CARACTÉRISTIQUES DU BOIS DE PEUPLIER UTILISÉ ET COMPARABLES.....	29
TABEAU 3.2: VARIABLES EXPÉRIMENTALES EN VALEURS RÉELLES ET TRANSFORMÉES {I} PP.	31
TABEAU 3.3 : RÉSULTATS DES CUISSONS ET PROPRIÉTÉS DES PÂTES {II} (PP. 228).	45
TABEAU 3.4 : COEFFICIENTS DES ÉQUATIONS DE RÉGRESSION ENTRE VARIABLES DÉPENDANTES ET INDÉPENDANTES {III} (PP. 229).	45
TABEAU 3.5. : COEFFICIENTS DE CORRÉLATION ENTRE LES RÉPONSES QUI SE SONT MONTRÉES SIGNIFICATIVES AU 95 % {IV} (PP. 229).	45
TABEAU 3.6: DEGRÉ DE SULFONATION ET DE CARBOXYLATION DES PÂTES CHOISIES {V} (PP. 231).	49
TABEAU 3.7: EFFETS MOYENS DES VARIABLES SUR LES ACIDES SULFONIQUES ET CARBOXYLIQUES DES PÂTES (PLAN FACTORIEL, TEMPÉRATURE: 178 °C) {VI} (PP. 232).	49
TABEAU 3.8: RÉSULTATS DES CUISSONS ET CARACTÉRISTIQUES ET COMPOSITION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES {I} (PP. 241).	51
TABEAU 3.9 : COEFFICIENTS DE CORRÉLATION ENTRE LES RÉPONSES QUI SE SONT MONTRÉES SIGNIFICATIVES AU 95 % {II} (PP. 242).	51
TABEAU 3.10 : COEFFICIENTS DES ÉQUATIONS DE RÉGRESSION ENTRE VARIABLES DÉPENDANTES ET INDÉPENDANTES {III} (PP. 243).	52
TABEAU 3.11.: RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION	59
TABEAU 3.12: RÉSULTATS DES ESSAIS AU NIVEAU PILOTE {VII} (PP. 233).	62
TABEAU 5.1: CONTENU DE LIGNOSULFONATES, HÉMICELLULOSES ET ACIDE ACÉTIQUE DANS LA LIQUEUR RÉSIDUELLE, RÉTENTATS ET PERMÉATS, OBTENUS PAR HPLC (CONCENTRATION DE LA LIQUEUR RÉSIDUELLE: 3 %, RÉDUCTION DE VOLUME : 65 %) {1} (PP. 292).	87
TABEAU 5.2: RÉSULTATS DE L'APPLICATION DU SCHÉMA DE SÉPARATION INCLUANT DES CYCLES DE RE- DILUTION DES RÉTENTATS ET LEUR SÉPARATION POSTÉRIEURE {2} (PP. 294).	91
TABEAU 5.3: RÉSULTATS DE L'APPLICATION DU SCHÉMA DE SÉPARATION COMBINANT LES MEMBRANES YM3 ET YC05. LES POURCENTAGES DE LS ET DE CENDRES SONT BASÉS SUR LES VALEURS DE L'ALIMENTATION (PERMÉATS YM) {3} (PP. 296).	93
TABEAU 5.4: DBO, DCO AND SOLIDES DISSOUS DES PERMÉATS SÉLECTIONNÉS {4} (PP. 296).	94

TABLEAU 6.1: RÉSULTATS DU DOSAGE D'AMIDON, ET D'HÉMICELLULOSES (TURBIDITÉ : NTU; DEMANDE CATIONIQUE : $\mu\text{EQ/L}$; CONDUCTIVITÉ : $\mu\text{S/CM}$) {1} (PP. 304).....	108
TABLEAU 6.2: RÉSULTATS DU DOSAGE D'AMIDON ET DE LIQUEURS RÉSIDUELLES (TURBIDITÉ : NTU; DEMANDE CATIONIQUE : $\mu\text{EQ/L}$; CONDUCTIVITÉ : $\mu\text{S/CM}$) {2} (PP. 305).....	108
TABLEAU 6.3: EFFETS DU PH (4,5 - 7,5) ET DE L'AMIDON (0 - 1) SUR LES VARIABLES ÉTUDIÉES À UN DOSAGE DE HC ÉGAL À 1,5 % {3} (PP. 307).....	113
TABLEAU 6.4: PLAN D'ESSAI POUR L' $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$, LES HÉMICELLULOSES ET LE DOSAGE D'AMIDON {4} (PP. 307).....	113
TABLEAU 6.5: PLAN D'ESSAI POUR L' $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$, LA LIQUEUR RÉSIDUELLE ET LE DOSAGE D'AMIDON {5} (PP. 307).....	113
TABLEAU 6.6: RÉSULTATS DU DRAINAGE ET DE LA RÉTENTION (C.S.F. ET SIMULATEUR DE BRITT, PH= 4,5) {6} (PP. 308).....	115
TABLEAU 6.7: ESSAIS PHYSIQUES SUR DES FORMETTES EN AJOUTANT DE L'AMIDON (1 %), DES HÉMICELLULOSES (1,5 %), DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES) ET DU RÉTENTAT D'ULTRAFILTRATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES). CONDITIONS: 23 °C, 50 % HR {7} (PP. 309).....	115
TABLEAU 6.8 ESSAIS PHYSIQUES SUR DES FORMETTES EN AJOUTANT DE L'AMIDON (1 %), DES HÉMICELLULOSES (1,5 %), DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES) ET DU RÉTENTAT D'ULTRAFILTRATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES). CONDITIONS: 27 °C, 75 % HR {8} (PP. 309).....	115
TABLEAU 7.1 : VISCOSITÉ ET CHARGE DES POLYMÈRES OBTENUS.	157
TABLEAU 7.2 : RÉSULTATS DES ESSAIS DE FLOCCULATION (JAR TEST) DE L'HOMOPOLYMÈRE ET DES COPOLYMÈRES.....	159
TABLEAU 7.3 : ESSAIS DE FLOCCULATION DU COPOLYMÈRE 1-B OBTENU AVEC DES LS PURIFIÉS M/LS= 480% (CONSISTANCE DE LA PÂTE : 0,5 %, PH : 7,5).....	161
TABLEAU B1: PLAN COMPOSITE CENTRAL POUR 3 FACTEURS.....	333

LISTE DE SYMBOLES, ABRÉVIATIONS ET UNITÉS

α -cellulose: alpha-cellulose

[] : concentrations

100/150: fraction qui passe par le tamis passe par 100 et qui est retenue par celui de 150 (%)

150/270: idem l'item antérieur, passe par 150 et retenue par 270 (%)

30/50: idem l'item antérieur, passe par 30 mailles et retenue par 50 (%)

50/100: idem l'item antérieur, passe par 50 et retenue par 100 (%)

A.A.: acide acétique

Ac: acétate

ANOVA: analyse de variance

AQ: anthraquinone

Blancheur: % ISO

bûchettes: bûchettes Sommerville (% sur base de pâte sèche)

C.D.: demande cationique

C.S.F.: Canadian Standard Freeness (mesure TAPPI de l'indice d'égouttage, mL)

CaC₂O₄: oxalate de calcium

CaCl₂: chlorure de calcium

CO₂: dioxyde de carbone

Coefficient de rejet (Rejection Coefficient) = $1 - C_p/C_r$

C_p: concentration du perméat (g/ mL)

C_r: concentration du rétentat (g/ mL)

D.P.: degré de polymérisation

dalton: $1,65 \times 10^{-24}$ g

DBO₅: Demande biochimique d'oxygène pendant 5 jours

DMS: diméthylsulfure, S(CH₃)₂

DMSO: diméthylsulfoxyde, OS(CH₃)₂

énergie: consommation d'énergie (MJ/kg)

g/M: gramme par mole

G: guaiacyles

G-50 et G-100 : Phases stationnaires Sephadex

GC: chromatographie gazeuse

GFC : chromatographie par filtration de gel

GPC : chromatographie par perméation de gel

H_2SO_4 : acide sulfurique

H_2O_2 ou HOOH : peroxyde d'hydrogène

H_2SO_3 : acide sulfureux

HC: hémicelluloses

HCl: acide chlorhydrique

HPLC: chromatographie liquide haute performance

HPSEC: chromatographie liquide d'exclusion stérique

HSO_3^- : bisulfite

I : initiateur

I. déchirure: Indice de déchirure ($\text{mN m}^2/\text{g}$)

I. éclatement: Indice de éclatement ($\text{kPa m}^2/\text{g}$)

I. traction: Indice de traction (Nm/g)

IDE : Impuretés dissoutes dans l'eau

k_d : constante de vitesse de décomposition de l'initiateur

k_f : constante de vitesse des réactions de transfert de chaîne

k_i : constante de vitesse d'initiation de la polymérisation

k_{ij} : constante de vitesse de propagation k_p pour la réaction d'homopolymérisation de M_i

k_{ij} : constante de vitesse de propagation pour l'addition d'un monomère M_j à un radical M_i .

KOH: hydroxyde de potassium

k_p : constante de vitesse de propagation

k_t : constante de vitesse de terminaison

k_{tc} : constante de vitesse de terminaison par combinaison des radicaux

k_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation des radicaux

k_z : constante de vitesse de la réaction de désactivation

L: lignine

LS: lignosulfonates

M : monomère

M_\bullet : radical formé dans l'extrême de la chaîne d'un monomère

M_n : masses moléculaires en nombre

M_w : masses moléculaires en poids

MeOH: méthanol

Méthode 1 : Copolymérisation par le système rédox peroxyde-ion Fe^{+2}

Méthode 2 : Copolymérisation par le système Meister ($HOOR$ - $CaCl_2$)

Monomère A : Chlorure d'amidopropylméthacryltriméthylammonium

Monomère B : Chlorure d'éthylméthacrylictriméthylammonium

Mw: masses moléculaires

MWL: lignine de bois moulu

Na₂C₂O₄: oxalate de sodium

Na₂CO₃: carbonate de sodium

Na₂O: oxyde de sodium

Na₂S: sulfure de sodium

Na₂SO₃: sulfite de sodium

NaCl: chlorure de sodium

NaOH: hydroxyde de sodium

Nd: non-déterminé

NH₄⁺: ammonium

NSAQ: procédé au sulfite neutre/ anthraquinone

NSSC: procédé au sulfite neutre

-OCH₃: méthoxyle

-OH: hydroxyle

P: perméat

p270: fraction qui passe le tamis de 270 mailles (%)

PAA: polyacrylamide

Pe: pentosanes

PM10, YM10, YM3, YM2, YC05 : membranes d'ultrafiltration

PSSNa: standards de polystyrène sulfonate de sodium

Puf: perméat du système incluant re-circulation

PV: polyvinyle

PVAc: acétate de polyvinyle

Q: débit moyen de perméat chaque 15 minutes (mL/min).

R_•: radical produit par décomposition de l'initiateur

R: rétentat

r30: fraction retenue au tamis de 30 mailles (%).

RS: sucres réducteurs

Ruf: rétentats du système incluant de cycles de dilution des rétentats et une filtration ultérieure

SI/SO: solides inorganiques/ solides organiques

SI/ST: solides inorganiques / solides totaux

SO: solides organiques (% poids sur volume: g/100 mL)

ST: solides totaux (% poids sur volume: g/100 mL)

SL: liqueurs résiduelles

SO₂: dioxyde de soufre

SO₃⁼: sulfite

SO₃⁼résiduel: sulfite résiduel (g/L)

S.R.: degrés Shopper Riegler (mesure SCAN du degré d'égouttage, mL)

STFI: résistance à la compression du carton

Su: glucides

TEA: énergie de rupture

temps 42 S.R.: temps requis des pâtes pour se rendre à 42 S.R. (260 C.S.F.),

UF: ultrafiltration

UFR: rétentat d'ultrafiltration

Vol. spécifique: Volume spécifique (m³/kg)

X: xylanes

CHAPITRE 1

LE PROCÉDÉ NSSC.

1.1 PROCÉDÉS DE MISE EN PÂTE QUI UTILISENT DES PRODUITS CHIMIQUES.

La fabrication des pâtes papetières dites chimiques consiste à séparer les fibres à l'aide de réactifs chimiques qui dissolvent la lignine. Ces procédés génèrent de grandes sources de lignines modifiées et solubles. La qualité et la quantité de lignine présente dans les liqueurs résiduelles dépendent du type et du rendement des procédés de production des pâtes (quantité de matériel dissous).

Dans l'Annexe A, on retrouve trois articles publiés dans la revue El Papel, distribuée, entre autre dans tous les pays où l'espagnol se parle. Les titres des articles apparaissent ci-dessous :

- Area, M.C.; Valade, J.L., "Hacia una utilización integral de la madera: Revisión de los procesos de pulpado con acción química", El Papel (España), nº69, pp.47-51, Abril/Mayo (1998). (Annexe A, pp. 204 – 209).
- Area, M.C.; Valade, J.L., "Hacia una utilización integral de la madera: II. Revisión de la composición de licores residuales de los procesos de pulpado y de su aprovechamiento», El Papel (España), nº72, pp. 67-70, Setiembre/Octubre (1998). (Annexe A, pp. 210 – 214).
- Area, M.C.; Valade, J.L., "Hacia una utilización integral de la madera: III. Revisión del potencial de aprovechamiento de las ligninas», El Papel (España), nº76, pp.58-63, Abril/Mayo (1999). (Annexe A, pp. 215 – 221).

Ces articles, produits d'une première étude bibliographique, décrivent les procédés qui utilisent des produits chimiques les plus couramment utilisés de même que la composition et propriétés de ses liqueurs résiduelles. Ils sont à la base quant au choix du procédé à étudier en profondeur dans le cadre de ce travail.

1.2 GÉNÉRALITÉS DU PROCÉDÉ NSSC.

Parmi les procédés dits "traditionnels", le procédé semi-chimique au sulfite neutre (NSSC) a survécu et a même inspiré, selon ses principes de base, le développement d'autres procédés chimicomécaniques modernes (PCM et PCTM) (1).

À l'origine, le procédé NSSC feuillu servait surtout à la production du papier cannelure, élément central du carton ondulé. Récemment, on utilise les pâtes produites comme remplacement des pâtes kraft dans la fabrication de carton mince et de sacs de papier (2, 3). Cette tendance semble plus marquée surtout lorsque la pâte kraft atteint des prix élevés. La pâte NSSC s'avère donc une option valable de substitution des pâtes kraft. De plus, son procédé est beaucoup plus flexible; par exemple, différents produits chimiques peuvent agir comme agents tampons et peuvent aussi être combinés avec de l'anthraquinone. En utilisant le procédé NSSC, on obtient des rendements nettement plus élevés que ceux du kraft pour des résistances similaires, un blanchiment plus facile et une moindre consommation énergétique pour le raffinage (4).

Le procédé au sulfite neutre (NSSC) est utilisé principalement dans la production de pâtes feuillues et s'emploie généralement pour la fabrication du papier cannelure, partie centrale du carton ondulé. La liqueur de cuisson contient le plus souvent un mélange de sulfite de sodium et une petite quantité

d'agent alcalin agissant comme tampon (2,5 - 5 % sur bois, 30 -50 g/L). Ce dernier peut être du carbonate, du bicarbonate ou de l'hydroxyde de sodium.

Généralement, la quantité de sulfite utilisée pour la production de papier cannelure est de 8 -20 % selon le rapport liqueur: bois (rendements de 75 - 85 % avec 120 - 200 g/L). Toutefois, un résiduel de sulfite de 5 à 10 g/L dans la liqueur résiduelle doit être assuré pour éviter que la pâte ne devienne trop foncée.

L'alcali est ajouté pour neutraliser l'acidification produite par la dé-acétylation des polysaccharides (libération des acétyles de 3 à 5 % pour le bois feuillu). L'utilisation de NaOH facilite la préparation des liqueurs à un pH plus précis, tandis que l'usage de carbonate s'avère difficile à cause de la perte de dioxyde de carbone (CO_2). La quantité d'alcali devient une variable importante du procédé: une alcalinité plus élevée augmente le degré de sulfonation et améliore les propriétés des pâtes. En contrepartie, elle entraîne une perte de blancheur, du drainage, et des polysaccharides résiduels dans la pâte. Le pH normal des liqueurs résiduelles atteint 7,2 à 9. Quelques fabricants préfèrent maintenir plutôt un pH de 5,5 afin d'économiser sur les produits chimiques et pour améliorer le drainage des pâtes.

La liqueur blanche est souvent diluée avec de la liqueur résiduelle chaude pour en augmenter sa température et la quantité des solides dissous (avant l'évaporation). Dans le cas de la mise en pâte NSSC classique en phase liquide, les copeaux sont préalablement chauffés par un courant de vapeur pendant 30 minutes. Une fois la liqueur ajoutée, la température est augmentée pendant une période qui varie entre 45 minutes et 2 heures jusqu'à la température désirée.

La vitesse de réaction double chaque fois que la température augmente de 10 °C. Cependant, la sélectivité du procédé diminue lorsqu'on arrive à des températures très élevées; la perte de polysaccharides augmente alors grandement. Les températures finales peuvent atteindre 165 à 195 °C et la

durée de la cuisson varie avec le rendement envisagé. Le rapport liqueur: bois peut varier de 1,5:1 à 4:1 (5).

Une production typique de pâte NSSC de feuillues (mélange de chêne, peuplier, érable et autres), destinée à la fabrication de papier cannelure, s'illustre comme suit. Pour un rendement de 78-80 %, les copeaux sont imprégnés durant 3 à 5 minutes avec du sulfite de sodium (6,0 à 6,5 %) tamponné par du carbonate de sodium (1,6 à 2,0 %). La cuisson est réalisée dans un lessiveur tubulaire en continu, de 18 à 34 minutes, à une température de 150 à 170 °C et sous un contrôle indirect du rendement en utilisant le facteur appelé H (représentant la surface sous la courbe température vs. temps) (6). Une presse à vis ou à cylindres est souvent utilisée après la digestion et avant le raffinage afin de récupérer un maximum de fibres et pour éliminer les liqueurs résiduelles.

Le procédé au sulfite neutre a été largement remplacé par le procédé kraft au cours des deux dernières décennies surtout par des raisons économiques. Avec le développement de l'AQ comme additif, le procédé sulfite neutre/AQ (NSAQ) regagne en popularité à son tour et remplace les pâtes kraft, de technologie plus chère, et plus polluante pour l'air.

Les études cinétiques indiquent que l'addition de l'AQ dans un NSAQ augmente la vitesse de réaction de la délignification tout en améliorant le rendement et en réduisant la dégradation des glucides (7). D'autres études relatent que les réactions de sulfonation augmentent ce qui indiquerait que l'AQ facilite la rupture des liens aryl-éther. L'addition d'AQ produit également une augmentation importante du pH initial de cuisson ce qui facilite la délignification alcaline (8). Cette différence de vitesse de réaction rend le procédé principalement approprié pour la mise en pâte des conifères.

Le procédé de mise en pâte au sulfite neutre avec anthraquinone (NSAQ) a été utilisé pour la première fois en 1984, en Finlande. Il fait donc appel à une technologie récente qui permet de produire des pâtes très résistantes à de

hauts rendements. Le NSAQ peut transformer différentes espèces comme le pin (*Pinus*), l'épinette (*Picea*), le peuplier (*Populus*), le frêne (*Fagus*), le bouleau (*Betula*), l'eucalyptus, et autres mélanges de feuillus. Le blanchiment se réalise généralement sans chlore. Selon leur rendement, les pâtes NSAQ peuvent aisément remplacer les pâtes krafts ou entrer dans la fabrication de différents produits comme le papier d'impression et d'écriture, les papiers fins, les papiers absorbants, journaux, papiers d'emballage, carton mince, etc. (9).

Le procédé permet également l'obtention d'alpha-cellulose (α -cellulose) à partir des copeaux résineux ou feuillus. Il comprend une première étape de pré-hydrolyse des polysaccharides (en eau, SO_2 ou H_2SO_4 à 55-170 °C durant 90 à 170 minutes) où le matériel hydrolysé se décompose puis, à la seconde étape, le traitement NSAQ est appliqué. À un pH de 10-13, la liqueur se compose de 100-400 g de sulfite de sodium, de 10-100 g de carbonate de sodium (par kg de bois) et de 0,01-0,2 % (base bois sèche) d'AQ ou autres dérivés. La température de cuisson s'élève à 160-180 °C durant 100-200 minutes, avec une augmentation initiale de 0,1- 2,0 °C/ minute (10).

Le procédé NSAQ semble convenir également au traitement d'autres fibres végétales à récolte annuelle. Des essais ont été réalisés avec de la bagasse, tiges résiduelles de canne à sucre dont on a extrait le jus. Ces études indiquent que les rendements de pâtes NSAQ obtenues s'élèvent à 8 % de plus que ceux du procédé à la soude pour la pâte écrue, et à 7 % pour la pâte blanchie. Les pâtes NSAQ de bagasse écrues et blanchies sont, par ailleurs, plus résistantes que les pâtes NSSC et à la soude. Une très petite quantité d'AQ soit 0,1 % suffit pour délignifier tout en améliorant le rendement. Le meilleur rapport d'alcali se trouve entre 0,80 et 0,85 (11). Les meilleures conditions de cuisson pour obtenir une résistance maximale et un haut niveau de blanchiment ont été les suivantes: charge de sulfite (base ammonium) de 22 %, 40 minutes jusqu'à la température maximum, et un temps de cuisson de 3.5 heures à 165 °C (12).

Au Bangladesh Forest Research Institute, des études réalisées sur la cinétique et les variables de mise en pâte NSAQ de fibres de jute indiquent que ce procédé offre une alternative économiquement valable et plusieurs avantages sur la mise en pâte kraft. Le procédé NSAQ de mise en pâte de la jute génère des pâtes à haut rendement comportant de bonnes propriétés papetières. De plus, il permet d'éliminer les étapes initiales de désintégration, de lavage, de tamisage et de découpage de la jute (13).

1.3 CHIMIE DU PROCÉDÉ NSSC.

1.3.1 Aspects généraux.

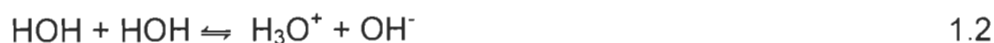
La chimie du procédé NSSC consiste fondamentalement à sulfoner une portion de la lignine du complexe lignine - glucides à l'état solide, suivi d'une hydrolyse partielle. Cette dernière étape produit une certaine dissolution des lignosulfonates, surtout ceux présents dans la lamelle moyenne. Des polysaccharides de poids moléculaires croissants sont dissous et constamment dégradés en acides aldoniques et sulfocarboxyliques.

La sulfonation est lente et réagit notamment sur les groupements α (moins étherifiés et à réaction rapide). Les températures doivent être élevées afin de compléter la réaction dans un délai raisonnable.

L'hydrolyse démarre presque en même temps que la sulfonation et les molécules de lignine les plus petites sont solubilisées. Le degré de sulfonation chez les feuillus est de 0,07 atome par groupe méthoxyle. La réaction, rapide au début, devient lente et la portion principale n'est pas dissoute jusqu'au défibrage mécanique des copeaux.

1.3.2 Chimie des liqueurs.

Lorsque le sulfite de sodium pur est solubilisé dans l'eau, il se produit une réaction de transfert de protons (équation 1.1). Cette réaction se termine au moment où l'équilibre est atteint avec le transfert entre les molécules d'eau (équation 1.2). Ces solutions possèdent un pH de 9,5 à 9,8 à 25 °C. Au moment où le carbonate de sodium est ajouté à la solution de sulfite (équation 1.3), un nouvel équilibre s'établit entre les réactions représentées par les équations 1.1, 1.2, et 1.3, à un niveau plus alcalin. De même, l'addition de l'hydroxyde de sodium réprime la réaction 1.1 (14).



Lors de la préparation d'une liqueur NSSC, l'ajout du carbonate de sodium à une solution de sulfite crée deux systèmes tampons: le système sulfite/bisulfite et le système carbonate/ bicarbonate. Cet équilibre est représenté par l'équation 1.4.



Lorsque le bois est chauffé aux températures de mise en pâte, l'acide acétique, provenant des acétates des polysaccharydes, est hydrolysé. L'acide acétique (HAc) convertit des ions carbonates en ions bicarbonates, et peut les consommer selon l'équation 1.5 présentée ci-dessous.



L'acide carbonique ainsi formé se décompose en dioxyde de carbone qui est généralement extrait du lessiveur. L'acide acétique participe aussi à la réaction tel qu'illustré à l'équation 1.6.



L'ajout des réactifs chimiques se calcule avec soin car différentes proportions de produits et leur rapport sur bois influencent le pH de mise en pâte, les degrés de sulfonation et l'hydrolyse du bois.

Une faible quantité d'alcali est requise pour neutraliser les acides lignosulfoniques et d'autres acides issus des réactions latérales de dégradation du bois. Si la capacité du tampon ne suffit pas, le pH décroît de façon importante, et la vitesse des réactions de condensation (liée à celle de la délignification) augmentent. Ces réactions résultent de la diminution ou de l'interruption de la délignification.

Lorsque seul le sulfite de sodium est utilisé, c'est-à-dire, sans agent tampon (comme c'est le cas de l'usine NSSC de Matane, province de Québec, Canada), il existera une grande production d'acide acétique, provenant des acétates des polysaccharydes, en produisant une chute du pH final au-dessus des limites " neutres ". Des matériaux plus résistants à la corrosion, de même qu'une neutralisation de la liqueur résiduelle seront donc absolument nécessaires.

1.3.3 Cinétique de la délignification.

Au cours de la mise en pâte, la lignine est solubilisée et avec elle, une certaine quantité de glucides est extraite du bois. La mesure de la sélectivité de la délignification se calcule par le rapport de la lignine sur les polysaccharides

extraits du bois (en poids), après une période de cuisson ou à un degré de délignification donné. Une sélectivité élevée signifie une faible perte des glucides. Cette situation est illustrée à la Figure 1.1, pour différents procédés de mise en pâte. Pour le procédé kraft, la perte en glucides est élevée au début de la cuisson. Ils sont attaqués à faible température et la délignification est très lente. Par contre, dans le procédé NSSC, la délignification est au début presque proportionnelle à la perte de glucides, mais après un point donné, (vers la fin de la cuisson), la sélectivité change brusquement. À ce moment la cuisson doit être interrompue pour éviter des pertes de rendement élevées et, par conséquent, une dégradation des propriétés papetières.

Un travail comparatif des cinétiques des réactions de la mise en pâte au sulfite neutre et kraft présente les équations suivantes ($-dL/dt$, $-dS/dt$, $-dP/dt$, $-d\alpha/dt$ exprimés en g extraits/ 100 g de bois sec absolu, avec le temps exprimé en minutes), (15):

NSSC

Lignine (L)

$$\text{Temps courts: } -dL/dt = 7,00 \times 10^{12} \times e^{-30100/RT} \times L^{2,5} \quad 1.7$$

$$\text{Pour } T= 180 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad -dL/dt = 2,81 \times 10^{-5} \times L^{2,5} \quad 1.8$$

$$\text{Temps longs: } -dL/dt = 4,00 \times 10^{10} \times e^{-29200/RT} \times L^{1,2} \quad 1.9$$

$$\text{Pour } T= 180 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad -dL/dt = 3,37 \times 10^{-4} \times L^{1,2} \quad 1.10$$

Glucides (α cellulose + pentosanes : sucres)

Alpha cellulose

$$-d\alpha/dt = 1,20 \times 10^{17} \times e^{-41800/RT} \quad 1.11$$

$$\text{Pour } T= 180 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad -d\alpha/dt = 8,36 \times 10^{-4} \quad 1.12$$

Pentosanes (Pe)

$$-dPe/dt = 4,26 \times 10^{11} \times e^{-30800/RT} \quad 1.13$$

Pour T= 180 °C $-dPe/dt = 5,96 \times 10^{-4} \quad 1.14$

Kraft**Lignine**

$$-dL/dt = 1,26 \times 10^{14} \times e^{-35800/RT} \times L^{1,2} \quad 1.15$$

Pour T= 180 °C $-dL/dt = 7,14 \times 10^{-4} \times L^{1,2} \quad 1.16$

Glucides

$$-dSu/dt = 4,00 \times 10^9 \times e^{-34400/RT} \times Su^3 \quad 1.17$$

Pour T= 180 °C $-dSu/dt = 1,00 \times 10^{-7} \times Su^3 \quad 1.18$

Le Tableau 1.1 compare les vitesses de réactions des procédés NSSC et kraft des conditions initiales et finales de cuisson.

TABLEAU 1.1: COMPARAISON DES VITESSES DE RÉACTIONS DES PROCÉDÉS NSSC ET KRAFT

Kraft		NSSC	
L	-dL/dt	L	-dL/dt
25	0,03410	19	0,0443
5	0,00492	4	0,00178
Su	-dSu/dt	Su	-dSu/dt
65	0,02740	65	0,00133
35	0,00428	35	0,00133

L = lignine, Su= sucres

La délignification débute rapidement dans le procédé NSSC à cause de son haut contenu en lignine. Par contre, au fur et à mesure que le taux de lignine diminue, la réaction dans le procédé kraft devient plus rapide. En considérant les sucres, l'extraction est toujours plus importante dans le kraft, mais cette différence est moins significative à des niveaux de glucides plus faibles.

1.3.4 Réactions de la mise en pâte au sulfite neutre.

Les réactions de sulfonation et d'hydrolyse sont responsables de la délignification du procédé au sulfite neutre. La sulfonation génère des groupements d'acide sulfonique hydrophile sur des polymères hydrophobes de la lignine. En même temps, l'hydrolyse brise les liaisons entre des unités phénylpropane et diminue le poids moléculaire de la lignine, en générant des groupements hydroxyles phénoliques libres. Ces deux réactions augmentent le caractère hydrophile de la lignine en la rendant plus soluble (16).

Les conditions de mise en pâte des procédés au sulfite neutre et alcalin engendrent une réaction d'hydrolyse plus faible que les réactions de sulfonation. Ces dernières deviennent l'étape déterminante de la vitesse globale de la délignification. Comme la lignine est sulfonée en quantité importante, les conditions deviennent favorables pour produire une grande dissolution.

Au cours du procédé NSSC, les réactions les plus importantes de la lignine proviennent des unités phénoliques. La première étape commence toujours par la formation d'un composé méthyl-quinone, et le bris simultané d'un groupement α -hydroxyl ou d'un groupement α -éther, (Figure 1.2). Puis, des structures non cycliques, comme les méthyl-quinones, sont facilement attaquées par l'ion sulfite ou bisulfite. Le groupement acide α -sulfonique ainsi formé facilite le déplacement des structures β -substituantes dans les structures β -aryle éther, par l'ion sulfite ou bisulfite. La perte subséquente du groupement α -sulfonate

conduit à la formation d'un acide styrène β -sulfonique à pH élevé (>7). Le bris des liaisons α -, de même que des β -aryle éther, génère naturellement de nouvelles unités phénoliques réactives.

Les méthyl-quinones peuvent aussi réagir par l'élimination d'un groupement formaldéhyde ou d'un ion hydrogène à l'atome C- β , lorsque la formation de structures conjuguées diaryl est possible. Des exemples de ce type de réactions sont la formation de stylobènes à partir de phényl cumaranes ou de structures 1,2-diarylpropane, et de 1,4-diarylbutadiène à partir de structures pinorésinols (Figure 1.3).

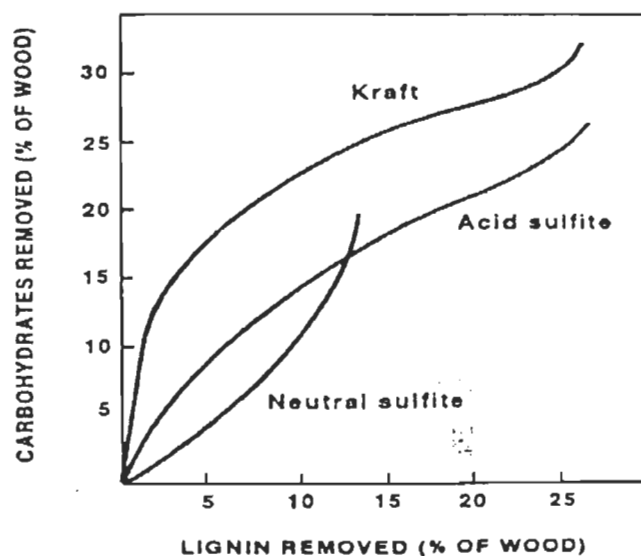
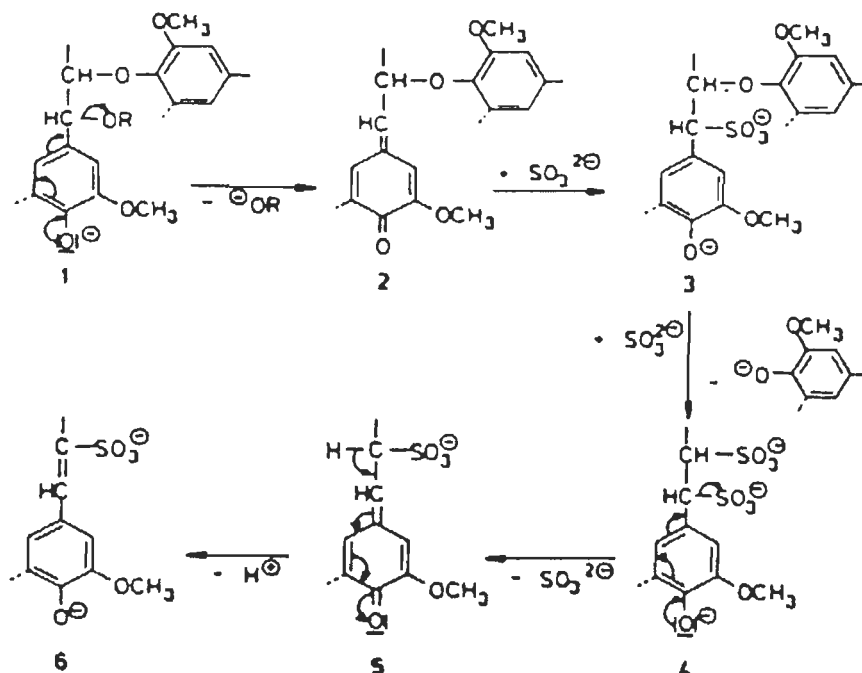


FIGURE 1.1. COMPARAISON DE LA SÉLECTIVITÉ DE LA DÉLIGNIFICATION DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS (16).



R=H: groupement alkyle ou aryle. Il s'agit d'une sulfonation (3) de la structure méthyl-quinone intermédiaire (2). La charge négative du groupement acide α -sulfonique facilite l'attaque nucléophile de l'ion sulfite, ayant comme résultat la brisure de la liaison β -aryle éther et la sulfonation. La structure (4), après l'élimination du groupement acide sulfurique de la position α , forme un intermédiaire (5), qui finalement, et après la séparation d'un proton à la position β est stabilisé dans la structure de l'acide styrène β -sulfonique (6). À noter, que seulement les structures phénoliques libres sont brisées, tandis que les unités non phénoliques restent indemnes.

FIGURE 1.2. RÉACTIONS DES STRUCTURES β -ARYL ÉTHER ET α -ÉTHER (1) AU COURS DE LA MISE EN PÂTE AU SULFITE NEUTRE (GIERER, 1970), (16).

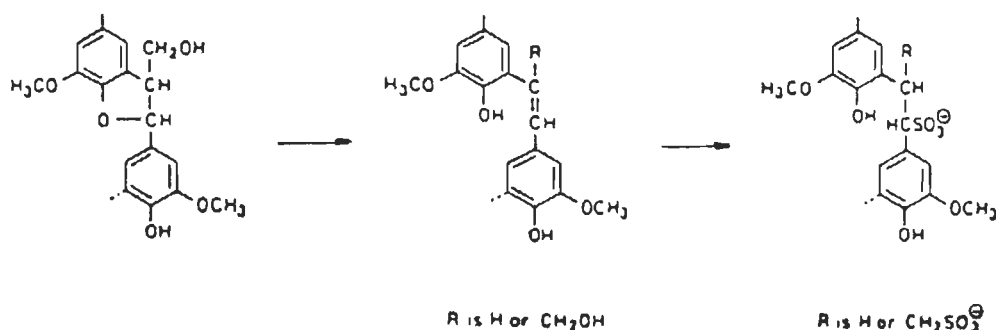
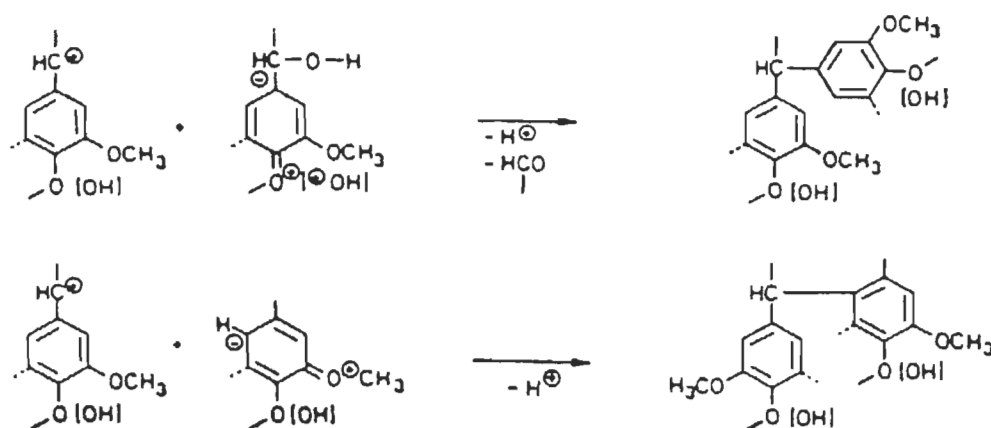


FIGURE 1.3. RÉACTIONS DES STRUCTURES PHÉNYL CUMARANES PENDANT LA MISE EN PÂTE AU SULFITE NEUTRE. (GELLERSTEDT, 1976), (16)

Des structures conjuguées peuvent être ensuite sulfonées aux atomes de C- α . La méthyl-quinone peut aussi se condenser avec des centres nucléophiles de d'autres unités phényl-propanes ou avec des thiosulfates. Les produits de la condensation sont similaires à ceux qui se forment au cours de la mise en pâte au sulfite acide (Figure 1.4).



La condensation se produit par la réaction d'un ion carbonium avec des centres nucléophiles faibles dans le noyau benzénique.

FIGURE 1.4. EXEMPLE DES PRODUITS DE LA CONDENSATION DE LA LIGNINE, FORMÉS PENDANT LA MISE EN PÂTE AU SULFITE ACIDE (GIERER, 1970), (16).

Les groupements carbonyles de la lignine influencent grandement les réactions avec le sulfite neutre. Par exemple, des groupements α -carbonyles activent les liaisons β -aryle éther des unités non phénoliques et produisent sa rupture (Figure 1.5).

Des groupements terminaux coniféraldéhydes sont aussi grandement sulfonés. Finalement, les groupements méthoxyles, complètement stables en sulfite acide, sont séparés en partie, au cours de la mise en pâte au sulfite neutre, avec la formation d'acide méthyle sulfonique (Figure 1.6).

Même si l'information disponible est rare, les réactions de la lignine du sulfite alcalin et celles du sulfite neutre dans la mise en pâte alcaline, possèdent des similitudes notables. Dans le sulfite alcalin, les liaisons β -aryle éther sont brisées et produisent des unités non phénoliques. Les réactions de condensation sont considérées mineures par rapport à celles de la mise en pâte kraft.

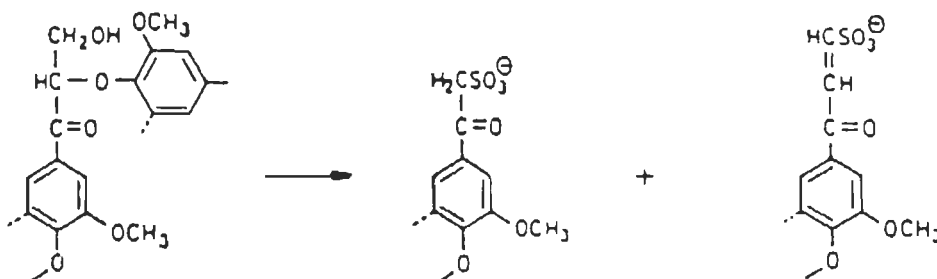


FIGURE 1.5. RUPTURE DES LIAISONS β -ARYL EN STRUCTURES QUI CONTIENNENT DES GROUPEMENTS α -CARBONYLES (GELLERSTEDT, 1976), (16).

À noter que cette réaction peut se produire également dans les unités non phénoliques.

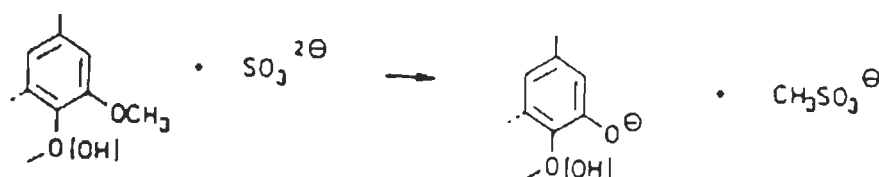


FIGURE 1.6. RUPTURE DE LA LIAISON MÉTHYL-ARYL-ÉTHÉR, AVEC LA FORMATION D'ACIDE MÉTHYL-SULFONIQUE DURANT LE PROCÉDÉ AU SULFITE NEUTRE (GIERER, 1970), (16).

1.4 LIQUEURS RÉSIDUELLES

1.4.1 Composition et propriétés des liqueurs résiduelles

La liqueur noire du procédé NSSC se caractérise par une couleur foncée et par une odeur moins forte que celle des procédés de mise en pâte kraft ou sulfite. Elle contient également différentes substances toxiques originant essentiellement des espèces de bois transformées. Ces liqueurs possèdent entre 10 et 13 g/L d'acide acétique sous forme d'acétate de sodium et de petites quantités de formate de sodium. La haute demande biologique en oxygène (DBO) de ces liqueurs (au-delà de 50 %) origine principalement de la présence des sels de sodium et des acides gras (5).

Les caractéristiques générales des liqueurs NSSC résiduelles sont les suivantes (5):

- pH: 6,5 - 8,5
- Taux de solides totaux: 8 - 22 % (8 000-22 000 mg/L)
- Solides volatils: 43 - 52 % (basés sur solides totaux)
- DBO₅: 16 000 - 50 000 mg/L
- Sucres (surtout des pentoses): 5 - 10 g/L
- Lignine: 25 000 - 85 000 mg/L

Une analyse de la fraction des polysaccharides présents dans les liqueurs noires industrielles indique la présence d'hémicelluloses partiellement dégradées avec un degré de polymérisation (D.P.) de 115-131. La teneur en pentoses représente 16.7 à 19.3 % des substances organiques totales (17). Des études réalisées sur l'influence de la température (170-180 °C) et du temps (1 à 3 heures) sur la viscosité et la dégradation des polysaccharides solubilisés en liqueurs résiduelles NSSC (teneur de solides sèches: 10,8 %; pH: 6.9; viscosité:

0,00439 Pa-s à 20 °C; D.P. des polysaccharides: 112; et teneur de polysaccharides: 21.1 g/L), indiquent que la diminution maximum de la viscosité (64 %) se produit lors d'un chauffage à 180 °C pendant 3 heures. La montée de la température de 170 °C à 180 °C produit une dégradation de 200 % des polysaccharides présents (en proportion à la quantité originalement dégradée). La viscosité de la liqueur s'est avérée proportionnelle à la concentration des polysaccharides et à son D.P. Le D.P. des polysaccharides et la viscosité des liqueurs NSSC à base de sodium sont remarquablement plus élevés que ceux des procédés à base d'ammonium (18).

Une étude sur la liqueur noire d'un sulfite neutre d'eucalyptus, donne la composition chimique suivante: 29 % de lignosulfonates, 6,4 % de sucres non hydrolysés, 17,3 % de composés dégradés, 41,6 % de cendres (dont S (6,4 %), Na (15,2 %), Cl (2,2 %), N (0,31 %), Si (0,16 %), K (0,18 %) et Ca (0,12 %)) à un pH de 7,0-7,5 (résultats exprimés en % du poids sec total) (19).

Le potentiel calorifique des liqueurs NSSC est plutôt faible (6.3 à 12.7 GJ/t) par rapport aux liqueurs kraft (22 GJ/t). De plus, le volume de production insuffisant de liqueur usée ne justifie pas l'investissement d'un système de récupération du type kraft. Les liqueurs NSSC possèdent une viscosité plus élevée que celle des liqueurs du kraft et du sulfite. Elles ont d'ailleurs une propension naturelle à la thixotropie soit une tendance à se gélifier en repos et à récupérer leur fluidité par une agitation modérée (5). Les solides peuvent être concentrés dans des évaporateurs standards jusqu'à 50 % mais à 60 % de solides dissous, les liqueurs deviennent extrêmement visqueuses en produisant des dépôts composés de sulfite, sulfate, carbonate ou oxalate de calcium avec de 15 à 20 % de matières organiques (20).

1.4.2 Récupération et utilisation des liqueurs résiduelles NSSC.

La récupération des liqueurs usées du procédé au sulfite neutre demeure, encore aujourd'hui, un problème fondamental et ce, malgré de nombreuses tentatives de développement. Ses difficultés résident, en partie, dans la composition, différente de celle du sulfite et du kraft, (contenant un taux élevé de substances inorganiques par rapport aux organiques).

Une vaste gamme de sous-produits peut être obtenue à partir de la lignine et des autres matériaux dissous. Pourtant, la quantité utilisée est encore minime par rapport aux quantités de liqueurs produites (approximativement 20 %). Les produits qui ont été historiquement obtenus sont le sulfate de sodium et les acides acétique et formique.

Le sulfate de sodium, ou salin, est commercialisé comme produit de remplacement des produits chimiques perdus (appoint) dans le cycle de récupération des liqueurs kraft. Il est un produit de réaction dans l'obtention des acides, ou un sous-produit de la combustion des liqueurs noires.

Pour obtenir les acides acétique et formique issus des polysaccharides, la liqueur noire est évaporée à 40 % de solides dissous, puis acidifiée avec de l'acide sulfurique. Les acides sont extraits avec du butan-2-one. La séparation entraîne la distillation azéotropique unique. L'acide acétique est vendu en grade glacier tandis que l'acide formique ne se produit plus.

Une étude de l'usine S. Kiradzhiev a comparé des liqueurs industrielles selon les caractéristiques suivantes: la densité à des températures de 20 à 90 °C, la teneur en solides dissous (de 5 à 50 %), la viscosité (à ces mêmes gammes de température et de concentration), et la corrosion pour l'acier. À une teneur en solide dissous de 40 %, la densité de la liqueur NSSC est inférieure à celle de la liqueur kraft; mais à une teneur de solides au-delà de cette limite, elle devient plus élevée. À contenu égal de solide dissous et à même température, la viscosité des liqueurs NSSC est plus élevée que celle des liqueurs kraft. La

différence devient plus marquée lorsque la concentration augmente et que la température diminue. Le caractère corrosif de la liqueur résiduelle NSSC est plus élevé que celui du kraft, même après sa neutralisation à un $\text{pH} = 9$. Cependant, un mélange 60:40 des deux liqueurs démontre un niveau acceptable de corrosion, ce qui indiquerait la possibilité de réaliser une récupération conjointe aux deux procédés (21).

D'autre part, le volume de production insuffisant des usines NSSC, la faible teneur en matières organiques et la faible valeur calorifique de leurs liqueurs résiduelles expliquent la difficulté d'utiliser économiquement un procédé de récupération de type kraft. Certaines usines utilisent tout de même des systèmes de récupération plus adaptés. Par exemple, l'usine de papier à cannelure de Green Bay Packaging Inc. située à Green Bay, USA, a installé en 1966 un système de combustion sur lit fluidisé pour incinérer les liqueurs noires concentrées (22). C'est le cas aussi de l'usine de Cascades située à Cabano, Québec, Canada (procédé à la soude à chaud).

Malheureusement, les liqueurs résiduelles NSSC sont, dans la plupart des cas, envoyées directement aux cours d'eau. Voilà pourquoi plusieurs travaux de recherches portent sur la récupération et l'utilisation des lignines présentes dans les liqueurs usées. Tout en diminuant la toxicité des effluents et la pollution, cela permettrait d'augmenter la rentabilité de ce procédé.

Certaines usines NSSC se retrouvent en complexe intégré avec une usine kraft. Il peut alors s'y pratiquer une récupération croisée ("cross-recovery") des liqueurs usées des deux procédés. Cette récupération croisée consiste à ajouter les liqueurs résiduelles du NSSC au système de récupération kraft. Les produits contenus dans la liqueur NSSC, le Na et le S, permettent de remplacer, à moindre frais, la perte de soude et amène donc une économie sur les produits chimiques frais (appoint). Dans ce cas, le dosage des ingrédients chimiques initiaux du NSSC doit être surveillé de près pour s'harmoniser parfaitement aux quantités nécessaires du kraft (5).

L'acidification - évaporation est une méthode qui récupère près de 70 % du soufre présent dans les liqueurs résiduelles sulfitiques des procédés NSSC. Le gaz émis ne contient que dioxyde de soufre et il peut être directement recyclé dans la préparation de la liqueur blanche. Ce qui reste des liqueurs après le traitement peut se rejeter ou bien se récupérer étant ainsi recyclé à 100 %. Une analyse économique indique que la période de récupération est de 2,6 ans lorsque la liqueur résiduelle est rejetée et lorsqu'elle est brûlée par combustion oxydante sur lit fluidisé, la période de récupération de cette installation diminue à 1,7 ans (23).

Les efforts pour développer de nouveaux usages économiques des liqueurs NSSC persistent mais apparemment sans réussite prometteuse. La récupération croisée avec une usine kraft semble encore l'alternative la plus facile, lorsque possible. Voici toutefois quelques-unes de ces tentatives pouvant être citées à titre d'exemple:

L'utilisation de la lignine comme régulateur de croissance des plantes a été étudiée (préparations avec 0,1 à 10,0 mg/L de lignines différentes pour des cultures par bouturage ou par semences). Les lignines semblent avoir induit une certaine augmentation des tissus des boutures (poids sec) et, particulièrement les lignines issues de la mise en pâte NSSC à base d'ammonium, une augmentation de la rétention en eau dans les cellules des semences (24).

D'autres essais ont été réalisés pour prétraiter des copeaux, destinés à être mis en pâte kraft à haut rendement, par imprégnation dans une liqueur résiduelle NSSC. Les propriétés finales des pâtes se sont améliorées sans pertes significatives de rendement (25).

Une série de publications russes présentent des études sur l'utilisation des polysaccharides présents dans les liqueurs résiduelles NSSC et débutent par la caractérisation des liqueurs issues de mises en pâte à différentes températures (18).

L'idée d'utiliser les liqueurs résiduelles NSSC pour augmenter le rendement des pâtes kraft, en améliorant en même temps les propriétés, a été corroborée par des études réalisées sur pâtes kraft de mélèze (*Larix*). Les rendements des pâtes varient de 38.4 à 56.7 %, et les degrés de délignification de 20,9 à 131,1 unités de permanganate. Les pâtes, à une consistance de 10 %, furent traitées durant 1,5 heures à 80 °C avec 4 mL/g (base sèche absolue) de liqueurs noires NSSC. Ses caractéristiques étaient: densités de 1,059 g/cm³, teneur de solides de 133 g/L, et teneur de pentoses de 20 g/L. Les meilleurs résultats furent obtenus avec les pâtes possédant une plus faible teneur en lignine (26). Sur cette base, les pâtes furent traitées avec des liqueurs résiduelles NSSC dans les mêmes conditions, mais en visant à améliorer sa qualité. L'absorption des polysaccharides de la liqueur NSSC augmente le rendement de 1.9 à 2,7 % et la teneur de pentoses en 2,7 à 4,0 %, tout en améliorant les propriétés des pâtes (27).

Un autre travail présente l'utilisation d'une liqueur résiduelle NSSC, enrichie avec des sels des matières extractibles de la liqueur, comme plastifiant du béton. Les matières extractibles se retrouvent totalement saponifiées après la cuisson. Les savons sont séparés dans une autre liqueur résiduelle, afin d'en modifier leur tension superficielle, leur viscosité et leur conductivité (28).

Une étude réalisée sur les propriétés surfactantes des liqueurs résiduelles NSSC (capacité dispersante, stabilisante, et réductrice de la tension superficielle) indique qu'elles peuvent être utilisées dans la formulation de stabilisants d'émulsion encollante de paraffine (avec l'addition de substances macromoléculaires tels que polyvinyle acétate), et pour la suspension de fertilisants synthétiques, du type phosphate d'ammonium avec l'addition de bentonite de sodium (29).

CHAPITRE 2

PROBLÉMATIQUE, OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE

2.1 PROBLÉMATIQUE

Le procédé le plus utilisé dans le monde est sans contredit le procédé kraft. Cependant, la tendance actuelle s'oriente de plus en plus vers l'usage de procédés qui utilisent moins de produits chimiques et qui sont moins perturbants pour l'environnement. Le procédé au sulfite neutre (NSSC) pourrait faire face à ce défi, à condition de retrouver une façon de disposer de ses liqueurs résiduelles de façon écologique et économique.

Les procédés papetiers traditionnels ont généralement un objectif unique et prioritaire: la production des pâtes proprement dite. De nos jours, les nouvelles technologies tendent à percevoir l'arbre comme une matière première de plus en plus rare et chère. Par conséquent, tous les produits et sous-produits qu'il génère gagnent à être valorisés et commercialisés pour atteindre une rentabilité globale.

Les liqueurs résiduelles des procédés chimiques ou semi-chimiques possèdent un grand potentiel de transformation secondaire dans une vaste gamme de sous-produits. Pourtant, la quantité de liqueurs recyclées est très faible: environ 20 % de toutes les liqueurs usées produites. La valorisation des lignines contenues dans les liqueurs résiduelles gagne de l'importance au niveau international comme en témoignent les nombreux rapports de recherche et les nombreux brevets d'invention déposés.

À partir de faibles quantités de lignine, il est possible d'obtenir de nombreux produits à forte valeur ajoutée. Dans cette optique, certaines lignines

des usines kraft gagneraient à être séparées des liqueurs usées, sans produire des modifications sévères des procédures de récupération habituelles. Les procédés Organosolv prévoient la récupération des lignines modifiées. Les procédés au sulfite et au bisulfite génèrent des quantités importantes de lignosulfonates industriels et forment actuellement la source la plus importante de produits de lignine.

Le procédé au sulfite neutre de feuillus est utilisé surtout pour la production de papier cannelure, et tout récemment en mélange avec la pâte kraft dans la fabrication de carton mince et de sacs de papier. Selon la F.A.O. (30), ce procédé serait en croissance tant en ce qui concerne la production globale aussi bien que des nouvelles installations.

Les usines NSSC et à la soude, de faible capacité de production, sont nombreuses dans les pays en voie de développement. Cet état de fait rend la récupération des liqueurs usées économiquement difficile et ces usines demeurent assez polluantes pour leur environnement. De plus, les législations environnementales existent dans les pays en développement mais leurs applications sont très difficiles. Par ailleurs, le sujet commence à éveiller l'intérêt international. À défaut de pouvoir rentabiliser de coûteux et complexes systèmes de traitement des effluents, la récupération des liqueurs usées et la transformation des sous-produits commercialisables s'avèrent une solution davantage à la portée des petites usines.

Les petites unités de production ont, dans l'avenir, tout un défi à relever. Pour rencontrer des normes environnementales, de plus en plus imposées par la mondialisation des marchés, elles devront intensifier la recherche sur l'utilisation des sous-produits des liqueurs usées, tout en augmentant ou en maintenant leur rentabilité.

Une connaissance plus approfondie des caractéristiques de fabrication, des pâtes et des liqueurs résiduelles du procédé NSSC se révèle donc très pertinente, particulièrement pour les pays en voie de développement. La

composition chimique et les caractéristiques des substances solubilisées dans les liqueurs résiduelles, les méthodes de séparation et la valorisation de ses composants sont aussi inclus.

2.2 OBJECTIFS

2.2.1 Objectifs principaux.

1. Optimiser le procédé de mise en pâte semichimique au sulfite neutre (NSSC).
2. Examiner diverses possibilités d'utilisation des sous-produits provenant des liqueurs résiduelles du procédé en étude.

2.2.2 Objectifs secondaires.

- 1 Optimiser des pâtes NSSC en vue d'obtenir des propriétés mécaniques maximales.
- 2 Optimiser des liqueurs résiduelles tout en minimisant le rapport des solides inorganiques sur des solides organiques.
- 3 Caractériser des liqueurs résiduelles du procédé NSSC des bois feuillus pour en connaître la qualité et la quantité de composants organiques et inorganiques.
- 4 Évaluer si des hémicelluloses et des lignosulfonates peuvent être séparés en utilisant la technique d'ultrafiltration.

- 5 Évaluer la possibilité d'utilisation des hémicelluloses séparés et des liqueurs résiduelles telles quelles, comme additifs de résistance à sec dans des cartons NSSC.
- 6 Obtenir des copolymères greffés sur des lignines séparées et sur la liqueur obtenue lors d'une cuisson optimale.

2.3 APPROCHE DE RECHERCHE OU MÉTHODOLOGIE

Les principales étapes constituant notre approche de recherche se définissent comme suit:

1. *OPTIMISATION DU PROCÉDÉ NSSC DE PEUPLIER EN LABORATOIRE ET À L'ÉCHELLE PILOTE DE FAÇON À OBTENIR DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES MAXIMALES (CHAPITRE 3).*
 - 1.1. Déterminer le plan d'essais et préparer des pâtes.
 - 1.2. Caractériser le bois, les pâtes et les liqueurs.
 - 1.3. Vérifier les conditions optimales (points optimaux) à l'échelle pilote.
 - 1.4. Produire des cartons cannelures à partir de ces conditions.
2. *OPTIMISER LES LIQUEURS RÉSIDUELLES DE FAÇON À MINIMISER LE RAPPORT DES SOLIDES INORGANIQUES SUR LES SOLIDES ORGANIQUES (CHAPITRE 3).*
 - 2.1. Caractériser les liqueurs résiduelles du procédé NSSC des bois feuillus.
 - 2.2. Déterminer leur contenu de solides totaux quant à la matière organique et aux cendres.

3. *CARACTÉRISER DES LIQUEURS RÉSIDUELLES DU PROCÉDÉ NSSC DES BOIS FEUILLUES POUR EN CONNAÎTRE LA QUALITÉ ET LA QUANTITÉ DE COMPOSANTS ORGANIQUES (CHAPITRE 4).*

3.1. Caractériser les lignosulfonates: quantité et distribution des tailles des macromolécules et du degré de sulfonation.

3.2. Caractériser les hémicelluloses: quantité et distribution des tailles des macromolécules.

3.3. Caractériser les produits de dégradation des hémicelluloses: sucres, oligomères, acide acétique et formique.

4. *ÉVALUER SI LES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DES LIQUEURS RÉSIDUELLES PEUVENT ÊTRE SÉPARÉS PAR LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION (CHAPITRE 5).*

4.1. Séparer les composés présents en utilisant la technique d'ultrafiltration, et en analysant la composition du rétentat et du perméat.

4.2. Quantifier les acides organiques, hémicelluloses, lignosulfonates et matières inorganiques dans les fractions de rétentat et du perméat.

4.3. Déterminer la distribution des poids moléculaires des lignosulfonates et des hémicelluloses contenus dans les rétentats et les perméats

5. *ÉVALUER LA POSSIBILITÉ D'UTILISATION DES HÉMICELLULOSES SÉPARÉS ET DES LIQUEURS RÉSIDUELLES TELLES QUELLES, COMME ADDITIFS DE RÉSISTANCE À SEC DANS DES CARTONS NSSC (CHAPITRE 6).*

5.1. Essayer l'utilisation des hémicelluloses et des liqueurs comme additifs de résistance à sec dans les cartons.

- 5.2. Expérimenter les différents dosages d'hémicelluloses et de liqueurs résiduelles seuls et combinés avec d'autres additifs.
 - 5.3. Vérifier les éventuelles variations des résistances des pâtes.
6. *OBTENIR DES COPOLYMÈRES GREFFÉS SUR DES LIGNINES SÉPARÉES ET SUR LA LIQUEUR OBTENUE AU POINT OPTIMAL (CHAPITRE 7).*
- 6.1. Détermination et essai de techniques de greffage. Identification des variables qui affectent la réaction de copolymérisation.
 - 6.2. Essai de techniques sur des lignines séparées et sur des liqueurs.
 - 6.3. Application de différents types de monomères synthétiques.
 - 6.4. Caractérisation de copolymères greffés (distribution de poids moléculaires; % d'hétéropolymère et homopolymère, charge des polymères, etc.).
7. *DÉTERMINATION DE LA QUALITÉ FLOCULANTE DES COPOLYMÈRES GREFFÉS OBTENUS (CHAPITRE 7).*
- 7.1. Simuler les caractéristiques d'une mélange de fabrication d'usine NSSC.
 - 7.2. Application des copolymères obtenus comme floculants et comme agents de rétention des matières fines dans une mélange de fabrication.
8. *CONCLUSIONS DU TRAVAIL (CHAPITRE 8).*

CHAPITRE 3

OPTIMISATION DU PROCÉDÉ NSSC DE PEUPLIER (PÂTES ET LIQUEURS RÉSIDUELLES)

1. Optimisation du procédé NSSC de peuplier en laboratoire et à échelle pilote de façon à obtenir des propriétés mécaniques maximales.
2. Optimiser les liqueurs résiduelles pour l'obtention du rapport des solides inorganiques sur des solides organiques minimum.

3.1 CONDITIONS CHOISIES CONCERNANT L'ÉTUDE D'OPTIMISATION

L'usine " Productos Pulpa Moldeada " (Cipolletti, Río Negro, Argentine) a été choisie comme unité de référence du procédé NSSC étudié. Elle possède une capacité de 20000 tonnes/an, et la plupart de ses équipements de mise en pâte appartiennent à la technologie Sunds Defibrator de Suède. Les conditions de cuisson utilisées par cette usine serviront de conditions moyennes de référence pour notre étude.

On y fabrique des pâtes NSSC de peuplier (écruës, semi-blanchies et blanchies jusqu'à 80 % de blancheur ISO) qui entrent dans l'élaboration de différents produits. La pâte blanchie à 80 % ISO possède d'excellentes qualités pour les papiers tissés, papiers d'impression et d'écriture, tandis que celle qui a été blanchie à 63 % s'emploie surtout dans les cartons minces. D'autre part, la pâte écruë se montre particulièrement appropriée pour la fabrication du papier cannelure, formant la partie centrale du carton ondulé. La pâte est exportée sous forme de ballots de 200 kg (en feuilles avec un grammage de 900 g/m²), au Brésil, en Uruguay et en Turquie.

3.2 CARACTÉRISTIQUES DU BOIS

Le Tableau 3.1 présente les caractéristiques du bois de peuplier (hybride de l'Argentine) utilisé pour les cuissons NSSC, et quelques données comparatives des hybrides et tremble du Québec, Canada (31).

TABLEAU 3.1: CARACTÉRISTIQUES DU BOIS DE PEUPLIER UTILISÉ ET COMPARABLES

Essences de bois	Peuplier hybride (Argentine)	Peuplier hybride (Québec)*	Peuplier faux- tremble
% Solubilité eau chaude	2,3	2,4	2,75
Matières extractibles **	2,6 (AB)	0,82 (DCM)	1,5 (DCM)
Lignine insoluble	24,2	22,8	18,1
Lignine soluble	3,0	-	-
Cellulose	39,2	-	-
Hémicelluloses***	29,0	-	-
Cendres	0,84	0,86	0,40

* Moyenne de cinq clones

** AB Alcool-benzène, DCM Dichlorométhane.

*** Par différence

Le taux de matières extractibles s'obtient par extraction du bois dans l'eau (T207 om88) et l'alcool-benzène (T204 om88). Bien que la technique d'extraction au DCM (Dichlorométhane) soit plus courante, elle s'avère plus adéquate pour les conifères que pour les feuillus comme le peuplier. En effet, les acides résiniques et gras, très abondants chez les conifères, représentent une fraction mineure des matières extractibles des feuillus. La proportion de lignine dans le bois est déterminée par la technique standard TAPPI St 222 om88. La lignine soluble en acides est estimée par la méthode TAPPI UM 250.

Le dosage de la cellulose s'effectue par la méthode " cellulose Seiffert " (32). Le taux d'hémicelluloses est déterminé par différence.

Tel que présenté au Tableau 3.1, les peupliers indigènes montrent des différences importantes avec les hybrides en ce qui concerne leur composition chimique. Par contre, la composition chimique des peupliers hybrides de l'Argentine semblent assez proche de celle des hybrides du Québec, Canada.

3.3 ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES PÂTES

La stratégie choisie, pour l'étape d'optimisation du procédé NSSC, comporte la réalisation des expériences suivant un plan d'expérimentation, qui étudie 4 variables à 5 niveaux (design de type CCD= 29 cuissons, incluant 5 points centraux). Une explication des plans expérimentaux composites centraux est présentée à l'ANNEXE B.

Le temps de cuisson, la température, le pourcentage de sulfite de sodium et de carbonate de sodium (rapport sur bois sec) ont été choisis comme les variables les plus importantes du procédé. Les limites minimales et maximales des variables sont déterminées.

Les conditions du procédé à l'usine Productos Pulpa Moldeada sont:

- *Temps: 15 minutes*
- *Température: 170 °C*
- *NaSO₃: 8 % (base bois sec absolu)*
- *NaCO₃: 1,4 % (base bois sec absolu)*

En se basant sur les conditions à l'usine, les paramètres suivants ont été choisis pour cette étude.

- *Temps*: Les limites de temps à la température maximal ont été fixées à 10 et 30 minutes.
- *Températures*: entre 154 et 186 °C.
- % $\text{SO}_3^{=}$ entre 4 et 12 % (rapport liqueur sur bois sec)
- % $\text{CO}_3^{=}$ entre 0 et 3 % (rapport liqueur sur bois sec)

Les valeurs des variables réelles et transformées selon le plan d'essais choisi sont présentées au Tableau 3.2, lequel peut être trouvé dans l'article :

- Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization.I. Pulps Quality",

Cet article (montré dans l'ANNEXE A, pp. 222 – 234 et pp. 235 – 236) en langue anglaise) a été publié dans les « Proceedings of the Tappi Pulping Conference » (USA), pp. 671-681, octobre 1998, et dans le « Livro Técnico do 31 °Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP », São Paulo - SP – Brésil, pp. 557-568, octobre 1998.

TABLEAU 3.2: VARIABLES EXPÉRIMENTALES (TEMPÉRATURE : °C, TEMPS : MIN, PRODUITS CHIMIQUES : % SUR BOIS SEC) EN VALEURS RÉELLES ET TRANSFORMÉE. {I} (PP. 226)

Une étape mécanique est réalisée précédant l'étape chimique de façon à reproduire l'effet de la compression des copeaux à l'usine (voir Figure 3.1). Après l'étape chimique, le défibrage est accompli en recherchant des indices d'égouttage typiques des pâtes non raffinées. L'indice d'égouttage, atteint lors du raffinage, de même que les cibles de résistances et le rendement sont ceux

des pâtes de l'usine " Productos Pulpa Moldeada " pour les cartons minces blanchis.

Pour l'étape mécanique, un raffineur Bauer de laboratoire (8 pouces, 5 H.P.) a été utilisé. Le dessin des disques reproduit ceux de la première étape de raffinage à l'usine. La température de l'eau de dilution est maintenue à 60 °C.

La cuisson chimique est accomplie dans un lessiveur de laboratoire fabriqué en acier inoxydable et d'une capacité de 4 litres (voir Figure 3.2). Il possède une connexion pour faire le vide, et deux systèmes de chauffage. Le lessiveur comprend également:

- Une manchon chauffé à la vapeur saturée (en utilisant toujours une température de la vapeur proche à celle de la cuisson).
- Une tuyauterie de recirculation de la liqueur, comprenant le chauffage indirect accompli par quatre résistances (600 watts chacune) et contrôlées indépendamment l'une de l'autre.

Les copeaux déstructurés, dont le poids sec est connu, servant au calcul du rendement, sont mis dans un panier de maille 100. Au point d'entrée de la liqueur du lessiveur, une plaque perforée en acier inoxydable recouvre le contenant des copeaux et assure une répartition uniforme de la liqueur de cuisson.

Les liqueurs de cuisson sont préparées à partir des solutions concentrées de sulfite de sodium et de carbonate de sodium. Pour compléter le volume (rapport liqueur/bois de 6,5/1), de l'eau déminéralisée est ajoutée.

Les mesures de la température sont exécutées à l'aide d'une thermorésistance PT-100, positionnée à la sortie de la liqueur (entrée de l'échangeur de chaleur). Le contrôle est fait au moyen d'un logiciel.

Le temps pour atteindre la température maximale s'avère une limitation de la technologie. Pour compenser ce désavantage, on a essayé dans tous les cas de maintenir la même courbe de chauffage tout en minimisant le temps de montée à la température de cuisson. Le facteur H (représentant la surface sous la courbe vitesse relative de la réaction vs. temps) s'est montré un outil valable de détermination des temps requis pour atteindre la température maximale, en tenant compte des temps de chauffage (6).

L'énergie d'activation utilisée (32 000 cal/mol) est une valeur moyenne entre celles trouvées par des cuissons NSSC à temps long et court (15). Les calculs du facteur H sont accomplis à l'aide d'une feuille de calcul (un modèle est présenté à l'ANNEXE C).

Selon l'équation d'Arrhénius:

$$\ln k = B - A/T \quad 3.1$$

Où A et B sont des constantes, et T la température en °K.

$$A = E_a/R \quad 3.2$$

Où "E_a" (énergie d'activation) étant équivalent à 32 000 cal/mol, et "R" (constante des gaz) égal à 1,98. La valeur de "A" est donc:

$$A = 16113$$

La constante de vitesse de la réaction est définie par convention comme égale à un à 100 °C. L'équation 3.1 devient ainsi:

$$0 = B - 16113 / 373$$

$$B = 43,2$$

La vitesse relative de la réaction (constante de vitesse de la réaction: k) utilisée pour le calcul du facteur H dans ce travail s'avère donc:

$$k = e^{((43,2-16\,113 / (273 + T))}$$

3.3

T étant la température (°C) de la liqueur chaque 30 secondes.

L'aire sous la courbe est estimée alors comme l'augmentation du temps (0,5) multipliée par le k calculé pour la température correspondante. L'aire totale est considérée comme la sommation des aires jusqu'à la température maximale T_{\max} . Le H théorique (en supposant que la température monte et descend instantanément) est calculé comme le temps correspondant au point expérimental, multiplié par k_{\max} (à la température du point expérimental). Au moment d'arriver à cette température, la différence entre le facteur H théorique et le H calculé, puis divisé par k_{\max} , donnera le temps nécessaire pour finir la cuisson (t_{\max}).

La mesure du rendement en pâte est réalisée par la méthode du panier. Un petit panier en acier inoxydable de 100 mailles contenant 25 grammes secs absolus du matériel fibreux est placé dans la partie médiane du grand panier. Le rendement est calculé comme le quotient du poids sec absolu du matériel obtenu après lavage par le poids sec absolu du matériel mis dans le panier. Les paniers correspondants aux différentes cuissons sont soumis aux lavages standardisés. Comme les répétitions des valeurs de rendement ainsi déterminés ont montré des grandes dispersions, ils ont été recalculés à partir des bilans des matières organiques dans les liqueurs résiduelles (33).

Les liqueurs obtenues sont préservées selon la technique décrite à la référence (34). Elles sont réfrigérées sous l'eau froide jusqu'à 30 °C, et puis embouteillées. Ensuite, du chloroforme est ajouté (5-7 mL), en agitant lentement. Une fois tout le chloroforme descendu au bas de la bouteille, du toluène est inséré en formant une couche de 2-3 cm d'épaisseur.

Les mesures du pH final des produits chimiques résiduels, des solides totaux, de la densité, et de la viscosité sont effectuées immédiatement après chaque cuisson.

Le raffinage final est réalisé à l'aide d'une pile raffineuse de type hollandaise, et le temps pour arriver à 42 S.R. (260 C.S.F.) a été enregistré comme une mesure indirecte de l'énergie de raffinage (voir Figure 3.3).

La consommation globale d'énergie lors des différents stades de raffinage jusqu'à 42 S.R. (260 C.S.F.) est enregistrée et additionnée. Lors du raffinage à l'aide de la pile Hollandaise Valley (T200 om89), le temps requis pour chaque pâte pour attendre 42 S.R. (260 C.S.F.), a été pris comme une mesure de l'énergie.

Les essais physiques sont effectués selon les techniques standards TAPPI (T205 om88, T220 om88). Les déterminations accomplies ont été :

- Sur les pâtes à 590 mL C.S.F. : rendement, consommation totale d'énergie, bâchettes Somerville, C.S.F. initial, temps de raffinage jusqu'à 260 C.S.F.
- Sur les pâtes à 260 mL C.S.F. : Classification de fibres Bauer Mac Nett, essais physiques sur formettes de 60 g/m² (indice de traction, indice d'éclatement, indice de déchirure, main et blancheur).

Les groupements acides (sulfoniques et carboxyliques) sont déterminés par conductivité en utilisant la technique développée par Katz et all. (35).

Le taux de solides totaux, par évaporation d'un volume connu (TAPPI 699 om89).

Le taux de cendres a été d'abord déterminé en utilisant les techniques décrites aux standards TAPPI 211 et 413 (575 et 900 °C respectivement) et aussi celles des cendres sulfatées (ancienne technique pour des liqueurs au sulfite). Le standard TAPPI 211 mentionne que la mesure n'est pas quantitativement égale au contenu des sels et matières inorganiques présentes. Cette conclusion est corroborée par les commentaires émis sur la technique ISO 1762, qui signale que ces techniques n'ont pas d'avantage les unes sur les autres.

ÉTAPE PRÉ-CHIMIQUE

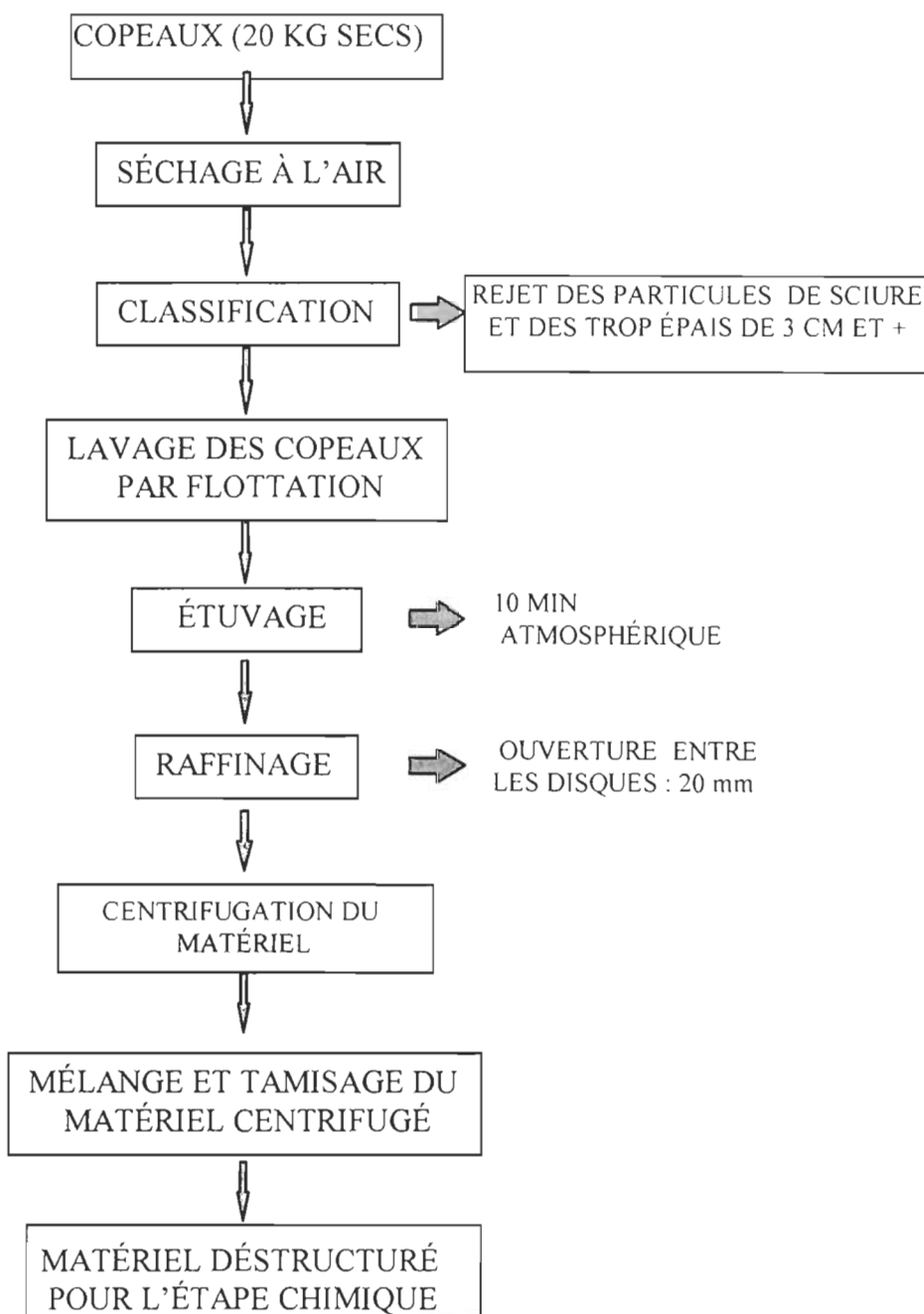


FIGURE 3.1: ÉTAPE MÉCANIQUE PRÉ-CHIMIQUE DES CUISSONS NSSC

ÉTAPE CHIMIQUE

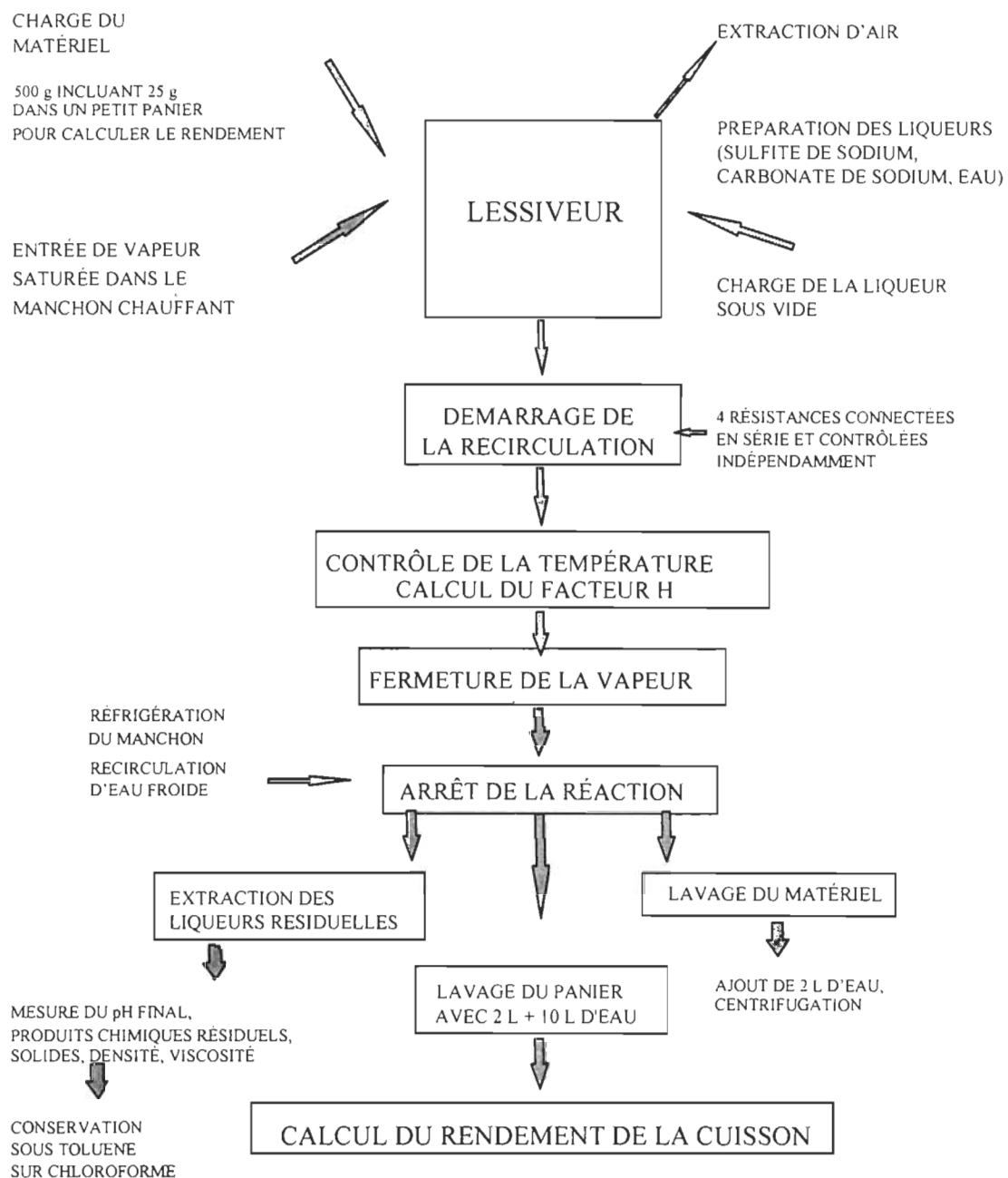


FIGURE 3.2: ÉTAPE CHIMIQUE DES CUISSONS NSSC

ÉTAPES MÉCANIQUES

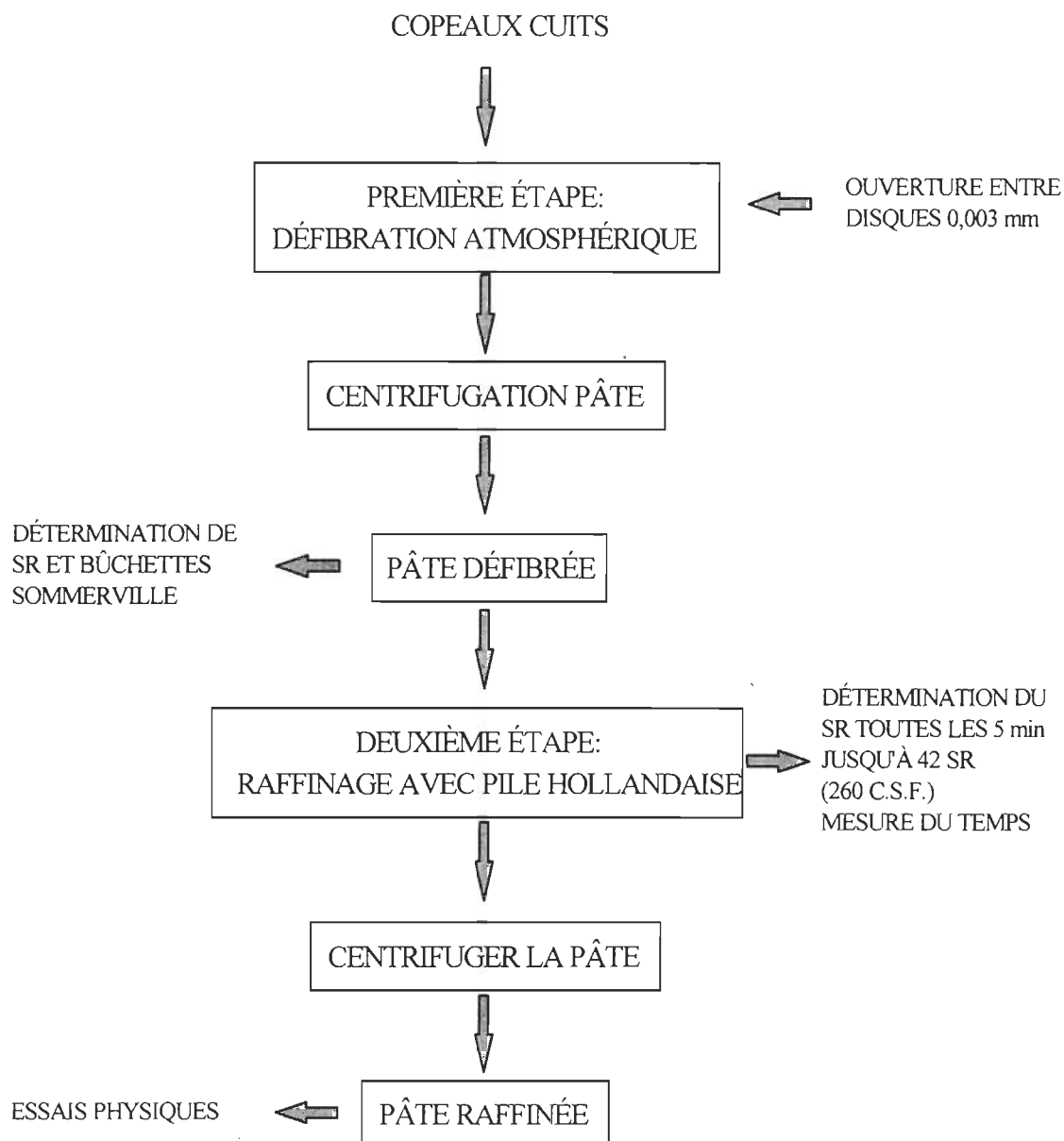


FIGURE 3.3: ÉTAPE MÉCANIQUE POST-CHIMIQUE DES CUISSONS NSSC

L'évaluation des résultats démontre que ces techniques ne se sont pas avérées adéquates pour estimer le vrai contenu des matières inorganiques dans les liqueurs (Figure 3.4). Le problème est dû, surtout, à la présence de sulfite résiduel dans les liqueurs NSSC (produit chimique absent des liqueurs kraft). Comme l'intérêt du travail est de minimiser le rapport: solides inorganiques sur solides organiques, on a décidé donc de prendre une mesure sûre, même si elle s'avère relative, pour éviter des erreurs expérimentales.

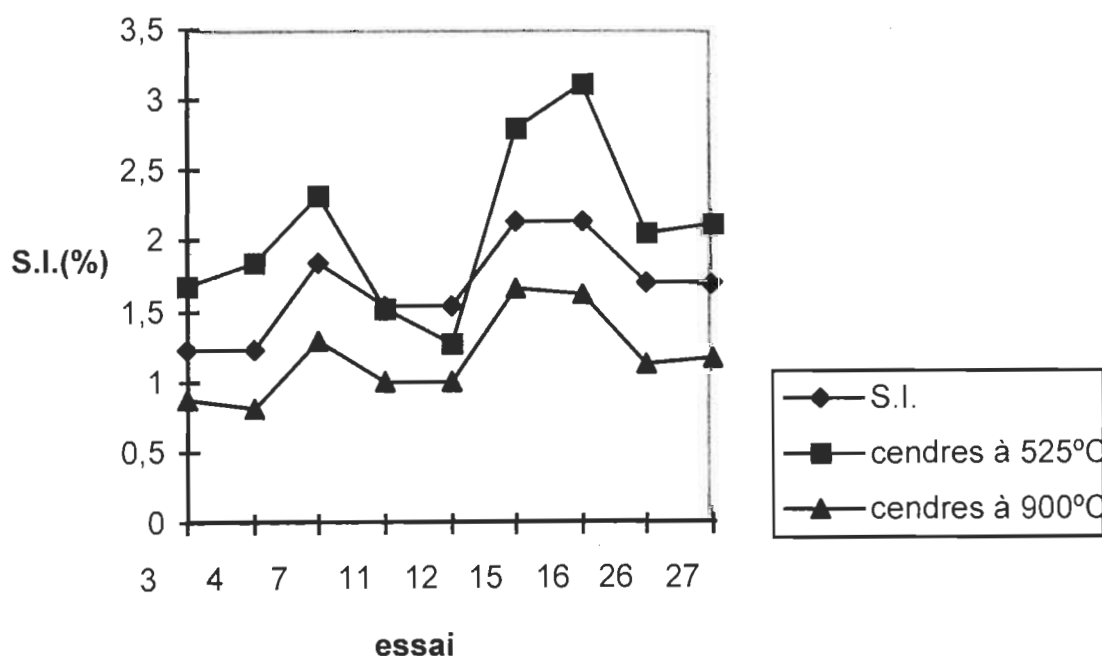


FIGURE 3.4: DIFFÉRENTES MESURES DES SOLIDES INORGANQUES

Le taux de solides inorganiques des liqueurs est donc calculé directement à partir des solides initiaux selon la technique décrite à la référence (36). La quantité de solides inorganiques retenus par la pâte est supposée minimale, et celle du bois est constante. Les solides totaux (ST), solides inorganiques (SI) et solides organiques (SO) sont exprimés dans tous les cas sur une base de

sulfate (solides sulfatés), pour les représenter de façon uniforme. Dans le cas des S.I., les milli-équivalents par litre (meq/ mL) de NaSO_3 et de NaCO_3 pour chaque condition ont été calculés en divisant le pourcentage de chaque produit chimique par 0,65 (rapport liqueur sur bois pour 100 g du bois). Puis, ils ont été additionnés et multipliés par le poids équivalent de NaSO_4 (0,071 g/meq), en considérant 100 mL de liqueur, et la densité des solutions égale à un (valeur finale exprimée en g/100 mL). Les SO ont été estimés par différence.

La densité est calculée en pesant un volume connu de liqueur.

La viscosité est déterminée en utilisant des viscosimètres capillaires " Ostwald ". Comme les liqueurs NSSC montrent un comportement Newtonien jusqu'à 47 % de solides l'utilisation de cette technique s'avère correcte (37). A partir de 61 % de solides elles montrent un comportement thixotropique et il faut la mesurer avec des appareils de type rotatif.

Les mesures suivantes ont été exécutées dans la fraction organique des liqueurs résiduelles: concentrations en lignosulfonates et en xylanes, concentrations en acides acétique et formique, contenu en sucres. Les xylanes ont été pris comme représentant des hémicelluloses. Les matériaux et les méthodes seront présentés dans le prochain chapitre.

L'analyse statistique des données et l'étude d'optimisation ont été exécutés en utilisant Statgraphics et Excel (intervalle de confiance de 95 %).

3.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les Figures 3.5 à 3.8 illustrent les valeurs les plus représentatives des meilleurs points trouvés.

Résultats pour T= 178°C

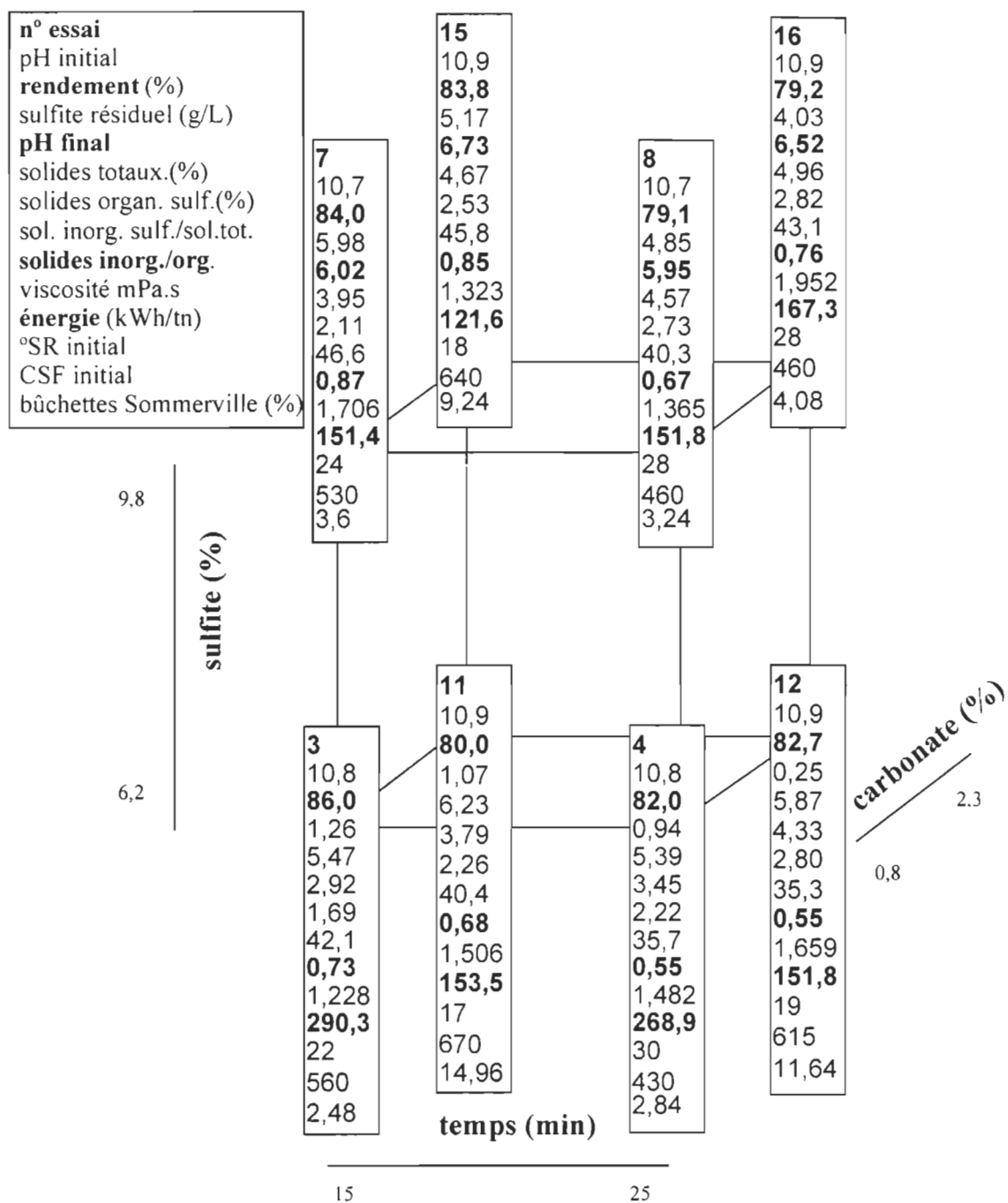


FIGURE 3.5: RÉSULTATS OBTENUS À 178 °C DE TEMPÉRATURE

Résultats pour T= 178°C Pâtes raffinées à 42°SR (260 CSF)

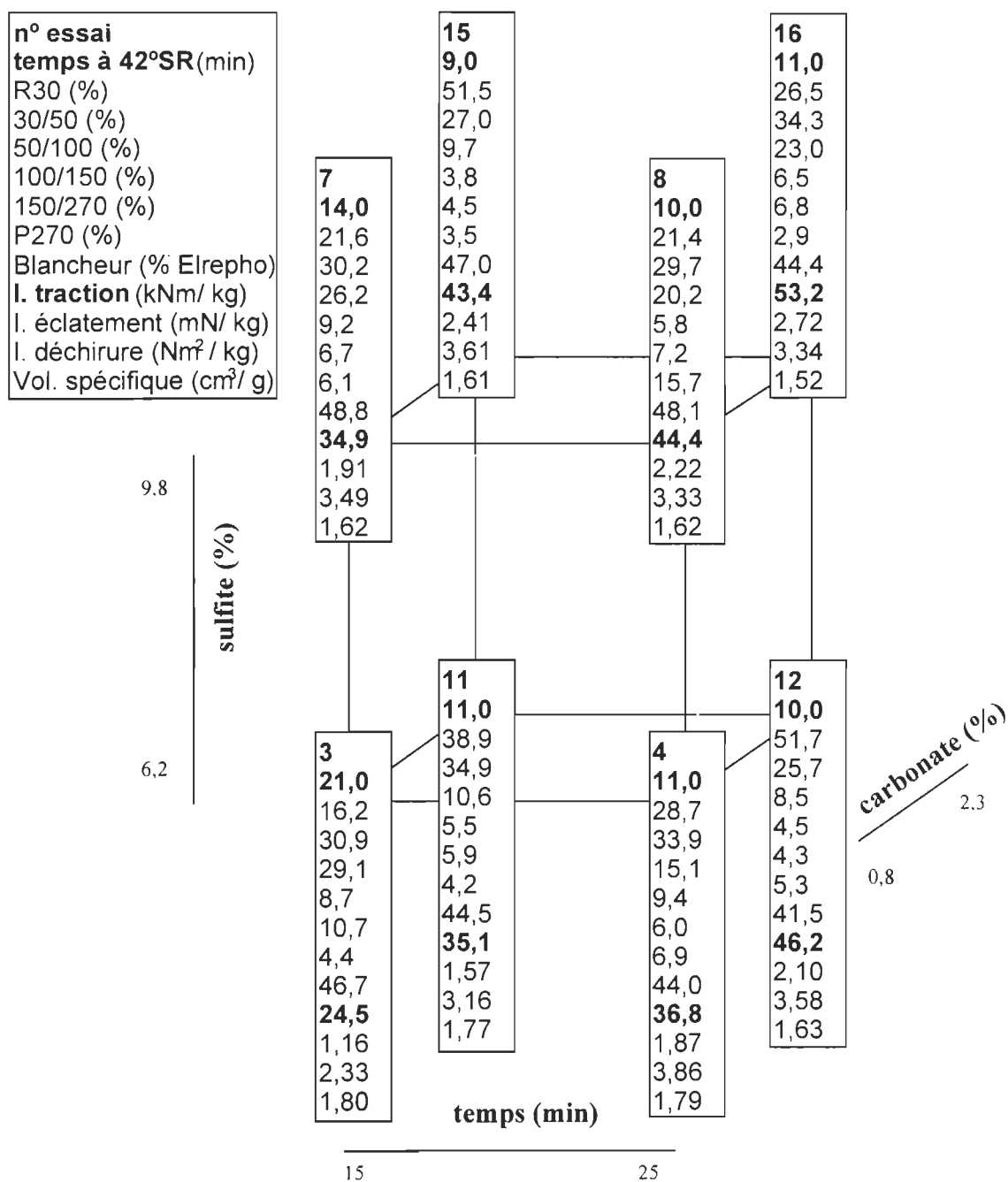


FIGURE 3.6.: RÉSULTATS OBTENUS À 178 °C DE TEMPÉRATURE ET PÂTES RAFFINÉES
À 42 S.R. (260 C.S.F.)

Résultats pour T= 170°C

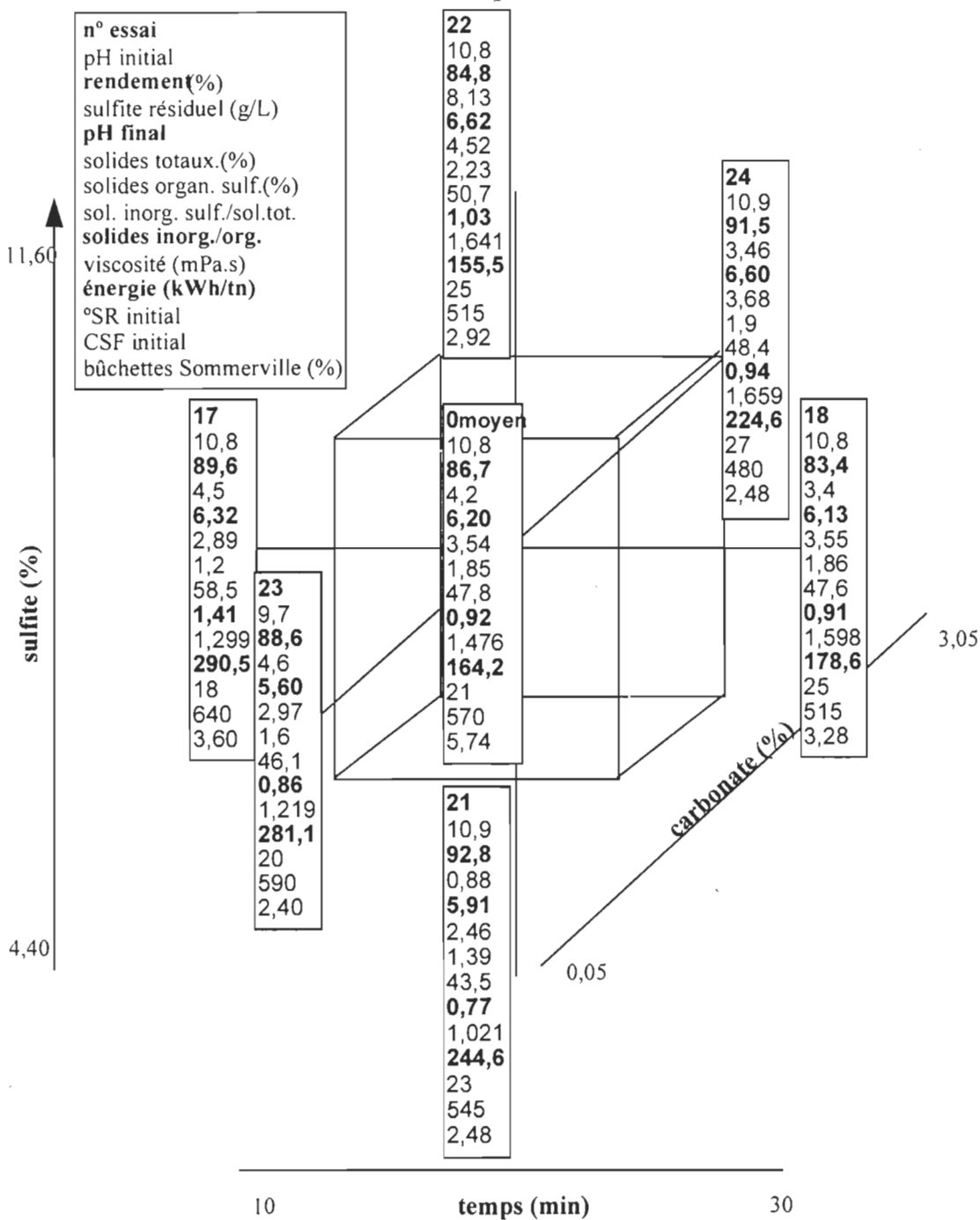


FIGURE 3.7: RÉSULTATS OBTENUS À 170 °C DE TEMPÉRATURE

Résultats pour T= 170°C Pâtes raffinées à 42°SR (260 CSF)

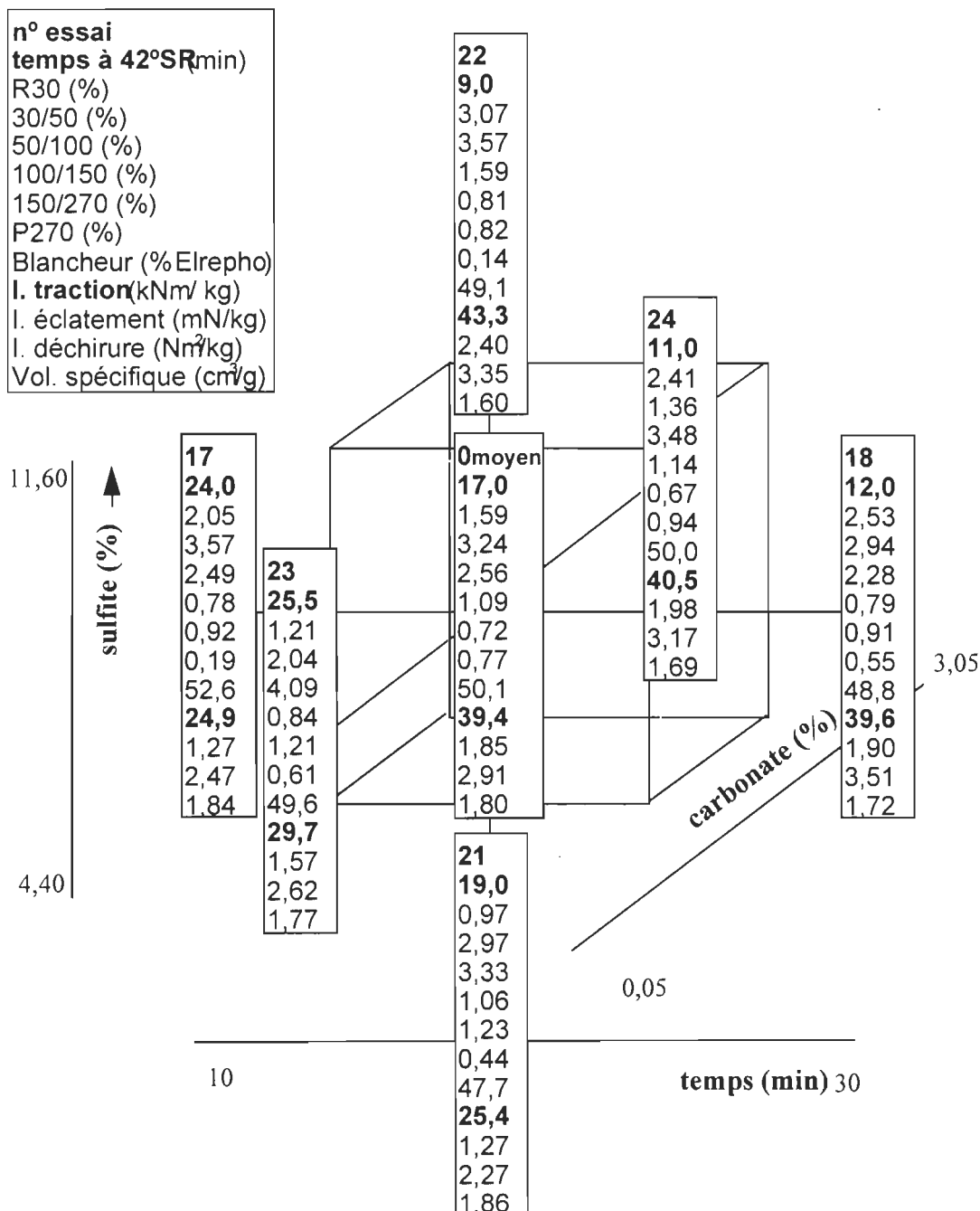


FIGURE 3.8: RÉSULTATS OBTENUS À 170 °C DE TEMPÉRATURE ET PÂTES RAFFINÉES À 42 S.R. (260 C.S.F.)

3.4.1 Pâtes

L'ensemble des résultats sur les pâtes peut être trouvé dans l'article :

- Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization.I. Pulps Quality",

Cet article (montré dans l'ANNEXE A, 222 – 234 et 235 – 236) en langue anglaise) a été publié dans les « Proceedings of the Tappi Pulping Conference » (USA), pp. 671-681, octobre 1998, et dans le « Livro Técnico do 31 °Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP », São Paulo - SP – Brésil, pp. 557-568, octobre 1998.

Les Tableaux 3.3, 3.4, et 3.5 (pp. 228 – 229) et les Figures 3.9 à 3.14 (pp. 229 – 230) peuvent être y trouvés (la numérotation des figures ou des tableaux des différents articles est présenté entre crochets) .

TABLEAU 3.3 : RÉSULTATS DES CUISSONS ET PROPRIÉTÉS DES PÂTES {II} (PP. 228).

TABLEAU 3.4 : COEFFICIENTS DES ÉQUATIONS DE RÉGRESSION ENTRE VARIABLES DÉPENDANTES ET INDÉPENDANTES {III} (PP. 229).

TABLEAU 3.5. : COEFFICIENTS DE CORRÉLATION ENTRE LES RÉPONSES QUI SE SONT MONTRÉES SIGNIFICATIVES AU 95 % {IV} (PP. 229).

FIGURE 3.9: VARIATION DU RENDEMENT (%) AVEC LE % DE SULFITE ET LE % DE CARBONATE {1} (PP. 229).

FIGURE 3.10: VARIATION DU RENDEMENT (%) AVEC LA TEMPÉRATURE (°C) ET LE % DE CARBONATE {2} (PP. 229).

FIGURE 3.11: VARIATION DE L'ÉNERGIE (MJ/KG) AVEC LE % DE SULFITE ET LE % DE CARBONATE {3} (PP. 230).

FIGURE 3.12: VOLUME SPÉCIFIQUE (CM³/G) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (°C) {4} (PP. 230).

FIGURE 3.13: INDICE DE TRACTION (N.M/G) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (°C) {5} (PP. 230).

FIGURE 3.14: BLANCHEUR (%ISO) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (°C) {6} (PP. 230).

Les équations trouvées expliquent les réponses en fonction des variables indépendantes transformées et elles montrent de très bons ajustements avec les données expérimentales (voir R^2 au Tableau 3.4, pp. 229). En observant les coefficients de chaque variable, il devient évident que la température représente l'influence la plus importante dans le cas du rendement et des propriétés physiques. La charge de sulfite se montre le paramètre le plus important pour l'énergie. La granulométrie des pâtes montre une très faible corrélation avec les propriétés physiques, sauf la fraction retenue dans les mailles 30 de la classification Bauer Mac Nett qui présente une valeur $R = 0,7$ avec la déchirure.

RENDEMENT:

Les différents rendements obtenus (de 80 % à 94 %) illustrent la vaste plage des conditions de notre expérimentation. Pourtant, le taux des réactifs chimiques s'avère assez faible. Il est à noter que ces rendements résultent exclusivement de l'étape du traitement chimique. Comme les matières extractibles solubles dans l'eau ont été extraites à l'étape pré-chimique, les rendements globaux s'avèrent à peu près 3 % inférieurs.

Les quatre variables possèdent une influence linéaire sur le rendement (Tableau 3.4, pp. 229). Les interactions entre le temps, le taux de sulfite et la température avec le pourcentage de carbonate présentent des effets significatifs sur cette réponse dans la plage étudiée. Pour des taux de sulfite élevés ou de basses températures, le pourcentage de carbonate ne présente aucun effet (Figures 3.9 et 3.10, pp. 229). L'essai de Tuckey d'homogénéité des variances indique que les moyennes du rendement obtenu à 154 et à 162 °C comportent un groupement homogène, de même que ceux obtenus à 178 et à 186 °C.

Les résistances des pâtes et la blancheur augmentent avec la perte de rendement, bien que la consommation d'énergie de raffinage et le volume spécifique diminuent.

ÉNERGIE DE DÉFIBRAGE ET DE RAFFINAGE:

La consommation d'énergie est très variable et dépend des conditions de mise en pâte. Les degrés de raffinage obtenus lors du premier traitement post-chimique sont courants pour le procédé NSSC (20 S.R., 590 C.S.F.). Le taux de bûchettes Sommerville semble par contre, très élevé.

L'énergie de défibrage diminue avec toutes les variables. Une augmentation de l'énergie est la conséquence d'un matériel lignocellulosique plus difficile à traiter mécaniquement ce qui constitue le comportement typique des pâtes à haut rendement. Le taux de sulfite se révèle le facteur le plus influent, dû au ramollissement de la lignine qu'il provoque par sulfonation. L'effet de la température s'avère aussi considérable à cause de l'augmentation de la vitesse de réaction occasionnée. Le pourcentage du carbonate affecte l'énergie, presque au même niveau, mais cette action est plutôt due au ramollissement des hémicelluloses. L'énergie nécessaire semble minimale vers 2,2 % de carbonate de sodium (Figure 3.11, pp. 230). Le temps requis de raffinage, (à la pile raffineuse) pour que la pâte atteigne 42 S.R. ou 260 C.S.F., évolue de la même façon que l'énergie de défibrage (au raffineur), sauf qu'il ne dépend pas du temps de cuisson (voir les coefficients de régression au Tableau 3.4, pp. 229).

L'énergie de défibrage, comme pour le rendement, influence seulement certaines propriétés papetières. L'erreur expérimentale de mesure peut expliquer cet état de fait. L'énergie de raffinage (représentée par le temps que prend la pâte pour atteindre 42 S.R. ou à 260 mL de C.S.F.) présente des corrélations plus fortes avec les propriétés physiques.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PÂTES:

Les résultats des pâtes raffinées à 42 S.R. (260 C.S.F.) atteignent des valeurs moyennes semblables à celles des pâtes industrielles (valeurs cibles).

La température affecte fortement les propriétés mécaniques, suivie du taux de sulfite. L'évolution des propriétés semble plafonner aux niveaux maximaux de température (Figure 3.12 et 3.13, pp. 230).

Les niveaux de blancheur atteints sont en général élevés. La blancheur est influencée négativement par la température, le temps de réaction, et le pourcentage de carbonate mais positivement par le taux de sulfite. L'effet décroissant de la blancheur avec la température est illustré à la Figure 3.14 (pp. 230).

TENEUR EN ACIDE SULFONIQUE ET CARBOXYLIQUE DES PÂTES :

Le Tableau 3.6 (pp. 231) présente les acides sulfoniques et carboxyliques en pâtes. Des effets moyens pour les trois variables étudiées (temps, taux de sulfite et de carbonate) sont montrés au Tableau 3.7 (pp. 232). Les Figures 3.15 et 3.16 (pp. 232) illustrent l'influence de l'interaction sur la teneur en acide sulfonique des pâtes.

TABLEAU 3.6: DEGRÉ DE SULFONATION ET DE CARBOXYLATION DES PÂTES CHOISIES {V} (PP. 231).

TABLEAU 3.7: EFFETS MOYENS DES VARIABLES SUR LES ACIDES SULFONIQUES (MMOL/KG) ET CARBOXYLIQUES (MMOL/KG) DES PÂTES (PLAN FACTORIEL, TEMPÉRATURE: 178 °C) {VI} (PP. 232).

FIGURE 3.15: INFLUENCE DE L'INTERACTION SULFITE-CARBONATE SUR LA TENEUR EN ACIDES SULFONIQUES (MMOL/KG) DES PÂTES {7} (PP. 232).

FIGURE 3.16 : INFLUENCE DE L'INTERACTION TEMPS-CARBONATE SUR LA TENEUR EN ACIDES SULFONIQUES (MMOL/KG) DES PÂTES {8} (PP. 232).

La charge de sulfite sur bois présente la plus grande influence sur les groupes acides. Les Figures 3.15 et 3.16 (pp. 232) montrent comment le carbonate affecte la sulfonation. Cette variable n'influence pas cette réponse aux niveaux bas des autres facteurs, mais elle produit une grande augmentation de la sulfonation à leurs niveaux élevés.

3.4.2 Liqueurs résiduelles

Les résultats se référents aux liqueurs résiduelles peuvent être trouvés dans l'article :

- Area M.C., Felissia, F.E., Vénica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent Liquors",

Cet article (montré dans l'ANNEXE A, 237 – 246 et 235 – 236) en langue anglaise) a été publié dans les « Proceedings of the 1998 Tappi Pulping Conference » pp. 683-690, octobre 1998 et dans le « Livro Técnico do

31º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP », São Paulo - SP – Brésil, pp. 569-576, octobre 1998.

Les résultats des cuissons et la composition des différentes liqueurs résiduelles sont présentés au Tableau 3.8 (pp. 241). Les coefficients de corrélation entre variables sont montrés au Tableau 3.9 (pp. 242).

Les Figures 3.17 à 3.19 (pp. 242) montrent la variation des matières organiques dissoutes aux différentes conditions de cuisson (valeur moyenne pour chaque point).

La Figure 3.20 (pp. 242) présente le changement des propriétés en fonction de la température.

Les coefficients de régression des équations trouvés sont présentés au Tableau 3.10 (pp. 243).

Les résultats des caractéristiques des liqueurs résiduelles NSSC sont présentés aux Figures 3.21 à 3.24 (pp. 244).

Les valeurs des coefficients des équations du Tableau 3.10 (pp. 243) montrent le bon ajustement des équations.

TABLEAU 3.8: RÉSULTATS DES CUISSONS ET CARACTÉRISTIQUES ET COMPOSITION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES {I} (PP. 241).

TABLEAU 3.9 : COEFFICIENTS DE CORRÉLATION ENTRE LES RÉPONSES QUI SE SONT MONTRÉES SIGNIFICATIVES AU 95 % {II} (PP. 242).

FIGURE 3.17: ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON {1} (PP. 242).

FIGURE 3.18: ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE {2} (PP. 242).

FIGURE 3.19: ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DU TAUX DE SULFITE {3} (PP. 242).

FIGURE 3.20: ÉVOLUTION DE : RAPPORT DES SOLIDES INORGANQUES SUR ORGANIQUES, VISCOSITÉ (MPA.S), SOLIDES ORGANIQUES (G/100G SL) ET SOLIDES TOTAUX (G/100G SL) DES LIQUEURS RÉSIDUELLES NSSC, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (°C) {4} (PP. 242).

TABLEAU 3.10 : COEFFICIENTS DES ÉQUATIONS DE RÉGRESSION ENTRE VARIABLES DÉPENDANTES ET INDÉPENDANTES {III} (PP. 243).

FIGURE 3.21: SULFITE CONSOMMÉ (G/L) EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON (MIN) ET DU % DE CARBONATE {5} (PP. 244).

FIGURE 3.22: RAPPORT SI/SO EN FONCTION DU TEMPS (MIN) ET DE LA TEMPÉRATURE ($^{\circ}C$) {6} (PP. 244).

FIGURE 3.23: LIGNOSULFONATES (G/100G SL) CONTENUS DANS LES LIQUEURS RÉSIDUELLES EN FONCTION DU TEMPS (MIN) ET DE LA CHARGE DE CARBONATE (%) {7} (PP. 244).

FIGURE 3.24: ACIDE ACÉTIQUE (G/100G SL) CONTENUE DANS LES LIQUEURS RÉSIDUELLES, EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON (MIN) ET DU % DE CARBONATE {8} (PP. 244).

PH

Selon les résultats exposés au Tableau 3.8 (pp. 241), les pH finaux s'avèrent toujours en bas de 7. Ces résultats s'expliquent par le fait que le peuplier est l'un des bois feuillus contenant le plus de xylanes avec de nombreux groupements acétyles. La désacétylation produite lors de la mise en pâte entraîne une importante production d'acide acétique.

Lorsque le pH final est en bas de 7, le système tampon ne suffit pas à la neutralisation des acides formés. La conséquence est la dégradation partielle ou totale des hémicelluloses présents dans les liqueurs en glucides simples. Les liqueurs deviennent aussi de plus en plus corrosives. Une neutralisation subséquente sera donc inévitable.

Le facteur qui montre une influence majeure sur le pH final est le taux de carbonate, et ce, de façon linéaire. La réponse du pH en fonction de la température et du pourcentage de sulfite montre clairement l'influence de ces deux dernières variables et leur interaction avec le taux de carbonate. En effet, aux niveaux inférieurs de température, le pH final est presque indépendant du taux de sulfite, mais en augmentant la température, la diminution de pH devient notable. Le même effet mais en sens inverse, est produit par le sulfite. Cela signifie qu'en utilisant des charges de sulfite élevées, n'importe quelle température pourrait être utilisée sans risque d'obtenir un système très acidifié.

ÉVOLUTION DES SOLIDES DANS LES LIQUEURS RÉSIDUELLES :

Les solides totaux dissous dans la liqueur résiduelle, présentent des valeurs faibles à cause du mode de dilution (rapport liqueur:bois) tandis que les rapports des solides inorganiques/organiques se révèlent de l'ordre des valeurs usuelles pour ce type de procédé.

Au Tableau 3.9 (pp. 242), on note que l'effet des solides totaux sur le reste des propriétés est semblable à celui du rendement, mais dans le sens inverse.

La Figure 3.17 (pp. 242) démontre que les acides organiques sont présents dans les liqueurs résiduelles depuis dès le début de la cuisson NSSC. Tandis que la concentration en xylanes dans les liqueurs résiduelles augmente linéairement pendant la cuisson, la concentration de lignosulfonates semble se stabiliser vers la fin.

La génération d'acides présente une configuration semblable avec l'augmentation de la température (Figure 3.18, pp. 242). La dissolution de xylanes à 154 °C est presque nulle, toutefois elle est importante à 186°C. La présence de lignosulfonates dans les liqueurs résiduelles est élevée à 154 °C, et elle semble augmenter linéairement vers les valeurs plus hautes.

Tandis que le contenu d'acides organiques et de xylanes dans les liqueurs résiduelles présentent une faible modification avec la charge de sulfite, le changement dans la concentration des lignosulfonates est considérable, montrant un niveau intermédiaire entre sa variation par rapport au temps et à la température (Figure 3.19, pp. 242).

L'augmentation des solides totaux avec la température se montre parallèle au contenu des solides organiques en liqueurs résiduelles (Figure 3.20, pp. 242). Leur importante corrélation peut être également vue au Tableau 3.9 (pp. 242). Le rapport entre les solides inorganiques et les solides organiques est inversement proportionnel à l'augmentation de viscosité.

Le taux de sulfite résiduel est, en général, important : soit près de 50 % pour les points centraux. Des études ont démontré que des liqueurs NSSC possédaient des quantités semblables de sulfite résiduel, plus environ 10 % de sulfate. Pourtant, elles ne contiennent ni sulfure ni thiosulfate (38). Ainsi, cette quantité de sulfite constitue la plupart des solides inorganiques présents. Le sodium provenant du carbonate forme des sels organiques (acétates et lignosulfonates).

Le sulfite consommé augmente de façon directement proportionnelle au sulfite initial et à la température (Tableau 3.10, pp. 243). L'influence des autres variables s'avère très faible. L'effet de l'interaction entre le carbonate et le temps est montré à la Figure 3.21 (pp. 244). Le taux de carbonate n'affecte pas la consommation du sulfite aux temps courts de cuisson, mais l'effet s'avère important aux temps longs.

À la Figure 3.22 (pp. 244) on retrouve le minimum du rapport solides inorganiques sur solides organiques. L'optimum est situé à 181 °C et 25 minutes. Les variables les plus significatives sont le temps et la température, et agissent en abaissant ce rapport. La charge de sulfite augmente le rapport SI/SO, alors que la charge de carbonate n'influence pas ce rapport.

Les lignosulfonates dissous augmentent à températures et charges de sulfite élevées (Tableau 3.10, pp. 243). L'effet quadratique du temps et son interaction avec la charge de carbonate sur bois est montré à la Figure 3.23 (pp. 244). Tandis que la délignification atteint une valeur limite aux temps de cuisson courts, elle progresse sans interruption à temps de cuisson plus longs.

La température et la charge de sulfite montrent la plus grande influence sur la génération d'acide acétique pendant la mise en pâte (Tableau 3.10, pp. 243). Ici encore, la charge de carbonate agit par les interactions, cette fois avec la charge de sulfite (Figure 3.24, pp. 244). Tandis que la charge de carbonate sur bois possède un effet important sur la formation d'acide acétique, il ne démontre aucun effet aux taux de sulfite plus élevés.

La composition chimique de plusieurs pâtes a été déterminée. Les résultats montrent la sélectivité du processus (Figure 3.25, pp. 246). Cette image montre la courbe typique pour la sélectivité du processus NSSC (39). La dissolution de la lignine procède à une vitesse plus élevée que la solubilisation des hémicelluloses dans l'intervalle étudié. Cependant, le graphique indique que le procédé NSSC est applicable seulement à la production de pâtes à haut rendement, car la sélectivité est très bonne au début de la délignification.

FIGURE 3.25 : SÉLECTIVITÉ DU PROCÉDÉ NSSC {9} (pp. 246).

VISCOITÉ

La densité des liqueurs résiduelles varie entre 1,006 et 1,020 g/cm³ à 25 °C. La viscosité des liqueurs, comme pour les solides totaux dissous, est faible à cause du type de dilution. Pourtant, l'équation de réponse trouvée pour cette propriété est significative, de même que sa corrélation avec les autres caractéristiques analysées, particulièrement avec les résistances physiques des

pâtes. L'augmentation de la viscosité présente un effet semblable (mais plus faible et en sens inverse), à celui du rendement sur les propriétés physiques des pâtes.

La température et le taux de sulfite produisent les changements les plus importants sur la viscosité alors que le temps et le carbonate présentent une influence beaucoup moins marquée (Tableau 3.10, pp. 243).

Dans le cas de la viscosité, il existe une interaction entre les taux initiaux de sulfite et de carbonate. À basse valeur de sulfite, une augmentation du carbonate provoque une forte augmentation de la viscosité des liqueurs. C'est le seul réactif qui apporte de l'alcalinité au système en augmentant le contenu des solides organiques dans la liqueur résiduelle. Comme le taux maximal du sulfite s'avère beaucoup plus élevé que celui du carbonate, à un haut niveau de sulfite, la viscosité ne semble pas être influencée par le taux de carbonate et elle plafonne à ses valeurs les plus élevées.

3.4.3. Optimisation des variables du procédé

Les conditions optimales du procédé varient selon les conditions cibles et les objectifs poursuivis. Les meilleures conditions, respectant les objectifs recherchés, sont déterminées à l'aide d'équations correspondant à toutes les réponses trouvées. Ces équations sont incorporées à une feuille de calcul où le but visé est mentionné, de même que les restrictions des variables indépendantes. Des restrictions sur des variables dépendantes peuvent aussi être spécifiées.

Les limites des variables indépendantes sont fixées à -2 et à +2 en ce cas, pour ne pas dépasser les frontières du design expérimental. Pour minimiser le rapport entre les solides inorganiques et organiques, le rendement est considéré comme une restriction (valeur moyenne égale à 83), car les solides organiques sont reliés directement à ce facteur. L'indice de traction est pris comme

représentant des propriétés physiques, et la valeur cible est stipulée comme supérieure ou égale à 37. Le pH précisé doit être supérieur ou égal à six.

Tel que présenté au Tableau 3.11, il est évident qu'il existe une certaine variation entre tous les scénarios proposés, mais l'écart reste assez mince. Les valeurs optimales pour chaque variable se retrouvent entre:

- Temps: entre 25 et 26 minutes,
- Température: entre 176 et 179 °C,
- Taux de sulfite: entre 8 et 9,8 %
- Taux de carbonate: entre 2,30 et 3,05 %.

Les propriétés physiques résultantes s'avèrent toujours supérieures aux valeurs cibles.

Les trois premières colonnes des résultats présentés au Tableau 3.11 comportent des essais selon les conditions décrites plus haut, mais en faisant varier les restrictions de l'énergie de défibrage. En comparant les résultats obtenus sans restriction sur l'énergie (première colonne) et avec une énergie inférieure à 190 kWh/kg (deuxième colonne), la réponse comprend une diminution d'un point du rendement. Le rapport SI/SO augmente de 0,43 à 0,46 mais les propriétés physiques se sont aussi améliorées. Pour diminuer davantage l'énergie, le taux de sulfite est augmenté un peu, avec comme seule conséquence une augmentation du rapport SI/SO à 0,5.

La quatrième colonne montre les résultats qui nécessitent une énergie de défibrage inférieure ou égale à 170 kWh/kg et un rendement de 83 %. Le taux de sulfite augmente (la lignine ramollie entraîne une diminution de l'énergie) et la température de cuisson diminue (à cause de son effet sur le rendement). Comme le rapport SI/SO est fortement affecté par le pourcentage de sulfite, il monte à 0,53. Cette valeur se montre également beaucoup plus faible que l'original (0,80).

TABEAU 3.11.: RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION

	Valeurs transformées entre -2 et +2	Énergie s/rest.	Énergie <190	Énergie <170	Rendement =83	Essai 4	Essai 12	I.traction maximale	Sans carbonate	I.traction maximale
Temps (A)		0,99	1,22	1,26	1,26	1	1	2,00	1,75	2,00
Température (B)		1,01	1,08	0,99	0,79	1	1	2,00	1,58	2,00
Sulfite (C)		-1,99	-1,46	-1,03	-0,94	-1	-1	2,00	-2,00	2,00
Carbonate (D)		2,00	1,64	1,18	0,96	-1	1	2,00	-2,00	-2,00
pH final		6,00	6,00	6,00	6,00	5,37	5,97	6,98	4,57	5,78
ST (g/100g LR)		3,78	4,03	4,09	3,97	3,56	4,02	6,46	3,33	5,54
SO (g/100g LR)		2,45	2,59	2,58	2,46	2,32	2,52	3,90	2,53	3,50
SI/ST		34,48	35,12	36,45	37,78	36,46	36,46	38,79	32,09	38,79
SI/SO		0,43	0,46	0,50	0,53	0,5	0,5	0,81	0,45	0,81
Viscosité (mPa.s)		1,630	1,690	1,680	1,650	1,413	1,647	1,940	1,10	2,03
Énergie (kWh/kg)		222,1	190,0	170,0	170,0	218,6	171,2	72,80	290,83	167,60
S.R. initial		21,48	22,87	23,96	24,07	28,4	23,8	25,20	38,21	43,60
Rendement (%)		83,1	82,0	82,0	83,0	82,2	82,2	72,50	79,15	72,50
Temps à 42 S.R. (min)		13,86	13,10	12,86	13,44	16,51	13,09	4,06	15,78	2,14
I. traction (Nm/g)		43,49	45,72	45,55	43,89	37,52	44,1	69,75	37,00	56,59
I. éclatement (kPa m ² /g)		2,34	2,64	2,68	2,52	1,89	2,55	5,63	1,71	4,31
I. déchirure (mN.m ² /g)		3,56	3,67	3,63	3,55	3,41	3,53	3,71	4,12	3,99
Vol. spécifique (cm ³ /g)		1,74	1,70	1,70	1,73	1,78	1,7	1,28	1,82	1,44
Blancheur (%)		42,88	43,05	43,91	44,77	45,9	44,3	41,10	43,50	44,30

s/rest.: sans restriction

Les colonnes no. 5 et 6 donnent les réponses des équations en attribuant aux variables indépendantes les valeurs correspondantes des cuissons 4 et 12 du plan expérimental. Les résultats confirment que les équations traduisent très bien les résultats expérimentaux obtenus. L'opération 12 s'avère la plus semblable aux conditions optimales, même si le pH est descendu à moins de 6. La région d'intérêt est située donc autour de 178 °C de température.

La colonne 7 montre un essai fait en considérant la maximisation de l'indice de traction. Le niveau des variables indépendantes grimpe alors vers les valeurs maximales du design pendant que le rendement tombe à 72 %, Par contre, les propriétés mécaniques sont grandement améliorées.

La colonne 8 illustre l'impact de l'élimination du carbonate (i.e. les conditions de l'usine à Matane, Québec, Canada), tout en minimisant le rapport SI/SO. L'élimination du carbonate entraîne une diminution marquée du pH final (en bas de 5), et une augmentation de l'énergie appliquée pour maintenir un indice de traction de 37 Nm/g.

La dernière colonne présente un autre essai sans carbonate, mais avec comme consigne la maximisation de l'indice de traction. Les résultats sont comparables aux précédents obtenus avec le même objectif, mais le pH final est inférieur, et les niveaux des résistances mécaniques (sauf la déchirure) sont plus faibles que ceux obtenus en utilisant du carbonate. La blancheur s'est par contre améliorée.

3.5 CONCLUSIONS

Les pH finaux s'avèrent toujours inférieurs à 7 dans la plage des conditions étudiées, ce qui démontre que le système tampon ne suffit pas à la neutralisation des acides formés.

Dans les conditions moyennes d'opération, le taux de sulfite résiduel se montre important soit près de 50 % de la quantité initiale. La recirculation des liqueurs suivant la séparation des lignosulfonates pourrait donc être envisagée.

Les résultats de la simulation montrent que les conditions optimales du procédé varient selon les conditions cibles et les objectifs poursuivis. Deux scénarios principaux peuvent être ainsi définis:

- ◇ **Scénario 1. Objectif: Optimisation des liqueurs (rapport minimal des solides inorganiques sur les solides organiques).** Le minimum du rapport SI/SO se situe aux environs de 178 °C durant 26 minutes, en utilisant 6 % du sulfite de sodium et 2.54 % du carbonate de sodium. Ces valeurs, comprises entre 0,43 et 0,58, présentent une diminution de 35 à 50 % de la mesure originale.
- ◇ **Scénario 2. Objectif: Optimisation des pâtes (propriétés mécaniques maximales).** Les niveaux des variables indépendantes se situent vers les valeurs maximales du plan expérimental, soit à une température de 186 °C, pendant 30 minutes, et avec 11,60 % de sulfite de sodium et 3,05 % de carbonate de sodium. Ces conditions entraînent une baisse de rendement de 72 %. La blancheur de la pâte diminue avec comme conséquence une augmentation éventuelle des coûts de blanchiment.

3.6. VÉRIFICATION DES ÉQUATIONS TROUVÉES EN LABORATOIRE ET CONFIRMATION DES POINTS OPTIMAUX.

Les conditions des expériences 4 et 12 sont choisies pour la répétition des expériences à l'échelle pilote, car leurs résultats tendent davantage vers les valeurs recherchées. Les conditions optimales de cuisson des liqueurs (avec la consommation d'énergie la plus faible) sont très semblables à ceux de la expérience 12, basées sur la référence de l'usine Productos Pulpa Moldeada,

Argentine. L'essai de vérification comprend les conditions suivantes: temps de 26 min, température à 177 °C, taux de sulfite de 6,03 %, et de carbonate de 2,54 % (point nommé « optimum »). Du côté des pâtes, les conditions idéales se retrouvent aux niveaux supérieurs des variables. L'expérience en usine pilote sera alors: temps de cuisson à 30 min, température de 186 °C, taux de sulfite de 11,60 % et de carbonate de 3,05 % (point nommé « Alpha »). Les points choisis pour vérifier des variations du changement d'échelle étaient: 25 minutes, 178 °C, 6,2 % de Na_2SO_3 , 0,8 % Na_2CO_3 (appelé « point 4 au niveau pilote »), et: 25 minutes, 178 °C, 6,2 % Na_2SO_3 , 2,3 % Na_2CO_3 (appelé « point 12 au niveau pilote »). Les pâtes obtenues au niveau pilote subiront les tests physiques et mécaniques correspondant à ceux des cartons.

La composition chimique de la matière première (peuplier hybride espagnol) utilisée au niveau pilote a été:

- Matières extractibles dans l'eau chaude: 2,67 %
- Matières extractibles dans l'alcool-benzène: 1,94 %
- Contenu de lignine (Klasson): 22,9 %
- Contenu de lignine (soluble): 1,91 %
- Contenu de cellulose (Seiffert): 43,3 %
- Contenu d'hémicelluloses (différence): 27,5 %

Des résultats des essais physiques sur des formettes de 60 g/cm² et les essais de cartons sur des formettes de 120 g/cm² des pâtes au niveau pilote sont présentés au Tableau 3.12 (pp. 233 dans l'article sur les pâtes, ANNEXE A, pp. 222 – 234).

TABLEAU 3.12: RÉSULTATS DES ESSAIS AU NIVEAU PILOTE {VII} (PP. 233).

Les pâtes NSSC de *Populus* ont montré en général des propriétés physiques inférieures que des espèces d'eucalyptus (40). C'est évidemment dû à la morphologie du bois, car les peupliers ont des fibres plus faibles (des parois plus minces) que l'eucalyptus.

Les rendements, au niveau pilote, étaient en général plus élevés, et les propriétés physiques étaient inférieures par rapport aux essais de laboratoire. Comme le peuplier espagnol n'est pas extrêmement différent de l'hybride argentin, ces différences ne peuvent pas être attribuées aux différences des matières premières. Les teneurs en acides sulfoniques et carboxyliques des pâtes pilote étaient également inférieures à celles des pâtes de laboratoire. Comme prévu par les équations, les conditions de point « Alpha » ont présenté les meilleures propriétés physiques.

Des déterminations de rendements ont été faites avec la technique du panier. Le rendement pilote du point « 4 » est anormalement bas. C'est sûrement dû aux erreurs expérimentales, car les autres propriétés correspondent mieux à un plus grand rendement.

Les corrélations (R^2) entre les acides sulfoniques et les autres réponses étaient en général significatives (rendement: -0,85, indice de traction: 0,94; volume spécifique: -0,84). Les corrélations entre l'essai concora sur la cannelure (« Concora Medium Test ») avec d'autres propriétés étaient également importantes (rendement: -0,91; sulfonates: 0,94; carboxylates: 0,81; indice de traction: 0,99). L'essai d'écrasement en anneau (« Ring Crush Test ») a montré des résultats semblables, et l'essai de résistance à la compression du carton (« STFI ») n'a présenté aucune corrélation particulière.

CHAPITRE 4

CARACTÉRISATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES

4.1 OBJECTIFS

- Caractériser des liqueurs résiduelles du procédé NSSC de bois feuillus pour en connaître la qualité et la quantité de composants organiques et inorganiques.

Un résumé de ce chapitre peut être trouvé dans le poster montré dans l'ANNEXE A (pp. 247 - 250) en langue anglaise:

- Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A. and Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process", Symposium: « Structure and Properties of Lignocellulosic Materials », Fifth Chemical Congress of North America, Cancun, Mexico, Nov. 11-15, 1997.

4.2 DÉTERMINATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES COMPOSANTS ORGANIQUES DES LIQUEURS RÉSIDUELLES

Cette partie du travail concerne la détermination qualitative et quantitative des composants organiques des liqueurs résiduelles. Le bilan des matières organiques a été exécuté en analysant les 29 échantillons des liqueurs résiduelles, au moyen de deux procédures différentes, à savoir : l'extraction en utilisant des solvants, et les techniques qui utilisent la chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec les arrangements réguliers de détection (U.V. et l'indice de réfraction).

Les résultats reliés au sujet peuvent être trouvés dans l'article :

- Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Vénica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process.I: Identification and Quantitation of Organic Components".

Cet article (montré dans l'ANNEXE A, pp. 251 – 266, en langue anglaise) a été accepté pour publication dans le périodique *Cellulose Chemistry and Technology* (Roumanie), septembre 1998.

4.2.1 Matériaux et méthodes

Tous les échantillons des liqueurs résiduelles ont été recueillis directement du lessiveur après l'étape chimique en utilisant une valve spéciale, et les volumes ont été déterminés. Les liqueurs résiduelles ont été conservées dans des récipients en verre au-dessus de chloroforme et sous de toluène.

MÉTHODES D'ANALYSE

Les mesures suivantes ont été exécutées dans la fraction organique des liqueurs résiduelles: concentrations des lignosulfonates et des hémicelluloses, concentrations des xylanes, d'acides acétique et formique, et contenu de sucres. Les xylanes ont été pris à la place des hémicelluloses.

Les liqueurs résiduelles ont été analysées en utilisant deux techniques différentes:

- Séparées en trois fractions par extraction à l'aide de différents solvants (41): Voir le schéma de la Figure 4.1 (pp. 263).
- Hydrolysées par la technique de lignine Klason (42, 43): Voir le schéma de la Figure 4.2 (pp. 263).

FIGURE 4.1 : SCHÉMA DE L'ANALYSE DES COMPOSANTS ORGANIQUES SÉPARÉS EN UTILISANT DE L'ACÉTONE {1} (PP. 263).

FIGURE 4.2 : SCHÉMA DE L'ANALYSE DES COMPOSANTS ORGANIQUES DÉTERMINÉS EN UTILISANT L'HYDROLYSE {2} (PP. 263).

ANALYSE DES LIQUEURS RÉSIDUELLES: PREMIÈRE MÉTHODE

- Les liqueurs résiduelles ont été concentrées jusqu'à une teneur de solides égale à 23 % en utilisant un évaporateur rotatif sous vide. Les fractions ont été séparées en ajoutant de l'acétone aux liqueurs concentrées. La combinaison de la teneur en eau et du contenu des matières inorganiques présentes dans la liqueur résiduelle concentrée forment la quantité d'acétone requise pour séparer la fraction d'hémicelluloses (C) (schéma 1). La teneur en eau détermine également la quantité supplémentaire d'acétone nécessaire pour la séparation des lignosulfonates, de même que des fractions d'hydrates de carbone dégradées (après l'extraction des hémicelluloses).
- La fraction d'hémicelluloses a été lavée avec de l'éthanol (3:1), séchée sous vide, et pesée. Les solides résultants ont été dissous dans l'eau pour l'évaluation chromatographique.
- Le mélange eau-éthanol utilisé pour le lavage des hémicelluloses a été évaporé sous vide (50 °C) puis incorporé à la fraction (B).

- La conversion des lignosulfonates en acides lignosulfoniques a été effectuée à l'aide d'une colonne d'échange cationique (Amberlite 120 IRS). Du carbonate de baryum a été ajouté aux acides lignosulfoniques pour atteindre un pH égal à 5,5. Les sels insolubles de baryum ont été centrifugés et séparés de la solution (10 minutes, 3600 t/min). Les solutions contenant les lignosulfonates solubles de baryum ont été éluées par la même colonne, et l'effluent de la colonne a été alcalinisé à pH 6,5 en utilisant NaOH 1N.
- Des aliquots des solutions résultantes ont été séchés et pesés pour quantifier les solides présents (lignosulfonates de sodium).
- D'autres aliquots des mêmes solutions ont été titrés par conductimétrie pour mesurer la teneur en acides sulfoniques (**G**) et carboxyliques (**H**). La fraction **H** a été soustraite du contenu de solides totaux pour corriger la quantité de lignosulfonates présentes dans les liqueurs résiduelles.
- Le reste des solutions a été concentré pour la détermination des distributions de masses moléculaires.
- Les solutions d'acétone (**F**) ont été distillées et éluées par une colonne chromatographique AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) pour la détermination du contenu de sucres. Les conditions chromatographiques ont été les suivantes :
 - éluant: H_2SO_4 4 mM;
 - débit: 0,6 mL/min;
 - détection: indice de réfraction;
 - standards : xylose, mannose, galactose, glucose.
- Des hémicelluloses ont été séparées d'un autre aliquot des liqueurs résiduelles concentrées à 23 % de solides. Des liqueurs résultantes (après l'extraction) ont été traitées avec H_3PO_3 en accord avec la technique TAPPI

St. 629, pour la détermination du contenu en acides acétique et formique (A). Les conditions chromatographiques ont été définies comme suit :

- éluant: H_2SO_4 4 mM;
- débit: 0,6 mL/min;
- détection: absorbance U.V. à 215 nm;
- standards: acides acétique et formique.

ANALYSE DES LIQUEURS RÉSIDUELLES: SECONDE MÉTHODE

- Des aliquots des liqueurs résiduelles initiales ont été évaporés, et le taux de solides a été déterminé par gravimétrie. Les échantillons ont été hydrolysés en ajoutant le H_2SO_4 , et en suivant la procédure de détermination de la lignine de Klason. Les solutions résultantes ont été filtrées et le liquide a été élué par une colonne chromatographique AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) pour effectuer la détermination des sucres (44). Des xylanes ont été considérés comme représentant les hémicelluloses hydrolysées (D). Les acides acétique et formique ont été également estimés (E). Les conditions chromatographiques employées ont été:

- éluant: H_2SO_4 4 mM;
- débit: 0,6 mL/min;
- détection: indice de réfraction;
- standards : mono, di et tri saccharides, acides acétique et formique.

4.2.2 Résultats et discussion

Les résultats des déterminations qualitatives et quantitatives des composants organiques présents dans les liqueurs résiduelles NSSC sont montrés aux Figures 4.3 à 4.6 (pp. 264 – 266).

FIGURE 4.3 : ACIDES ACÉTIQUE ET FORMIQUE (G/100G SL) {3} (PP. 264).

FIGURE 4.4 : CONTENU D'HÉMICELLULOSES (G/100G SL) {4} (PP. 265).

FIGURE 4.5 : DÉTERMINATION DES SUCRES PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE {5} (PP. 265).

FIGURE 4.6 : COMPOSITION DES SOLIDES ORGANIQUES (G/100G SL) {6} (PP. 266).

La comparaison du contenu en acide acétique avant et après l'hydrolyse indique que la déacétylation des hémicelluloses présentes dans les liqueurs résiduelles ne s'est pas complétée pendant la mise en pâte (Figure 4.3, pp.

264). Les acides faibles totaux ont été déterminés par titration conductimétrique dans les solutions des lignosulfonates. Ils ne présentent pas des différences significatives avec ceux obtenus par la méthode TAPPI standard 629 de même qu'avec les données obtenues par la quantification chromatographique.

La Figure 4.4 (pp. 265) démontre que la température démontre la plus grande influence sur la dissolution d'hémicelluloses pendant les expériences de mise en pâte (à comparer les valeurs des essais 19 et 20).

L'estimation d'hémicelluloses au moyen des xylanes contenus dans les liqueurs résiduelles hydrolysées s'est avérée être plus simple et plus reproductible que la méthode gravimétrique après l'extraction par solvants.

Les monosaccharides n'ont pas été détectés dans aucune des liqueurs résiduelles (Figure 4.5, pp. 265). La séparation a été réalisée en utilisant les conditions recommandées. Le temps de rétention pour le glucose a été approximativement de 8,9 minutes, et il a eu co-élution de galactose, de mannose et de xylose aux environs de 9,6 minutes. L'élution d'oligosaccharides a été identifiée à 6 minutes de temps de rétention. Bien que tout l'acide acétique et formique soit supposé demeurer dans la solution aqueuse avec les lignosulfonates, de petites quantités peuvent être trouvées dans la fraction acétonique (le pic se trouve aux temps de rétention de 14,4 et 15,7 minutes respectivement, voir Figure 4.5, pp. 265).

En examinant tous les essais, deux autres pics sont toujours présents dans les chromatogrammes de la fraction F (12,7 minutes et 18 minutes). Ce sont des matériaux non identifiés, qui pourraient être produits lors de la dégradation des sucres simples.

Nous supposons qu'il y a d'autres acides organiques présents dans les liqueurs résiduelles. Le temps de rétention pour l'acide succinique est, par exemple, 12,5 minutes, et pour l'acide lactique est de 12,3 minutes. Néanmoins, la présence d'autres produits n'a pas été confirmée.

La teneur en sulfonates des lignosulfonates provenant des différentes liqueurs résiduelles se situe aux environs de 0,4 unités de groupes sulfoniques par unité structurale de lignine. La masse moléculaire de l'unité structurale a été considérée comme 154. Cette valeur a été obtenue comme un rapport moyen entre les unités p-hydroxy-phényl (p-OH), guaiacyl (GUA) et syringyl (SYR) reportés par Glasser et al. (45) pour le tremble et le peuplier (p-OH:GUA:SYR: 8:41:52).

Pour terminer, la Figure 4.6 (pp. 266) montre la composition de solides organiques pour tous les essais. Les conditions les plus sévères de mise en pâte (essai 16) produisent la dissolution la plus élevée des matériaux organiques, principalement de la lignine. La température inférieure de mise en pâte montre l'effet opposé.

Le contenu d'hémicelluloses et de lignine en liqueurs résiduelles montre que de 2 à 18 % des hémicelluloses et de 11 à 39 % de la lignine initialement présents ont été extraits du bois à différentes conditions de cuisson NSSC.

Comme nous avons mentionné dans le chapitre précédent, une étape mécanique a été accomplie avant l'étape chimique pour reproduire l'effet de la vis de compression en l'usine. Analysant les composants des liqueurs résiduelles, il est évident que nos conditions de cuisson (plutôt légères) ont produit des résultats semblables aux conditions plus sévères employées par d'autres chercheurs (41, 42, 43). L'effet est évidemment produit par la nature déstructurée de la matière première dans nos expériences, produisant une imprégnation plus rapide du bois.

Toutes les méthodes analytiques employées dans ce travail sont basées sur l'utilisation des techniques de chromatographie liquide haute performance (HPLC). Elles sont plus rapides et simples puisqu'aucune préparation spéciale des échantillons n'est exigée. Pour l'identification et la quantification des matériaux organiques, lorsque des distributions de masses moléculaires ne

doivent pas être établies, la seconde méthode est plus simple que la première. Il appert également qu'elle donne de meilleurs résultats.

Dans la seconde méthode, les acides lignosulfoniques restent solubles après l'hydrolyse. Leur concentration peut être rapidement déterminée en mesurant l'absorbance d'un échantillon à 205 ou à 280 nm, et en utilisant l'absorptivité spécifique des lignosulfonates pour le calcul (à l'aide de la loi de Beer). Le choix d'une valeur typique pour l'absorptivité de lignosulfonates est cependant difficile. Il doit être soigneusement déterminé, car pour chaque type de lignine il existe une absorptivité différente, le tout dépendant de plusieurs facteurs (46).

4.2.3 Conclusions

- Plusieurs méthodes ont été essayées pour obtenir de l'information sur les substances présentes dans les liqueurs résiduelles NSSC. Des bilans de matières, en utilisant des différentes techniques pour la détermination des composés, ont montré des résultats semblables.
- Quant à l'identification et la quantification des matières organiques, la seconde méthode s'avère plus simple que la première.
- La technique de chromatographie liquide haute performance (HPLC) utilisée s'est avérée simple et rapide, puisque aucune préparation spéciale des échantillons n'y est exigée.
- Les pourcentages des différentes substances organiques présentes dans toutes les liqueurs résiduelles sont énumérés ci-dessous:
 - Lignosulfonates: 59 - 69 %
 - Hémicelluloses: 2 - 24 %
 - Sucres simples: non détectés

- Acide acétique: 12 - 29 %
- Acide formique: 1,6 - 2,4 %.

4.3 DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES LIGNOSULFONATES ET DES HÉMICELLULOSES

Dans cette partie du travail, nous présentons les masses moléculaires moyennes (M_w) et des distributions de M_w des lignosulfonates et des hémicelluloses obtenus à partir de 29 liqueurs résiduelles différentes, provenant des essais de mise en pâte NSSC. Ces paramètres sont estimés avec l'objectif d'évaluer une technique de séparation et de purification appropriée (ultrafiltration). Toutes les méthodes analytiques employées dans cette partie sont basées sur des techniques de chromatographie liquide d'exclusion stérique (HPSEC). Ces techniques sont nommées GFC (chromatographie de filtration sur gel) lorsque des mélanges aqueux sont utilisés comme phase mobile. Elles sont rapides et simples, puisqu'aucune préparation spéciale des échantillons n'est exigée.

Les résultats réferents à ce sujet peuvent être trouvés dans l'article :

- Area, M.C., Felissia, F.E., Vénica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process II: Lignosulphonates and Hemicelluloses Molecular Weights Distributions ".

Cet article (montré dans l'ANNEXE A, pp. 267 – 285, en l'anglais) a été accepté pour publication dans la revue *Cellulose Chemistry and Technology* (Roumanie), décembre 1998.

4.3.1 Matériaux et méthodes

La distribution de masses moléculaires des hémicelluloses a été obtenue en utilisant la méthode GFC à l'aide d'une colonne Ultrahydrogel linéaire (WATERS). Les conditions chromatographiques ont été établies comme suit:

- débit: 0.5 mL/min;
- phase mobile: solution aqueuse de méthanol à 20 % contenant NaNO_3 0,1 N et glycine 0,1 N;
- détection: indice de réfraction;
- standards: polyéthylène glycol (PEG, Scientific Polymer Products, Inc.).
Les masses moléculaires des standards étant: 21 600, 11 900, 7 290, 3 070 et 960.

La courbe d'étalonnage pour les standards de PEG considérés a été:

$$\text{Log}_{10} \text{Mw} = 10,40 - 0,36 * \text{temps d'élution}$$

L'analyse chromatographique GFC des lignosulfonates a été exécutée à l'institut de Chimie de San Carlos, Université de Sao Paulo, San Carlos, Brésil. Les expériences ont été accomplies en employant 2 colonnes ASAHIPAK GS-520 et GS-320 (PHENOMENEX). Les conditions de GFC ont été fixées comme suit:

- débit: 1 mL/min;
- éluant: NaNO_3 0.1N / MeOH 80:20;
- détection: Absorbance U.V. à 245 nm;
- standards: sulfonates de polystyrène de sodium (PSSNa, Scientific Polymer Products, Inc.). Les masses moléculaires des standards étant: 177 000, 88 000, 65 000, 31 000, 16 000, 6 500, 4 000, et 1 600.

La courbe d'étalonnage calculée pour des standards de PSSNa était:

$$\text{Log}_{10} \text{Mw} = 8,67 - 0,45 * \text{temps d'élution}$$

Les masses moléculaires moyennes des échantillons ont été calculées à partir des différentes distributions de masses moléculaires.

4.3.2 Résultats et discussion

Plusieurs études récentes ont utilisé des techniques GPC (phase stationnaire : Sephadex ou Sephacryl) ou HPSEC pour obtenir des distributions de masses moléculaires des lignosulfonates (47-54). Lorsque l'origine des lignosulfonates est un processus du type chimique au bisulfite ou sulfite acide, la plupart des chercheurs signalent qu'ils sont largement polydispersés et qu'ils présentent une distribution bimodale de masses moléculaires typique. Ces deux fractions semblent également posséder différentes propriétés chimiques (48, 50). Des travaux récents supportent le critère que des liqueurs résiduelles provenant des procédés de mise en pâte à haut rendement contiennent seulement les fractions à masses moléculaires faibles (48, 51, 52). Ils ont été éventuellement identifiés comme des «lignosulfonates paucidispersés» (qui possèdent des distributions étroites des masses moléculaires).

Les configurations d'élution GFC des lignosulfonates présentés sur la Figure 4.7 (pp. 277) indiquent deux pics plutôt semblables. Les configurations de distribution de masses moléculaires de ces espèces sont presque identiques dans tous les 29 essais.

La valeur moyenne des masses moléculaires de lignosulfonates est plutôt basse. Compte tenu de tous les passages, la Figure 4.8 (pp. 278) montre que le Mw moyen du premier pic est de 235 (DP: 1), la valeur du deuxième pic étant de 1031, (D.P. approximatif de 3, basé sur une valeur de masse moléculaire

correspondant à un monomère de syringyl-propane sulfonate), (48). Les polydispersités tombent entre 1,3 et 1,6. Ces données s'avèrent semblables aux résultats d'autres auteurs, présentant seulement des structures monomériques ou dimériques (48, 51, 52). Cependant, les valeurs de Mw trouvées ne peuvent pas être prises en tant que valeurs absolues, car le standard de PSSNa ayant la masse moléculaire la plus faible présente une Mw de 1 600.

Nous avons trouvé également une queue composée d'une quantité très faible de matériel ayant des masses moléculaires très élevées. Puisque l'existence d'une queue dans un chromatogramme peut affecter fortement la valeur du Mw moyen, nous avons décidé de négliger cette queue, la coupant à une valeur raisonnable de masses moléculaires.

FIGURE 4.7 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES LIGNOSULFONATES PAR GFC {2} (PP. 277).

FIGURE 4.8 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES LIGNOSULFONATES. COMPARAISON ENTRE CUISSONS {3} (PP. 278).

La Figure 4.9 (pp. 279) indique que lorsqu'un échantillon de lignosulfonates est élué dans la même colonne qui a été utilisé pour éluer des hémicelluloses, nous obtenons un chromatogramme ayant une forme semblable à celui représenté à la Figure 4.7 (pp. 277) (2 colonnes ASAHIPAK GS-520 et

GS-320). La comparaison de la distribution des masses moléculaires des hémicelluloses et des lignosulfonates indique qu'il semble y avoir différentes tailles moléculaires. Si seulement des masses moléculaires sont considérées, leurs fractions principales pourraient donc être séparées en utilisant l'ultrafiltration, tout en choisissant une membrane de coupure appropriée (« cut off »).

FIGURE 4.9 : COMPARAISON DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE RETENTION (MIN) DES HÉMICELLULOSES ET DES LIGNOSULFONATES {4} (PP. 279).

La Figure 4.10 (pp. 280 - 284) montre les différentes distributions de masses moléculaires des hémicelluloses obtenues avec des diverses conditions de mise en pâte. Chaque chromatogramme est présenté avec un point central du plan expérimental comme référence (essai 25). Toutes les conditions produisent deux pics de différentes surfaces relatives.

Les distributions de Mw des polysaccharides aux niveaux extrêmes des quatre facteurs étudiés sont présentées à la Figure 4.10a (pp. 280). L'effet important de la température sur la dégradation d'hémicelluloses est démontré en comparant les Figures 4.10a à 10e (pp. 280 – 284).

FIGURE 4.10A : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. CUISSONS 1, 16 ET 25 {5A} (PP. 280).

**FIGURE 4.10B : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES.
CUISSONS 17, 18 ET 25 {5B} (PP. 281).**

**FIGURE 4.10C : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES.
CUISSONS 19, 20 ET 25 {5C} (PP. 282).**

**FIGURE 4.10D : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES.
CUISSONS 21, 22 ET 25 {5D} (PP. 283).**

**FIGURE 4.10E : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES.
CUISSONS 23, 24 ET 25 {5E} (PP. 284).**

Les données indiquent un abondant matériel à faibles masses moléculaires présent dans la fraction d'hémicelluloses provenant des liqueurs résiduelles obtenues aux conditions de cuisson les plus légères. Ce matériel de bas Mw peut être constitué par des hémicelluloses de type polyuronide (55, 56). Au fûr et à mesure la cuisson progresse, la liqueur de cuisson enlève du bois des matériaux polysaccharides ayant des DP plus élevés.

Les masses moléculaires évaluées sont présentées sur la Figure 4.11 (pp. 285). Ces valeurs correspondent à chaque pic d'élution des différents essais de mise en pâte. Le premier pic représente à une valeur approximative de Mw

équivalent à 18 000 (des pourcentages relatifs changeant de 23 à 71 % pour tous les essais). Les masses moléculaires moyennes varient entre 8 000 et 19 600. Les valeurs de DP basés sur les unités de xylose étaient de 53 et de 130. Le deuxième pic est semblable dans tous les passages, et donne un Mw moyen autour de 1 000, avec un DP approximatif de 7. Les pourcentages relatifs varient de 16 à 70 % et la polydispersité totale est compris entre 2 et 6.

FIGURE 4.11 : DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES HÉMICELLULOSES. COMPARAISON ENTRE CUISSONS {6} (PP. 285).

4.3.3. Conclusions

- Les hémicelluloses et les lignosulfonates montrent deux pics dans les chromatogrammes d'exclusion stérique.
- Toutes les conditions de mise en pâte produisent des lignosulfonates solubles ayant les mêmes distributions de masses moléculaires moyens.
- Des lignosulfonates présentent des distributions de masses moléculaires d'environ 1 030 et 235 pour chaque fraction.
- La distribution de masses moléculaires des hémicelluloses se montre très variable tout dépendant des conditions de cuisson. Des conditions plus sévères dissolvent des matériaux à masses moléculaires plus élevés.
- Les masses moléculaires des hémicelluloses varient entre 8 000 et 19 600 pour le premier pic, et elles s'avèrent de 1 000 pour le second.

CHAPITRE 5

SÉPARATION DES COMPOSANTS DES LIQUEURS RÉSIDUELLES EN UTILISANT LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION

5.1. OBJECTIFS

- Évaluer si des hémicelluloses et des lignosulfonates provenant des liqueurs résiduelles NSSC peuvent être séparés en utilisant la technique d'ultrafiltration.

5.2. APPROCHE DE RECHERCHE

Le présente étude examine le fractionnement des liqueurs résiduelles NSSC à l'aide des membranes ayant des tailles de pores différentes, et des compositions chimiques différentes. Les essais évaluent l'utilisation de cette méthode pour séparer les hémicelluloses des lignosulfonates provenant des liqueurs résiduelles au sulfite neutre en essayant de récupérer ces sous-produits de valeur.

Les résultats se réfèrent à ce sujet et peuvent être trouvés dans l'article :

- Area, M.C., Martos, M.S., Felissia, F.E., Vénica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: III. Separation of Spent Liquors Components by Ultrafiltration",

Cet article (montré dans l'ANNEXE A, pp. 288, en langue anglaise) a été publié dans les « Proceedings of the Tappi Pulping Conference » (USA),

Orlando, octobre 1999. Les Tableaux et Figures correspondants à cette partie peuvent être y trouvés.

5.3. LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION

La comparaison de la distribution des masses moléculaires des hémicelluloses et des lignosulfonates des liqueurs résiduelles NSSC indique qu'il semble y avoir des tailles moléculaires différentes. En considérant seulement les masses moléculaires, leurs fractions principales pourraient apparemment être séparées par ultrafiltration, tout en choisissant une coupure (« cut off ») de membrane appropriée. L'ultrafiltration (UF) est un processus de pression - convection qui utilise des membranes semi-perméables pour séparer des espèces par taille, forme et/ou charge moléculaire. Le traitement d'ultrafiltration est plus doux pour les molécules dissoutes traitées que des processus qui n'utilisent pas des membranes.

Les membranes microporeuses utilisées sont généralement des mailles rigides et continues, formées d'un matériau polymère avec des tailles de pore bien définies. Elles possèdent généralement deux couches distinctes. D'une part, elles présentent une peau mince (0,1-1,5 mm) et dense, et d'autre, une sous-structure ouverte, ayant des vides progressivement plus grands, qui s'ouvrent de façon considérable du côté perméat de l'ultrafiltre. Toute espèce capable de dépasser la peau, peut donc librement traverser la membrane (57).

En choisissant des membranes, il faut tenir compte de la coupure de taille moléculaire et de l'écoulement désiré, suivis d'une adéquate composition chimique. Ces facteurs doivent être déterminés en conditions de fonctionnement réelles (58).

Des résultats de la séparation des lignosulfonates provenant des liqueurs résiduelles au bisulfite en utilisant l'ultrafiltration sont présentées dans plusieurs travaux (58-62), mais ce n'est pas le cas des liqueurs NSSC, où seulement une

référence a été trouvée (63). Des données sur le fractionnement des solutions de lignosulfonates de sodium et de calcium ne montrent aucune variation des masses moléculaires des perméats. Ces recherches ont établi que la nature et la coupure des membranes n'ont pas affecté les vitesses d'écoulement. L'obstruction des pores (« fouling ») est davantage reliée à la nature de la membrane qu'à la coupure (59).

L'ultrafiltration des liqueurs résiduelles au bisulfite de magnésium en utilisant trois types de membranes (tailles de pore, 2 000-10 000 daltons) a démontré qu'une membrane ayant une taille de pore de 10 000 daltons produit la meilleure séparation des lignosulfonates (60). Les mêmes résultats ont été obtenus par d'autres auteurs (61). Ils ont également constaté que le débit à travers la membrane, de même que la sélectivité, dépendent de la taille de pore et de la concentration des substances dans l'alimentation. Ils ont mentionné qu'une séparation plus fine pourrait être obtenue sur les membranes de 2 000 daltons, mais le flux était trop faible pour une application industrielle.

Notre problème est, au contraire, de retenir la plus grande quantité d'hémicelluloses (lesquelles possèdent une masse moléculaire plus élevée que les LS) tout en essayant de maintenir le plus bas taux de rejet des LS. Cette situation est produite par la distribution de masses moléculaires particulière des HC et des LS de notre système au sulfite neutre (voir chapitre antérieur). Les lignosulfonates possèdent des valeurs moyennes de poids moléculaires pondérés en poids d'environ 1 500 et 300 pour chaque fraction (deux pics). La distribution de poids moléculaires des hémicelluloses est très variable selon les conditions de mise en pâte. Des variables de cuisson plus sévères dissoudront des matériaux de poids moléculaires plus élevés. Les masses moléculaires moyennes des hémicelluloses présentent des valeurs entre 8 000 et 19 600 pour le premier pic et autour de 1 000 pour le second.

L'économie de l'ultrafiltration dépend en partie de la perméabilité des membranes. Des vitesses d'écoulement des perméats et des concentrations élevées rendraient possible l'obtention de la pureté désirée de LS à un coût

inférieur. La littérature indique une influence de la taille de pore et de la concentration des substances alimentées sur le débit à travers la membrane et sur la sélectivité. Ainsi, deux concentrations de liqueurs résiduelles (3 et 7 %) et quatre membranes ont été essayées.

5.4. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des liqueurs résiduelles obtenues de nos travaux précédents ont été utilisées comme matières premières.

Quatre membranes d'ultrafiltration ayant une coupure de masses moléculaires de 500, 2 000, 3 000 et 10 000 daltons (de type Amicon YC05, YM2, YM3 et PM10) ont été essayées. Les filtres YC (acétate de cellulose) sont des membranes hydrophiles à haute vitesse d'écoulement pour concentrer les matières dissoutes de faible poids moléculaire. Les filtres YM (cellulose régénérée) sont des ultrafiltres à haute récupération ayant un attachement particulièrement bas de biomolécules non spécifiques. Les filtres PM (polyéthersulfoné) sont des ultrafiltres à haut débit faits d'un polymère inerte et non ionique pouvant absorber des molécules hydrophobes.

Un système discontinu d'ultrafiltration aux canaux minces (nommé TCF10), ayant 600 mL de capacité a été employé. Ce système à haute performance utilise un flux croisé pour réduire au minimum l'accumulation d'espèces maintenues sur la membrane.

L'ultrafiltration a été toujours conduite sous une pression de $3,69 \text{ kg/cm}^2$. Bien que la pression recommandée pour la séparation soit de $3,9 \text{ kg/cm}^2$, elle n'a pu être obtenue dans notre cas. Toutes les séparations ont été menées jusqu'à 65 % de réduction du volume initial.

La caractérisation de chaque membrane a été déterminée par des mesures de perméabilité (débit en utilisant de l'eau déminéralisée). Pour

conditionner les filtres, ces derniers ont été laissés pendant une heure dans l'eau déminéralisée, avec la peau brillante vers le bas. L'eau a été changée trois fois. La surface efficace des membranes a été considérée comme étant de 63 cm².

L'efficacité du procédé a été contrôlée par des déterminations des contenus d'hémicelluloses, de lignosulfonates, de l'acide acétique et de cendres dans les rétentrats et les perméats.

La liqueur résiduelle initiale et les fractions obtenues par UF ont été hydrolysées par macération dans l'acide sulfurique à 3 % pendant 4 heures. Les solutions résultantes ont été filtrées, et les liquides ont été élués dans une colonne chromatographique AMINEX-HPX87H (Bio-Rad) pour la détermination des sucres (voir chapitre antérieur). Les hémicelluloses sont considérées comme représentées par les xylanes. Le contenu en acide acétique a été également estimé. Les conditions chromatographiques incluent: éluant: H₂SO₄ 4 mM; débit: 0,6 mL/min; détection: indice de réfraction.

Les masses moléculaires des fractions obtenues (rétentrats et perméats) ont été analysées par GPC en utilisant une colonne Ultrahydrogel linéaire (WATERS). Les conditions chromatographiques sont: débit: 0,5 mL/min, phase mobile: solution au 20 % de méthanol contenant NaNO₃ 0,1 N et glycine 0,1 N. Détection: indice de réfraction et UV à 254 nm.

La concentration de lignosulfonates a été mesurée par des déterminations d'absorbance en utilisant la spectroscopie UV à 274 nm.

La détermination des solides a été effectuée en pesant des prélèvements des échantillons avant et après le séchage au four (TAPPI 629 wd-80).

La teneur en cendres à 900 °C (technique TAPPI 413 om-93) et la conductivité des solutions pour quatorze échantillons (entre 7 et 52% de cendres/ST) ont été initialement déterminées. L'équation de régression reliant ces propriétés est :

$$\text{Cendres (\%)} = -123 + 0,958 * \text{Conductivité}$$

5.1

$$(R^2 = 0,99)$$

Comme les déterminations de conductivité sont plus faciles à effectuer, le contenu en cendres de toutes les fractions a été obtenu en utilisant cette équation.

Pour évaluer la stabilité des membranes, leur performance à long terme a été mesurée en déterminant l'obstruction des pores (« fouling »). Ce paramètre est défini comme la diminution irréversible de l'écoulement à travers la membrane, due à la déposition et à l'accumulation des particules sous-microscopiques et des solutés sur la surface de la membrane. L'effet de l'obstruction des pores sur le débit a été mesuré comme la variation du débit en fonction du temps, sous les conditions du recyclage total de la solution. Ainsi, le rétentat et le perméat sont retournés à l'alimentation 5 fois chaque 2 heures. Cet essai a été effectué avec la membrane YM3 et une concentration de la liqueur résiduelle de 3 %.

Des essais définitifs pour augmenter le degré de pureté des substances impliquent la re-dilution des rétentats concentrés en utilisant la membrane YM3, suivis d'une épuration ultérieure avec la membrane YC05.

La DBO et la DCO de la liqueur résiduelle initiale et des fractions obtenues par UF ont été également déterminées.

5.5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

En mesurant la perméabilité avec de l'eau déminéralisée, les débits obtenus sont:

- YC05: 0,033 mL/min cm² (valeur nominale : 0,03-0,04)
- YM2: 0,032 mL/min cm² (valeur nominale : 0,04-0,06)

- YM3 : 0,066 mL/min cm² (valeur nominale : 0,06-0,08)
- PM10: 0,680 mL/min cm² (valeur nominale : 1,50-3,00)

Même si la perméabilité suit l'ordre de la coupure de la membrane comme prévu, les valeurs sont inférieures aux valeurs nominales. L'augmentation du débit en fonction du temps de mouillage a été aussi vérifiée.

Des essais préliminaires de séparation de la liqueur résiduelle à des concentrations de 1 % et 7 % ont été effectuées en utilisant la membrane YM2 (Figure 5.1, pp. 291). N'existant pas des différences apparentes, une concentration intermédiaire de 3 % a été adoptée pour tous les essais postérieurs avec les membranes YM2, YM3 et PM10.

Les débits des perméats pour les différentes membranes (moyenne chaque 30 minutes) sont présentés dans la Figure 5.2 (pp. 291). Au fur et à mesure le rétentat devient plus concentré, la chute du débit devient la même pour toutes les membranes. Pour une réduction de volume du 60% durant la concentration discontinue (180 min), les débits de la membrane YM3 sont de 0,014 mL/cm² min.

FIGURE 5.1: LS, HC, A.A. ET CENDRES (EN % SUR ST DU RÉTENTAT ET DU PERMÉAT) DANS RÉTENTATS ET PERMÉATS, SÉPARÉS EN UTILISANT LA MEMBRANE YM2 (CONCENTRATIONS DE 1 ET 7 %) {1} (PP. 291).

FIGURE 5.2: DÉBITS DES PERMÉATS POUR LES DIFFÉRENTES MEMBRANES (MOYENNE CHAQUE 30 MINUTES) {2} (PP. 291).

Les valeurs maximales des coefficients de variation pour les duplicatas en utilisant la même membrane en conditions identiques sont approximativement : 4 % pour l'écoulement, 6,5 % pour les solides totaux, 2 % pour les lignosulfonates, 5,5 % pour les hémicelluloses, 4 % pour l'acide acétique, et 3,5 % pour la détermination des cendres. Le coefficient de variation (%) est défini comme le rapport entre la déviation standard et la moyenne des répétitions multipliées par 100.

Afin de suivre l'évolution de la séparation, six fractions de perméats ont été obtenues chaque 15 minutes (appelées P1 à P6). Le Tableau 5.1 (pp. 292) montre la concentration de lignosulfonates (LS), de hémicelluloses (HC), d'acide acétique (A.A.) et de cendres dans les réténats (R) et des perméats (P), de même que la valeur du rejet des membranes.

TABLEAU 5.1: CONTENU DE LIGNOSULFONATES, HÉMICELLULOSES ET ACIDE ACÉTIQUE DANS LA LIQUEUR RÉSIDUELLE, RÉTÉNATS ET PERMÉATS, OBTENUS PAR HPLC (CONCENTRATION DE LA LIQUEUR RÉSIDUELLE: 3 %, RÉDUCTION DE VOLUME : 65 %) {1} (PP. 292).

Les Figures 5.3 et 5.4 (pp. 292) présentent les contenus de LS, de HC, de A.A. et de cendres dans la liqueur résiduelle, les réténats et différentes fractions de perméats séparés par les différentes membranes.

La liqueur résiduelle présente une composition approximative de 33 % de LS, 12 % de HC, 17 % de A.A. et 37 de cendres (tous basés sur le contenu en solides totaux).

Les valeurs du rejet montrent comme réaliste la récupération des HC et des LS contenus dans les liqueurs résiduelles par ultrafiltration dans les rétentats. Le taux des solides inorganiques sur des solides organiques présent dans l'alimentation augmente aussi de façon significative.

FIGURE 5.3: LS, HC, A.A. ET CENDRES DANS LA SL, LES R ET LES P, SÉPARÉS PAR LES MEMBRANES YM2, YM3 ET PM10 (TOUS BASÉS SUR LES SOLIDES TOTAUX) {3} (PP. 292).

FIGURE 5.4: LS, HC, A.A. ET CENDRES DANS LES R ET LES P, SÉPARÉS PAR LES MEMBRANES YM2, YM3 ET PM10 (TOUS BASÉS SUR LE CONTENU DE CES SUBSTANCES DANS LA LIQUEUR RÉSIDUELLE) {4} (PP. 292).

La membrane ayant des pores plus petits retient une quantité plus importante de lignosulfonates (rejet de LS élevé) par rapport aux membranes YM3 et PM10 (Figures 5.3 et 5.4, pp. 292).

Le filtre YM3 (taille de pore de 3 000 daltons) donne les meilleurs résultats pour la séparation des lignosulfonates, ayant une sélectivité supérieure (Figures 5.3 et 5.4, pp. 292).

La performance de la membrane PM10 n'est pas aussi bonne que prévue. Le rejet de lignosulfonates est plutôt élevé. Il est possible que ses caractéristiques intrinsèques (sa composition chimique et son point de coupure) soient les raisons de sa faible sélectivité.

Tous les rétentats et les fractions de perméats ont été dilués au même niveau, et après filtration, ils ont été analysés en utilisant la technique GPC. Les Figures 5.5 à 5.8 (pp. 293) présentent la distribution des masses moléculaires (Mw) pour toutes les substances retrouvées dans la liqueur résiduelle initiale et pour toutes les fractions (détection IR ou UV à 254 nm).

FIGURE 5.5: MW DES SUBSTANCES (FILTRE YM2, DÉTECTION IR) {5} (PP. 293).

FIGURE 5.6: MW DES SUBSTANCES (FILTRE PM10, DÉTECTION IR) {6} (PP. 293).

FIGURE 5.7: MW DES SUBSTANCES (FILTRE YM3, DÉTECTION IR) {7} (PP. 293).

FIGURE 5.8: MW DES SUBSTANCES (FILTRE YM3, 3 %, DÉTECTION UV À 254 NM) {8}
(PP. 293).

Les chromatogrammes présentent presque la même forme dans tous les cas. Les différences sont établies par le niveau de masses moléculaires qui sont retenues et celles qui passent au travers les membranes. La Figure 5.5 (pp. 293) montre que les distributions de masses moléculaires obtenues pour les réténats et les perméats aux concentrations de SL de 1 et de 7 % sont presque identiques. Les valeurs maximales de masses moléculaires pour les perméats de la membrane YM2 sont d'environ 5 000. Par contre, ces valeurs dépassent 40 000 dans le cas de la PM10 (Figure 5.6, pp. 293). Les réténats du filtre PM10 montrent une concentration importante des substances à faibles masses moléculaires. Ces résultats reflètent la sélectivité inférieure du filtre PM10 due à sa porosité élevée. Cette membrane n'est donc pas adéquate pour nos besoins de séparation. Les différences en poids moléculaires maximaux des différentes fractions de perméats sont également montrées (20 000 dans la fraction P1 et 40 000 dans la P6).

La séparation avec le filtre YM3 montre une importante augmentation de la sélectivité (Figure 5.7, pp. 293). Une faible concentration des substances ayant une masse moléculaire d'environ 1 000 est présente dans le réténat, tandis que la quantité de produits à hautes masses moléculaires dans les perméats ne s'avère pas élevée.

La Figure 5.8 (pp. 293) présente la distribution de masses moléculaires obtenue dans la séparation avec le filtre YM3 (détection UV). Dans ce cas, les substances dérivées des LS sont les seules présentes en quantités élevées. Tous les perméats exposent la même forme et il semble clair que les réténats contiennent des substances à hautes masses moléculaires (les masses moléculaires pondérées en masse sont SL : 1 434, R : 1 594, P1 : 680, P2 : 653, P3 : 724, respectivement).

Le Tableau 5.2 (pp. 294) montre les résultats de l'application du schéma de séparation correspondant à la Figure 5.9 (pp. 294). Ce schéma comprend la re-dilution des réténats jusqu'à leur volume initial, et leur séparation postérieure en complétant cinq cycles successifs (membrane YM3). Les résultats sont

premièrement exprimés sur la base de la quantité totale de chaque substance présente dans la liqueur résiduelle, (considéré comme 100 %). A la deuxième partie, ils sont basés sur les pourcentages originaux inclus.

FIGURE 5.9: SCHÉMA DE SÉPARATION INCLUANT DES CYCLES DE RE-DILUTION DES RÉTENTATS ET LEUR SÉPARATION POSTÉRIEURE {9} (PP. 294).

TABLEAU 5.2: RÉSULTATS DE L'APPLICATION DU SCHÉMA DE SÉPARATION INCLUANT DES CYCLES DE RE-DILUTION DES RÉTENTATS ET LEUR SÉPARATION POSTÉRIEURE {2} (PP. 294).

Lorsque 61 % des lignosulfonates présents dans la liqueur résiduelle peuvent être séparés dans des perméats après deux étapes, 28 % vont demeurer même après cinq étapes d'ultrafiltration. Un pourcentage presque identique d'hémicelluloses passe aux perméats, et les résultats finaux démontrent que la fraction de rétentat est légèrement enrichie en hémicelluloses. Le taux initial de LS sur HC est de 3,2, et le rapport final (après cinq cycles) est de 2,2. Le dernier rétentat, après deux cycles, devient par conséquent plutôt enrichi en HC, LS/HC= 2,7.

Dans des travaux précédents, nous avons constaté que la distribution de masses moléculaires des LS présents dans les liqueurs résiduelles NSSC présentent deux pics, le premier a une valeur de 1 000 (47 %) et l'autre correspondant à une valeur de 150 (53 %). Les hémicelluloses exhibent

également deux pics, ayant une masse moléculaire de 18 000 (43 %) et de 1500 (31 %) respectivement. Quoique la masse moléculaire des HC s'avère dix fois plus élevée que celle des LS, ces résultats d'ultrafiltration montrent que les pourcentages des substances séparés dans les réténats coïncident avec le contenu en masses moléculaires élevées des deux composants. À condition que la séparation par membranes d'ultrafiltration soit fonction du rayon hydrodynamique de la particule (64), le bas rejet de HC peut être justifié par la déformation des molécules linéaires. Au contraire, la molécule tridimensionnelle du LS explique son rejet élevé. Une fraction de réténat à hautes masses moléculaires de LS et de HC est donc obtenue.

Le premier réténat peut donc être utilisé comme une source concentrée en LS et en hémicelluloses à hautes masses moléculaires, dans les deux cas la quantité présente étant de presque 60 % de la valeur initiale. Le taux de solides inorganiques sur organiques a baissé de 0,55 dans la liqueur résiduelle à 0,015 dans le réténat concerné.

Le contenu en acide acétique et la teneur en cendres dans les deux premiers perméats comprend 87 % et 98 % de la quantité initiale respectivement. La troisième étape produit une séparation négligeable.

Les résultats globaux indiquent que seulement deux étapes de séparation montrent des différences significatives.

L'évaluation de l'obturation des pores (« fouling »), mesurée par la réduction du débit de la liqueur résiduelle et de l'eau déminéralisée est présentée à la Figure 5.10 (pp. 295). La baisse du débit d'eau est d'environ 64 % après 10 heures d'utilisation continue.

FIGURE 5.10: DIMINUTION DU DÉBIT D'EAU DÉMINÉRALISÉE ET DE LA LIQUEUR RÉSIDUELLE PAR RAPPORT À LA VITESSE D'ÉCOULEMENT INITIALE {10} (PP. 295).

L'arrangement de séparation qui combine les membranes YM3 et YC05 dans deux cycles de re-dilution et filtration des rétentats est présenté à la Figure 5.11 (pp. 295). Les résultats sont montrés dans le Tableau 5.3 (pp. 296). Ce système de séparation a été élaboré afin obtenir des fractions susceptibles d'être transformées pour donner des dérivatifs présentant une possibilité d'utilisation industrielle.

FIGURE 5.11: SCHÉMA DE SÉPARATION INCLUANT DES CYCLES DE RE-DILUTION DES RÉTENTATS, LEUR SÉPARATION POSTÉRIEURE, ET L'INCORPORATION DE LA MEMBRANE YC05 {11} (PP. 295).

TABLEAU 5.3: RÉSULTATS DE L'APPLICATION DU SCHÉMA DE SÉPARATION COMBINANT LES MEMBRANES YM3 ET YC05. LES POURCENTAGES DE LS ET DE CENDRES SONT BASÉS SUR LES VALEURS D'ALIMENTATION (PERMÉATS YM) {3} (PP. 296).

Les résultats indiquent que presque la totalité des solides inorganiques libres est éliminée dans la première filtration au travers la membrane YC. Les cendres non enlevées existent probablement en tant que lignosulfonates de sodium et acétates de sodium aux masses moléculaires très faibles.

Une séparation postérieure du rétentat Ruf1 en utilisant le filtre YC05 montre que le rejet de LS et de cendres est de 95 % et 92 % respectivement (60 % de réduction de volume). Cette étape ne s'avère donc pas nécessaire.

Les valeurs de la DBO, la DCO et les solides dissous des perméats sélectionnés sont montrés au Tableau 5.4 (pp. 296).

TABLEAU 5.4: DBO, DCO AND SOLIDES DISSOUS DES PERMÉATS SÉLECTIONNÉS {4}
(PP. 296).

En comparant les valeurs de la DBO et de la DCO, les résultats montrent une quantité plutôt élevée des substances non biodégradables contenues dans les liqueurs résiduelles NSSC. Les dites substances peuvent être séparées seulement en employant les deux membranes. Notre système discontinu d'ultrafiltration a enlevé 70 % de la DBO, 72 % de la DCO, et 77 % des solides dissous en deux étapes, en utilisant les membranes YM3 et YC05.

Un schéma de séparation - concentration réaliste, nécessite donc deux étapes YM3 et deux étapes YC05, l'incorporation du premier rétentat YC05 (Ruf1) mélangé avec le deuxième perméat YM3 (Puf2) dans l'alimentation du

deuxième filtre YC05, et la re-circulation du deuxième perméat YC05 (Puf'2) comme eau de dilution du deuxième ultrafiltre YM3.

En conséquence un arrangement combinant les membranes YM3 et YC05 peut produire la séparation des liqueurs résiduelles NSSC en trois fractions principales. Un rétentat (Ruf2) contenant des LS et des HC à masses moléculaires élevées, suivi d'un autre rétentat (Ruf'2) enrichi en LS et HC à faibles masses moléculaires et en acétate de sodium. À la fin, un perméat (Puf'1) qui contient une proportion prépondérante de substances inorganiques.

Des commentaires provenant de la littérature montrent que l'ultrafiltration est plus rentable (comparée à d'autres procédés, tels que l'évaporation ou la cristallisation par congélation) pour des débits inférieurs à 7 m³/tonne de pâte séchée à l'air (65). Vu de cette façon, notre arrangement de séparation - concentration est, peut-être, valable. Néanmoins, comme la demande d'énergie pour le pompage de l'ultrafiltration à haute pression est d'environ 15 kWh/m³ (65), les coûts peuvent devenir très élevés du fait que le flux aux travers la membrane YC05 s'avère plutôt faible (0,008 mL/min.cm²).

Les limitations opérationnelles inhérentes à l'appareillage se révèlent une source importante d'erreur. Ceci peut être attribué aux faibles volumes utilisés. Les pertes de manipulation de petites quantités de liquide peuvent produire aussi des erreurs importantes à ce niveau.

5.6. CONCLUSIONS

- La séparation des liqueurs résiduelles aux concentrations de 1 % et de 7 % ne se révèle pas comme différente.
- Au fur et à mesure la concentration du rétentat augmente, la baisse du débit est similaire pour toutes les membranes essayées.

- La membrane YM2 retient une quantité plus élevée de lignosulfonates (rejet de LS élevé) lorsque comparée avec la YM3 et la PM10, mais aussi en hémicelluloses.
- Le filtre YM3 donne les meilleurs résultats pour la séparation des lignosulfonates, ayant la meilleure sélectivité.
- La membrane PM10 montre une sélectivité insuffisante, présentant des quantités importantes de substances à masses moléculaires élevées dans les perméats et des substances à faibles masses moléculaires dans les rétentats.
- Après deux étapes de séparation (schéma correspondant à la Figure 5.9, pp. 294), les niveaux de séparation de la deuxième étape ne sont pas augmentés par re-dilution des rétentats et des séparations ultérieures. Les résultats globaux indiquent que seulement deux étapes de séparation produisent des différences substantielles dans la composition des perméats et rétentats.
- La fraction de rétentat ayant de LS et HC à masses moléculaires élevées est obtenue en deux cycles. Ce rétentat peut être utilisé comme une source concentrée en lignosulfonates et en hémicelluloses à masses moléculaires élevées, la quantité présente étant presque 60 % de l'initiale, dans les deux cas.
- Le contenu en acide acétique et en cendres dans les deux premiers perméats est de 87 % et de 98 % de la quantité initiale respectivement.
- Les résultats des essais d'obturation des pores (« fouling ») montrent une baisse du débit d'eau pure d'environ 64 % après 10 heures d'utilisation continue.
- L'arrangement qui combine les membranes YM et YC produit une séparation des liqueurs résiduelles en trois fractions principales. Premièrement, un

rétentat (Ruf2) contenant des LS et des HC à masses moléculaires élevées. Ensuite, un autre rétentat (Ruf'2) enrichi en LS et HC à faibles masses moléculaires et en acétate de sodium. Finalement, un perméat (Puf'1) qui présente une proportion prépondérante de substances inorganiques.

- Notre système d'ultrafiltration discontinu produit donc une importante réduction de la contamination environnementale. Des diminutions d'environ 70 % de la DBO, 72 % de la DCO et 77 % des solides dissous par rapport aux valeurs originelles, en deux étapes avec des membranes YM3 et YC05 seraient possibles.

CHAPITRE 6

UTILISATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES COMME ADDITIF DANS LA FABRICATION DU CARTON CANNELURE

6.1. OBJECTIFS

- Étudier l'utilisation des liqueurs résiduelles NSSC et des hémicelluloses séparés de ces dernières, comme additif dans la fabrication du carton cannelure.
- Évaluer le comportement du système lorsque la charge anionique du mélange de fabrication est augmentée due à la présence des matières organiques solubles.

6.2 APPROCHE DE RECHERCHE

Les agents de résistance à sec améliorent la liaison entre fibres dans le sens du raffinage (en améliorant les résistances à la traction et à l'éclatement et en diminuant la déchirure). Selon les données de la littérature, l'utilisation des hémicelluloses comme additif est orientée vers l'amélioration des propriétés de résistance (66-68), particulièrement la rigidité à l'état humide, des pâtes NSSC, lors de la formation des cannelures (69). D'autres auteurs ont constaté que l'ajout de lignosulfonates de sodium des liqueurs résiduelles NSSC a sensiblement diminué la blancheur, mettant légèrement en valeur : la résistance à la traction, la résistance à l'éclatement et l'écrasement de l'anneau des formettes sèches (70). Des hémicelluloses et les liqueurs résiduelles ont été également essayées en tant qu'additifs afin d'augmenter la rétention des matières de remplissage dans le mélange de fabrication du papier (71).

Le problème principal réside toutefois dans la rétention de ces substances solubles dans la feuille de papier. Elles tendent à rester dans les eaux blanches sous forme de déchet anionique (« anionic trash ») modifiant ainsi l'environnement ionique du système. Le même effet peut être observé en effectuant la fermeture du bout humide, ce qui produit une augmentation de la concentration des produits ioniques dans les eaux blanches.

Dans le procédé de fabrication du papier, différents matériaux non fibreux comme les charges, aides de rétention, agents de collage, colorants, résines, amidons anioniques ou cationiques, etc., sont utilisés, générant des systèmes colloïdaux (taille des particules de 0,01 à 2 μm). Ce système s'avère donc très complexe. (72, 73).

Diverses forces entrent en jeu selon les propriétés superficielles des particules; les charges déterminant la stabilité de la solution colloïdale. Les forces mieux connues sont des forces électrostatiques, des interactions de Van der Waals, des interactions entre des molécules adsorbées, et des forces hydrodynamiques.

Les particules dispersées dans l'eau développent une charge électrique superficielle. Dans le cas des fibres et fines, ces charges proviennent de la dissociation des carboxyles et groupements sulfoniques ou de l'adsorption des hémicelluloses et lignine dissous, amidons, etc. sur la surface. Les charges minérales aussi sont électriquement chargées par ionisation dans l'interface particule/eau et par adsorption d'autres substances chargées.

Ces charges sont balancées par contre-ions dans la solution. Une situation d'équilibre est produite entre l'attraction des contre-ions (par forces de Van der Waals) et leur diffusion vers l'extérieur de la surface. Il se génère donc une différence de potentiel entre la surface de la particule et le liquide adjacent (Théories de Helmholtz, Gouy, Chapman and Stern). Une plaine hydrodynamique intermédiaire appelée le « Plane Stern » (*Stern Layer*) se produit entre les contre-ions fortement attachés à la surface plus les molécules

de solvant proches à elle et le reste de la solution. La région extérieure diffuse, peu ordonnée, est dénommée la « Région de Gouy-Chapman » (*Gouy-Chapman Region*). Le potentiel dans la plaine de l'interface entre la Plane Stern et la Région de Gouy-Chapman est désignée le « potentiel zêta ». Tout ce système est connu comme « double couche électrique ».

La stabilité des systèmes colloïdaux dépend de la magnitude relative des forces de répulsion (forces électrostatiques entre particules de la même charge) et d'attraction (forces de Van der Waals) entre les particules. Ces forces ont été combinées par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, dans la « Théorie DLVO », laquelle décrit l'énergie potentielle comme fonction de la distance entre particules (énergie totale= énergie d'attraction + énergie de répulsion).

- A une certaine distance, la répulsion entre particules est maximale (« barrière d'énergie »).
- Si les particules sont capables de s'approcher à une distance inférieure de la distance correspondant à cette barrière, elles sont fortement attirées l'une à l'autre, jusqu'au point où la répulsion entre le nuage électronique des molécules des deux particules commence à devenir significatif (répulsion de Born). L'énergie totale montre donc un minimum appelé « minimum primaire ». En accord à cette théorie, la stabilité des particules colloïdales dépend du fait que l'énergie de collision soit plus grande que la barrière d'énergie pour afin d'être attirées l'une à l'autre.
- Lorsque la distance entre particules est relativement grande, l'énergie totale montre un deuxième minimum désigné comme « minimum secondaire ».

Dans l'usine de papier, la rétention s'avère une façon de diminuer les coûts de production et de réduire les effets néfastes de la pollution environnementale. La rétention des divers composants retenus dans la feuille

finale est généralement considérée comme due à des mécanismes mécaniques, chimiques ou à une combinaison des deux. La rétention mécanique consiste à la filtration ou occlusion mécanique des solides en suspension de grandeur supérieure aux orifices de la toile ou les pores entre fibres dans le matelas fibreux en formation. Dans l'autre type de rétention, des interactions physico-chimiques collent les solides en suspension aux matériaux colloïdaux par action des coagulants ou des flocculants.

Les particules fines et matières colloïdales dans une feuille du papier peuvent être maintenus en utilisant des additifs chimiques fonctionnels. Les aides de rétention sont des matériaux tensioactifs qui font flocculer la fraction de matières fines entre eux ou facilitent leur adsorption sur la fraction de fibres longues contenues dans la mélange de fabrication, tout en augmentant leur rétention par des moyens chimiques et mécaniques.

Les types principaux d'agrégation des particules peuvent être produits comme suit:

1. En attirant les matières fines dans une macro-particule. Ce mécanisme est connu comme « flocculation » (la déstabilisation d'une suspension de particules en collant les particules avec un polyélectrolyte chargé à longue chaîne).
2. En attachant les particules fines aux fibres longues, qui sont retenues à un niveau de 100 % par agglomération, (la déstabilisation d'une suspension de particules en adsorbant une nouvelle charge sur la surface des particules) ou par la « coagulation » (la déstabilisation d'une suspension de particules via un changement de ses caractéristiques ioniques en utilisant des sels ou des polyélectrolytes à bas masse moléculaire et charge élevée).

La coagulation crée des petites structures réversibles qui peuvent donner de bonnes caractéristiques de drainage et de formation mais une rétention

faible. La macrofloculation crée de grands ensembles de particules qui ont la capacité d'augmenter la rétention mais risquent d'occasionner des difficultés de drainage et de formation. Le terme « coagulation » est utilisée quand les particules sont agrégées dans le minimum primaire, et « floculation » quand elles sont associées dans le minimum secondaire.

Les substances dissoutes et colloïdales contenues dans les eaux blanches recyclées à la machine à papier peuvent détruire l'équilibre électrocinétique du système et réduire l'efficacité des additifs cationiques, en particulier les aides de rétention (74). Dans un milieu papetier acide, toutes les particules à retenir (fines et charges) sont anioniques. Comme conséquence, les produits chimiques utilisés pour aider la rétention sont en général cationiques (75).

Pour maximiser la rétention des fines, le potentiel répulsif (un résultat de la double couche électrique ou de l'effet protecteur des colloïdes) entre les particules et les fibres doit être neutralisé. La floculation des particules la plus efficace peut théoriquement être réalisée à une charge superficielle égale à zéro (potentiel zêta) et à une charge soluble (demande anionique) proche de zéro (76). Ceci peut être accompli en compensant la double couche électrique négative des particules avec un sel chargé positivement (par exemple, aluminium) ou un polymère. Le dosage doit être choisi de façon telle à se positionner près du point isoélectrique, tout en évitant la réversion de charges lors des faibles variations du système pendant la production.

Les électrolytes constituent l'agent d'agglutination le plus simple. Ils produisent la coagulation par neutralisation des charges (72). La double couche électrostatique est comprimée de façon tel que la barrière d'énergie est réduite, et les particules peuvent s'approcher. En accord avec la théorie DLVO, l'efficacité de l'électrolyte augmente fortement avec sa charge.

Autant que par neutralisation des charges, des polymères réagissent aussi selon les mécanismes suivants :

- Par interaction avec régions chargées des particules (floculation « patch »).
- Par formation de ponts entre particules (floculation « bridge »).

Dans le mécanisme « *patch* » (typique des polymères à chaîne courte, ayant une densité de charge élevée), le polymère est adsorbé en formant des bandeaux cationiques sur la surface chargée négativement de la particule. La floculation est produite par attraction électrostatique entre les parties des particules ayant des charges opposées. Une condition importante est- que la grandeur des bandeaux doit dépasser celle de la double couche électrostatique. Autrement, le mécanisme contrôlant s'avère la neutralisation de charges. La force des floes est supérieure que la force correspondant à la neutralisation des charges, car des forces de Van der Waals et électrostatiques coopèrent.

Dans le cas de la floculation « *bridge* », le polymère (de chaîne longue et charge modérée) forme un pont entre des particules. Une partie du polymère est attachée à une particule, en formant des longues boucles et des queues dans la solution, lesquelles peuvent relier une autre particule. Plus faible est la charge, plus longue doit être la chaîne pour produire la floculation. Dans le cas où le polymère posséderait la même charge que la particule, un électrolyte est ajouté pour comprimer la double couche.

Les polymères cationiques réagissent préférentiellement avec la charge anionique soluble en donnant des complexes (appelés "simplexes"), et non pas avec la charge superficielle (77). Ces complexes sont mal retenus par les particules. Cet effet diminue la vitesse d'égouttement et cause une consommation d'énergie accrue dans la section des sécheurs. Les amidons cationiques du bout humide ne sont pas des "trappes de déchet anionique" appropriés. À cette fin, des polymères à faible masse moléculaire et à charge élevée devront être utilisés. L'addition d'une trappe de déchet anionique approprié devrait être ajoutée avant l'amidon pour améliorer la rétention de ce

dernier matériel. Une rétention faible d'amidon est reflétée par une turbidité plus élevée des filtrats.

L'aluminium est un aide de rétention intéressant qui peut être efficacement utilisé dans plusieurs systèmes de fabrication du papier. Il s'avère le plus important coagulant cationique utilisé pour contrôler ces substances dans les systèmes acides, en raison de sa valence élevée. Les espèces polynucléaires cationiques d'alumine réduisent la charge anionique de la suspension fibreuse tout en réduisant les forces répulsives entre elles. Ceci permet aux divers matériaux du système de s'approcher l'un de l'autre en augmentant ainsi les agrégats formés. Ces particules sont ainsi retenues dans la feuille.

Même si l'aluminium possède une charge cationique nette (au moins initiale) à travers tout l'intervalle des pH de fabrication du papier (acide à alcalin) (77), sa charge à des pH au-dessus 7,0 devient très faible. Dans l'intervalle de pH de 4,5 à 5,5, il existe de l'aluminium disponible et les espèces polymériques d'aluminium d'intérêts pour la rétention des petites particules.

L'utilisation des sels d'aluminium pour améliorer la rétention des substances solubles est un sujet souvent controversé (78). Il faut surveiller étroitement la concentration d'aluminium dans ces systèmes (79). Des études ont démontré l'effet néfaste de l'aluminium sur toutes les propriétés de résistance (79, 80). Beaucoup d'usines à papier ont substitué des systèmes acides de fabrication du papier par des systèmes neutres, et l'emploi d'aluminium a été éliminé ou réduit.

Utilisé seul, l'aluminium s'avère un faible agent de rétention. Un polymère floculant à masse moléculaire élevée est habituellement requis pour accomplir une rétention significative. Un avantage de l'aluminium est qu'il améliore la performance, au bout humide, des amidons, tant du côté acide qu'alcalin. Cependant, les concentrations excessivement élevées d'aluminium diminuent l'efficacité des aides cationiques et anioniques de rétention s'il est ajouté au-

dessus de la quantité exigée pour établir un bon encollage et pour neutraliser les effets des contaminants organiques de substances du mélange de fabrication.

Afin de réduire les problèmes de faible rétention de substances solubles (des lignosulfonates et des hémicelluloses), l'ajout d'un sel d'aluminium a été essayé, seul et en présence d'un amidon cationique.

Différentes techniques sont nécessaires pour mesurer la rétention des matériaux dissous. Par exemple, la conductivité de la solution peut être mesurée pour établir la concentration du matériel inorganique dissous. Dans le cas des matériaux organiques solubles, la technique COT (carbone organique total) est recommandée. Puisque sa corrélation avec la demande cationique de la pâte s'avère très bonne (81), on a donc décidé d'utiliser cette dernière technique.

6.3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

La pâte correspondant au point central du plan expérimental exécuté dans des travaux précédents a été utilisée comme matière première pour la réalisation des essais. Rappelons que toutes les conditions de mise en pâte produisent des lignosulfonates solubles ayant la même distribution de masses moléculaires. Les lignosulfonates possèdent des masses moléculaires moyennes d'environ 1 030 et 235 pour chaque fraction. La distribution de masses moléculaires des hémicelluloses est très variable selon les conditions de mise en pâte. Les conditions de cuisson plus sévères produisent la dissolution des matériaux de masses moléculaires plus élevées. Les masses moléculaires moyennes des hémicelluloses varient entre 8 000 et 19 600 pour le premier pic, et sa valeur est d'environ 1 000 pour le second. La composition de la liqueur résiduelle est: 33 % de LS, de 12 % de HC, 17 % d'acide acétique et 37 % de cendres. Le rétentat de l'ultrafiltration comprenait: 42 % de LS, 29 % de

HC, 10 % d'acide acétique et 19 % de cendres. Les caractéristiques d'ultrafiltration sont décrites dans le chapitre précédent.

Différents dosages d'hémicelluloses et de liqueurs résiduelles (entre 0 et 1,5 %) à pH 7,5 en combinaison avec un amidon cationique (degré de substitution de 0,024, dosages entre 0 et 2 %) ont été effectués comme essais préliminaires. L'échantillon a été constitué par 500 mL de suspension de pâte ayant une consistance de 0,5 %.

Des essais statiques de floculation (jar test) ont été réalisés pour évaluer la rétention des fines et substances solubles dans la pâte. Les conditions sont : une température de 50 °C et un temps de mélange de 10 minutes dans tous les cas. La turbidité (ntu), la demande cationique, et la conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) dans le surnageant ont été déterminées.

La rétention des hémicelluloses a été estimée à partir des données de la demande cationique de la pâte. Quelques essais ont été aussi effectués en hydrolysant des feuilles de pâte, et en déterminant des xylanes contenus dans les solutions par HPLC (selon la technique expliquée au chapitre 3).

La demande cationique de la pâte a été mesurée par titration colloïdale (82) en utilisant la méthode de laboratoire PCD (détecteur de charges des particules Mutek PCD 02), (83) et par détermination visuelle du point final. Les résultats se sont avérés comparables.

L'analyse statistique de ces expériences préliminaires a été accomplie en utilisant les tests d'ANOVA à facteurs multiples. Le test statistique de comparaisons d'intervalles multiples (un procédé de comparaison multiple pour déterminer quelle valeur moyenne diffère significativement de quelle autre) a été appliqué dans tous les cas.

Afin d'étudier l'effet du pH sur notre rétention d'additifs, un plan d'essai à deux variables (pH et dosage d'amidon) 2^2 a été exécuté à un taux d'hémicelluloses de 1,5 %.

Comme les meilleurs résultats ont été obtenus à pH 4,5, il devient possible d'employer du sulfate d'aluminium comme coagulant pour augmenter la rétention. On a donc essayé un plan factoriel 2^3 en étudiant le sulfate en aluminium, les hémicelluloses ou les liqueurs résiduelles et l'amidon cationique comme variables, à pH 4,5.

Les meilleurs points ont été choisis. Des additions de 1 % d'amidon, et 1,5 % d'hémicelluloses, 1,5 % des liqueurs résiduelles et 1,5 % du rétentat d'ultrafiltration des liqueurs ont été ajoutés à la pâte. La mesure de rétention de fines en utilisant le simulateur d'égouttage dynamique de Britt, de la turbidité, de la demande cationique et de la conductivité du filtrat ont été également déterminées.

Pour évaluer des essais physiques, des mélanges de fabrication ont été préparés à une consistance de 0,5 % et à 50 °C. Des additifs ont été ajoutées de la façon décrite lors des essais de floculation (jar test). Des formettes de laboratoire de 120 g/m² ont été élaborées à 0,15 % de consistance afin d'éviter une dilution excessive, et ont été séchées avec de l'air chaud. Des techniques standard Tappi ont été utilisées pour effectuer les essais physiques, aux conditions fixées en T402 (50 % HR, 23 °C) et aux conditions d'humidité élevée (75 % HR, 27 °C), pour simuler des environnements tropicaux réels.

6.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les Tableaux et Figures correspondants à cette partie peuvent être trouvés dans l'article :

- Area, M.C., Felissia, F.E., Bengoechea D., Vénica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: IV. Utilization of Spent Liquors as Papermaking Additifs"

Cet article (voir l'ANNEXE A, pp. 249 – 261, en langue anglaise) a été publié dans les « Proceedings of the Tappi Pulping Conference » (USA), Orlando, octobre 1999.

Les résultats des dosages d'hémicelluloses, liqueurs résiduelles et amidon des essais préliminaires (pH = 7,5) sont présentés aux Tableaux 6.1 (pp. 304) et 6.2 (pp. 305).

TABLEAU 6.1: RÉSULTATS DU DOSAGE D'AMIDON, ET D'HÉMICELLULOSES (TURBIDITÉ : NTU; DEMANDE CATIONIQUE : $\mu\text{EQ/L}$; CONDUCTIVITÉ : $\mu\text{S/CM}$) {1} (PP. 304).

TABLEAU 6.2: RÉSULTATS DU DOSAGE D'AMIDON ET DE LIQUEURS RÉSIDUELLES (TURBIDITÉ : NTU; DEMANDE CATIONIQUE : $\mu\text{EQ/L}$; CONDUCTIVITÉ : $\mu\text{S/CM}$) {2} (PP. 305).

Les comparaisons des moyennes globales en utilisant le test t (Student), indiquent qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative entre la valeur moyenne de la turbidité, de la demande cationique et de la conductivité avec le dosage des hémicelluloses et de la liqueur résiduelle. Les équations de régression reliant ces propriétés sont :

$$\text{Turbidité (avec HC)} = 32,23 - 32,65 \cdot \text{Amidon} + 8,10 \cdot \text{Amidon}^2 + 4,74 \cdot \text{HC} \cdot \text{Amidon}$$

6.1

$$(R^2 = 0,95)$$

$$\text{Turbidité (avec SL)} = 27,13 - 27,05 \cdot \text{Amidon} + 6,74 \cdot \text{Amidon}^2 + 2,75 \cdot \text{SL} \cdot \text{Amidon}$$

6.2

$$(R^2 = 0,88)$$

$$\text{Demande cationique (avec HC)} = -197,05 - 633,43 \cdot \text{HC} + 75,33 \cdot \text{Amidon}$$

6.3

$$(R^2 = 0,99)$$

$$\text{Demande cationique (avec SL)} = -161,19 - 592,29 \cdot \text{SL} + 18,70 \cdot \text{Amidon}^2$$

6.4

$$(R^2 = 0,99)$$

$$\text{Conductivité (avec HC)} = 93,53 + 15,75 \cdot \text{HC}$$

6.5

$$(R^2 = 0,65)$$

$$\text{Conductivité (avec SL)} = 95,71 + 28,65 \cdot \text{SL}^2$$

6.6

$$(R^2 = 0,95)$$

Les Figures 6.1 et 6.2 (pp. 305) présentent la variation de la turbidité et de la demande cationique des pâtes pour des différents dosages d'amidon, des hémicelluloses et de la liqueur résiduelle (pH = 7.5).

FIGURE 6.1: TURBIDITÉ DES PÂTES (NTU) AVEC ET SANS UTILISATION D'ADDITIFS À DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (% SUR PÂTE SECHE) {1} (PP. 305).

FIGURE 6.2: DEMANDE CATIONIQUE DES PÂTES, AVEC ET SANS UTILISATION D'ADDITIFS, À DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (% SUR PÂTE SÈCHE) {2} (PP. 305).

Tandis que la turbidité est fortement affectée par l'ajout des hémicelluloses, l'application des différentes quantités de liqueur résiduelle ne présente pas le même niveau d'influence. La turbidité suit presque la même fonction dans les deux cas, montrant un faible effet d'interaction entre l'amidon et les additifs. Les résultats, suite à l'utilisation de la technique de calculs ANOVA, démontrent que les différents dosages d'amidon changent sensiblement la réponse ($p = 0,0001$). L'augmentation du dosage d'amidon réduit la turbidité. Le test de comparaison des moyennes à intervalles multiples prouve qu'il existe des différences significatives entre 0 et 1,5 % de dosage d'hémicelluloses, produisant une augmentation de la turbidité. Dans le cas de l'amidon, les différences sont importantes entre 0, 0,5 et 1 %, mais des additions supérieures n'affectent pas cette propriété. On peut mieux observer cette conclusion sur la Figure 6.1 (pp. 305).

Des résultats semblables aux précédents sont valides pour la demande cationique de la pâte ayant une influence plus importante des hémicelluloses ($p = 0,000$) que l'amidon ($p = 0,0221$). L'effet des hémicelluloses sur la demande cationique est un peu plus élevé que celui de la liqueur résiduelle. Un effet quadratique presque négligeable de l'amidon est présent dans le dernier cas. La Figure 6.2 (pp. 305) montre comment l'augmentation de l'addition d'hémicelluloses et de liqueurs résiduelles accroît la demande cationique.

La conductivité d'un système est liée à la présence d'ions monovalents ou bivalents (essentiellement sodium, chlorure, et sulfate) dans le mélange de fabrication du papier. Plus la conductivité est haute, moins importantes seront les forces d'attraction ioniques entre un polymère et les composants de fabrication du papier, car la concentration d'électrolyte peut supprimer la charge sur la surface des fibres et des matières de charge. Comme les forces d'interaction ionique diminuent à cause de l'augmentation de la conductivité, il est aussi probable que la conformation du polymère dans le système soit

modifiée. La diminution des forces de répulsion dans un polymère peut également changer sa conformation de linéaire en globulaire. Cet effet diminue sa surface disponible pour l'interaction avec les autres composantes du mélange. La performance des aides de rétention utilisés dans des conditions de conductivité basse, (en particulier des polymères à charge moyenne ou élevée), est affectée de façon négative dans des conditions de conductivité élevée.

Les valeurs de conductivité sont généralement faibles. Le coefficient de corrélation R^2 indique que l'équation qui relie la conductivité et les hémicelluloses explique seulement le 65,42 % de la variabilité de la réponse. Comme les matières inorganiques s'avèrent les principaux responsables de la conductivité, cette variation par rapport aux hémicelluloses est sûrement due à la contamination de ces polymères pendant leur séparation des liqueurs. Les liqueurs résiduelles augmentent la conductivité avec un effet quadratique positif ($p = 0,0000$).

Un plan factoriel a été appliqué pour vérifier l'effet du pH (4,5 - 7,5) et de l'amidon (0 - 1) à un dosage de HC égal à 1,5 %. Les résultats sont présentés sur les Figures 6.3 et 6.4 (pp. 306).

FIGURE 6.3: DEMANDE CATIONIQUE ($\mu\text{EQ/L}$) EN FONCTION DU pH POUR DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (HC 1,5 %) {3} (PP. 306).

FIGURE 6.4: TURBIDITÉ (NTU) ET CONDUCTIVITÉ ($\mu\text{S/CM}$) EN FONCTION DU pH POUR DIFFÉRENTS DOSAGES D'AMIDON (HC 1,5 %) {4} (PP. 306).

La demande cationique et la conductivité représentent toutes deux la charge du système. Les groupes chargés sur les fibres de même que les matières organiques du système sont la plupart des acides faibles; l'ampleur de leur ionisation dépendant du pH (78). À des pH élevés, l'ionisation des groupes carboxyliques sur la surface des différentes particules et des matières dissoutes est élevée. L'ionisation varie de 40-45 % à pH 4,5 jusqu'à 100 % à pH 7,5. Ces groupes chargés négativement augmentent la demande cationique du système. Dans ce cas, le même dosage d'amidon ne peut pas neutraliser la charge globale de la suspension et la turbidité augmente. Au contraire, les groupements acides sulfoniques sont complètement ionisés à toutes les valeurs de pH. La variation de la demande cationique du système ayant la liqueur résiduelle aux différents pH pourrait être résultat de leur contenu en hémicelluloses et en autres substances anioniques dissoutes.

La conductivité et le pH du système ont aussi une influence sur la conformation des polymères cationiques. Pour des conductivités élevées, le diamètre moléculaire moyen diminue, présentant un effet négatif sur la floculation. À pH alcalin, l'amidon cationique présente une conformation globulaire (due à la présence des ions hydroxyde), tandis que leur structure deviendra plus linéaire à pH acide (due à la présence des ions hydrogène).

Le Tableau 6.3 (pp. 307) présente les effets des facteurs qui s'avèrent significatifs (les interactions ne se sont jamais montrées comme significatives). L'effet d'un facteur est défini comme la variation produite sur la réponse quand il passe de sa valeur inférieure à sa valeur supérieure.

Le fait d'abaisser le pH du système est important. Par rapport à la demande cationique, ceci implique une grande rétention d'hémicelluloses. L'effet de l'amidon est plus important que celui du pH sur la turbidité.

L'introduction du sulfate d'aluminium a été tentée afin de voir si la rétention des hémicelluloses pouvait être augmentée. Les Tableaux 6.4 et 6.5

(pp. 307) présentent les effets du sulfate en aluminium, des hémicelluloses, des liqueurs résiduelles et des dosages d'amidon pour le plan factoriel (à pH = 4,5).

L'analyse statistique démontre que le sulfate en aluminium n'a aucun effet sur la rétention d'hémicelluloses. Puisque les principaux facteurs qui affaiblissent la charge de l'ion aluminium sont le pH (au-dessus de 4), la température, le temps de contact et la conductivité (tous élevés), il demeure possible que nos conditions ne soient pas optimales pour l'utilisation de ce coagulant. La présence d'un contre-ion tel que le SO_4^- , qui augmente de manière significative la charge anionique, s'avère une autre raison de non-performance.

TABLEAU 6.3: EFFETS DU PH (4,5 - 7,5) ET DE L'AMIDON (0 - 1) SUR LES VARIABLES ÉTUDIÉES À UN DOSAGE DE HC ÉGAL À 1,5 % {3} (PP. 307).

TABLEAU 6.4: PLAN D'ESSAI POUR L' $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$, LES HÉMICELLULOSES ET LE DOSAGE D'AMIDON {4} (PP. 307).

TABLEAU 6.5: PLAN D'ESSAI POUR L' $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$, LA LIQUEUR RÉSIDUELLE ET LE DOSAGE D'AMIDON {5} (PP. 307).

L'amidon ne se distribue pas également parmi tous les composants du mélange de fabrication. En général, il tend à s'adsorber plus dans les particules à surface spécifique élevée. Ainsi, les fines et les matières de charge adsorberont plus d'amidon que les fibres (73). L'intensité relative d'adsorption de l'amidon cationique est équivalente à un pour les fibres et à cinq pour les fines. Dans le cas de l'aluminium, elle devient un pour les fibres et trois pour les fines (73).

Comme conséquence, l'amidon présente une plus grande affinité pour les matières fines que pour les matériaux solubles. L'ajout d'aluminium n'améliore pas la rétention des composants des liqueurs résiduelles NSSC. Au contraire, elle montre une affinité plus élevée pour les fibres en augmentant donc la charge anionique surnageante.

Les Tableaux 6.4 et 6.5 (pp. 307) montrent la forte interaction entre l'amidon et l'aluminium dans tous les cas (pâte sans et avec additifs). Puisque la pâte seule présente une charge anionique faible, l'amidon peut facilement la neutraliser. Quand l'aluminium est ajouté, la charge anionique augmente due à la présence des ions $\text{SO}_4^{=}$. Par exemple, lorsque les hémicelluloses sont incorporés au système et que l'aluminium est absent, l'amidon neutralise une partie du déchet anionique (la charge diminue de -520 à -370). Au contraire, en absence d'amidon, l'aluminium agit aussi en neutralisant une partie du déchet anionique (la charge est réduite de -520 à -455).

Chaque fois que tous les deux sont présents, ils interagissent et changent le comportement du système. Comme l'amidon est la première substance cationique ajoutée, il s'attache directement au matériel fin, en abaissant la turbidité (cet effet est indépendant de la charge d'Al). Quand le $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est incorporé au système (étant donné que 90 % existe comme Al^{+3} à pH= 4,5), le cation s'attache directement aux fibres, en laissant les ions $\text{SO}_4^{=}$ comme charge anionique soluble supplémentaire. Puisque les cations ne restent pas dans le système soluble, la charge anionique totale devient donc égale à la charge initiale plus la charge fournie par les anions $\text{SO}_4^{=}$. Cet effet produit également

une augmentation de conductivité (initiale: 75, et après avoir ajouté l'amidon et l'aluminium: 90).

Le Tableau 6.6 (pp. 308) montre le drainage (C.S.F. et simulateur de Britt) et la rétention de matières fines dans le mélange de fabrication préparée.

Les résultats des essais physiques sur des formettes sous atmosphère standard, et à humidité et à température élevées, sont présentés dans le Tableau 6.7 et 6.8 (pp. 309) respectivement.

TABLEAU 6.6: RÉSULTATS DU DRAINAGE ET DE LA RÉTENTION (C.S.F. ET SIMULATEUR DE BRITT, PH= 4,5) {6} (PP. 308).

TABLEAU 6.7: ESSAIS PHYSIQUES SUR DES FORMETTES EN AJOUTANT DE L'AMIDON (1 %), DES HÉMICELLULOSES (1,5 %), DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES) ET DU RÉTENTAT D'ULTRAFILTRATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES). CONDITIONS: 23 °C, 50 % HR {7} (PP. 309).

TABLEAU 6.8 ESSAIS PHYSIQUES SUR DES FORMETTES EN AJOUTANT DE L'AMIDON (1 %), DES HÉMICELLULOSES (1,5 %), DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES) ET DU RÉTENTAT D'ULTRAFILTRATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES (1,5 % DE SOLIDES ORGANIQUES). CONDITIONS: 27 °C, 75 % HR {8} (PP. 309).

Des pourcentages de variation du drainage et de la rétention de la pâte sans additifs sont présentés sur la Figure 6.5 (pp. 310). Les Figures 6.6 et 6.7 (pp. 310) montrent les pourcentages de variation des propriétés aux deux conditions atmosphériques. Les propriétés des pâtes sans additifs sont prises comme valeurs de référence (zéro).

FIGURE 6.5 : VARIATION DES POURCENTAGES DU DRAINAGE ET DE LA RÉTENTION (ZÉRO: PROPRIÉTÉS DES PÂTES SANS ADDITIF, SIMULATEUR DE BRITT) {5} (PP. 310).

FIGURE 6.6: VARIATION DES POURCENTAGES DES PROPRIÉTÉS À 23 °C ET 50 % HR (ZÉRO: PROPRIÉTÉS DES PÂTES SANS ADDITIF) {6} (PP. 310).

FIGURE 6.7: VARIATION DES POURCENTAGES DES PROPRIÉTÉS À 75 % HR ET 27 °C (ZÉRO: PROPRIÉTÉS DES PÂTES SANS ADDITIF À HR 50 %, À 23 °C) {7} (PP. 310).

Les volumes obtenus lors de l'essai avec le simulateur de Britt prouvent que l'amidon et la liqueur résiduelle détériorent le drainage, alors que les hémicelluloses et les UFR ne présentent pas des différences significatives par rapport à la pâte seule (Tableau 6.6, pp. 308, Figure 6.6, pp. 310). Au contraire,

le C.S.F. augmente du même pourcentage avec tous les additifs. La rétention des matières fines augmente considérablement en utilisant des additifs.

Les valeurs de turbidité obtenues en conditions dynamiques (simulateur de Britt) sont plus grandes que celles des tests statiques (« jar test ») mais les résultats coïncident. La turbidité des "eaux blanches" est affectée positivement par l'incorporation des divers composants des liqueurs résiduelles dans ces conditions (turbidité 80 % inférieure de la valeur de base sans additif). La conductivité du système pourrait être la raison de ce comportement (pâte seule: 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pâte avec liqueurs résiduelles NSSC: 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$). L'augmentation de la concentration de sels réduit la double couche électrique en permettant à deux particules de matières fines de se rapprocher plus étroitement. Cet effet diminue la distance que l'amidon doit franchir afin d'induire la floculation (73).

Les différences entre les résistances des pâtes telles quelles et avec additifs sont notables (23 °C, 50 % HR). Elles indiquent une augmentation d'environ 30 % pour la traction et l'éclatement, de 20 % pour l'allongement et la résistance à la compression à mâchoires jointes (STFI), et de 50 % pour l'énergie de rupture (TEA). Dans le cas des résistances à la traction et à l'éclatement, il n'existe aucune différence significative entre l'amidon seul ou combiné avec des hémicelluloses. Les additions de liqueurs résiduelles et du rétentat d'ultrafiltration détériorent ces propriétés.

Les résultats prouvent que l'indice de déchirure a subi une diminution significative (10 à 20 %) avec tous les composants ajoutés. Les hémicelluloses ont produit la valeur la plus basse.

Le comportement de la pâte en utilisant de l'amidon seul ou combiné avec des hémicelluloses ou des liqueurs résiduelles indique une faible variation dans toutes les propriétés, (sauf la perméabilité à l'air à 50 % HR). Cette dernière propriété au contraire est très affectée par les autres composants des liqueurs résiduelles, vu ses valeurs élevées lors de l'addition des SL et du UFR.

Des composants de la liqueur résiduelle (SL et UFR) produisent une amélioration remarquable de la formation de la feuille. Les additifs utilisés comme aide de formation sont généralement des polymères hydrosolubles naturels ou synthétiques (anioniques ou non-ioniques). Les polymères cationiques s'avèrent un mauvais choix car ils créent des ponts entre les fibres et développent des macro floccs nuisibles à la formation (84).

La perméabilité augmente lorsque le contenu de lignosulfonates dans l'additif s'accroît. Des mesures de résistance à l'air sont généralement utilisées comme un essai de contrôle lors de la fabrication du papier, en raison de sa corrélation indirecte entre la formation et la résistance du papier. La perméabilité est réduite par la liaison entre fibres.

Les propriétés optiques ne sont pas vraiment affectées.

Le comportement des pâtes pour une humidité relative élevée, est au contraire, très intéressant (Figure 6.7, pp. 310). Tandis que les résistances à la traction et à l'éclatement sont semblables à celles de la pâte sans additif, la déchirure et l'allongement sont positivement affectés. Dans tous les cas, les pâtes contenant des additifs montrent un abaissement inférieur du STFI à humidité élevée. Sous ces conditions, l'effet des additifs sur la perméabilité à l'air est inversé. Les additifs possédant des lignosulfonates produisent une réduction importante de cette propriété.

La déchirure, l'éclatement et le STFI ne présentent pas des différences avec l'addition des diverses substances, tandis que la traction, l'allongement, le TEA et la perméabilité baissent en présence du rétentat d'ultrafiltration.

De façon générale, il n'existe aucune différence statistiquement significative dans les propriétés physiques lors de l'addition de l'amidon seul et avec l'incorporation des hémicelluloses. Lorsque les conditions environnementales changent, la présence des lignosulfonates affecte de façon négative certaines propriétés (éclatement, STFI), positivement d'autres

(allongement, TEA), tout en produisant des grandes différences de perméabilité à l'air.

Comme la rétention complète des substances solubles n'est pas évidente, de prochains essais pourraient viser l'incorporation au système de d'autres polymères cationiques, afin d'étudier s'il demeure possible de mieux retenir les additifs sur la feuille et en même temps, d'essayer leur application sans ajouter de l'amidon.

6.5. CONCLUSIONS

- Les additifs incorporés (hémicelluloses et liqueurs résiduelles) ne sont pas retenus par la pâte à pH 7,5, et ils restent comme déchet anionique.
- Une augmentation substantielle de la rétention des substances solubles résulte par l'ajustement de la pâte à pH 4,5.
- Le sulfate d'aluminium ne présente aucun effet sur la rétention des hémicelluloses dans les conditions de notre système.
- L'accroissement du C.S.F. de la pâte est semblable pour tous les additifs.
- La rétention des matières fines est augmentée de façon importante avec tous les additifs évalués.
- Toutes les propriétés mécaniques (sauf la déchirure) ont été améliorées significativement (20 à 50 %) à conditions atmosphériques standards avec l'ajout d'additifs. À une valeur d'humidité relative élevée, ces différences disparaissent pour la traction, l'éclatement et le STFI. Au contraire, le TEA et l'allongement augmentent.

- Tandis que l'indice de déchirure diminue significativement à 50 % HR avec tous les additifs ajoutés, sa valeur augmente de manière importante à 75 % HR dans tous les cas.
- Les propriétés optiques ne sont pas affectées de façon significative dans toutes les situations étudiées.
- Par rapport aux propriétés physiques, il n'existe aucune différence statistiquement significative entre l'incorporation de l'amidon seul ou avec des hémicelluloses.
- Lorsqu'il se produit des changements environnementaux (humidité élevée) la présence des lignosulfonates affecte négativement quelques propriétés (éclatement, STFI); influence de façon positive d'autres propriétés (allongement, TEA) et produit des différences importantes dans la perméabilité à l'air.
- Il n'existe aucune évidence d'une rétention complète des substances solubles. D'autres polymères cationiques devraient être essayés pour voir si ces additifs pourraient être incorporés sans amidon.

CHAPITRE 7

GREFFAGE DES LIGNOSULFONATES

7.1. OBJECTIFS

L'objectif principal de ce travail consiste à recycler la lignine présente dans les liqueurs résiduelles du procédé NSSC en un produit à valeur ajoutée soit en un polymère lignocellulosique greffé utile comme polyélectrolyte cationique.

Pour ce faire, la capacité ionique et la masse moléculaire de la lignine seront modifiées par greffage des lignosulfonates avec des monomères synthétiques. La lignine possédant un caractère anionique, la copolymérisation devra comporter un monomère cationique. Pour les besoins de ce travail, les amines quaternaires, qui maintiennent leur caractère cationique à toutes les valeurs de pH, s'avèrent les plus appropriées.

Le copolymère à former consiste donc en un cœur de lignosulfonate portant des branches (comme rayons) formés par polymères synthétiques.

Puisque les lignosulfonates sont notre matière première à bas coût, il est préférable que leur quantité dans la composition du copolymère soit importante. Par ailleurs, plus longues les branches, plus charges positives seront disponibles pour la floculation des particules négatives. Le polymère idéal recherché s'avère donc un noyau de LS avec des longues branches de homopolymère synthétique portant une grande quantité de charges cationiques, le tout se conformant en un copolymère à masse moléculaire élevée.

7.2. LA RÉACTION DE COPOLYMÉRISATION.

La formation des copolymères greffés comporte la croissance des branches d'un polymère sur un autre polymère préformé (85). Le milieu réactionnel est, en général, un système liquide où se trouve le monomère, et dans lequel un amorceur (molécule capable de générer des radicaux libres) est dissous.

La copolymérisation radicalaire comporte une réaction en chaîne, c'est-à-dire une réaction qui fait intervenir un très petit nombre de centres actifs (10^{-7} à 10^{-9} mol radicaux/l), ayant une réactivité très élevée. Chaque radical effectue en un temps très court (0,1 s) un grand nombre de réactions chimiques élémentaires (1 000 à 10 000) puis disparaît par réaction avec un autre radical. Le nombre de réactions élémentaires effectuées par un centre actif pendant son temps de vie constitue la longueur de chaîne cinétique.

Ce type de réactions comprend trois étapes principales :

- l'amorçage ou initiation de la chaîne cinétique;
- la propagation de la chaîne cinétique;
- l'arrêt de la chaîne cinétique ou terminaison.

Un amorceur de polymérisation est une substance qui possède au moins une liaison chimique labile susceptible de générer par rupture homolytique des radicaux libres. Les amorceurs les plus utilisés dans les réactions de greffage de la lignine sont les peroxydes. Dans ce cas, la formation de radicaux résulte de la rupture des liaisons O-O.

Pour accélérer la décomposition des peroxydes et rendre leur utilisation possible à température plus basse, on utilise la décomposition induite par des réducteurs comme certains sels de métaux de transition. Parmi les systèmes

classiques, on trouve la combinaison d'un sel ferreux et de l'eau oxygénée. La vitesse de l'amorçage est proportionnelle à la concentration en oxydant (I) et en réducteur.

La phase d'initiation peut être représentée en deux étapes de la façon suivante :

- Décomposition de l'initiateur



$$\text{Vitesse} = k_d [R_{\bullet}] [I]$$

Où le bilan de matière pour l'initiateur est donné par :

$$-d[I]/dt = k_d [I]$$

- Initiation de la polymérisation



$$\text{Vitesse} = k_i [M_1_{\bullet}] [R_{\bullet}]$$

Où :

I : initiateur

$R\cdot$: radical produit par décomposition de l'initiateur

M : monomère

$M\cdot$: radical formé dans l'extrême de la chaîne d'un monomère

[] : concentrations

Une fraction importante des radicaux produits par la décomposition de l'amorceur disparaît via des réactions secondaires. Ces radicaux n'interviennent pas dans la réaction d'amorçage de la polymérisation.

À des taux de conversion élevés, la décomposition de l'amorceur se produit à l'intérieur d'une cage formée par des molécules de monomère et de solvant adjacents. Comme la fraction de radicaux libres par rapport aux molécules de monomères est extrêmement petite (10^{-6} à 10^{-10}), tous les radicaux qui sortent de la cage où ils se sont formés, réagissent avec une molécule de monomère et amorcent la polymérisation. À l'intérieur de la cage se déroulent nécessairement des réactions secondaires de recombinaison des radicaux. Cet effet « cage », qui réduit l'efficacité de l'amorceur, est un phénomène général qui se retrouve pratiquement avec tous les amorceurs radicalaires.

▪ Propagation de la polymérisation

L'étape principale de la polymérisation est la propagation de chaîne au cours de laquelle s'édifie la macromolécule (86). L'étape de propagation est 10^3 à 10^4 fois plus fréquente que l'amorçage ou celle de la terminaison. D'un monomère à l'autre, il existe des variations très importantes de la constante de vitesse de propagation (k_p).

La propagation de chaîne, qui est caractérisée par une constante de vitesse environ 10^4 fois plus petite que la constante de vitesse de terminaison, est une réaction qui se produit entre une macromolécule en croissance et une molécule de monomère qui, par sa petite taille n'est pratiquement pas sensible à la diffusion, surtout aux faibles taux de conversion. En effet, les « pelotes » de polymères sont gonflées à plus de 95% par le monomère qui a donc pratiquement libre accès au centre réactionnel.

En considérant comme hypothèse le « modèle terminal » (où la réactivité des radicaux est déterminée par la dernière unité monomère), ils existent quatre taux de propagation. Les équations de l'étape de propagation caractérisant le système deviennent :



$$\text{Vitesse} = k_{11} [M1_{\bullet}] [M1]$$



$$\text{Vitesse} = k_{12} [M1_{\bullet}] [M2]$$



$$\text{Vitesse} = k_{22} [M2_{\bullet}] [M2]$$



$$\text{Vitesse} = k_{21} [M2_{\bullet}] [M1]$$

Où :

k_{ii} : constante de vitesse de propagation k_p pour la réaction d'homopolymérisation de M_i

k_{ij} : constante de vitesse de propagation pour l'addition d'un monomère M_j à un radical M_i .

Pour effectuer le bilan de matière, la consommation du monomère est attribuée seulement à la réaction de propagation. La vitesse de disparition des monomères devient donc :

$$-d[M1]/dt = k_{11} [M1\bullet] [M1] + k_{21} [M2\bullet] [M1]$$

$$-d[M2]/dt = k_{22} [M2\bullet] [M2] + k_{12} [M1\bullet] [M2]$$

La dépendance par rapport au temps du radical $[M1\bullet]$ s'avère :

$$d[M1\bullet]/dt = -k_{12} [M1\bullet] [M2] + k_{21} [M2\bullet] [M1]$$

En considérant l'état stationnaire, $d[M1\bullet]/dt$ est considéré négligeable, et en posant donc $d[M1\bullet]/dt = 0$:

$$k_{12} [M1\bullet] [M2] = k_{21} [M2\bullet] [M1]$$

et,

$$[M1\bullet] / [M2\bullet] = k_{21} [M1] / k_{12} [M2]$$

La vitesse relative d'incorporation des deux monomères dans le copolymère pour un moment quelconque devient alors :

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{k_{11} [M1\cdot] [M1] + k_{21} [M2\cdot] [M1]}{k_{22} [M2\cdot] [M2] + k_{12} [M1\cdot] [M2]}$$

En combinant les équations antérieures, on obtient :

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{[M1] [(k_{11} / k_{12}) [M1] + [M2]]}{[M2] [(k_{22} / k_{21}) [M2] + [M1]]} \quad 7.5$$

En mettant r_1 comme le rapport de réactivité, $r_1 = k_{11} / k_{12}$ et $r_2 = k_{22} / k_{21}$, l'équation antérieure peut se représenter :

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{[M1] (r_1 [M1] + [M2])}{[M2] (r_2 [M2] + [M1])} \quad 7.6$$

▪ Terminaison de la polymérisation

Alors que l'on discute de la vitesse globale de polymérisation, en plus de la vitesse de propagation (constante k_p), il faut tenir compte de la vitesse de terminaison (constante k_t).

Comme toute réaction en chaîne, les polymérisations sont des processus aléatoires, et les polymères obtenus par ce procédé sont hétérogènes en structure et en masse moléculaire. La polymérisation radicalaire se termine par rencontre et désactivation deux à deux des radicaux propagateurs.

Les équations représentant cette étape sont :



La constante de vitesse de terminaison sera donc :

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

La terminaison de chaîne est une réaction dont la vitesse est limitée par la diffusion, même aux très faibles taux de conversion. La terminaison comprend deux étapes diffusionnelles : une étape de translation qui implique un déplacement des pelotes polymères pour entrer en « contact », suivie des réorientations conformationnelles (appelée diffusion segmentale), qui amène les deux radicaux en position pour réagir (85).

Au début de la réaction la diffusion segmentale est le procédé contrôlant, mais au fur et à mesure que la réaction progresse, la translation devient l'étape contrôlante. On constate donc que la constante de vitesse de terminaison diminue considérablement lorsque le degré de polymérisation augmente comme conséquence directe d'un accroissement des radicaux libres. Cet effet est

connu comme « effet gel ». Ainsi, k_t varie de manière inversement proportionnelle à la viscosité.

▪ Autres réactions

Parallèlement aux trois étapes principales de la polymérisation radicalaire, il existe d'autres types de réactions radicaux-molécules soit les réactions de transfert de chaîne et les réactions d'inhibition ou retardement (85).

Les réactions de transfert de chaîne produisent une interruption de la chaîne matérielle sans interruption de la chaîne cinétique, laquelle est transférée sur une autre espèce moléculaire qui amorce une nouvelle chaîne matérielle. Diverses espèces moléculaires présentes dans le milieu de polymérisation donnent lieu aux réactions de transfert où on distingue le transfert de chaîne à l'amorceur, au solvant, au monomère et au polymère.

Lorsque l'hypothèse du « modèle terminal » est acceptée, quatre taux de transfert de chaîne aux monomères et aux polymères deviennent possibles. Dans ce cas, le radical existant dans l'extrémité de la chaîne est désactivé, en activant un autre monomère ou polymère :



Les mêmes réactions sont valides pour les deux monomères et polymères présents. Les constantes de vitesse des réactions de transfert de chaîne sont nommées k_f .

Les inhibiteurs sont des substances qui, présentes en petite quantité (0,01 à 0,1 %) arrêtent la polymérisation, la ralentissent, ou combinent les deux types de comportement. Le phénomène d'inhibition et de retardement se manifeste dans une réaction radical-molécule lorsqu'il y a apparition d'une espèce radicalaire beaucoup plus stable que le radical vecteur de la polymérisation. Des exemples typiques sont des substances qui accompagnent les monomères afin de pouvoir les stocker et les transporter, et qui sont actives en présence d'oxygène. Au moment de démarrer la polymérisation il faut chasser l'oxygène du milieu réactionnel avec de l'azote, et l'inhibiteur devient inerte.

Même en absence d'inhibiteurs, la présence d'oxygène perturbe fortement les réactions de polymérisation. Son rôle est complexe. Il se comporte comme un radical et génère une compétition avec la réaction de propagation.

Les impuretés dissoutes dans l'eau (IDE) peuvent aussi produire une période d'induction ou annuler la réaction car elles consomment une grande quantité de radicaux. Certains ions métalliques et certains radicaux très stables sont des inhibiteurs. Les réactions des radicaux avec ces substances peuvent être décrites selon les équations suivantes:



La constante de vitesse de ces réactions de désactivation est nommée k_z .

7.3. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES GREFFÉS DE LIGNINE.

Une bibliographie extensive sur ce sujet a fait l'objet d'une publication (ANNEXE A, pp. 314 – 330) :

- Area, M.C.; Valade, J.L. "Synthèse de copolymères greffés de lignine" Cellulose Chemistry and Technology (Rumania), 32, 225-240, 1998.

Le greffage de la lignine s'avère un procédé de copolymérisation radicalaire homogène. Dans le greffage de la lignine, quelques simplifications sont pourtant possibles, car nous assumons que la formation d'homopolymère de lignine ne se produit pas.

Dans ce cas (k_{22} et $r_2 = 0$), l'équation général 7.6 devient (86):

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = 1 + \frac{r_1 [M1]}{[M2]} \quad 7.14$$

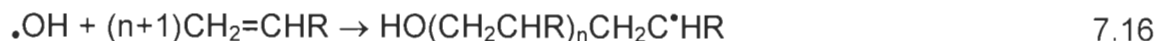
7.3.1. Le système peroxyde-ion ferreux

La méthode la plus utilisée pour le greffage des lignosulfonates avec des monomères vinyliques s'avère le système peroxyde-ion ferreux en milieu aqueux. Deux types de réactions ont été proposés (87). Dans le premier, la vitesse de réaction de la formation de l'homopolymère est plus élevée que celle du copolymère ($k_{11} \gg k_{12}$).

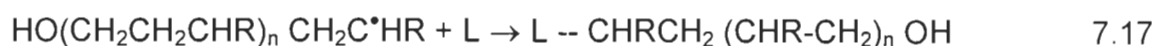
La séquence de la réaction serait, alors (L: lignine):



(formation du radical peroxy)



(formation de l'homopolymère, constante de vitesse: k_{11})



(formation du copolymère, constante de vitesse: k_{12})

De cette façon, la formation d'homopolymère précède celle du copolymère, et la lignine capture des longues chaînes en augmentant donc de beaucoup sa masse moléculaire.

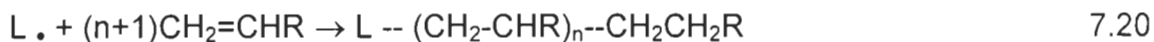
Plusieurs auteurs suggèrent la séquence alternative, bien qu'elle n'ait pas été confirmée. Le radical hydroxy ou peroxy soustrait premièrement un hydrogène à la lignine (les groupements hydroxyles phénoliques sont supposés les plus susceptibles à subir cette réaction) pour former un macroradical de lignine, lequel donne lieu à la polymérisation du monomère vinylique:



(formation du radical peroxy)



(formation du macroradical de lignine)



(formation du copolymère greffé)

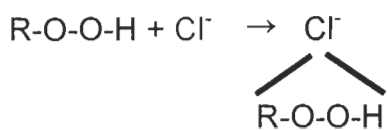
Ils existent plusieurs exemples de greffage dans ce système (87-92). Ces études considèrent les hydroxyles phénoliques des lignosulfonates (position 4 du noyau aromatique) comme le centre préféré de formation des radicaux, lesquelles amorcent la réaction en chaîne des monomères. D'autres sites réactionnels semblent être le 3 ou 5 où se trouve un atome d'hydrogène (tout en dépendant la position du groupe méthoxyle). Dans le cas où il n'existerait pas une quantité suffisante de ces groupements, les molécules de monomères sont forcés à réagir avec les carbones des chaînes alkyls.

7.3.2. La méthode Meister

Une méthodologie présentée par Meister et son groupe (Université de Détroit, U.S.A.) a été développée spécifiquement pour former des copolymères greffés à partir de lignines non sulfonées isolées (lignines alcalines, MWL, lignines-HCl, lignines-dioxane). Les copolymères résultants deviennent non-ioniques (93, 94), anioniques (95) ou cationiques (93, 96). Ils peuvent donc servir à une grande variété d'applications.

Meister a développé un système d'amorçage qui attaque préférentiellement les unités répétées de lignine pour créer des endroits appropriés au développement de la chaîne du polymère synthétique (97). La réaction typique de greffage consiste à mélanger la lignine avec du chlorure de calcium et du peroxyde d'hydrogène, dans un solvant organique ou organique/aqueux, saturé d'azote, et ajouter des monomères.

Le mécanisme possible de la réaction d'amorçage serait (98) :



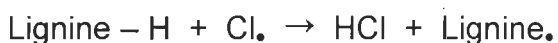
(Formation du complexe « peroxyde d'hydrogène-ion chlore »)

Deux reactions possibles :

1. Décomposition unimoléculaire :



Soustraction de l'hydrogène:



2. Réactions directes entre la lignine et le complexe :



La présence de lignine dans l'amorçage de la réaction est requise, pour produire les radicaux libres actifs. Vu les résultats expérimentaux des auteurs, le deuxième mécanisme s'avère donc le plus probable.

Selon les brevets d'invention consultés, dans le cas de la lignine alcaline, le greffage procède dans les positions 2, 5, et/ou 6 (positions non substituées) du noyau aromatique, et/ou 1, 2 et 3 de la chaîne alkylique (99).

L'usage de différents monomères, avec la même méthodologie, débouche sur une grande quantité de produits utiles et brevetés (97). Un exemple du système développé par Meister est présenté à la Figure 7.1.

Le solvant le plus souvent utilisé est le DMSO, et le procédé peut être décrit comme suit. La moitié du solvant doit être mise dans un récipient propre et sec. On ajoute ensuite la lignine et le chlorure de calcium (secs tous les deux) et on couvre. Dans un autre récipient, le propénamide est dissout en utilisant entre le quart et la moitié du solvant disponible et, dans un troisième récipient, le second monomère est dissout dans le solvant restant. Les trois solutions sont saturées en laissant barboter de l'azote pendant 10 minutes. Le peroxyde d'hydrogène est ajouté à la solution de lignine en introduisant continuellement de N_2 pendant 5 minutes. Le tout est couvert et ensuite agité pendant 10 minutes. Durant l'agitation de la solution de lignine, les autres solutions de monomères dans l'azote atteignent leur point de saturation. La solution de propénamide est ajoutée et l'agitation en milieu azoté continue pendant 1 minute. Le second monomère est ajouté de la même façon. Ensuite le récipient est placé à 30 °C pendant 48 heures. Pour terminer la réaction, un petit volume de solution d'hydroquinone à 1% est incorporé avec un volume d'eau représentant le tiers du volume de la solution en réaction. Pour extraire l'ion calcium du produit, un nombre égal de moles de $Na_2C_2O_4$ est ajouté, le CaC_2O_4 précipite et est séparé par filtrage. La solution filtrée est dialysée en utilisant de l'eau distillée pendant 3 à 5 jours. La solution aqueuse diluée est séchée par congélation pour récupérer le produit final (96).

Sur la même base technologique, des copolymères greffés de lignine avec plusieurs solvants et monomères ont été obtenus. L'étude de l'initiation de la réaction, avec le $HOOH$ et des différents sels d'halogènes, comprend la génération de radicaux libres dans la lignine au moyen d'une réaction rédox. Le meilleur résultat rapporté s'obtient cependant en utilisant le chlorure de calcium (rapport molaire $HOOH-Cl$ de 0,783). Plusieurs solvants ont été également essayés et le DMS s'avère en général le plus efficace. Cette réaction doit être

réalisée à une température inférieure à 35 °C pour éviter les explosions ou la formation d'écume (98).

Les composés formés comportent un réseau central de lignine et possèdent au moins une chaîne latérale greffée. Les masses moléculaires totales se situent entre 1 000 et 30 000 000. Les utilisations principales incluent l'épaississement de l'eau, des solutions aqueuses, des fluides de forage pétrolier, et autres dans les plastiques ou les élastomères (99).

Dans le cas des copolymères greffés cationiques soluble dans l'eau, le réseau central de lignine comporte au moins une chaîne latérale greffée, avec des masses moléculaires totales entre 15 000 et 30 000 000 (100). Ils peuvent être utilisés comme agents de contrôle de la viscosité.

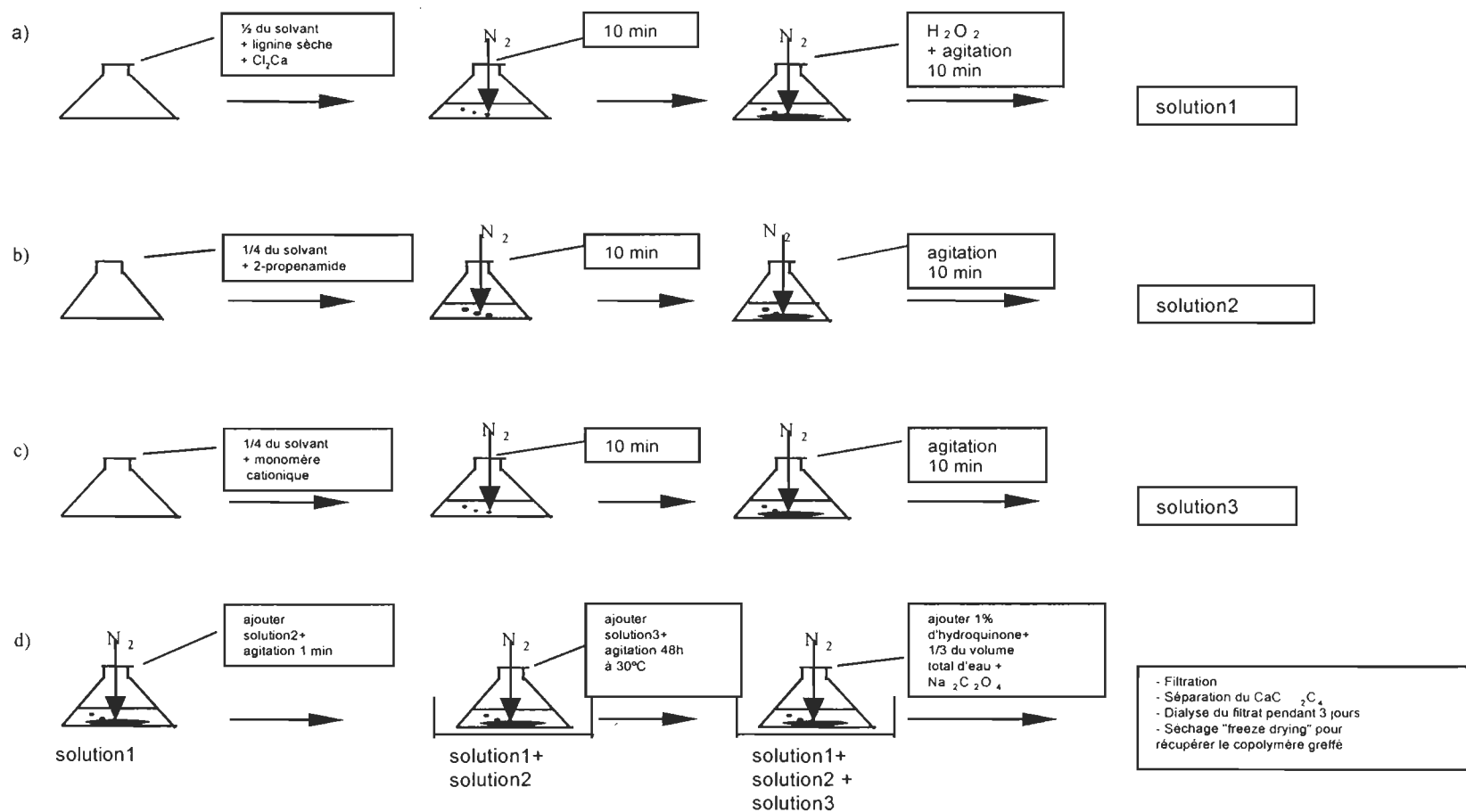


FIGURE 7.1: MÉTHODE DU GREFFAGE DE LA LIGNINE DÉVELOPPÉE PAR MEISTER.

7.4. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

GREFFAGE

Des essais préliminaires ont été effectués en utilisant des lignosulfonates commerciaux de liqueurs résiduelles au sulfite à base de calcium, et des lignosulfonates NSSC ont été obtenus selon la procédure décrite dans le chapitre 3, (tous les deux produits sans purification ultérieure).

Les monomères utilisés sont (Scientific Polymer Products, Inc.) :

- Chlorure d'amidopropylméthacryltriméthylammonium
(Methacrylamidopropyltrimethylammonium Chloride), solution 50 % dans l'eau, appelé monomère A. Masse moléculaire : 220.
- Chlorure d'éthylméthacryltriméthylammonium
(Trimethylammoniumethylmethacrylic Chloride), solution 80 % dans l'eau, appelé monomère B. Masse moléculaire : 208.

Toutes les copolymérisations ont été conduites en milieu aqueux sous atmosphère d'azote.

Afin d'établir les conditions des réactions, sur la base des données bibliographiques, plusieurs variantes ont été essayées lors d'essais préliminaires. Ces essais tiennent compte, par exemple, des différents temps d'application directs de l'azote, le pH, le temps de la réaction, et le rapport monomère / lignosulfonate. Cette dernière variable a été augmentée de 200 % dans les premiers essais, jusqu'à 100 %.

Pour obtenir des radicaux libres sur les molécules de lignosulfonates avant leur contact avec le monomère, l'initiateur de la réaction (du HOOH) est ajouté au début. De l'azote est incorporé pendant 15 minutes au milieu réactionnel. En

même temps, la solution contenant le monomère est aussi maintenue sous atmosphère d'azote. La réaction commence quand la solution du monomère est versée sur la solution de lignine.

▪ **Méthode 1 (système rédox peroxyde-ion Fe^{+2} (HOOH-sulfate ferreux)) :**

Les conditions de la réaction appliquées sur des lignosulfonates séparés (voir chapitre 3) s'avèrent: solution de LS ayant 1,5 g de solides (dont 1 g de lignosulfonates), 40 °C de température, 15 mg de sulfate ferreux, 40 mg de peroxyde d'hydrogène, 2,15 g des monomères (rapport en masse monomère / lignosulfonates de 200 %), dans 20 mL du milieu de réaction. Le pH a été ajusté à 2,5.

La méthode 1 a été appliquée aussi pour effectuer des réactions d'homopolymérisation.

Les conditions des réactions (1-B) utilisés lors des essais effectués en utilisant des liqueurs résiduelles NSSC comportent pH de 2,5, température de 40 °C, temps de 2 h, 1 g de LS dans les liqueurs. 90 mg de H_2O_2 , volume final de 20 mL, rapport monomère / lignosulfonates égale à 100 %.

▪ **Méthode 2 (système Meister (HOOH- chlorure de calcium)):**

Les conditions d'utilisation de cette méthode soit la quantité de LS, la température et le pH, s'avèrent semblables à celles antérieures. Le chlorure ferreux a été remplacé par 340 mg de chlorure de calcium. Dans le même volume de milieu de réaction (20 mL), 195 mg de peroxyde d'hydrogène, 2,7 g des monomères (rapport en masse monomère / lignosulfonates de 270 %).

TECHNIQUES D'ANALYSE

Pour caractériser les composés formés, la méthodologie suivante a été appliquée.

Chaque échantillon a été élué à l'aide d'une colonne chromatographique d'exclusion stérique possédant un diamètre de 2,6 cm et une longueur de 60 cm. Les premiers essais ont été exécutés en utilisant du Sephadex G-50 comme phase stationnaire. Mais après avoir observé la grandeur des particules, le Sephadex G-100 a été sélectionné. Les conditions d'élution ont été définies comme suit :

- éluant: NaCl 0,1 M;
- débit: 1,5 mL/min;
- détection: absorbance U.V. à 207 et 275 nm;
- standards: sulfonates de polystyrène de sodium (PSSNa, Scientific Polymer Products, Inc.). Les masses moléculaires des standards étant: 34 700, 16 600, 7 950, 4 950, et 1 540.

Lorsqu'il a été déterminé que seulement les lignosulfonates absorbent à 275 nm, ces mesures et une absorptivité spécifique de 13 L/g cm (à cette longueur d'onde) ont été considérées pour calculer leurs concentrations dans les différentes solutions.

Les absorptivités spécifiques des monomères à 207 nm ont été déterminées, étant égales à 49,6 L/g cm pour le monomère A et de 40,74 L/g cm pour le monomère B. La formule suivante a été appliquée pour le calcul de leur concentration (g/L):

$$\text{Concentration du monomère : } \frac{(\text{Absorbance } 207 \text{ nm} - \text{Absorbance } 275 \text{ nm} \times 8,46)}{\text{Absorptivité spécifique du monomère (A ou B)}}$$

Les masses moléculaires moyennes des échantillons ont été calculées à partir des différentes distributions de masses moléculaires à l'aide de cette formule.

La méthode d'ultrafiltration a été évaluée pour la séparation des composés de la réaction. Des membranes ayant des différents points de coupure ont été utilisées (YM10, YM2, YC05). Le cheminement suivi est présenté dans la Figure 7.2.

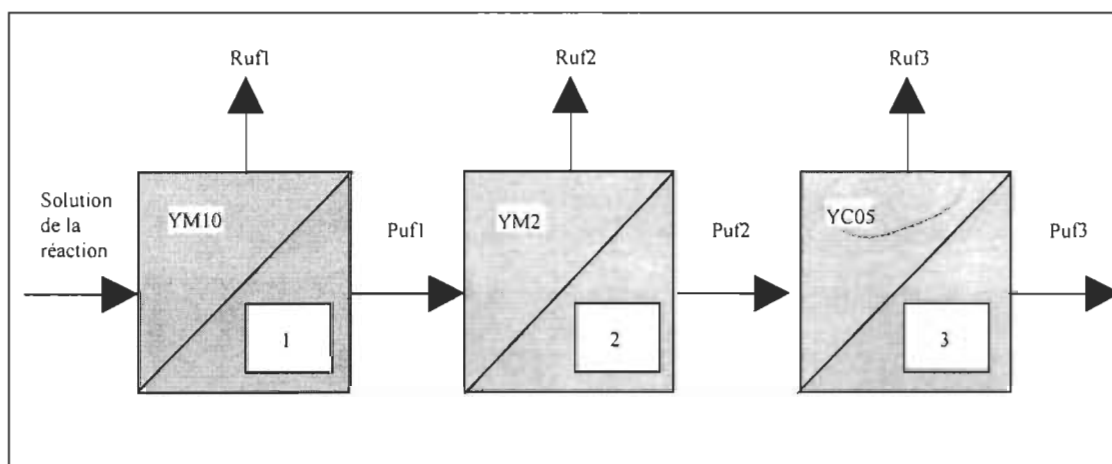


FIGURE 7.2. CHEMINEMENT D'ULTRAFILTRATION UTILISÉ POUR LA SÉPARATION DES PRODUITS ET RÉACTIFS.

La fraction d'homopolymère a été séparée de celle de copolymère à l'aide de l'acétone, selon la procédure montrée dans la Figure 7.3.

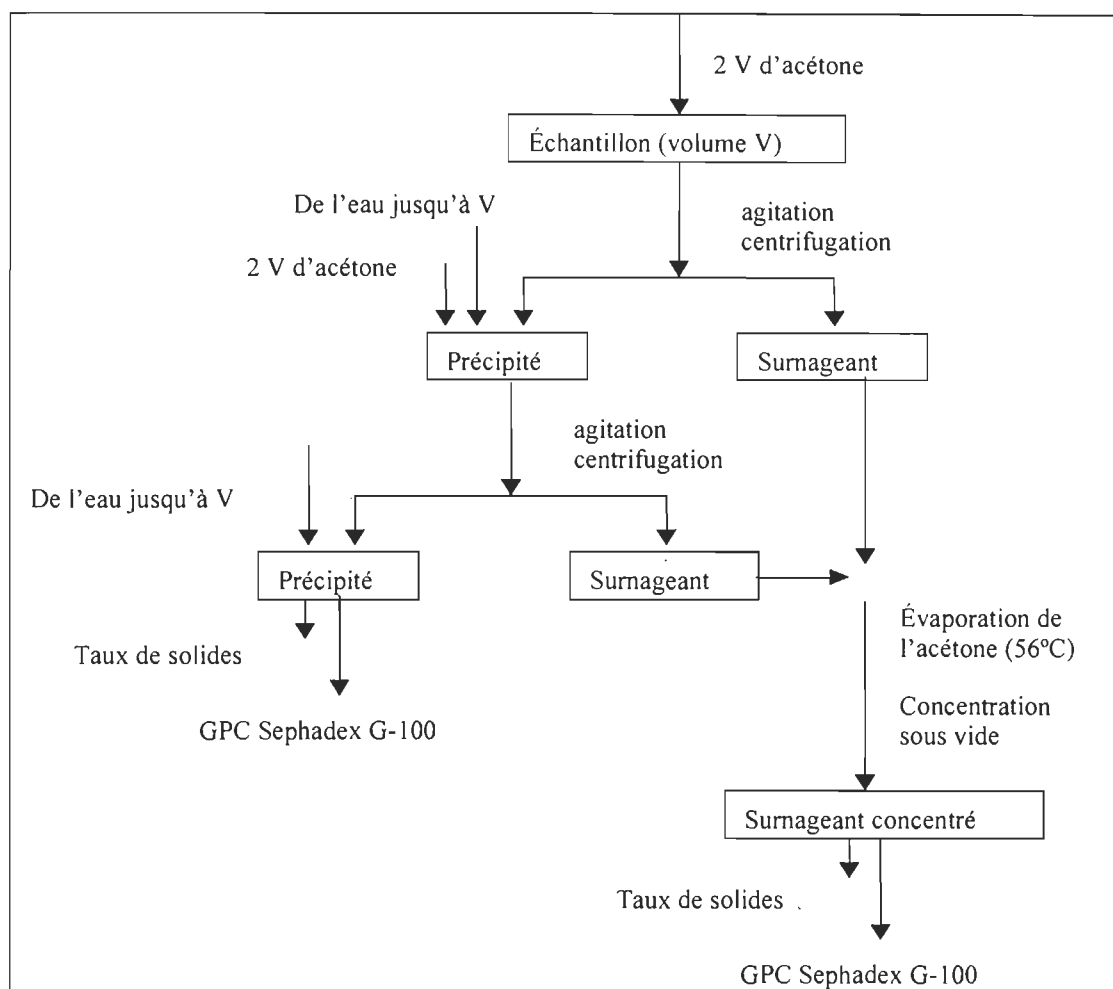


FIGURE 7.3 : CHEMINEMENT DE SÉPARATION DE L'HOMOPOLYMÈRE DU COPOLYMÈRE EN UTILISANT DE L'ACÉTONE.

Les viscosités des solutions 5% en NaCl 0,001 M des copolymères, et de l'homopolymère purifiés par ultrafiltration (membrane YM3), ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre type Cannon-Fenske à 20°C.

Les essais de floculation et la détermination de la charge ont été effectués tel que décrit dans le chapitre 6.

7.5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des essais préliminaires de caractérisation des produits des différentes réactions sont montrés dans les Figures 7.4 à 7.6. Les spectrogrammes à 207 nm d'un homopolymère et d'un copolymère sont présentés dans l'ANNEXE D.

La comparaison des chromatogrammes présentés aux Figures 7.4 et 7.5 (Sephadex G-50) met en évidence que le monomère B génère des composés à masses moléculaires plus élevées que le monomère A. Cette dernière substance montre aussi une dispersion plus importante.

Puisque les produits obtenus présentaient des masses moléculaires considérables, la phase stationnaire G-100 a été essayée par la suite. La Figure 7.6 démontre que cette colonne s'avère plus appropriée à nos besoins.

Les Figures 7.7 à 7.10 présentent l'évolution de la réaction de copolymérisation pendant 48 heures. Le volume d'exclusion pour cette colonne G-100 (obtenu en utilisant le Dextran Bleu, masse moléculaire 2 000 000) est de 90 mL. La présence de lignosulfonates dans les fractions à masse moléculaires élevées démontre la capacité du greffage de nos deux systèmes.

Les Figures 7.11 à 7.14 exhibent le taux de conversion des lignosulfonates et des monomères. Dans le cas de la méthode 1, il est évident que la réaction procède très rapidement. Les niveaux de conversion obtenus pour la seconde méthode sont quasiment égaux à ceux de la première seulement après 48 heures.

La conversion maximale des lignosulfonates s'avère approximativement à 80% pour la méthode 1 en combinaison avec le monomère B. D'autre part, le monomère B se montre plus réactif que le monomère A. Au cours de la réaction 1, le premier est épuisé dans les deux premières heures (conversion totale du monomère : 100 %).

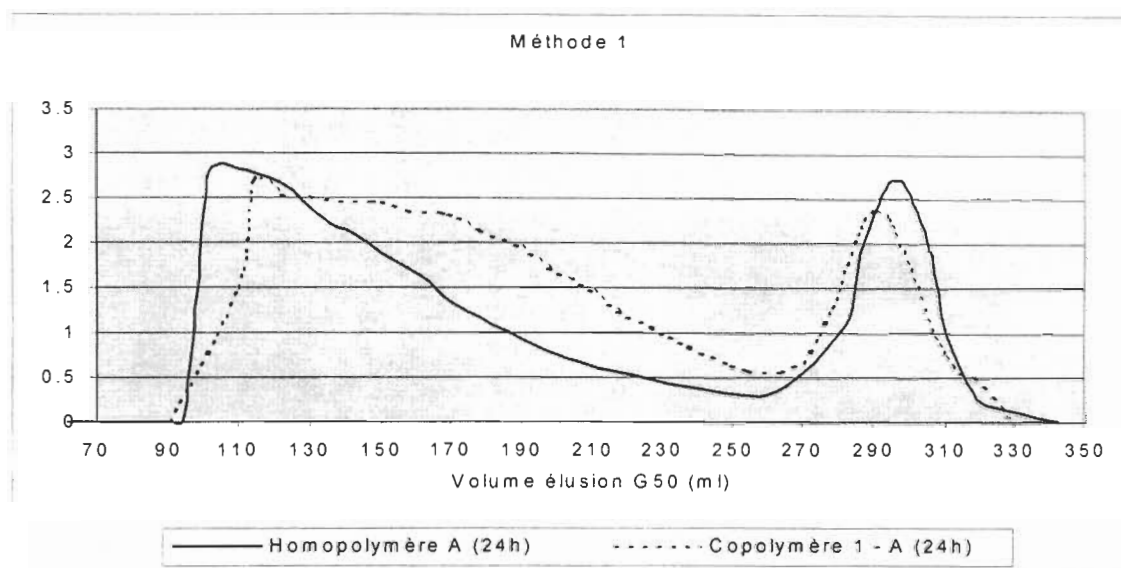


FIGURE 7.4 : COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES CORRESPONDANT À L'HOMOPOLYMÈRE A ET AU COPOLYMÈRE 1 - A.

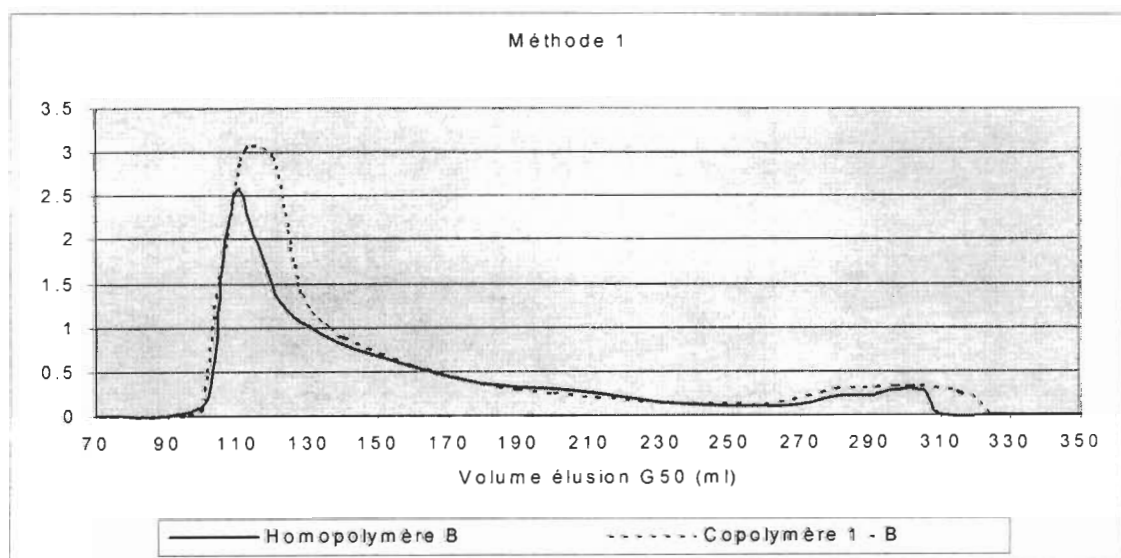


FIGURE 7.5 : COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES CORRESPONDANT À L'HOMOPOLYMÈRE B ET AU COPOLYMÈRE 1 - B.

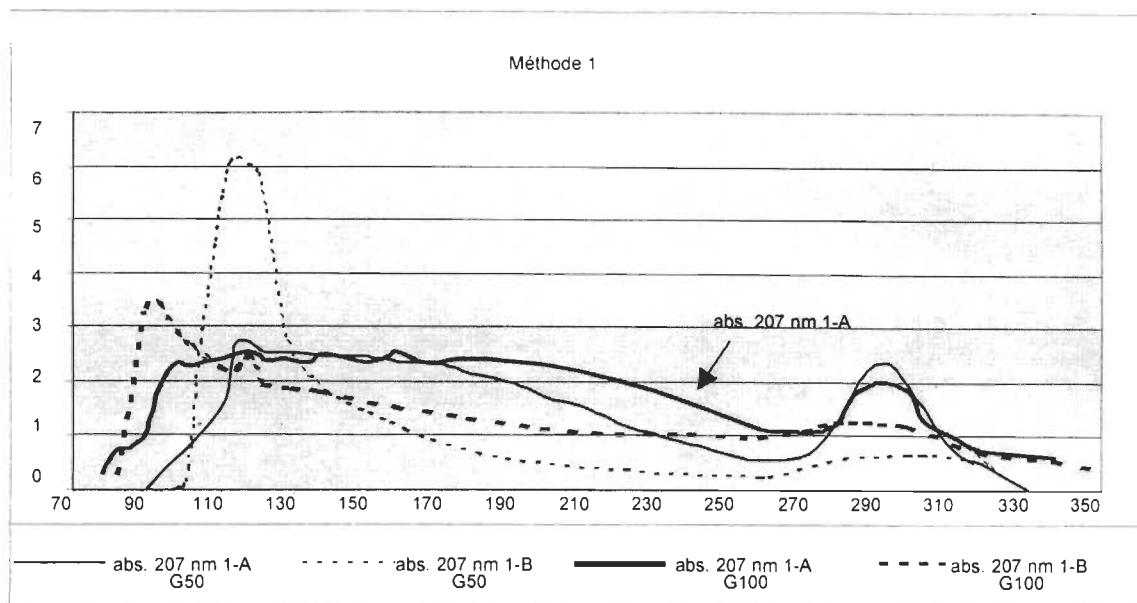


FIGURE 7.6 : COMPARAISON DES ÉLUTIONS (PHASES STATIONNAIRES : SEPHADEX G-100 ET G-50) .

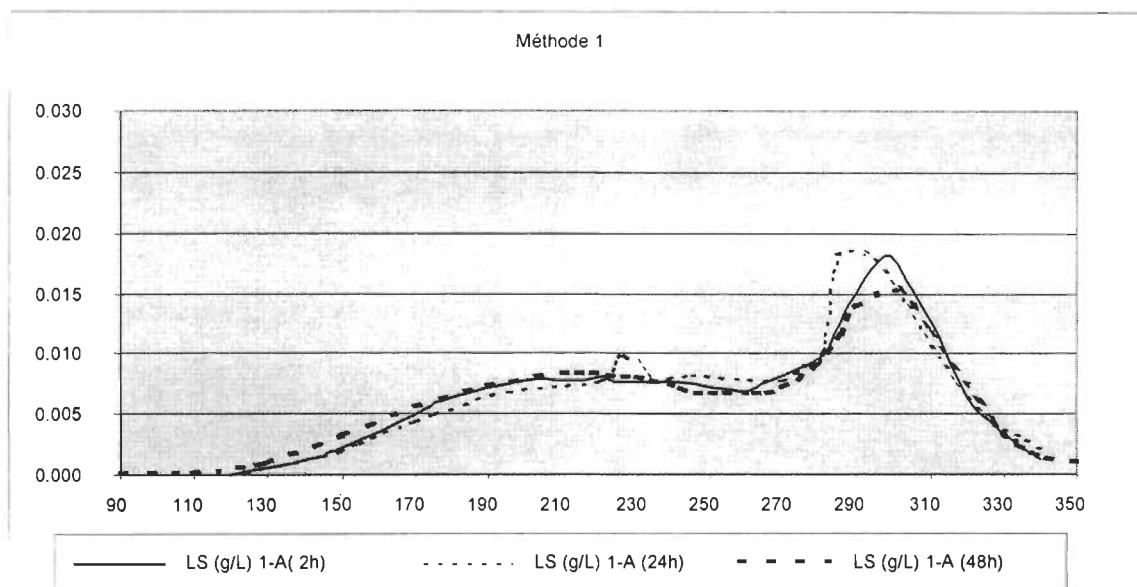


FIGURE 7.7 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 1-A.

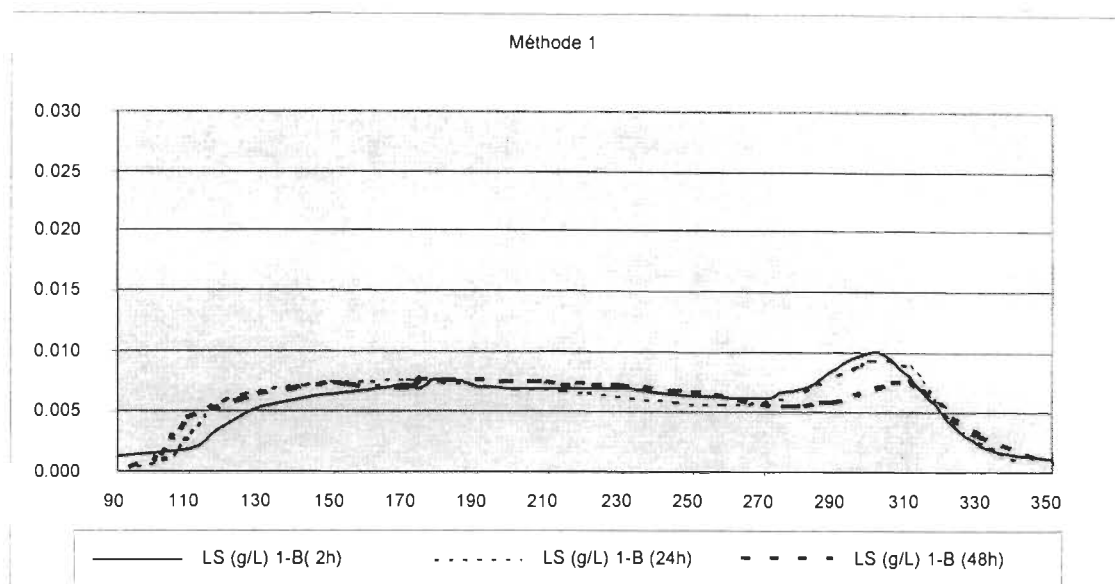


FIGURE 7.8 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 1-B.

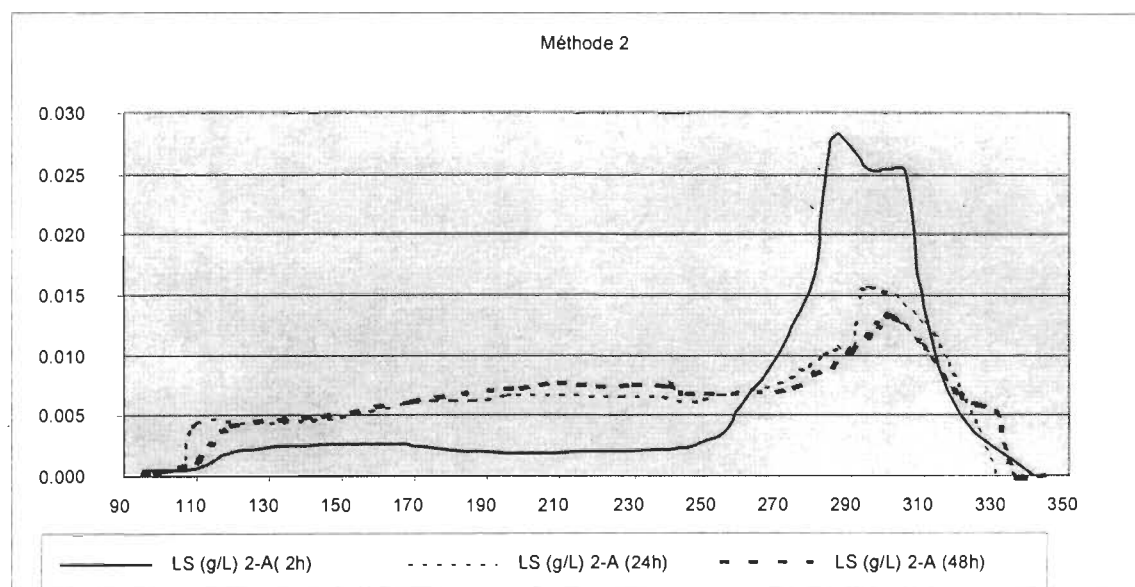


FIGURE 7.9 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 NM). RÉACTION 2-A.

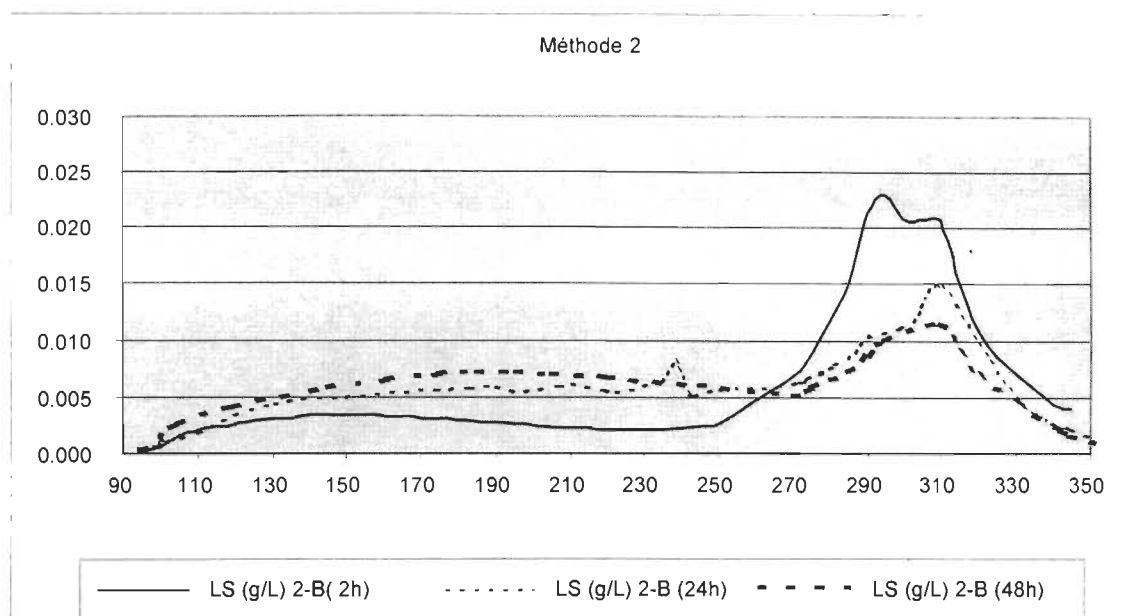


FIGURE 7.10 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES LIGNOSULFONATES VS. VOLUMES D'ÉLUTION (ABSORBANCE UV 275 nm). RÉACTION 2-B.

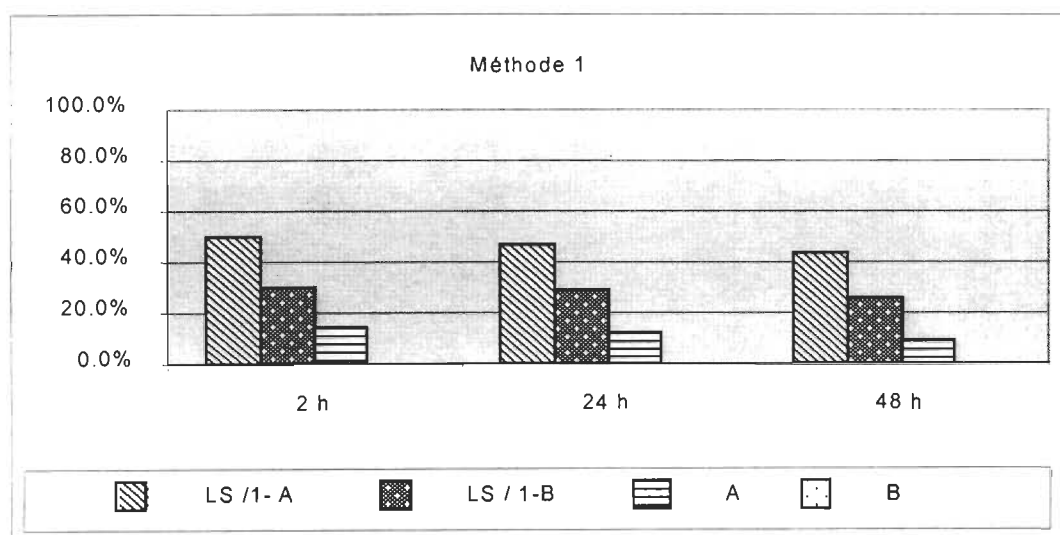


FIGURE 7.11 : RÉSIDUELS DE LIGNOSULFONATES ET DES MONOMÈRES OBTENUS SUIVANT LA MÉTHODE 1.

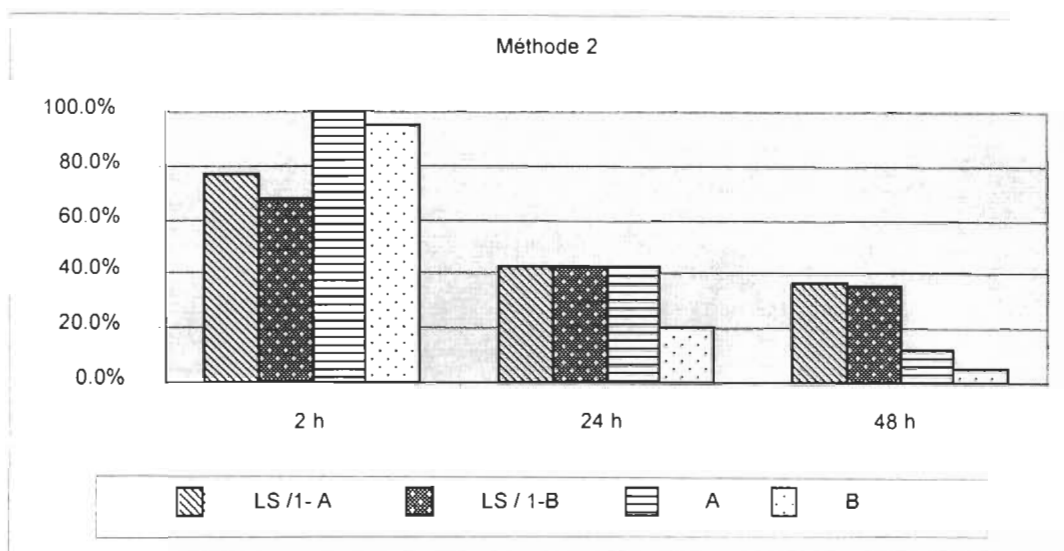


FIGURE 7.12 : RÉSIDUELS DE LIGNOSULFONATES ET DES MONOMÈRES OBTENUS SUIVANT LA MÉTHODE 2.

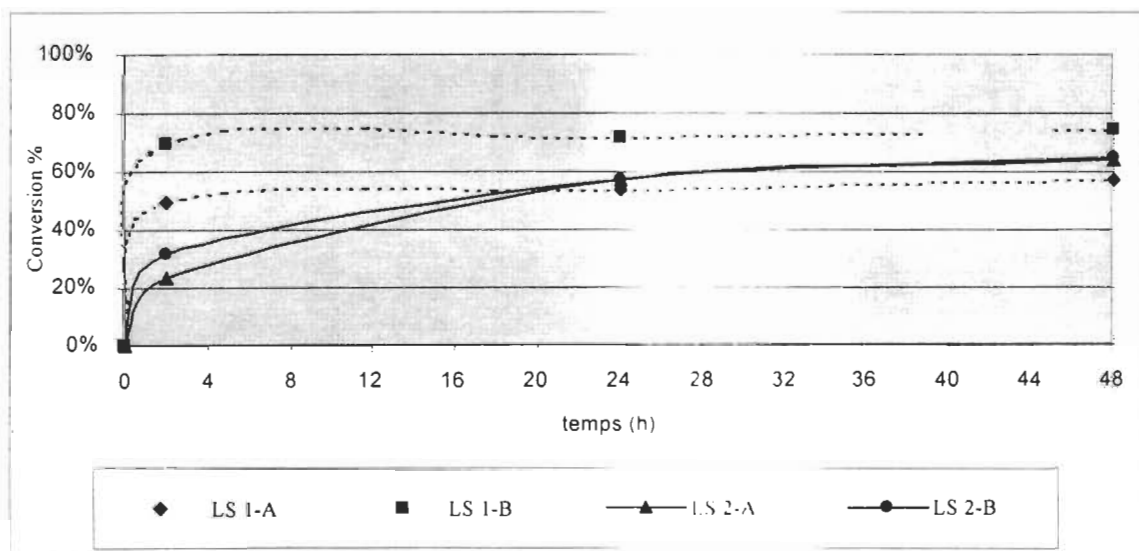


FIGURE 7.13 : COURBES DE CONVERSION DES RÉACTIONS DE GREFFAGE POUR LES LIGNOSULFONATES.

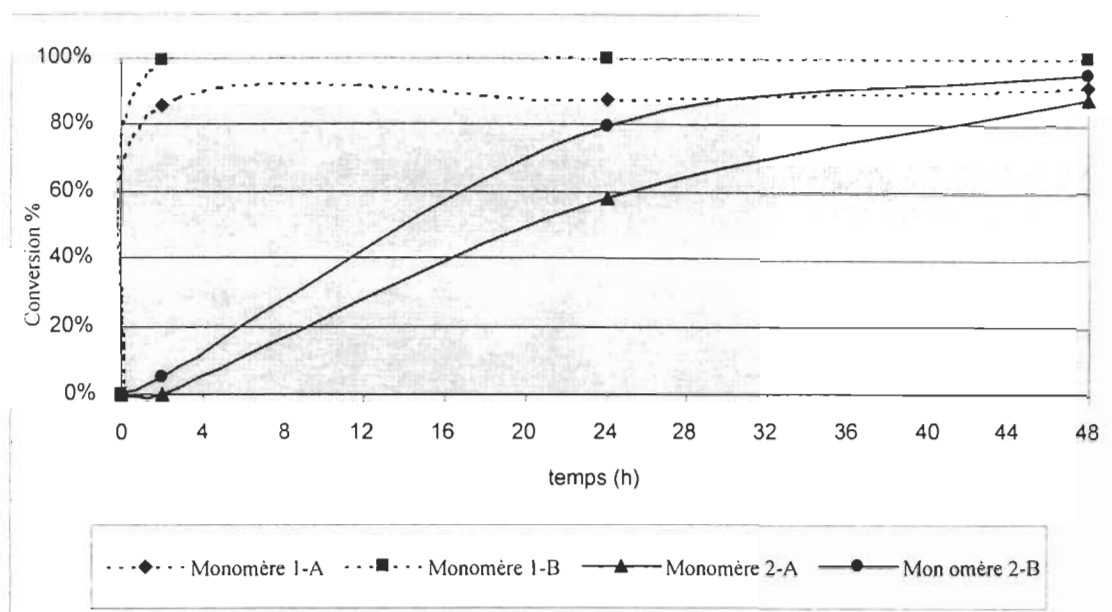


FIGURE 7.14 : COURBES DE CONVERSION DES RÉACTIONS DE GREFFAGE POUR LES MONOMÈRES.

Des expériences de séparation des produits contenus dans le milieu réactionnel à l'aide de l'ultrafiltration ont été effectuées par la suite. La Figure 7.15 présente le chromatogramme de la solution de réaction 1-A, éludée par la colonne G-100.

Les Figures qui suivent (7.16 à 7.18) présentent les chromatogrammes des fractions retenues par chaque membrane (YM10, YM2 et YC05). Puisque notre intérêt dans ce cas était de trouver la qualité des substances séparées, les valeurs de l'axe « y » sont montrées en utilisant une échelle arbitraire et ne représente pas la quantité de substance. Dans l'axe « x », les volumes d'élution ont été remplacés par la masse moléculaire en utilisant la courbe d'étalonnage.

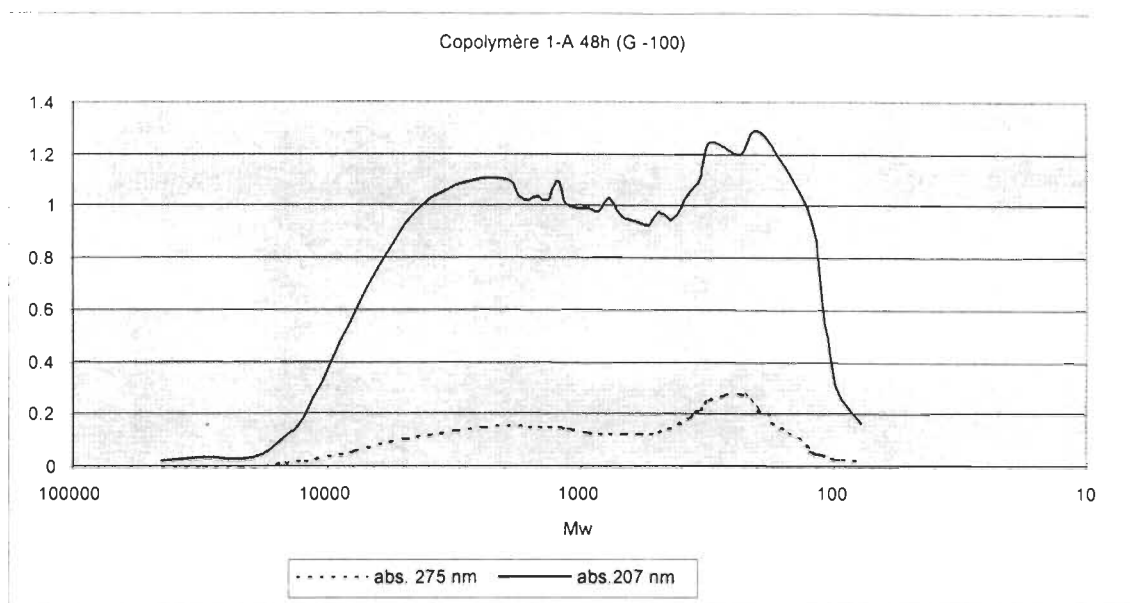


FIGURE 7.15 : COURBE D'ÉLUTION DE LA RÉACTION DE GREFFAGE 1-A.

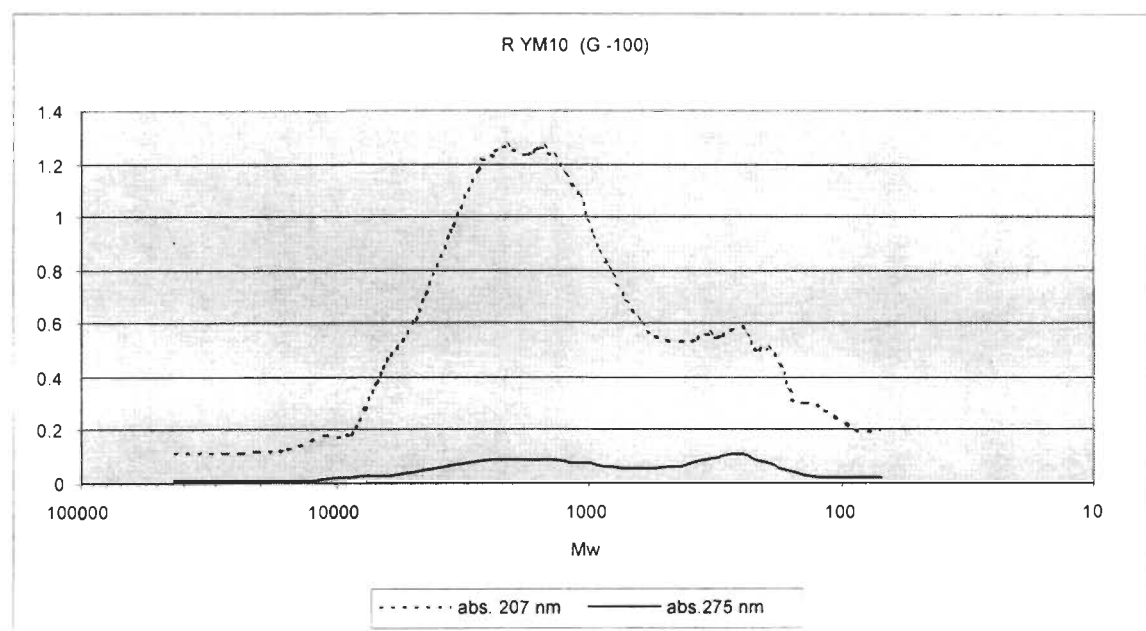


FIGURE 7.16 : COURBE D'ÉLUTION DE LA FRACTION RETENUE EN YM10.

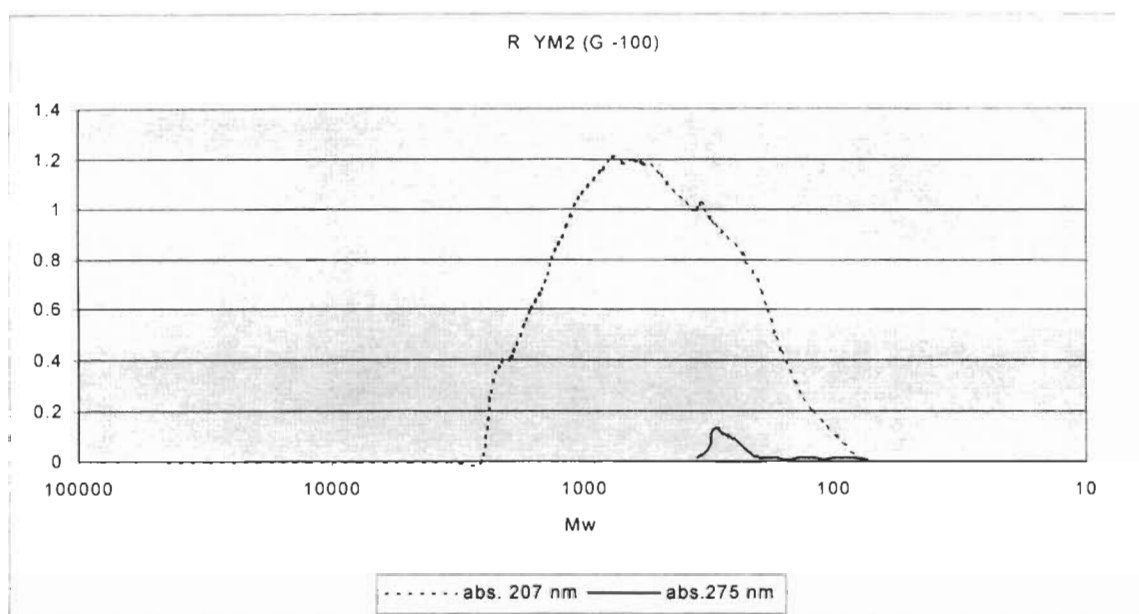


FIGURE 7.17 : COURBE D'ÉLUTION DE LA FRACTION RETENUE EN YM 2.

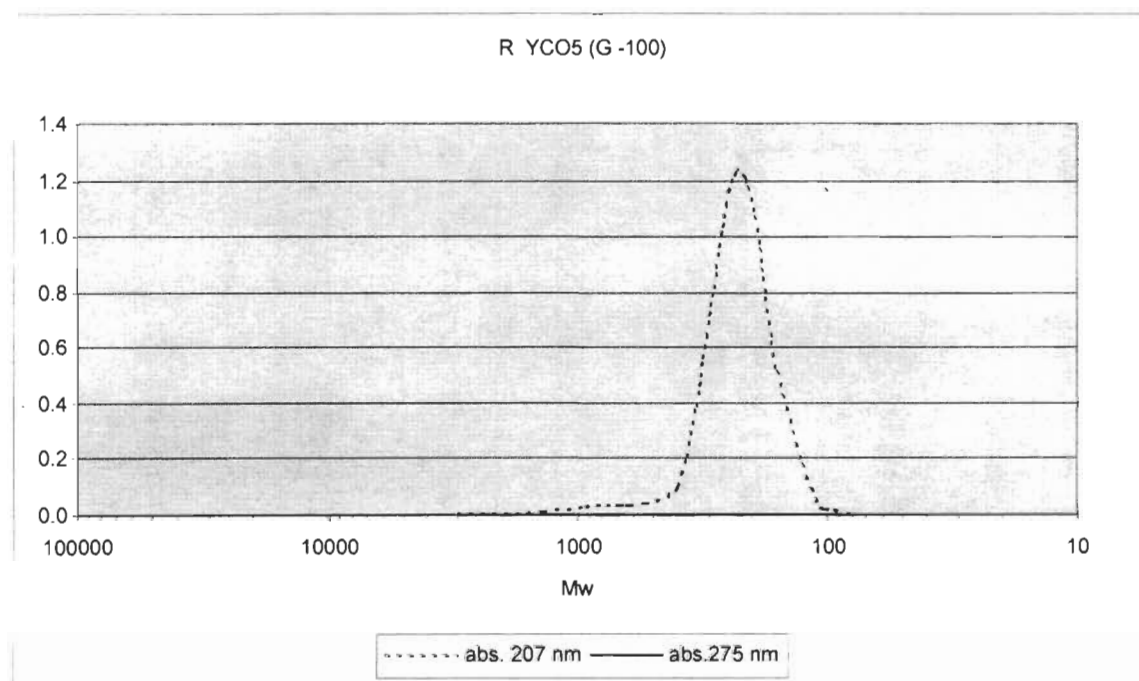


FIGURE 7.18 : COURBE D'ÉLUTION DE LA FRACTION RETENUE EN YC05.

Comme le volume d'élution du standard de syringaldéhyde (masse moléculaire égale à 182) s'avère de 350 mL, cette valeur peut être considérée comme approximativement le volume d'élution des monomères.

Selon les résultats apparaissant aux Figures 7.16 à 7.18, trois fractions à masses moléculaires différentes sont séparées en utilisant des membranes.

Lorsque les absorbances à 275 et à 207 nm sont proportionnelles, la distribution peut être attribuée à la présence des lignosulfonates. La fraction à masse moléculaire élevée retenue dans la membrane YM10 (Figure 7.16) contient la plupart du copolymère. Comme la séparation en utilisant des membranes n'est pas parfaite, il est probable qu'une certaine quantité de lignosulfonates à faible masse moléculaire qui n'ont pas réagi demeurent dans cette fraction.

Le rétentat de la membrane YM2 semble contenir une quantité faible de copolymère. Pourtant, la présence d'homopolymère à faible masse moléculaire est concevable (Figure 7.17). Une autre possibilité pourrait être la présence d'un copolymère ayant une faible quantité de lignine incluant un taux de polymère synthétique élevé dans sa composition. Cette hypothèse semble plausible lorsqu'on regarde les spectrogrammes à 207 nm des homopolymères et des copolymères (voir ANNEXE D). Le spectre de cette fraction possède clairement la forme du copolymère.

Le rétentat de la membrane YC05 est au contraire composé presque entièrement du monomère (Figure 7.18). Une étape de séparation avec la membrane YC05 pourrait donc servir à la récupération du monomère résiduel. La concentration mesurée de cette substance était pourtant très faible.

Bien que tous les matériaux présents soient solubles dans l'eau, la dissolution préférentielle de l'homopolymère et des monomères dans l'acétone a été vérifiée. Afin de confirmer la présence d'homopolymère dans le milieu réactionnel, la solution du copolymère 1-B (48 h) a été séparée à l'aide de

l'acétone selon le cheminement 7.3. Les résultats sont montrés dans la Figure 7.19. Les résultats sont présentés, dans ce cas, en fonction de ses concentrations relatives.

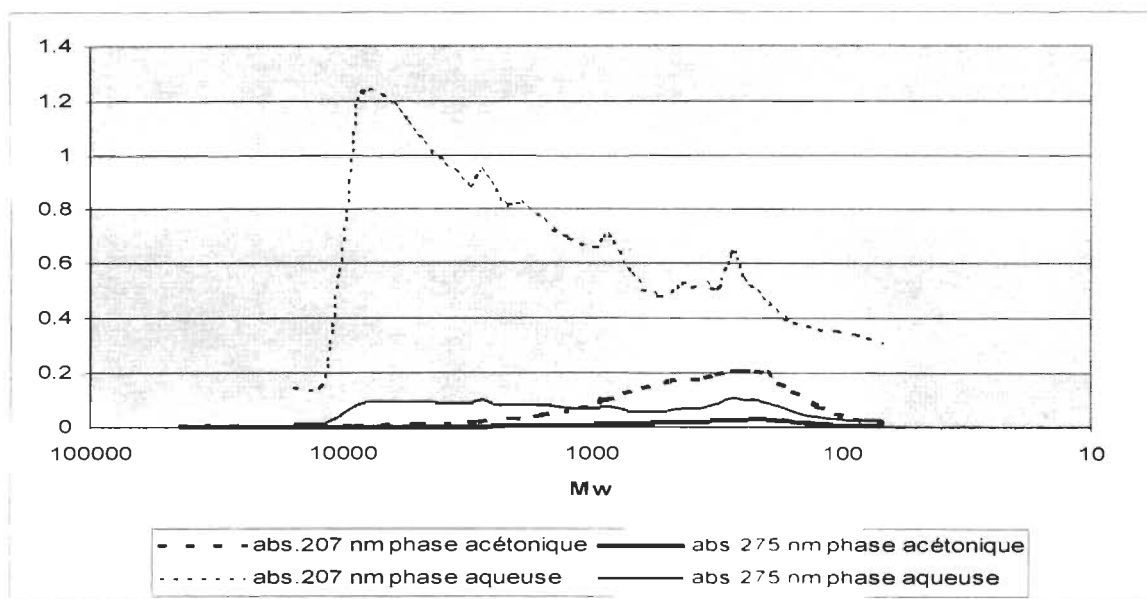


FIGURE 7.19 : COURBE D'ÉLUTION DES FRACTIONS CORRESPONDANT AU COPOLYMÈRE 1-B SÉPARÉES EN UTILISANT DE L'ACÉTONE.

La Figure 7.19 montre que la presque totalité des substances présentes est restée dans la phase aqueuse. Les matières qui passent à la phase acétone sont l'homopolymère et le monomère, la quantité de ces composés s'avère très faible par rapport au copolymère formé. La présence d'un copolymère à masse moléculaire élevée est clairement visible. La séparation n'a pas été pourtant très complète, car la contamination de la phase acétone avec des lignosulfonates est évidente.

Puisque notre principal intérêt est d'utiliser une quantité de lignine plus élevée que possible, les essais suivants ont été effectués pour vérifier le

comportement du système lorsque la quantité de lignine est augmentée dans le milieu réactionnel. Les résultats sont montrés dans la Figure 7.20. Le chromatogramme de la lignine est incorporé comme référence.

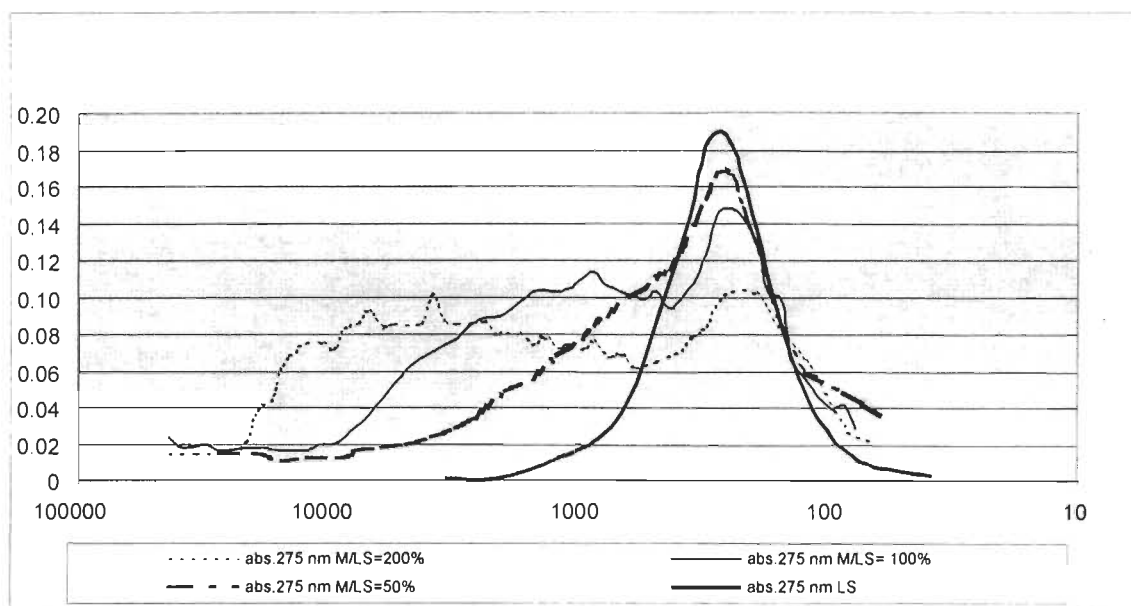


FIGURE 7.20 : COURBE D'ÉLUTION DES COPOLYMÈRES 1-B FORMÉS AVEC DES DIFFÉRENTES RAPPORTS MONOMÈRE / LIGNOSULFONATES.

La Figure 7.20 suggère que les masses moléculaires des copolymères formés soient augmentées lorsque la solution est enrichie en monomère. En modifiant le rapport monomère / lignosulfonates, des composés ayant des masses moléculaires différentes peuvent donc être obtenus.

Tous les essais effectués jusqu'ici comportent l'utilisation des lignosulfonates purifiés. Lors des expériences suivantes, les liqueurs résiduelles ont été employées.

Lorsque les liqueurs résiduelles NSSC telles qu'elles ont été incorporées au milieu réactionnel, les réactions de greffage ne se sont pas produites. Il est

évident que des réactions secondaires avec des IDE présents désactivaient les radicaux formés. En supposant que le sulfite de sodium résiduel pourrait décomposer l'initiateur, l'oxydation de la liqueur au préalable a été essayée, mais sans résultat positif. Une purification de la liqueur résiduelle NSSC à l'aide de l'ultrafiltration en utilisant les membranes YM3 et YM2 a donc été appliquée. Les deux rétentats obtenus ont été essayés comme source de lignosulfonates à masses moléculaires faible et élevé.

Les résultats obtenus démontrent que les lignosulfonates retenus dans la fraction YM2 ne réagissent pas. Puisque la masse moléculaire moyenne de cette fraction est d'environ 300. Il est concevable qu'il s'agisse de petits fragments de lignine, produits de sa dégradation. Du côté chimie de la lignine, il faudrait vérifier si cette fraction très dégradée possède des anneaux benzéniques (où se génèrent les radicaux), et des groupements hydroxyles phénoliques actifs, capables de les stabiliser. Il demeure possible aussi, que des produits de dégradation des hémicelluloses présents fonctionnent comme inhibiteurs.

En observant la totalité des réactions réalisées, il reste toujours entre 25 et 35 % de lignosulfonates qui n'ont pas réagi. Il s'avère que ce pourcentage coïncide avec la valeur détecté comme le premier pic (M_w : 300) dans la distribution des masses moléculaires des lignosulfonates dans les liqueurs résiduelles NSSC (voir chapitre 4).

Par contre, les lignosulfonates contenus dans la fraction retenue en YM3 (LS/ST : 67 %) ont subi la copolymérisation (Figure 7.21). La conversion de monomère est de 94 % et d'environ 86 % pour la lignine. Bien que nous identifions comme lignosulfonates les composants qui absorbent à 275 nm, il semble évident que le 14 % en masse de substances qui n'ont pas réagi comportent dans ce cas, des produits très dégradés (M_w : 300-100) ou autres impuretés présentes dans les liqueurs.

Les hémicelluloses présentes dans cette fraction semblent ne pas agir grandement comme des IDE, n'ayant pas comme conséquence des effets très négatifs sur la réaction de copolymérisation. La conversion totale du monomère pourrait être accomplie en augmentant légèrement le temps de la réaction.

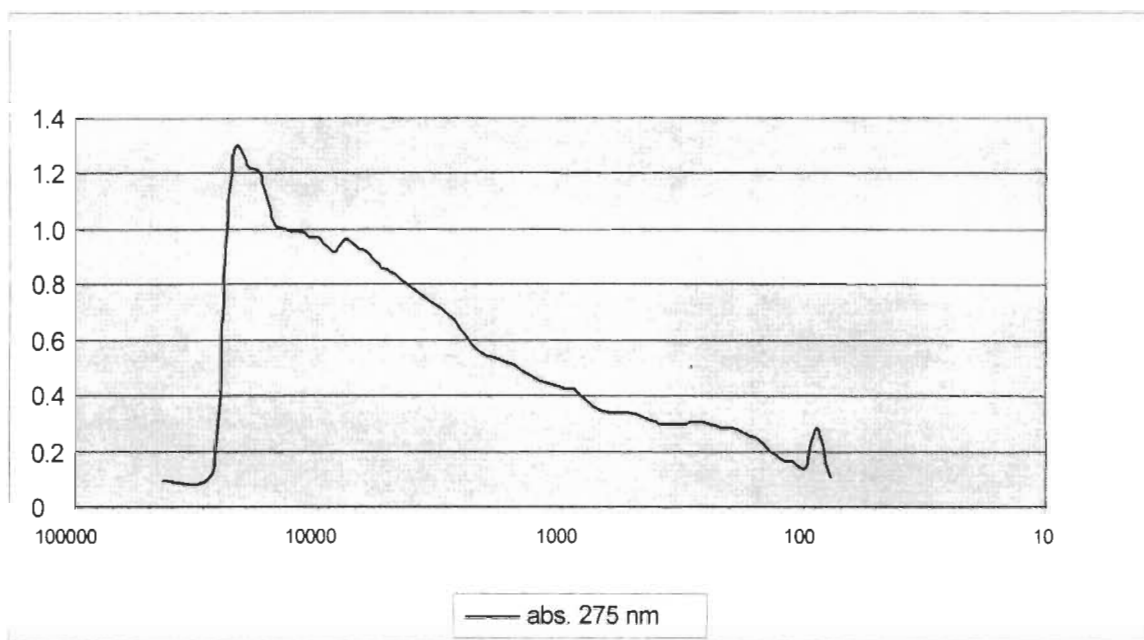


FIGURE 7.21 : COURBE D'ÉLUTION DU COPOLYMÈRE 1-B FORMÉS AVEC DES LIGNOSULFONATES PRÉSENTS DANS LA FRACTION RETENUE EN YM3.

Ces résultats vérifient l'applicabilité de l'ultrafiltration telle que proposée au chapitre 5. Le cheminement applicable serait donc le même, incluant comme premier pas une purification des substances à masse moléculaire élevée en utilisant 2 membranes (YM3 et YC05). La copolymérisation serait donc appliquée au premier rétentat contenant la fraction de LS et HC à masse moléculaire élevée. Une fois la réaction complétée, les copolymères obtenus

peuvent être purifiés (séparés principalement des inorganiques et du monomère résiduel, si présent) en utilisant une membrane YC05.

Les expériences d'ultrafiltration (membranes YM10 et YM3) réalisés afin de séparer les copolymères des HC n'ont pas donné des résultats positifs. La nature fortement cationique des copolymères neutralise pourtant la charge anionique des HC, et ils peuvent être ajoutés ensemble comme agent flocculant à un mélange de fabrication. Le chromatogramme montre pourtant une très bonne séparation des copolymères à masses moléculaires faibles et élevés.

Pour mieux connaître la nature des produits formés lors du travail, des essais de viscosité et de charge de l'homopolymère et des copolymères ont été effectués. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.1.

TABLEAU 7.1 : VISCOSITÉ ET CHARGE DES POLYMÈRES OBTENUS *.

Type	M/LS (%)	viscosité (mPa.s)	viscosité relative **	charge (meq/g)
Homopolymère 1-B	-	1,74	1,64	4,1
Copolymère 1-B (LS)	480	2,52	2,37	3,8
Copolymère 1-B (LS)	200	1,44	1,36	2,9
Copolymère 1-B (LS)	100	1,34	1,26	2,0
Copolymère 1-B (LS)	50	1,28	1,20	0,8
Copolymère 1-B (RYM3 Liqueur résiduelle)	100	2,14	2,02	1,4

* concentration de solution polymérique de 5 % de ST, température de 20 °C, NaCl 0,001M.

**viscosité relative : rapport de temps entre le polymère et le solvant (NaCl 0.001 M).

Puisque la viscosité d'une solution polymérique est fonction de la concentration du polymère, la température, et du solvant, toutes les déterminations ont été exécutées à une concentration de solution polymérique de 5 % de ST, à une température de 20 °C, et en utilisant NaCl 0,001M. Étant toutes ces conditions égales, la viscosité peut être analysée en fonction de la taille ou conformation moléculaire du polymère, laquelle, dans ces conditions, peut être exprimée comme masse moléculaire moyenne.

Les valeurs obtenues démontrent que la grandeur moléculaire est proportionnelle au rapport M/LS de même que la charge des copolymères. Le Tableau 7.1 montre aussi que la viscosité de l'homopolymère est inférieure que celle du copolymère formé avec un rapport M/LS= 480 (pour un niveau de charge similaire). Ce comportement est sûrement occasionné par la conformation moléculaire de l'homopolymère (linéaire) par rapport à celle du copolymère (ramifié), et par leur différente composition chimique.

Le copolymère formé avec les lignosulfonates du rétentat YM3 de la liqueur résiduelle présente une viscosité plus élevée et une charge inférieure que le copolymère de LS purifiés, avec le même rapport M/LS. Comme la concentration des solutions était fixée sur la base des solides totaux, dans ce cas, le percent inclus aussi des hémicelluloses à masses moléculaires élevées. Bien qu'elles se trouvent en faible quantité (30% du rétentat), leurs présences peuvent influencer la mesure de viscosité. La charge devienne alors inférieure car il existe moins de copolymère présent, et aussi à cause de la présence des hémicelluloses, chargées négativement.

Les résultats des essais de floculation (jar test) de l'homopolymère et des copolymères caractérisés dans le Tableau 7.1 sont montrés dans le Tableau 7.2 et la Figure 7.22.

TABEAU 7.2 : RÉSULTATS DES ESSAIS DE FLOCCULATION (JAR TEST) DE L'HOMOPOLYMÈRE ET DES COPOLYMÈRES.

	Homopolymère B		Copolymère B (M/LS= 480 %) LS purifiés		Copolymère B (M/LS= 200 %) LS purifiés		Copolymère B (M/LS= 100 %) RYM3 Liqueur résiduelle	
% additionné	Turbidité (NTU)	C.D. ($\mu\text{eq/l}$)	Turbidité (NTU)	C.D. ($\mu\text{eq/l}$)	Turbidité (NTU)	C.D. ($\mu\text{eq/l}$)	Turbidité (NTU)	C.D. ($\mu\text{eq/l}$)
0	51	- 20,0	51	- 20,0	51	- 20,0	51	- 20,0
0,05	17,9	- 3,5	16,5	- 3,6	38	- 15,3	47,3	- 12,5
0,1	3,6	0	2,85	- 0,9	-	-	44,2	- 10,7
0,15	-	-	-	-	15,8	-9,0	-	-
0,3	0,9	0	1,8	0	-	-	24	- 3,6
0,35	-	-	-	-	2,1	-2,4	-	-
0,5	1,34	0	1,57	0	-	-	12,4	- 1,8
0,75	-	-	-	-	1,1	- 0,6	-	-
1,0	-	-	-	-	-	-	2,59	0

Le copolymère 1-B obtenu avec des LS purifiés chimiquement a été testé avec l'incorporation des hémicelluloses au système. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.3. La consistance de la pâte était de 0,5 % dans tous les cas et le pH de 7,5. Le copolymère a été ajouté directement à la solution de réaction (sans purifier). Des HC ont été ajoutés à la pâte (1,5 %), pour comparer le comportement du système avec les données présentées au chapitre 6, mais sans avoir ajouté d'amidon.

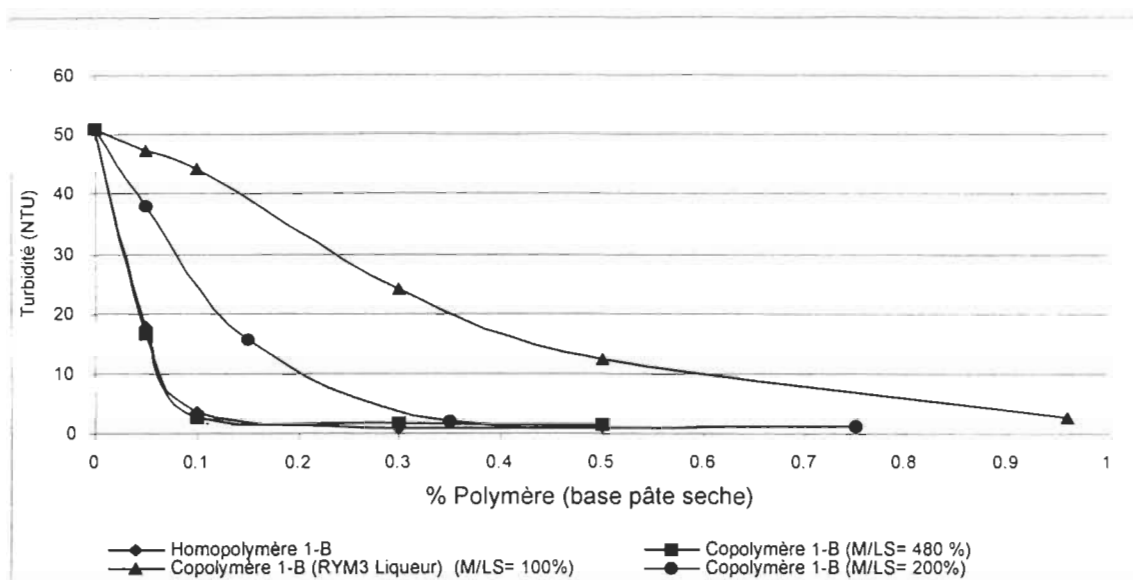


FIGURE 7.22 : RÉSULTATS DES ESSAIS DE FLOCULATION (JAR TEST) DE L'HOMOPOLYMÈRE ET DES COPOLYMÈRES.

Comme il est montré dans la Figure 7.22, le comportement de l'homopolymère linéaire 1-B est similaire à celui du copolymère tridimensionnel 1-B (moins chargé) formé avec un rapport $M/LS = 480$. Ce dernier présente pourtant l'avantage de posséder dans sa molécule environ 16% de lignosulfonates, ce qui signifie une économie de monomère (matière première plus chère).

La réduction du rapport monomère sur lignosulfonates lors de la réaction de copolymérisation forme des copolymères ayant des masses moléculaires plus faibles et moins chargés. Comme conséquence, il faut augmenter la quantité à incorporer dans le mélange de fabrication pour obtenir des niveaux de turbidité similaires.

TABEAU 7.3 : ESSAIS DE FLOCCULATION DU COPOLYMÈRE 1-B OBTENU AVEC DES LS PURIFIÉS M/LS= 480% (CONSISTANCE DE LA PÂTE : 0,5 %, PH : 7,5).

HC (%)	Copolymère (%)	Turbidité (ntu)	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	C.D. ($\mu\text{eq}/\text{l}$)
0	0	52,6	6,8	-20,0
0	0,35	4,0	15,6	-12,0
1,5	0	47,0	31,0	-80,0
1,5	0,10	49,0	32,0	-68,0
1,5	0,25	46,8	41,0	-66,0
1,5	0,35	46,5	41,0	-64,0
1,5	0,50	40,5	44,0	-62,0
1,5	0,75	35,0	58,0	-60,0
1,5	1,00	29,5	65,7	-58,0
1,5	2,00	7,4	62,0	-26,0

Les deux premières valeurs de la Table 7.3 représentent la pâte telle quelle, et après l'incorporation de 0,35 % du copolymère. Les résultats démontrent une réduction radicale de la turbidité, et de la demande cationique du mélange de fabrication, et comme conséquence, du pouvoir flocculant du produit.

Par contre, lorsque le système est saturé de résidus anioniques (1,5 % d'hémicelluloses ajoutés), le copolymère fonctionne préférentiellement comme « trappe à anions ». Tandis que la turbidité descend très lentement, la charge négative du mélange de fabrication est rapidement neutralisée.

Il faut pourtant 2 % de polymère pour obtenir des diminutions notables de turbidité et de demande cationique. L'augmentation de la conductivité du système peut être attribuée aux sels présents dans le milieu réactionnel du copolymère.

7.6. CONCLUSIONS

- La capacité de greffage des lignosulfonates NSSC (chimiquement purifiés ou séparés par ultrafiltration) en utilisant les méthodes essayées a été confirmée.
- Le monomère B génère des composés à masses moléculaires plus élevées que le monomère A. Cette dernière substance montre aussi une dispersion plus importante.
- La conversion maximale des lignosulfonates est voisine de 80% pour la méthode 1 en combinaison avec le monomère B dans les deux heures initiales de la réaction.
- La réaction produite selon la méthode 1 (peroxyde – ion ferreux) se déroule à une vitesse plus élevée que pour la méthode 2 (Meister).
- En utilisant l'ultrafiltration, la fraction retenue dans la membrane YM10 contient la plupart du copolymère et une certaine quantité de lignosulfonates à faible masse moléculaire qui n'ont pas réagi.
- Le rétentat de la membrane YM2 contient un copolymère ayant une faible quantité de lignine, mais un taux de polymère synthétique élevé dans sa composition.
- Le rétentat de la membrane YC05 est composé presque entièrement du monomère résiduel.
- La présence homopolymère n'a pas été détectée, s'il y en avait, sa quantité s'avère très faible par rapport au copolymère formé.
- Les masses moléculaires des copolymères formés sont augmentées lorsque la solution est enrichie en monomère. En modifiant le rapport monomère /

lignosulfonates, des composés ayant des masses moléculaires différentes peuvent donc être obtenus.

- Lorsque les liqueurs résiduelles NSSC telles quelles ont été incorporées au milieu réactionnel, les réactions de greffage ne se sont pas produites.
- Quand la réaction est appliquée aux rétentats d'ultrafiltration des liqueurs résiduelles (membranes YM3 et YM2, LS à masses moléculaires élevées et faibles respectivement), il ne s'effectue pas de réaction dans la fraction retenue en YM2. La fraction retenue en YM3 (LS/ST : 67 %) est au contraire copolymérisée, (conversion de monomère du 94% et de LS d'environ 86 %). La conversion totale du monomère pourrait être accomplie en augmentant légèrement le temps de la réaction.
- Les hémicelluloses présents, dans cette fraction, ne présentent pas des effets très négatifs sur la réaction de copolymérisation.
- Les résultats obtenus vérifient l'applicabilité du cheminement d'ultrafiltration proposé dans le chapitre 5, incluant comme premier pas une purification des substances à masse moléculaire élevée en utilisant 2 membranes (YM3 et YC05), et la copolymérisation du premier rétentat (LS et HC à masse moléculaire élevée). Les copolymères obtenus sont par la suite purifiés en utilisant une membrane YC05.
- Les copolymères et les HC ne peuvent pas être séparés à l'aide de l'ultrafiltration.
- Les copolymères et les HC pourraient être ajoutés ensemble comme agent floculant à un mélange de fabrication.
- Le comportement du homopolymère linéaire 1-B est similaire à celui du copolymère tridimensionnel 1-B (moins chargé) formé avec un rapport M/LS= 480. Ce dernière présente pourtant l'avantage de posséder dans sa

molécule environ 16% de lignosulfonates, ce que signifie une économie de monomère (matière première plus chère).

- La réduction du rapport monomère sur lignosulfonates lors de la réaction de copolymérisation forme des copolymères ayant des masses moléculaires plus faibles et sont moins chargés. Comme conséquence, il faut augmenter la quantité à incorporer dans le mélange de fabrication pour obtenir des niveaux de turbidité similaires.
- Les résultats des essais de floculation démontrent le pouvoir floculant du copolymère. L'incorporation de 0,35 % du copolymère produit une réduction radicale de la turbidité, et de la demande cationique du mélange de fabrication.

CHAPITRE 8

SYNTHÈSE DU TRAVAIL

8.1. LE PROCÉDÉ NSSC

8.1.1. Caractéristiques

- Sert pour la production de pâtes feuillues;
- Ces pâtes sont généralement utilisées pour la fabrication du carton cannelure;
- La composition de la liqueur de cuisson est comme suit: sulfite de sodium 8 - 20% + un agent alcalin agissant comme tampon (du carbonate, du bicarbonate ou de l'hydroxyde de sodium) 2,5 - 5% sur bois;
- Les rendements obtenus sont de l'ordre de 75 à 85%.

8.1.2 Problématique

- Tendance actuelle des procédés de mise en pâte:
 - moins de produits chimiques utilisés
 - donc moins perturbants pour l'environnement.
- Procédé NSSC :
 - *Problèmes économiques*

- Surtout employés dans des petites usines, la plupart du temps dans des pays en voie de développement.
- *Problèmes écologiques*
- Les liqueurs résiduelles NSSC sont, très souvent, envoyées directement dans les cours d'eau.

8.2. OBJECTIF DU TRAVAIL

- L'optimisation du procédé NSSC du peuplier en laboratoire et à l'échelle pilote, vise à réduire la quantité des produits chimiques utilisés;
- Via la récupération des liqueurs usées, on recherche leur transformation en sous-produits commercialisables à valeur ajoutée.

Tout en diminuant la toxicité des effluents et la pollution, cela permettrait d'augmenter la rentabilité de ce procédé.

8.3. OPTIMISATION DU PROCÉDÉ NSSC DE PEUPLIER

8.3.1 Unité de référence du procédé NSSC

- Usine « Productos Pulpa Moldeada » (20 000 tonnes/an), Cipolletti, Río Negro, Argentine, (voir figure 8.1).;
- Fabrication de pâtes NSSC de peuplier hybride (*Populus deltoïdes*) :

- Pâte blanchie à 80% ISO pour les papiers tissus, papiers d'impression et d'écriture.
- Pâte blanchie à 63% pour les cartons minces.
- Pâte écrue pour la fabrication du papier cannelure.

8.3.2. Objectifs

- Obtenir les meilleures propriétés physiques des pâtes de NSSC, en utilisant de faibles taux de produits chimiques.

8.3.3. Méthodologie

- La stratégie choisie pour l'étape d'optimisation du procédé NSSC est un plan d'expérimentation, lequel étudie 4 variables à 5 niveaux (design de type CCD= 29 cuissons, incluant 5 points centraux) :
 - Temps à la température maximale: entre 10 et 30 minutes.
 - Températures: entre 155 et 186°C.
 - % SO_3^- : entre 6 et 12% (rapport liqueur sur bois sec).
 - % CO_3^- : entre 0 et 3% (rapport liqueur sur bois sec).

8.3.4. Conclusions

- Les pH finaux s'avèrent toujours inférieurs à 7 dans la plage des conditions étudiées, ce qui démontre que le système tampon ne suffit pas à la neutralisation des acides formés.

- Dans les conditions moyennes d'opération, le taux de sulfite résiduel se montre important soit près de 50 % de la quantité initiale. La recirculation des liqueurs suivant la séparation des lignosulfonates pourrait donc être envisagée.
- Les résultats de la simulation montrent que les conditions optimales du procédé varient selon les conditions cibles et les objectifs poursuivis. Deux scénarios principaux ont été ainsi définis:
 - **Scénario 1.** Objectif: Optimisation des liqueurs (rapport minimal des solides inorganiques sur les solides organiques). Le minimum du rapport SI/SO se situe aux environs de 178 °C pour un temps de 26 minutes, en utilisant 6% de sulfite de sodium et 2,5% de carbonate de sodium. Ses valeurs, comprises entre 0,43 et 0,58, présentent une diminution de 35 à 50% de la mesure originale.
 - **Scénario 2.** Objectif: Optimisation des pâtes (propriétés mécaniques maximales). Les niveaux des variables indépendantes se situent aux environs des valeurs maximales du plan expérimental, soit à une température de 186 °C, durant 30 minutes, et avec 11,6 % de sulfite de sodium et 3,1 % de carbonate de sodium. Ces conditions entraînent une baisse de rendement à 72%. La blancheur de la pâte diminue avec comme conséquence une augmentation éventuelle des coûts de blanchiment.

8.4. LE PROCÉDÉ NSSC: LIQUEURS NOIRES

8.4.1. Objectif

- Identifier, quantifier et caractériser des composants organiques des liqueurs résiduelles NSSC.

8.4.2. Méthodologie

- Plusieurs techniques ont été essayées afin d'obtenir l'information sur les substances présentes dans les liqueurs résiduelles NSSC. Des bilans de matières, en utilisant différentes techniques pour la détermination des composés, ont montré des résultats semblables. La technique de chromatographie sur gel a été utilisée pour la caractérisation des polymères.

8.4.3. Conclusions sur la caractérisation quantitative des composants des liqueurs noires

- Pour ce qui est de l'identification et de la quantification des matières organiques, cette dernière s'est avérée plus facile à réaliser que la première.
- La technique de chromatographie liquide haute performance (HPLC) utilisée est apparue comme simple et rapide, puisque aucune préparation spéciale des échantillons n'est requise.
- Les pourcentages des différentes matières organiques présentes dans toutes les liqueurs résiduelles sont présentés ci-dessous:
 - Lignosulfonates: 59 - 69 %
 - Hémicelluloses: 2 - 24 %

- Sucres simples: non détectés
- Acide acétique: 12 - 29 %
- Acide formique: 1,6 - 2,4 %.

8.4.4. Conclusions sur la caractérisation qualitative des composants des liqueurs noires

- Les hémicelluloses et les lignosulfonates montrent deux pics dans les chromatogrammes d'exclusion stérique.
- Toutes les conditions de mise en pâte produisent des lignosulfonates solubles ayant les mêmes distributions de masses moléculaires moyennes.
- Les lignosulfonates présentent des distributions de masses moléculaires d'environ 1 030 et 235 pour chaque fraction.
- La distribution de masses moléculaires des hémicelluloses se montre très variable selon les conditions de cuisson. Des conditions plus sévères dissolvent des matériaux à masses moléculaires plus élevées.
- Les masses moléculaires des hémicelluloses varient entre 8 000 et 19 600 pour le premier pic, et se situent à 1 000 pour le second.

8.5. SÉPARATION DES COMPOSÉS DES LIQUEURS NOIRES NSSC PAR ULTRAFILTRATION

8.5.1. Objectif

- Évaluer si des hémicelluloses et des lignosulfonates provenant des liqueurs résiduelles NSSC peuvent être séparés en utilisant la technique d'ultrafiltration.

8.5.2. Méthodologie

- Les matières premières utilisées étaient les liqueurs résiduelles obtenues dans les travaux précédents. Quatre membranes d'ultrafiltration avec des diverses compositions chimiques et points de coupure de masses moléculaires de 500, 2000, 3 000 et 10 000 daltons (de type Amicon YC05, YM2, YM3 et PM10) ont été utilisées.

8.5.3. Conclusions

- La séparation des liqueurs résiduelles à des concentrations de 1 % et de 7 % ne se révèle pas comme différente.
- Au fur et à mesure que la concentration du rétentat augmente, la baisse du débit est similaire pour toutes les membranes essayées.
- La membrane YM2 retient une quantité plus élevée de lignosulfonates (rejet de LS élevé) lorsque comparée avec la YM3 et la PM10, mais aussi en hémicelluloses.
- Le filtre YM3 donne les meilleurs résultats pour la séparation des lignosulfonates, ayant la meilleure sélectivité.
- La membrane PM10 montre une sélectivité insuffisante, présentant des quantités importantes de substances à masses moléculaires élevées dans les perméats et des substances à faibles masses moléculaires dans les rétentats.
- Les niveaux de séparation de la deuxième étape ne sont pas augmentés par une seconde dilution des rétentats et des séparations ultérieures. Les résultats globaux indiquent que seulement deux étapes de séparation produisent des différences substantielles dans la composition des perméats et rétentats.

- La fraction de rétentat ayant de LS et HC à masses moléculaires élevées est obtenue en deux cycles. Ce rétentat peut être utilisé comme une source concentrée en lignosulfonates et en hémicelluloses à masses moléculaires élevées. La quantité présente étant presque 60 % de l'initiale, dans les deux cas.
- Le contenu en acide acétique et en cendres dans les deux premiers perméats est de 87 % et de 98 % de la quantité initiale respectivement.
- Les résultats des essais d'obturation des pores (« fouling ») montrent une baisse du débit d'eau pure d'environ 64 % après 10 heures d'utilisation continue.
- Un schéma de séparation - concentration réaliste, nécessite donc deux étapes YM3 et deux étapes YC05, l'incorporation du premier rétentat YC05 (Ruf'1) mélangé avec le deuxième perméat YM3 (Puf2) dans l'alimentation du deuxième filtre YC05, et la recirculation du deuxième perméat YC05 (Puf2) comme eau de dilution du deuxième filtre YM3 (Voir figures 8.2 et 8.3).
- Cet arrangement produit une séparation des liqueurs résiduelles en trois fractions principales. Premièrement, un rétentat (Ruf2) contenant des LS et des HC à masses moléculaires élevées. Ensuite, un autre rétentat (Ruf2) enrichi en LS et HC à faibles masses moléculaires et en acétate de sodium. Finalement, un perméat (Puf'1) qui présente une proportion prépondérante de substances inorganiques.
- Ce système d'ultrafiltration discontinu produit donc une importante réduction de la contamination environnementale. Des diminutions d'environ 70 % de la DBO, 72 % de la DCO et 77 % des solides dissous par rapport aux valeurs de départ, en deux étapes avec des membranes YM3 et YC05 seraient possibles.

8.6. UTILISATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES COMME ADDITIF DANS LA FABRICATION DU CARTON CANNELURE

8.6.1. Objectifs

- Étudier le possible utilisation des liqueurs résiduelles NSSC et des hémicelluloses séparés d'eux, comme additif dans la fabrication du carton cannelure.
- Évaluer le comportement du système lorsque la charge anionique du mélange de fabrication est augmentée due à la présence des matières organiques solubles.

8.6.2. Méthodologie

- L'influence du pH du système (4,5 et 7,5) a été déterminée à l'aide un design expérimental factoriel, avec et sans de l'amidon, à une concentration en hémicelluloses de 1,5 %. Un design 2^3 factoriel a été exécuté pour étudier l'influence du sulfate en aluminium sur la rétention des substances solubles. Les variables étudiées dans ce cas-ci étaient le sulfate d'aluminium, les hémicelluloses ou les liqueurs et l'amidon cationique.
- Les meilleurs points ont été choisis pour l'ajout de : 1 % d'amidon, 1,5 % d'hémicelluloses ou de liqueurs ou d'un rétentat d'ultrafiltration. Des essais de floculation statiques et dynamiques ("jar test" et "Britt jar") ont été réalisés, et la turbidité, la demande cationique et la conductivité ont été déterminées. Les résultats ont été statistiquement analysés en utilisant les essais d'ANOVA à facteurs multiples. Des essais physiques sur des formettes ont été exécutés aux conditions standard et à l'état d'humidité élevée.

8.6.3. Conclusions

- Les additifs incorporés (hémicelluloses et liqueurs résiduelles) ne sont pas retenus par la pâte à pH 7,5, et y restent comme déchet anionique.
- L'ajustement de la pâte à pH 4,5 résulte en une augmentation substantielle de la rétention des substances solubles.
- Le sulfate d'aluminium ne présente aucun effet sur la rétention des hémicelluloses dans les conditions de notre système.
- L'accroissement du CSF de la pâte est semblable pour tous les additifs.
- La rétention des matières fines est augmentée de façon importante avec tous les additifs.
- Toutes les propriétés mécaniques (sauf la déchirure) ont été améliorées significativement (20 à 50 %) à conditions atmosphériques standards avec l'ajout d'additifs. À une valeur d'humidité relative élevée, ces différences disparaissent pour la traction, l'éclatement et le STFI (« Short span compression test »). Au contraire, le TEA et l'allongement augmentent.
- Tandis que l'indice de déchirure diminue significativement à 50 % HR avec tous les additifs ajoutés, sa valeur augmente de manière importante à 75 % HR dans tous les cas.
- Les propriétés optiques ne sont pas affectées de façon significative dans toutes les situations étudiées.
- Par rapport aux propriétés physiques, il n'existe aucune différence statistique significative entre l'incorporation de l'amidon seul ou avec des hémicelluloses.
- Lorsqu'il se produit des changements environnementaux (humidité élevée) la présence des lignosulfonates affecte négativement quelques propriétés

(éclatement, résistance à la compression à mâchoires jointes (STFI); influence de façon positive d'autres propriétés (allongement, TEA) et produit des différences importantes dans la perméabilité à l'air.

- Il n'existe aucune évidence d'une rétention complète des substances solubles. D'autres polymères cationiques devraient être essayés pour voir si ces additifs pouvaient être incorporés sans amidon.

8.7. GREFFAGE DES LIGNOSULFONATES

8.7.1. Objectifs

- L'objectif principal de ce travail consiste à utiliser la lignine présente dans les liqueurs résiduelles du procédé NSSC en un produit à valeur ajoutée soit en un polymère lignocellulosique greffé utile comme polyélectrolyte cationique.

8.7.2. Méthodologie

I. Elaboration de copolymères.

- Altération de la capacité ionique, et obtention d'un copolymère de lignine à haut poids moléculaire.
- Provocation de la réaction de greffage entre les lignosulfonates et des polymères synthétiques.
- Production d'un agent floculant pouvant être commercialisé et/ou réutilisé dans la même usine NSSC (en tout ou en partie) pour le traitement des effluents.

- Deux techniques utilisées :
 - a) Méthode Meister
 - b) Système peroxyde-ion Fe^{+2}
 - Essai de techniques sur des lignosulfonates séparés et sur des liqueurs.
 - Application de deux différents types de monomères synthétiques cationiques (deux sels d'amines quaternaires).
 - Étude de l'influence du pourcentage de monomère sur lignine, et du temps de la réaction.
- II. Essai des copolymères élaborés comme produits floculants.

8.7.3. Conclusions

- La capacité de greffage des lignosulfonates NSSC (chimiquement purifiés ou séparés par ultrafiltration) en utilisant les méthodes essayées a été confirmée.
- Le monomère B génère des composés à masses moléculaires plus élevées que le monomère A. Cette dernière substance montre aussi une dispersion plus importante.
- La conversion maximale des lignosulfonates est voisine de 80% pour la méthode 1 en combinaison avec le monomère B dans les deux heures initiales de la réaction.
- La réaction produite selon la méthode 1 (peroxyde – ion ferreux) se déroule à une vitesse plus élevée que pour la méthode 2 (Meister).

- En utilisant l'ultrafiltration, la fraction retenue dans la membrane YM10 contient la plupart du copolymère et une certaine quantité de lignosulfonates à faible masse moléculaire qui n'ont pas réagi.
- Le rétentat de la membrane YM2 contient un copolymère ayant une faible quantité de lignine, mais un taux de polymère synthétique élevé dans sa composition.
- Le rétentat de la membrane YC05 est composé presque entièrement du monomère résiduel.
- La présence d'homopolymères n'a pas été détectée. S'il y en avait, sa quantité s'avère très faible par rapport au copolymère formé.
- Les masses moléculaires des copolymères formés sont augmentées lorsque la solution est enrichie en monomère. En modifiant le rapport monomère / lignosulfonates, des composés ayant des masses moléculaires différentes peuvent être donc obtenus.
- Lorsque les liqueurs résiduelles NSSC telles quelles ont été incorporées au milieu réactionnel, les réactions de greffage ne se sont pas produites.
- Quand la réaction est appliquée aux rétentats d'ultrafiltration des liqueurs résiduelles (membranes YM3 et YM2, LS à masses moléculaires élevées et faibles respectivement). Il ne s'effectue pas de réaction dans la fraction retenue en YM2. La fraction retenue en YM3 (LS/ST : 67 %) est au contraire copolymérisée (conversion de monomère du 94% et de LS d'environ 86 %). La conversion totale du monomère pourrait être accomplie en augmentant légèrement le temps de la réaction.
- Les hémicelluloses présentes dans cette fraction ne présentent pas des effets très négatifs sur la réaction de copolymérisation.

- Les résultats obtenus vérifient l'applicabilité du cheminement d'ultrafiltration proposé dans le chapitre 5, incluant comme premier pas une purification des substances à masse moléculaire élevée en utilisant 2 membranes (YM3 et YC05), et la copolymérisation du premier rétentat (LS et HC à masse moléculaire élevée). Les copolymères obtenus sont par la suite purifiés en utilisant une membrane YC05.
- Les copolymères et des HC ne peuvent pas être séparés à l'aide de l'ultrafiltration.
- Les copolymères et les HC pourraient être ajoutés ensemble comme agent floculant à un mélange de fabrication.
- Le comportement du homopolymère linéaire 1-B est similaire à celui du copolymère tridimensionnel 1-B (moins chargé) formé avec un rapport $M/LS = 480$. Ce dernière présente pourtant l'avantage de posséder dans sa molécule environ 16% de lignosulfonates, ce que signifie une économie de monomère (matière première plus chère).
- La réduction du rapport monomère sur lignosulfonates lors de la réaction de copolymérisation forme des copolymères ayant des masses moléculaires plus faibles et sont moins chargés. Comme conséquence, il faut augmenter la quantité à incorporer dans le mélange de fabrication pour obtenir des niveaux de turbidité similaires.
- Les résultats des essais de floculation démontrent le pouvoir floculant du copolymère. L'incorporation de 0,35 % du copolymère produit une réduction radicale de la turbidité, et de la demande cationique du mélange de fabrication.

8.8. DIAGRAMMES PROPOSÉS POUR L'OPTIMISATION DU PROCÉDÉ

- La figure 8.1 présente le diagramme d'écoulement original de l'usine.
- Les figures 8.2 et 8.3 montrent les modifications proposées, à savoir :
 - a) L'incorporation d'une presse à vis pour améliorer l'efficacité de lavage de la pâte, ce qu'implique la possibilité de récupérer une quantité supérieure de sous-produits, tout en diminuant en même temps la charge anionique et conséquemment la dose de produits chimiques à appliquer sur la machine à papier.
 - b) L'incorporation d'un système d'ultrafiltration. Le perméat (450 m³/jour approximativement) possède un faible charge organique en plus des substances inorganiques libres (non liés chimiquement aux organiques. Comme les substances inorganiques sont formées de Na₂CO₃, Na₂SO₃, et d'une faible quantité de Na₂SO₄, environ 300 m³/jour peuvent être recirculés au lessiveur, où il faudra seulement ajouter une certaine quantité des produits d'appoint. Le lavage des copeaux peut consommer un autre 75 m³/jour, constituant le seul effluent de cette section de l'usine. Le perméat restant peut être utilisé comme eau de lavage de la pâte. Ce scénario est orienté de façon à obtenir la fermeture partielle du circuit des eaux, tout en respectant le principe de séparation des effluents de différents niveaux de contamination.
 - c) La figure 8.4 présente le schéma proposé pour la récupération du rétentat dans le cas d'une production de copolymères cationiques utilisables comme floculants.

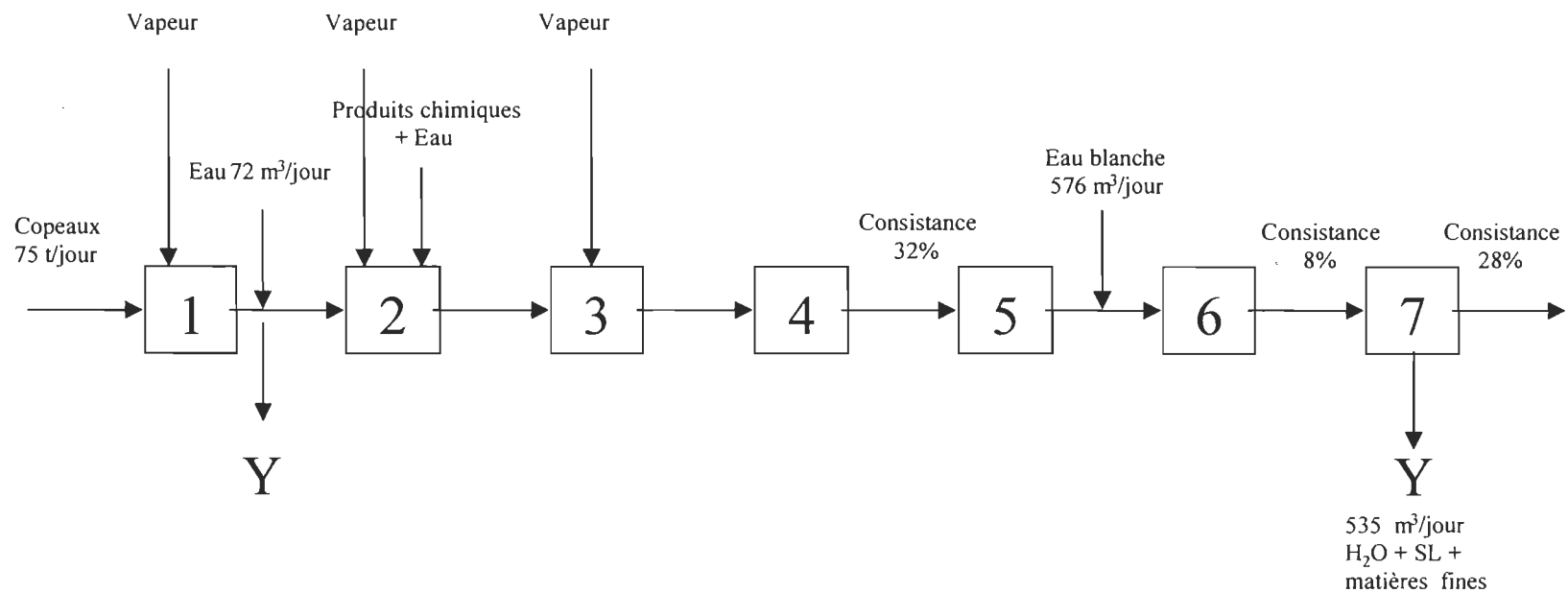


FIGURE 8.1 : DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT DE L'USINE DE RÉFÉRENCE.

1. Chauffage des copeaux.
2. Imprégnation des copeaux avec des produits chimiques.
3. Cuisson.
4. Raffinage pressurisé.
5. Cyclone.
6. Pompe à haute consistance.
7. Lavage de la pâte. De l'eau de lavage + la liqueur résiduelle + des matières fines pour un volume de 535 m³/ jour d'effluent.

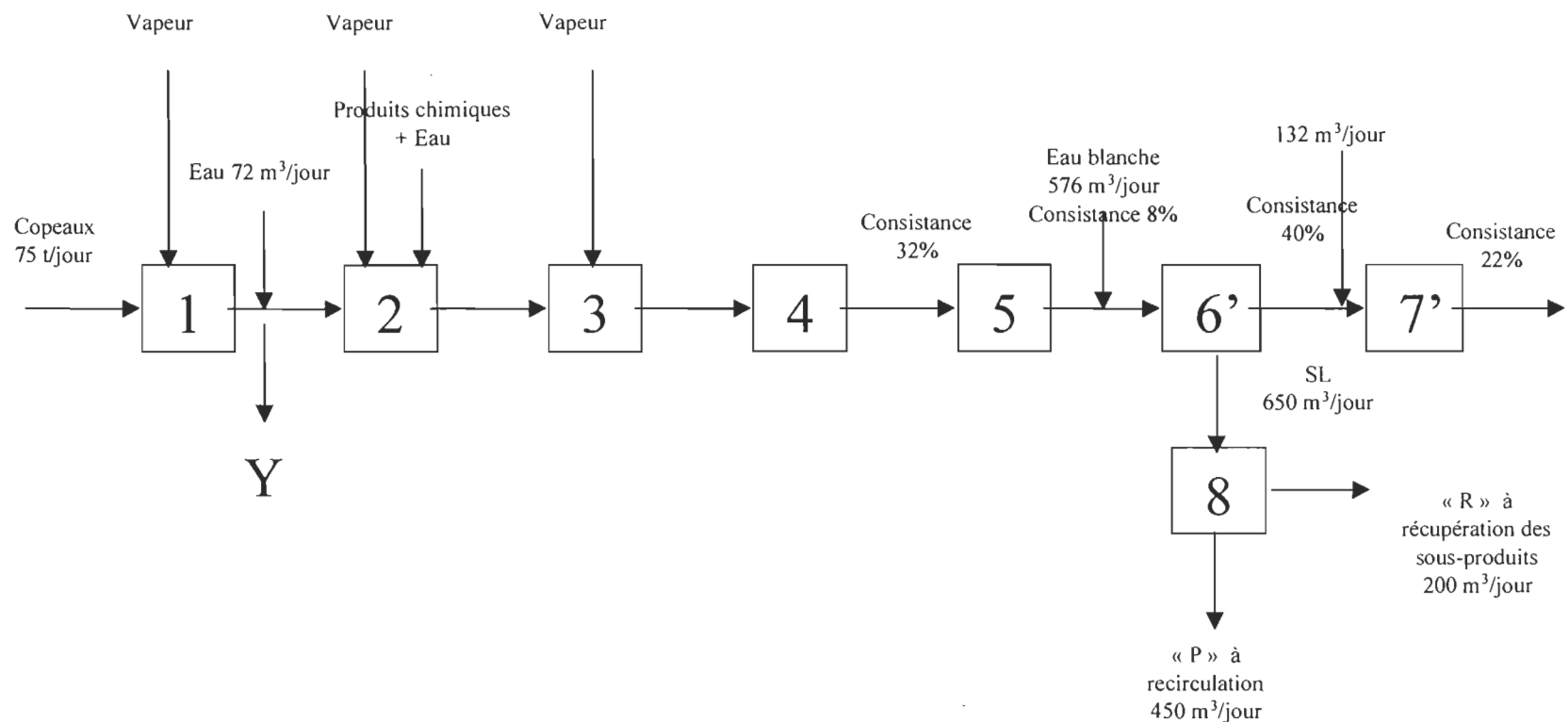


FIGURE 8.2. DIAGRAMME PROPOSÉ POUR LA RÉCUPÉRATION DES LIQUEURS RÉSIDUELLES.

- 1) Chauffage des copeaux.
- 2) Imprégnation des copeaux avec des produits chimiques.
- 3) Cuisson.
- 4) Raffinage primaire pressurisé.
- 5) Cyclone.
- 6') Presse à vis pour lavage à faible dilution et séparation de la liqueur résiduelle.
- 7') Raffinage secondaire atmosphérique.
- 8) Système d'ultrafiltration.

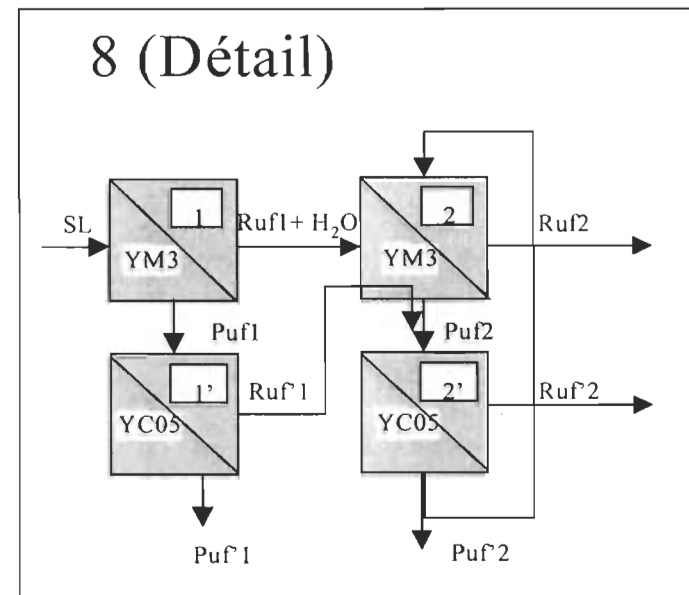
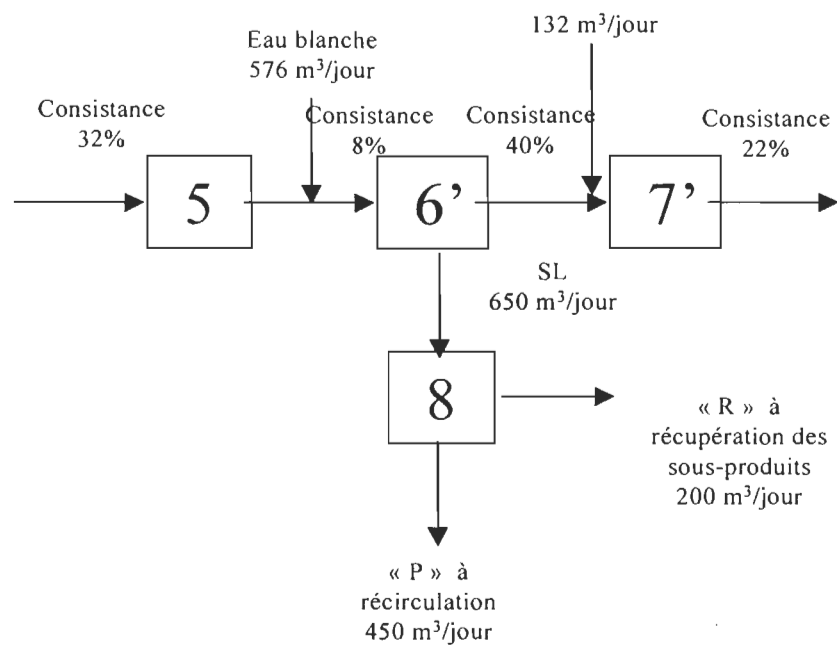


FIGURE 8.3. DIAGRAMME PROPOSÉ POUR LA SÉPARATION DES COMPOSANTS DES LIQUEURS RÉSIDUELLES À L'AIDE DE L'ULTRAFILTRATION.

- 5) Cyclone.
- 6') Presse à vis pour lavage à faible dilution et séparation de la liqueur résiduelle.
- 7') Raffinage secondaire atmosphérique.
- 8) Système d'ultrafiltration.

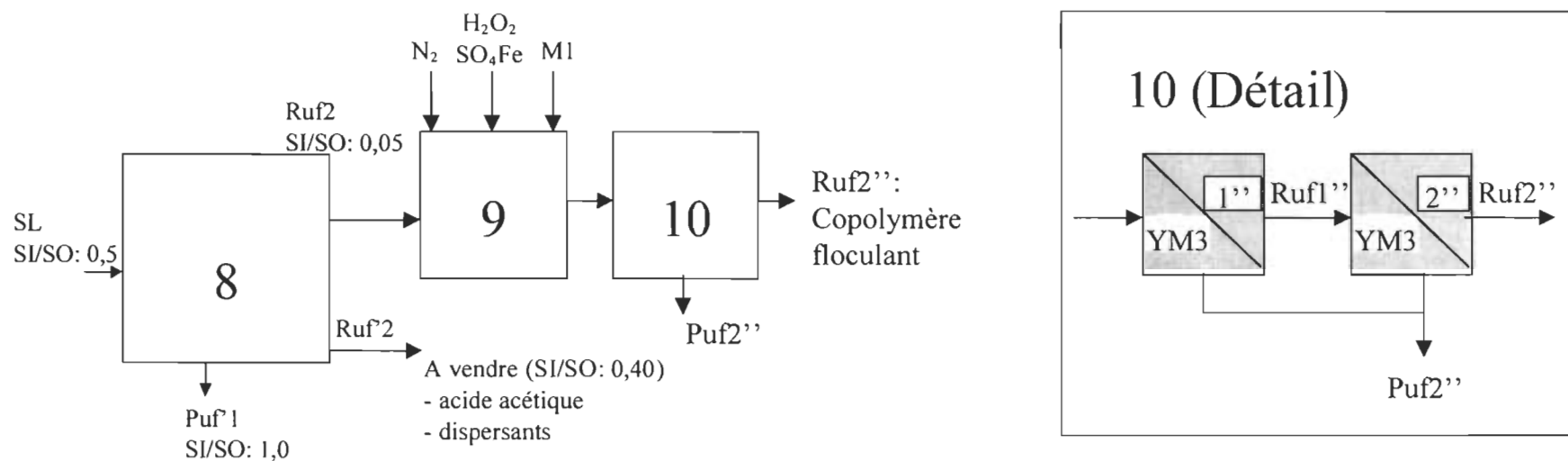


FIGURE 8.4. SCHÉMA PROPOSÉ POUR LA PRODUCTION DE FLOCCULANT ET POUR LA SÉPARATION DES PRODUITS DE GREFFAGE.

- 8) Système d'ultrafiltration.
- 9) Réaction de greffage.
- 10) Système de séparation des produits.

8.9. CONCLUSIONS DU TRAVAIL

- Ce travail montre que différents cheminement peuvent être appliqués pour l'atteinte des divers objectifs, tout en utilisant une charge chimique relativement faible:
 - Une diminution de 35 à 50% de la mesure originale de l'usine du rapport de SI/SO peut être obtenue pour rendements similaires.
 - Des propriétés mécaniques peuvent aussi être maximisées à un rendement d'environ 72%.
- Ce travail apporte des données de base sur différents aspects des liqueurs résiduelles NSSC.
- Les liqueurs résiduelles peuvent être séparées et concentrées en utilisant la technique d'ultrafiltration. Un cheminement approprié permet de concentrer les solides organiques des liqueurs résiduelles, en les rendant plus appropriés pour leur utilisation postérieure, et de séparer les solides inorganiques résiduels.
- La diminution des paramètres de contamination en utilisant l'arrangement proposé s'avère d'environ 70% de la DBO, 72% de la DCO et 77% des solides dissous par rapport aux valeurs originales.
- Une fois les composants des liqueurs séparées, différents scénarios sont possibles pour leurs utilisations :
 - Due à leur faible rapport SI/SO, les fractions de rétentats deviennent beaucoup plus appropriées que la liqueur résiduelle originale pour effectuer la récupération croisée (« cross recovery »).

- Les solides inorganiques séparés dans le perméat possèdent près de 50 % de sulfite de sodium résiduel, et peuvent conséquemment être recirculés.
 - Le greffage des lignosulfonates pour la fabrication des flocculants a pu être réalisé avec une relative facilité. La capacité flocculante des copolymères s'avère pourtant variable tout dépendant des conditions de greffage, et surtout du rapport monomère/lignine. Des études d'optimisation et de changement d'échelle sont nécessaires pour démontrer la faisabilité de cette approche.
 - Les fractions de rétentat peuvent être utilisées comme dispersants ou après hydrolyse, comme source de sucres pour la fabrication de sous-produits, par exemple le xylitol.
- L'utilisation d'hémicelluloses ou de liqueurs résiduelles comme additifs de résistance ne s'est pas avérée positive parce que les substances sont faiblement retenues. L'étude démontre pourtant le comportement du système lorsque la charge anionique est augmentée dans le mélange de fabrication, face au comportement de l'amidon et du sulfate d'aluminium. Lors de la fermeture des circuits des eaux blanches où des « trappes anioniques » performantes doivent être utilisés, les copolymères fabriqués ont fonctionné de façon satisfaisante.
- Comme conclusion générale, il est proposé, des schémas de modifications du procédé (Figures 8.2, 8.3 et 8.4) tout à fait réalistes. Le type de technologie requise, c'est-à-dire, la presse-à-vis avec le rapport de consistances d'entrée : sortie requise (8% à 40%), le système d'ultrafiltration adapté au traitement des liqueurs diluées papetières, etc., existent et sont utilisés de plus en plus dans l'industrie. Ces modifications sont applicables à l'usine de référence (50 tonnes/jour), avec des investissements d'approximativement :

- Presse-à-vis :
 - Coût de capital : \$US 500 000 (\$CDA 750 000)
 - Coût d'installation : \$US 400 000 (\$CDA 600 000)
- Système d'ultrafiltration (101)* :
 - Coût par module installé: \$US 200 000 (\$CDA 300 000)
 - Coût de fonctionnement par module: US\$ 42 000/année (\$CDA 63 000), ce qui inclut le coût de remplacement des membranes.

* Calculés pour :

- 650 m³/jour de liqueur diluée à traiter, 3% des solides totaux.
- Rapport des concentrations 3 :1.
- Surface des membranes : 163 m²

➤ La rentabilité du système dépendra de :

- la possibilité de vente des sous-produits,
- les coûts de traitements des effluents,
- les coûts d'évaporation ou concentration.

- Le système proposé offre la possibilité, par ailleurs, de la fermeture (totale ou partielle) des circuits des eaux de procédé. Dans ce cas, une simulation de concentration des solides dans les systèmes du type Gems sera requise.

CHAPITRE 9

BIBLIOGRAPHIE

1. Von Koeppen, A., Chemimechanical Pulps from Hardwood Using the NSSC [Neutral Sulfite Semichemical] Process, Paper Trade J. 170 (11): 49-51, Nov. (1986).
2. Phillips, F. H., Logan, A. F., Balodis, V., Ward, J. V., Studies on Pulpwood Resources in Southern Tasmania. (2). Kraft-AQ, Soda-AQ, and NSSC Pulps, Appita J. 44 (3): 173-178 (1991).
3. Farrington, A., Hickey, B. L., Wood Sources for the Port Huon Mill: NSSC Pulping of Some Young Eucalypt Species, Appita 42 (6): 419-423, Nov. (1989).
4. Odom, J. J., Sulfite Pulping: Probable Replacement of the Kraft Process, TAPPI Pulping Conf., Book 2, pp. 597-602. Orlando, Nov. 3-7 (1991).
5. Worster, H.E., Semichemical Pulping for Corrugating Grades, dans Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science and Technology, (TAPPI-CPPA Eds.), 3th Ed., pp. 130-158 (1985).
6. Lovelady, J. S., NSSC Hardwood Yield and Yield Measurement and Forecast: Mill's Perspective, TAPPI Pulping Conf., Book 2, pp. 603-612 Orlando, Nov. 3-7 (1991).
7. Keskin, A., Kubes, G. J., Kinetics of Neutral Sulfite and Neutral Sulfite-AQ Pulping, TAPPI Int. Sulfite Pulping Conf. Proc., pp. 25-37, Seattle, Oct. 25-27 (1989)

8. Chen, H. T., Ghazy, M., Funaoka, M., Lai, Y. Z., The Influence of Anthraquinone in Sulfite Delignification of Norway Spruce. I. Liquor pH and Sulfonation, *Cellul. Chem. Technol.* 28 (1): 47-54, February (1994).
9. Tikka, P. O., Virkola, N.-E., Wong, A., Present Prospects of the Neutral Sulfite-Anthraquinone Process, *Papier* 43 (10A): V1-7, Oct. (1989).
10. Tikka, P. O., Virkola, N. E., Suomen Sokeri Oy., Process for the Production of a Hemicellulose Hydrolysate and Special High Alpha Cellulose Pulp, U.S. pat. 5, 139, 617. Issued Aug. 18 (1992).
11. Akhtaruzzaman, A. F. M., Bose, S. K., Das, P., Chowdhury, S. K., Neutral Sulfite Anthraquinone Pulping of Bagasse, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 6 (1): 8-11 (April 1991).
12. Li, J. M., Qin, M. H., Zhang, Z. Y., Sheng, Y. Z., Li, Y. F., Peng, J. N., Studies on the Bleaching Properties of Pulp from Whole Stalks of Kenaf, Second International Nonwood Fiber Pulping and Papermaking Conference, China, *Proceedings* (2), pp. 708-716 (1994).
13. Akhtaruzzaman, A. F. M., Shafi, M., Pulping of Jute, *Tappi J.* 78 (2): 106-112, February (1995).
14. Wilder, H.D., Han, S.T., A Comparison of the Kinetics of the Neutral Sulfite and Kraft Pulping Processes, *Tappi*, 45 (1): 1-9 (1962)
15. Husband, R.M., Semichemical Pulping of Hardwoods with Sodium Sulphite and Sodium Bisulphite. IV. The Effect of Temperature on pH, *Tappi J.*, 40 (6): 452- 457 (1957).
16. Sjöström, E. , *Wood Chemistry- Fundamentals and Applications*, 2^o Ed. Academic Press (1993).
17. Sukhanova, G. P., Novozhilov, E. V., Bogomolov, B. D., Hemicelluloses in Spent Liquors after Semichemical Pulping, *Khim. Drev. (Riga)* (2): 62-65, March/April (1988).

18. Kamakina, N. D., Novozhilov, E. V., Bogomolov, B. D., Effect of Hemicellulose on the Viscosity of Spent Neutral Sulfite Semichemical Liquor, *Izv. VUZ, Lesnoi Zh.* (5): 79-81 (1987).
19. Venica, A., Composition chimique du produit "Lignosulfonato Masuh", communication personnelle (1992).
20. Ingruber, O.V., Recovery of Chemicals and Heat, dans *Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science and Technology*, (TAPPI-CPPA Eds.), 3th Ed., pp. 244-300 (1985).
21. Nedeva, S., Vasilev, V., Marinkova, T., Dzhangozova, K., Lindova, M., Physicochemical Properties of Spent Neutral Sulfite Liquor, *Novosti Tselul.-Khart. Prom.* 16 (1): 11-13 (1986).
22. Jayne, J. E., Walraven, G. O., White Water System Closure in NSSC Corrugating Medium Manufacture, *NTRI (Pretoria) Symp. Forest Prods. Res. Int., Proc. Vol. 2, Paper No. 5-6, April 22-26* (1985).
23. Norman, J. C. Sell, N. J., Recovery of Sulfur from Spent Semichemical Pulping Liquors, *TAPPI Eng. Conf. Proc., Book 1*, pp. 405-410, Nashville, TN, Sept. 30-Oct. 3 (1991).
24. Liskova, D., Kosikova, B., Effect of Lignin Waste Products on the Growth of Spruce [*Picea*] Callus Cells and Pea Seedlings, *Drev. Vysk.* 39 (1/2): 51-58, June (1994).
25. Iozef, R. S., Luzina, L. Y., High-Yield Kraft Pulping with Spent Liquors from Semichemical Pulp Manufacture, *Tsellyul. Bum. Karton* (3): 24-25, March (1993).
26. Novozhilov, E. V., Sorption of Hemicelluloses from NSSC Spent Liquor by Larchwood Pulp of Varying Lignin Content, *Mezhvuz. Sb. Nauch. Tr., Khim. Tekhnol. Drev.* (Kiprianov, A. I., et al., de.), pp. 57-60, Leningrad (1986).

27. Sukhanova, G. P., Novozhilov, E. V., Bogomolov, B. D., Sokolov, O. M., Comparison of Two Methods of Treatment of Fibrous Pulps After Digesting, *Bumazh. Prom.* (1): 7-9, Jan. (1989).
28. Ginter, O. V., Sokolov, O. M., Kochergina, G. G., Gusakova, M. A., Composition of Extractives and Properties of Neutral-Sulfite Spent Liquor Enriched with their Salts, *Gidroliz. Lesokhim. Promst.* (1): 15-18 (1992).
29. Gyorgy-Edelenyi, J., Ban, S., Kobor, L., Papp, J., Possibilities for Utilization of NSSC Spent Liquor, *Papiripar* 32, (4): 114-118 (1988).
30. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Capacités de la pâte et du papier, Enquête 1995-2000, Rome (1996).
31. Rioux, S., Propriétés papetières des peupliers hybrides à croissance rapide adaptés pour le sud du Québec, Mémoire de maîtrise en pâtes et papiers, 123 pages, Université du Québec à Trois-Rivières (1997).
32. Seifert, K., New Method for Rapid Determination of Pure Cellulose, *Papier* 10 (13/14): 301 (1965).
33. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A. and Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process", Symposium: « Structure and Properties of Lignocellulosic Materials », Fifth Chemical Congress of North America, Cancun, Mexico, Nov. 11-15, 1997.
34. Quick, R.H., A Study of the Hemicellulose Removed During a Neutral Sulphite Semichemical Cook of Aspenwood, *Tappi* 39 (6): 357-366 (1956).
35. Katz, S., Beatson, R.P., Scallan, A.M., The Determination of Strong Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps, *Svensk Papperstidning* (6): R48-53 (1984).
36. Green, R.P., Grace, T.M., A Method for Calculating the Composition and Heating Value of Black Liquors from Kraft and Polysulfide Pulping, *Tappi J.* 67 (6): 94-98 (1984).

37. Han, ST, Physical Properties of Neutral Sulphite Spent Liquors, Tappi 40 (11): 921-926 (1957).
38. Luthe, C. E., Isolation and Characterization of Lignosulfonates from an Ultra-High-Yield Neutral Sulfite Pulping Effluent, *Holzforschung* 44 (2): 107-112, April (1990).
39. Sjöström, Eero, Wood Chemistry- Fundamentals and Applications, 2^o Ed. Academic Press, p124, (1993).
40. Phillips, F. H.; Logan, A. F.; Balodis, V.; Ward, J. V., Studies on Pulpwood Resources in Southern Tasmania. (2). Kraft-AQ, Soda-AQ, and NSSC Pulps, *Appita J.* 44, no. 3: 173-178 (1991).
41. Yokoyama, Sh., Ikari, Y., Separation of Organic Components of NSSC Spent Liquors by Acetone and their Characteristics, *J. Natl. Chem. Lab. Ind. (Japan)*, 77 (2): 101-109 (1982).
42. Lea D.C., An Orienting Study of the Effect of the Neutral Sulphite Semichemical Cook on the Hemicelluloses of Aspenwood. *Tappi* 37 (9): 393-399 (1954).
43. Quick, R.H., A Study of the Hemicellulose Removed During a Neutral Sulphite Semichemical Cook of Aspenwood, *Tappi* 39 (6): 357-366 (1956).
44. Ramos, L.P., Breuil, C., Kushner, D.J., Saddler, J.N., Steam Pretreatment Conditions for Effective Enzymatic Hydrolysis and Recovery Yields of *Eucalyptus Viminalis* Wood Chips, *Holzforschung*, 46 (2) 149-154 (1992).
45. Glasser, W.G., Barnett, Ch.A., Sano, Y., Classification of Lignins with Different Genetic and Industrial Origins, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* 37, 441-460 (1983).
46. Trinh, D.T., The Measurement of Lignin in Kraft Pulping Liquors Using an Automatic Colorimetric Method, *JPPS* 14 (1) J19-J22, 1988.

47. Bottger, J., Krause, Th., Schurz, J., Gel-chromatographic Fractionation of Lignosulfonates, *Holzforschung*, 30 (2) 41-44 (1976).
48. Luthe, C.E., Lewis, N.G. Identification and Characterization of Paucidisperse Lignosulfonates, *Holzforschung*, 40, Suppl., 153-157 (1986).
49. Forss, K. Kokkonen R., Sagfors, P-E., Determination of the Molar Mass Distribution of Lignins by Gel Permeation Chromatography, Ch. 9 in *Lignin: Properties and materials*, G. Glasser and S. Sarkanen, Ed., A.Ch.S., 125-133 (1989).
50. Forss, K. Kokkonen R., Sagfors, P-E., Reversed-Phase Chromatography of Lignin Derivatives, Ch. 13 in *Lignin: Properties and Materials*, G. Glasser and S. Sarkanen, Ed., A.Ch.S., 177-188 (1989).
51. Kosiková B.Mlynár, J. Joniac, D., Effect of Lignin Derivatives on the Macromolecular Properties of Lignin in NSSC Cooking, *Holzforschung*, 44 (1) 47-51 (1990).
52. Luthe, C.E., Isolation and Characterization of Lignosulphonates from an Ultra High Yield Neutral Sulphite Pulping Effluent. *Holzforschung*, 44 (2) 107-112 (1990).
53. Hachey, J.M., Bui, V.T., Analysis and Characterization of High-molecular-weight Lignosulfonate, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* 51, 171-182 (1992).
54. Buchholz R.F., Neal, J.A., McCarthy, J.L., Effect of Molecular Weight on Certain Properties of Gymnosperm Lignin Sulfonates, 7^o ISWPC, V3, 33-41 (1992).
55. Lea D.C., An Orienting Study of the Effect of the Neutral Sulphite Semichemical Cook on the Hemicelluloses of Aspenwood. *Tappi* 37 (9): 393-399 (1954).

56. Quick, R.H., A Study of the Hemicellulose Removed During a Neutral Sulphite Semichemical Cook of Aspenwood, *Tappi* 39 (6): 357-366 (1956).
57. Amicom, Inc., Membrane Filtration- Chromatography Catalog, Publication N° 388, USA, 1995.
58. Neytzell-De Wilde, F. G., Recovery of Lignosulfonate from a Calcium Bisulfite Pulp Mill Effluent by Ultrafiltration, *Desalination* 67: 495-505 (1987).
59. D. Luque, S., Rodriguez, M., Alvarez, J. R., Coca, J., Kraft Black-Liquor Fractionation by Ultrafiltration, 1994 TAPPI Pulping Conference Proceedings, 507-512, November 10, 1994.
60. Oram, V., Vala, V., Zgafas, K., Ultrafiltration of Spent Sulfite Liquors, *Papir Celuloza* 44 (11) 235-237 (1989).
61. Potucek, F., Milichovsky, M., Fractionation of Spent Sulfite Liquors by Ultrafiltration, *Papir Celuloza* 46 (6) 121-124 (1991).
62. Kovasin, K., Norden, H., Determination of Lignosulfonate Rejection from Test Results in the Ultrafiltration of Spent Sulfite Liquor, *Svensk Papperstidning* (6) R44-R47 (1984).
63. Chimientti, E., Venica, A., Varela, A., Recovery of Lignosulfonates from Eucalyptus Spent NSSC Liquors, *ABCP Congr. Anual 16th/Congr. Latino-Am. Celulose Papel (Sao Paulo)* 3rd, vol. 2: 621-632 (1983).
64. Li, J., O'Hagan T., MacLeod, J.M., Using Ultrafiltration to Analyze the Molecular Weight Distribution of Kraft Lignin at pH 13" 7^o Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Proc., Vol. 2, 837-847, Beijing, (1993).
65. Ramamurthy, P., Poole, R., Dorica J.G., Fouling of Ultrafiltration Membranes during Treatment of CTMP Screw Press Filtrates, *JPPC* 21 (2) J50-J54 (1995).

66. Nedelcheva, M., Ivanova, N., Mladenova, S., Manufacture of Printing Papers with a High Content of Hardwood Pulp, *Tseluloza Khartiya* 13(5): 11-14, (1982).
67. Mobarak, F. El-Ashmawy, A. E., Fahmy, Y., Hemicelluloses as Additives in Papermaking. 2. The Role of Added Hemicellulose and Hemicellulose In Situ on Paper Properties", *Cellulose Chem. Technol.* 7(3): 325-335, (1973).
68. El-Ashmawy, A. E., Mobarak, F., El-Kaliobi, S., Hemicelluloses as Additives In Papermaking. (3). Effect of Hemicelluloses Isolated from Plant Raw Materials Compared to the Effect of those Isolated from Pulps on Paper Properties, *Cellulose Chem. Technol.* 10(5): 637-640, (1976).
69. Sihtola, H., Blomberg, L., New Method for Removal of Hemicelluloses from Steeping Lye when Using Low-Alpha Pulp, with Particular Reference to the Sini (Double-Steeping) Viscose Process, *Tappi J.* 57(7): 73-75, (1974).
70. Ghosh, A. K., Enhancement of Paper Strength of Container Materials Using Wet-End Additifs in an Acidic System, *Appita J.* 47(3): 227-230, 237, (1994).
71. Mobarak, F., El-Kalyoubi, S. F., Shukry, N., Hemicelluloses as Additive in Papermaking. (5). Rice-Straw and Bagasse Hemicelluloses as Retention Aid for Fillers, *Cellulose Chem. Technol.* 26(1): 125-130, (1992).
72. Eklund, D., Lindstrom, T., *Paper Chemistry : An Introduction*, Chapter V, pp.106-133 and Chapter VII, 145-191. DT Paper Science, Grankulla, Finland, (1991).
73. Scott, W.E., *Principles of Wet End Chemistry*, Chapter 5, pp.21-32 and Chapter 6, pp. 33-44. Tappi Press, Atlanta, (1996).
74. Guest, D., Effects of Secondary Fiber on Wet-End Chemistry, *Paper Technol.* 31(6): 40-43, (1990).

75. Gess, J.M., The Chemistry and Mechanics of Fine Particle Retention, Chapter 2, pp. 3-25, in : Retention of Fines and Fillers During Papermaking, J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, (1998).
76. Brouwer, P. H., Johnson M.A., Olsen, R.H., Starch and Retention, Chapter 10, p. 199-242, in : Retention of Fines and Fillers During Papermaking, J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, (1998).
77. Aloj, F.G., Trsksak R.M., Retention in Neutral and Alkaline Papermaking, Chapter 5, p. 59-108, in : Retention of Fines and Fillers During Papermaking, J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, (1998).
78. Swanson, J. W., Stratton, R. A., Huettner, D. J., Update Understanding and Improving Use of Retention Aids in Papermaking, Paper Trade J. 161(15): 31-32, (1977).
79. Strutz, M. D., Springer, A. M., Wet-end Optimization Strategy for Total Water Reuse, Tappi J., 65(3): 139-142, (1982).
80. Sidaway, S., Moore, G. K., Effect of Ionic Environment of Papermaking Fibers, PIRA Chem. Neutral Papermaking. Sem. (Slough, UK): Session 1, Paper 2, 6 pages, (1987).
81. Springer, A. M., Noe, J. S., Wegner, T. H., Measurements Needed for On-Line Control of Retention and Drainage, Tappi J. 70(4): 125-128, (1987).
82. Wallace, W. G., Practical Applications of Charge Analysis in Papermaking, Papermakers Conf. (Nashville, TN) Proc., 445-456, (1992).
83. Bley, L., Measuring the Concentration of Anionic Trash - PCD [Particle Charge Detector], Pap. Technol. 33(4): 32-37, 1992.
84. Unbehend, J.E., Wet-End Chemistry of Retention, Drainage and Formation Aids, Chapter VII in : Tappi Pulp and Paper Manufacture, Vol 6, Stock Preparation, 154, (1983).

85. Mercier, J.P., Maréchal, E., *Traité des matériaux . 13. Chimie des Polymères*, 450 pages, Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 1^o Ed., (1993).
86. Rudin, A., *The Elements of Polymer Science and Engineering*, 485 pages, Academic Press, San Diego, (1982).
87. Lin, S. Y., *Graft Polymerization of Lignosulfonate: Investigation of Reaction Mechanism and Its Relation to Property Modification*, CTAPI 7th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol. 1, pp. 16-23, Beijing, (1993).
88. Chen, R, Kokta, B. V., *Graft Copolymerization of Lignosulfonate with Methacrylic Acid and Acrylate Monomers*, ACS Symp. Ser. n°187 (Graft Copolym. LC Fibers, Hon, D. N.-S., ed.), Chapter 18, pp. 285-299, (1981).
89. Lin, S. Y., Bushar, L. L., *Process for Graft-Copolymerization Lignin with Vinylic Monomers Using Separate Streams of Initiator and Monomer*, Daishowa Chemicals Inc. (Wausau): WI: USA, U.S. pat. 4, 891, 415. Issued Jan. 2 (1990).
90. Xue, J. W., Tai, D. S., *Studies on Graft-Copolymerization of Lignosulfonate*, CTAPI 7th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol. 3, pp. 539-544, Beijing, May 25-28 (1993).
91. Lee, Y., Chen, J., *Study on Graft Copolymerization of Bagasse Kraft Lignin with Acrylamide*, Cellul. Chem. Technol. 24 (5): 611-616 Sept./Oct. (1990).
92. Chen, J.-X., Yu, J.-T., Lee, Y., Zhi, C.-S., *Comparison of Graft Copolymerization of Bagasse Kraft Lignin with Acrylamide in Water and in Organic Solvent*, Cellulose Sources & Exploitation - Ind. Utiliz. Biotechnol. Physiochem. Properties (Kennedy et al., ed.): 509-514, (c1990).
93. Meister, J. J., Patil, D. R., Tia Li, C., *Graft-Copolymerization Reaction for Lignin and the Properties of Several Classes of Products*, TAPPI Int. Symp. Wood & Pulping Chem. Proc., pp. 301-316, Raleigh, (1989).

94. Meister, J. J., Lathia, A., Chang, F.-F., Solvent Effects, Species and Extraction Method Effects, and Coinitiator Effects in the Graft-Copolymerization of Lignin, *J. Polym. Sci. (A): Polym. Chem.* 29 (10): 1465-1473, Sept. (1991).
95. Ashorn, T., New Sulfonated Lignin-Based Thinners and Filtration Control Agents for the Drilling Industry, *Mitt. Bundesforschungsanst. Forst-Holzwirtsch.* (168): 128-133, Oct. (1991).
96. Meister, J. J., Li, C. T., Synthesis and Properties of Several Cationic Graft Copolymers of Lignin, *Macromolecules* 25 (2): 611-616, (1992).
97. Meister, J. J., Chen, M.-J., Chang, F.-F., Make Polymers from Biomass, *CHEMTECH* 22 (7): 430-435, July (1992).
98. Meister, J. J., Chen, M.-J., Graft 1-Phenylethylene Copolymers of Lignin. (1). Synthesis and Proof of Copolymerization, *Macromolecules* 24 (26): 6843-6848, (1991).
99. Meister, J. J., Soluble or Crosslinked Graft Copolymers of Lignin based on Hydroxyethylmethacrylate and Acrylamide. U S pat. 5, 121, 801. Issued Jun. 16 (1992).
100. Meister, J. J., Water-Soluble Graft Copolymers of Lignin and Methods of Making the Same, U.S. pat. 4, 940, 764. Issued July 10 (1990).
101. Perry, *Manual del Ingeniero Químico*, 6° Ed., (3° Ed. en español), Sección 17, Procesos modernos de separación, pp.37-38, McGraw Hill, (1996).

**ANNEXE A: ARTICLES ÉCRITS PAR L'AUTEURE ET CITÉS
DANS LA PRÉSENTE THÈSE**

- I. Area, M.C., Valade, J.L., "Hacia una utilización integral de la madera: Revisión de los procesos de pulpado con acción química", El Papel (España), nº69, pp.47-51, abril/mayo1998. (pp. 204-209).
- II. Area, M.C., Valade, J.L., "Hacia una utilización integral de la madera: II. Revisión de la composición de licores residuales de los procesos de pulpado y de su aprovechamiento", El Papel (España), nº72, pp 67-70, septiembre/octubre 1998. (pp. 210-214).
- III. Area, M.C., Valade, J.L., "Hacia una utilización integral de la madera: III. Revisión del potencial de aprovechamiento de las ligninas" El Papel (España), nº76, pp.58-63, abril/mayo 1999. (pp. 215-221).
- IV. Area M.C., Felissia, F.E., Vénica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization.I. Pulps quality",

Proceedings of the Tappi Pulping Conference, Montréal, pp 671-681, October 1998. (pp. 222-234).

Livro Técnico do 31º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, São Paulo - SP – Brasil, pp 557-568, outubro de 1998. (235-236).
- V. Area M.C., Felissia, F.E., Vénica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent liquors",

Proceedings of the Tappi Pulping Conference, Montréal, pp 683-690, October 1998. (pp. 237-246).

Livro Técnico do 31º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, São Paulo - SP – Brasil, pp 569-576, outubro de 1998. (pp.235-236).

- VI. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A. and Valade, J.L., Symposium: « Structure and Properties of Lignocellulosic Materials », "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process", Fifth Chemical Congress of North America, Cancun, Mexico, Nov. 11-15, 1997. (pp. 247-250).
- VII. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Vénica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process.I: Identification and Quantitation of Organic Components", accepté pour publication dans Cellulose Chemistry and Technology (Rumania), septembre 1998. (pp. 251-266).
- VIII. Area, M.C., Felissia, F.E., Vénica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process II: Lignosulphonates and Hemicelluloses Molecular Weights Distributions", accepté pour publication dans Cellulose Chemistry and Technology (Rumania), décembre 1998. (pp. 267-285).
- IX. Area M.C., Martos M.S., Felissia F.E., Venica A.D., Valade J.L. "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: III. Separation of Spent Liquors Components by Ultrafiltration", Proceedings of the Tappi Pulping Conference, Orlando, (USA), pp.237-247, October 31-November 3, 1999. (pp. 286-298).
- X. Area M.C., Felissia F.E., Bengoechea D., Venica A.D., Valade J.L. "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: IV. Utilization of Spent

Liquors as Papermaking Additifs", Proceedings of the Tappi Pulping Conference, Orlando, (USA), pp 249-261, October 31-November 3, 1999. (pp. 299-313).

- XI. Area, M.C.; Valade, J.L. "Synthèse de copolymères greffés de lignine", Cellulose Chemistry and Technology (Rumania), 32, 225-240, 1998. (pp. 314-330).

EL PAPEL

LA REVISTA DE LA INDUSTRIA
PAPELERA PARA ESPAÑA Y AMERICA LATINA

EDITORIAL

Por Paquita Mulero

5

NOTICIAS DE LA INDUSTRIA

Depuración cabeza de máquina para
Papeterie Versoix en Suiza

9

Fabricación de sacos especiales

10

Mejores prestaciones para el sistema
de accionamiento de motores

12

Premio ASPAPEL de unidades
didácticas

16

IDS propone un innovador I.R. gas

18

Avanza el proyecto Saica II y siguen
las inversiones en las otras plantas

22

Mühlen Sohn presente
en Corrugated'98

23

Maquimarket'98 nuevo salón
internacional de maquinaria usada

24

Almidones para sistemas
de retención de micropartículas

26

Cerestar presenta en Corrugated'98
sus sistemas Minocar y Coromat

28



ENTREVISTA

Entrevista con Javier Salcedo Egüa
Presidente del grupo Coinpasa

32

INTERNACIONAL

El grupo Ahlstrom completa
su transformación

35

INVERSIONES

Torraspapel invierte 6.000 millones
en Sarrió Papel y Celulosa

40

QUIMICA

Faxe Paper Pigments apuesta
por el PCC

44

PROCESOS

Hacia una utilización integral
de la madera

47

PUNTO DE VISTA

Por Roberto T. Sebok

54

Un mundo globalizado, pero como ?

BOLETIN DE SUSCRIPCION

19

SERVICIO LECTORES

37

ANUNCIOS CLASIFICADOS

52

HACIA UNA UTILIZACION INTEGRAL DE LA MADERA

I. REVISION DE LOS PROCESOS DE PULPADO CON ACCION QUIMICA

MARIA CRISTINA AREA

Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Univ. Nac. de Misiones - Argentina

JACQUES L. VALADE

Centre de Recherche en Pâtes et Papiers. Université du Québec à trois Rivières - Canada

Los procesos de pulpado que utilizan acción química en mayor o menor grado generan licores residuales con un cierto contenido de materia orgánica procedente de la disolución y/o degradación de sustancias de la madera. Estos procesos representan la principal fuente de producción de lignina (entre otros subproductos). La cantidad y calidad de la lignina y otros productos orgánicos disueltos que se encuentran presentes en los licores residuales dependerá del tipo y rendimiento del proceso de producción de pulpas celulósicas. La tendencia actual se orienta a procesos que utilizan menor cantidad de productos químicos o productos no nocivos al medioambiente. Mientras que el objetivo único de los procesos de pulpado tradicionales es la obtención de pulpas, las tecnologías emergentes tienden a considerar al árbol como una materia prima global, generando múltiples productos con una tecnología única.

Si bien la lignina es base de valiosos productos, de los 50 millones de toneladas de ligninas que se producen anualmente en el mundo (75% derivadas del proceso kraft), alrededor del 94% se quema o se elimina como efluente (1). De acuerdo con datos de 1992, de los cinco millones de lignosulfonatos producidos en el mundo, sólo se comercializan tres millones (2).

Se pretende con esta serie de artículos, mostrar un panorama de los procesos de pulpado de vigencia actual y la calidad de sus licores residuales, así como su potencial de generación de subproductos. En esta primera parte, se presenta una revisión de los procesos con acción química existentes.

■ Procesos de pulpado

La fabricación de pulpas papeleras utilizando reactivos químicos consiste en separar las fibras disolviendo la lignina. La cantidad y calidad de la lignina y otros productos orgánicos disueltos que se encuentran presentes en los licores residuales dependerá del tipo y rendimiento del proceso de producción de pulpas celulósicas. Los rendimientos de los procesos más usuales a partir de los cuales pueden obtenerse cantidades interesantes de lignina y otros subproductos se presentan en la tabla 1 (versión actualizada de la que puede encontrarse en la referencia número (3)).

■ Descripción de los procesos

Se presenta a continuación una breve descripción de los procesos de fabricación de pulpas celulósicas mencionados en la tabla 1.

Sulfato

Se realiza un pretratamiento de las astillas en una solución de 2.5% a 4% aproximadamente de hidróxido de sodio (en general, se trata de una mezcla de NaOH con CO_3Na_2 como impureza), a una temperatura de 25 a 60°C y a presión atmosférica durante 30 a 120 mn, seguido de desfibración y refinación. El álcali reacciona principalmente con las hemicelulosas ablandando la pared celular, pero no reacciona con la lignina. Es un proceso adecuado para latifoliadas. Las pulpas

TABLA 1 : Procesos de producción de pulpas celulósicas con acción química

Proceso	Tratamiento	Rendimiento
Químico-mecánicos:		
Soda fría	(NaOH + refinación)	80-90%
Sulfito alcalino	(SO ₃ ⁼ alcalino + refinación)	80-90%
Químico-termomecánico	(vapor + químicos + refinación presuriz.)	65-85%
Semi-químicos:		
Sulfito neutro (NSSC)	(Na ₂ SO ₃ + Na ₂ CO ₃ + refinación)	65-90%
Sulfito neutro/AQ	(Na ₂ SO ₃ + Na ₂ CO ₃ + AQ + refinación)	65-90%
Soda	(NaOH + refinación)	65-85%
Kraft	(NaOH + Na ₂ S + refinación)	75-85%
Químicos de alto rendimiento:		
Kraft	(NaOH + Na ₂ S + refinación)	55-65%
Sulfito	(sulfito ácido de Ca, Na, Mg + refinación)	55-70%
Bisulfito	(bisulfito de Na, Mg + refinación)	55-70%
Químicos:		
Kraft	(NaOH + Na ₂ S)	40-55%
Soda/AQ	(NaOH + AQ)	40-55%
Soda/O ₂	(NaOH + O ₂)	50%
Sulfito	(sulfito ácido de Ca, Na, Mg, NH ₃)	45-55%
Bisulfito	(bisulfito de Na, Mg, NH ₃)	45-60%
Tecnologías emergentes:		
Alcell	(etanol/agua)	50%
Asam	(metanol/agua + sulfito + NaOH + antraq.)	50%
Organocell	(metanol/agua + NaOH)	50%
SEP (Tigney)	(vapor + presión + explosión)	50%
Acetosolv	(ácido acético + ClH + agua)	50%

producidas, dependiendo de las condiciones de pulpa, pueden utilizarse para corrugado medio o para papeles de impresión, como reemplazo de las pulpas mecánicas (4).

Sulfito alcalino (CMP)

Se tratan las astillas químicamente mediante su impregnación con sulfito de sodio, ajustado a pH 9 a 10 con hidróxido de sodio. La refinación es en general atmosférica. Es un tratamiento adecuado para maderas de latifoliadas. La lignina es ablandada, y los grados de sulfonación alcanzados son, en general, bajos. Se han propuesto varios sistemas de recuperación de los licores residuales,

pero en general esto no se realiza debido a su complejidad (5).

Químico-termomecánico (CTMP)

Consiste en producir el ablandamiento de las astillas mediante la impregnación de las mismas con sulfito de sodio, en medio ácido o alcalino, de acuerdo con el tipo de madera que se trate (coníferas o latifoliadas, respectivamente). Posteriormente las astillas son calentadas con vapor a temperaturas de 120 a 170 °C, y refinadas en general en un refinador presurizado. El grado de sulfonación que pueda alcanzarse dependerá del tipo de madera y de la acidez del medio (mayor en coníferas y en medio ácido) (5).

Sulfito neutro (NSSC)

Este proceso se utiliza preferentemente para la producción de pulpas de latifoliadas con el fin de ser utilizadas como corrugado medio. El licor de cocción consiste en general en una mezcla de sulfito de sodio y una pequeña cantidad de agente alcalino (2,5-5% sobre madera, 30-50 g/l) como buffer, que puede ser carbonato, bicarbonato, o hidróxido de sodio. La cantidad de sulfito utilizada usualmente para corrugado medio (rendimientos de 75-85%) es de 8-20% sobre madera. En el pulpado NSSC clásico en fase líquida, las astillas se cargan con vapor o son prevaporizadas durante 30 minutos, y luego de agregado el licor se aumenta su temperatura durante un período de 45 minutos a 2 horas hasta llegar a la temperatura máxima. La velocidad de reacción se duplica con un aumento de 10°C de temperatura, pero la selectividad del proceso disminuye a muy altas temperaturas (aumenta la pérdida de hemicelulosas). Las temperaturas finales pueden ser de 165-195°C, y el tiempo varía con el rendimiento deseado. La relación licor-madera puede variar de 1,5:1 a 4:1 (6).

Sulfito neutro/antraquinona (NSAQ)

El proceso al sulfito neutro, que fue ampliamente reemplazado por el proceso kraft en las pasadas 2 décadas en varios usos, vuelve a presentar interés con el descubrimiento de la aplicación de AQ como aditivo. Hoy en día es el candidato más fuerte para reemplazar las pulpas kraft en varias aplicaciones, ya que es más económico y aceptable para el medio ambiente. Los estudios cinéticos indican que la adición de AQ al proceso al sulfito neutro aumenta la velocidad de reacción de deslignificación y disminuye la degradación de carbohidratos, aumentando también el rendimiento (7). Otros estudios proponen que en el proceso de deslignificación al sulfito catalizado por AQ aumentan las reacciones de sulfonación, indicando que la AQ facilita la rotura de las uniones aril-éter. La adición de AQ produce

además un marcado aumento del pH inicial de la cocción, lo que facilita la deslignificación alcalina (8). Esta diferencia en la velocidad de reacción lo hace también apto para el pulpado de coníferas, mientras que el pulpado NSSC clásico se encuentra limitado a latifoliadas. Es un proceso que utiliza equipamiento de última tecnología y produce pulpas muy resistentes a muy altos rendimientos. Las pulpas pueden prepararse con diferentes rendimientos y servir como reemplazo de las kraft y en otros usos (impresión y escritura, papeles finos, absorbentes, periódico, embalajes, liner, etc... (9).

Soda

El pulpado se realiza en forma idéntica al correspondiente a la soda fría, pero a una temperatura de 170 °C. Los tiempos de tratamiento son de aproximadamente 150 minutos de elevación de temperatura y 90 minutos a temperatura máxima (10). Este proceso es usado actualmente sobre todo en pulpado semiquímico de bagazo y otros recursos fibrosos anuales (11).

Kraft

El proceso kraft convencional, ya sea batch o continuo, consiste en el agregado del licor (NaOH + impureza de Na_2CO_3 + Na_2S) a las astillas según la relación licor-madera predeterminada. El digestor se calienta hasta una temperatura de 160-180°C durante el tiempo necesario para alcanzar el grado de deslignificación deseado, en general 0.3 - 2 h. En el caso de pulpas para blanquear, se extrae aproximadamente el 90% de la lignina presente. Al terminar ese tiempo, se realiza el soplado y las pastas y el licor son descargados al blow tank. El licor gastado se separa de la pulpa por lavado a contracorriente. El licor negro es posteriormente evaporado hasta alcanzar 60% de sólidos. La carga de reactivos dependerá del grado de deslignificación deseado (número kappa), siendo en general entre 13-15% de álcali efectivo sobre madera (NaOH + $1/2 \text{Na}_2\text{S}$, como Na_2O) para n° kappa entre 10 y 100 (12). En la producción

de pulpas kraft semiquímicas para liner y corrugado medio (generalmente coníferas), se utiliza aproximadamente la mitad de reactivos de cocción que en la producción de pulpas para papel (4-7% sobre madera de álcali activo, NaOH + Na_2S como Na_2O). Los otros parámetros, como temperatura y tiempo a temperatura máxima (0.3-2 h) son los mismos que en el pulpado químico kraft (4).

Soda/AQ

Entre los aditivos utilizados para eliminar el sulfuro de las pulpas kraft, el agregado de antraquinona parece ser promisorio. Se agrega al licor de soda en una concentración de 0.05 a 0.10% sobre madera, obteniéndose grados de deslignificación, rendimientos y resistencias similares a los de las pulpas kraft (12).

Soda/O₂

Se realiza en 2 etapas. Una primera de tratamiento a la soda (0,6 a 1,4 mol/litro), relación licor/madera 4:1, 150 minutos hasta alcanzar 170°C y 90 minutos a temperatura máxima, pudiendo obtenerse rendimientos de 55-70%. La segunda etapa se lleva a cabo en solución alcalina, con 0,1- 0,8 mol/l de NaOH , relación licor/madera de 10:1, presión de oxígeno de 785 kPa, temperatura máxima 130°C, tiempo hasta esa temperatura de 60 mn y tiempo a temperatura de 90 minutos, llegando a 50% de rendimiento aproximadamente (10).

Sulfito

En el pulpado al sulfito ácido, el pH de trabajo es de 1.2 a 1.5. La cocción comienza generalmente a una temperatura de 70 a 80°C y se calienta lentamente hasta 120°C. Las máximas temperaturas son de 130-145°C. El tiempo de cocción es de alrededor de 7 horas. El pulpado al bisulfito se lleva a cabo a un pH de 3 a 5. Se trabaja a mayores temperaturas (170°C) y el ciclo típico es de 6 horas. Posee ventajas substanciales frente al proceso al sulfito ácido, en cuanto a la calidad de las pulpas y facilidad de trabajo, pero

es muy difícil la utilización de la base Ca, debido a su baja solubilidad a esos niveles de pH. En la fabricación de pulpas al sulfito de alto rendimiento, se detiene la cocción antes del punto de separación de fibras y se separan las mismas mecánicamente. Entre las bases posibles, el Ca es de fácil obtención y bajo precio (piedra caliza), pero posee baja solubilidad (salvo a pH muy bajos) y produce incrustaciones, por lo que no se ha desarrollado un sistema de recuperación. Por el contrario, el Mg puede utilizarse en un amplio rango de pH, y los reactivos pueden recuperarse de los licores por combustión. El Na como base es muy soluble en todo el rango de pH, pero no se ha encontrado un sistema de recuperación que funcione. En el caso del NH_4^+ , su solubilidad es como la del Na, pero sólo puede recuperarse por combustión el SO_2 de los licores residuales, porque el amonio se descompone en N_2 y H_2O (13).

Mercel

Este es el nombre comercial (Repap Entreprises Corp. Inc.) de un proceso Organosolv en base a etanol y agua. Ha sido desarrollado recientemente a nivel industrial y según ensayos realizados a nivel piloto, las pulpas blanqueadas de latifoliadas presentan una calidad comparable a las pulpas kraft. Sus ventajas residen en sus menores costos de capital, menor escala para una operación económicamente atractiva (requiere menores áreas forestales), un impacto ambiental significativamente menor y la producción de subproductos de potencial interés comercial (14). El árbol es tratado como un recurso integral, obteniéndose un rendimiento de utilización del 85%, de los cuales 50% es pulpa, 18-20% lignina prácticamente pura, libre de azufre y 20% otros productos, entre ellos furfural (15). El proceso se inicia con la prevaporización de astillas convencionales de latifoliadas, lo que reduce el tiempo necesario para alcanzar las altas temperaturas que se requieren en el mismo. El digestor (llamado extractor) batch se

llena con etanol acuoso proveniente de un acumulador primario, y la temperatura de astillas se eleva a 200 °C en 45 minutos. Luego, este licor es desplazado por otro proveniente del acumulador secundario y va a recuperación. Finalmente este licor en contacto con las astillas es desplazado al acumulador primario por solvente limpio (50-60% de etanol) de un acumulador terciario. El último solvente es drenado al acumulador secundario para su reutilización en el próximo batch. La pulpa es descargada y los vapores son condensados y destilados enviados al tanque de licor fresco. La pulpa es diluida con agua y enviada a blanqueo. El tiempo total del ciclo es de 6 horas. (16).

Asam

En el procesado Asam, el licor está compuesto por una mezcla de 20% de sulfito de sodio, 5% de hidróxido de sodio, 0,2% de antraquinona en metanol al 35%. La cocción se realiza a una temperatura de 175°C durante 90 minutos. El proceso es apto para coníferas y latifoliadas. Las pulpas producidas poseen un bajo tenor de lignina residual, alto rendimiento y blancura, y una resistencia superior a las pulpas kraft (17,18). En cuanto al equipamiento que requiere, es similar al kraft convencional y su sistema de recuperación de químicos inorgánicos se realiza también utilizando sulfato de sodio como make-up. La recuperación de metal es del 99,5% (19).

Organocell

En este proceso, las astillas son tratadas inicialmente con una solución metanol-agua 50:50 a 185-195°C y posteriormente con un solvente conteniendo metanol-agua 30:70 con 5-10% de NaOH sobre madera a 170°C. Las 2 etapas se producen en 1 sólo digestor continuo, separadas por su densidad. El tiempo de residencia es de 45 minutos. Este pulpado es apto para coníferas y las pulpas que se obtienen poseen resistencias similares a las kraft (17,18).

TABLA 2:
Número y distribución en el mundo de fábricas de pulpa con acción química*

CONTINENTE / PROCESO	NSSC	SODA	CMP	CTMP**	SULFITE***	KRAFT****	TOTAL
AMÉRICA DEL SUR	5	5	3	2	2	40	57
AMÉRICA CENTRAL	0	1	0	2	0	14	17
AMÉRICA DEL NORTE	18	1	5	18	35	184	300
EUROPA	24	1	3	9	80	189	306
ASIA	15	28	8	8	10	121	190
ÁFRICA	7	2	1	0	4	17	28
OCEANÍA	3	2	3	3	3	10	24
TOTAL	72	40	23	42	134	575	886
% TOTAL	8%	4,5%	3%	4,5%	15%	65%	100%

* datos aproximados. (21)

** 36% son BCTMP

*** 22% latif. blanq., 51% conif. blanq., 5% latif. no/semi blanq., 22% conif. no/semi blanq.

**** 33% latif. blanq., 40% conif. blanq., 5% latif. no/semi blanq., 22% conif. no/semi blanq.

SEP (Tigney)

El esquema básico de procesamiento consiste en el calentamiento de las astillas a elevadas temperaturas (255°C) y presiones (612 psig) durante un tiempo muy corto (30-35 segundos). Posteriormente se produce un alivio rápido, descargándose las astillas a través de unas restricciones que producen su desfibración. El tiempo de cocción depende del producto que se desea obtener. La madera sufre así una hidrólisis, catalizada por los ácidos formados en el mismo proceso. Para obtener una pulpa celulósica con un rendimiento del 50% es necesario realizar una primera extracción del material con agua, otra con etanol (opcional) y una última con soda diluida (20).

Acetosolv

En este proceso, las astillas de madera o residuos de plantas anuales son sometidos a reflujo a 110 °C en una solución al 93% de ácido acético con 0,1% de ácido clorhídrico, en una relación licor-madera de 5:1, durante 3 a 6 horas. La pulpa resultante posee un número de kappa entre 15 y 25 y es fácilmente blanqueable incorporando directamente H₂O₂, que junto con el ácido acético forma ácido peracético (1).

■ Proporción y distribución de fábricas

En cuanto al panorama mundial en lo que hace a la existencia de estos procesos, la tabla 2 presenta el número y distribución geográfica de las fábricas que utilizan pulpados con acción química, por continente y por tipo de proceso. Si bien los datos que se consignan son aproximados (extraídos de la referencia (21)), los porcentajes son válidos. Los procesos ASAM, ALCELL, SEP, ORGANOCELL, se encuentran hasta el momento en estado de tecnologías emergentes, en plantas experimentales de baja producción.

Alcell - 1 fábrica de 33 t/día de Repap Entreprises Corp. Inc. en New Brunswick, Canadá. Esta fábrica, que comenzó a funcionar en 1990 se encuentra cerrada temporalmente desde 1996 debido principalmente al contexto económico difícil del sector.

Organocell - 1 fábrica de pulpa blanqueada de 430 t/día desde 1992 de Bayerische Zellstoff AG. en Kelheim, Alemania. No se pudo verificar si aún se encuentra en funcionamiento.

Puede observarse que el proceso kraft es el que mayor número de fábricas presenta en el mundo, encontrándose

2/3 de la producción en América del Norte y Europa. Del tercio restante, el 7% se encuentra en América del Sur, y el resto está distribuido en los otros continentes. Todas las fábricas kraft incluyen ciclo de recuperación de químicos inorgánicos, pero son pocas las que recuperan trementina al sulfato y tall-oil. De las fábricas de pulpa al sulfito (ácido o bisulfito), el 70% se encuentra en Europa y del resto el 26% en América del Norte. Mientras que 1/3 de las fábricas NSSC existentes se encuentra en Europa, (sobre todo en Europa Oriental), el proceso a la soda posee vigencia actual sobre todo en Asia (70% de las fábricas), donde se utiliza principalmente para el pulpado de recursos fibrosos anuales.

Conclusiones

Es indiscutible que el proceso kraft es el más utilizado en todo el mundo. Sin embargo, la tendencia actual se orienta a procesos que utilizan menor cantidad de productos químicos, o productos no nocivos al medioambiente. Mientras que el objetivo único de los procesos de pulpado tradicionales es la obtención de pulpas, las tecnologías emergentes tienden a considerar al árbol como una materia prima global, generando múltiples productos con una tecnología única. Es posible que en el futuro, los procesos tradicionales que utilizan tecnologías de gran o mediana envergadura (kraft, sulfito), así como los otros procesos de producción en menor escala (NSSC, soda), deban hacer frente al desafío de intensificar el aprovechamiento de todos los subproductos posibles, tal de aumentar su rentabilidad y al mismo tiempo transformarse en más "amigables" hacia el medio ambiente.

Bibliografía

- (1) Nimz, H.H., Perspectives of the chemical processing of lignocelluloses. 4th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, pIIIA-IIIJ, Paris, 1987.
- (2) Faix, O., New aspects of lignin utilization in large amounts, Papier, pp 733-739 (1992).

- (3) Mc Govern, J.N., Introduction to pulping, en Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology (Casey, J.P., Ed.) Vol 1, 3rd Ed., Wiley Interscience publication, New York, p 164-165, 1980.

- (4) Marteny, W.W., Semicheical Pulping: The Neutral Sulfite Semicheical or NSSC Process, en Pulp & Paper: Chemistry and Chemical Technology, (Casey, J.P., Ed.) Vol 1, 3rd Ed., Wiley Interscience Publication, New York, p 252-291, 1980.

- (5) Kurdin, J.A., Refiner Mechanical and Thermomechanical Pulping, en Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, (Casey, J.P., Ed.) Vol 1, 3rd Ed., Wiley Interscience Publication, New York p 240-245, 1980

- (6) Worster, H.E., Semicheical pulping for corrugating grades, en Pulp and Paper Manufacture Vol 4 Sulfite Science and Technology (Tappi-CPPA eds.), 3th Ed., p 139-155, 1985

- (7) Keskin, A.; Kubek, G.J., Kinetics of Neutral Sulfite and Neutral Sulfite-AQ Pulping, TAPPI Int. Sulfite Pulping Conf. (Seattle) Proc. 25-37 (Oct.25-27, 1989)

- (8) Chen, H.T.; Ghazy, M.; Funaoka, M.; Lai, Y.Z.; The influence of Anthraquinone in Sulfite Delignification of Norway Spruce. I. Liquor pH and sulfonation, Cellul. Chem. Technology, 28, n° 1:47-54 (February 1994).

- (9) Tikka, P.O., Virkola, N.-E., Wong, A., Present Prospects of the Neutral Sulfite-Anthraquinone Process, Papier 43, n° 10A: V1-7 (Oct.1989).

- (10) Kositová, B., Ebringerová, A., Behaviour of the lignin polysaccharide complex of pine wood in soda-oxygen pulping, Appita, Vol. 47, n° 4, p 327-329, 1994.

- (11) Venter, M., van der Klashorst, G.H., The recovery of by-products

and pulping chemicals from industrial soda bagasse spent liquors, Tappi J. 72, n° 3.: 127-132, 1989.

- (12) Bryce, J.R.G., Sulfite pulping, en: Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, (Casey, J.P., Ed.) Vol 1, 3rd Ed., Wiley Interscience Publication, New York, p 291-310, 1980.

- (14) Lora, J.H., Wu, C.F., Pye, E.K., Balatinecz, J.J., Characteristics and potencial applications of lignin produced by an organosolv pulping process, en: Lignin, Properties and Materials (Glasser, W.G., Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 313-323, 1989.

- (15) Cox, J., Alcohol pulping moves from laboratory into the mill, American papermaker, p 34-36, January 1989.

- (16) Branch, B., Alcell Pulping "New kid on the block", Joint Meeting of Atlantic Branch, Technical Section CPPA, Maine-New Hampshire Tappi, Northeastern PIMA, New Brunswick, April 26, 1990

- (17) Lora, J., Klein, W., Organosolvent for small scale chemical pulping, World Pulp and Paper Technology, p 68-71, 1990.

- (18) Aziz, S., Sarkanen, k., Organosolv Pulping: a review, Tappi Journal, p 169-175, March 1989.

- (19) Schubert, H-L, Sinner, M., The Asam green field mill concept, Tappi Pulping conference, p 289-295, 1994.

- (20) Wong, A., Review of chemical products produced from the Tigney exploded aspenwood process, Joint Publication of Forestry Canadá and the Alberta Department of Forestry, Land and Wildlife, 36 p, 1986.

- (21) Pearson, J (Publisher), 1994 International Pulp and Paper Directory, (Miller Freeman Inc. Ed.) 1994.

EL PAPEL

LA REVISTA DE LA INDUSTRIA
PAPELERA PARA ESPAÑA Y AMERICA LATINA

EDITORIAL

Por Paquita Mulero

7

NOTICIAS DE LA INDUSTRIA

Nueva generación de lonas para onduladoras

9

La fusión Hercules y BetzDearborn crea un líder mundial en especialidades químicas

10

Arauco completa su línea de pasta y adquiere dos nuevos aserraderos

12

La máquina más grande de LWC será suministrada por Valmet a Haindl Papier

15

Expansión de Cerestar en sus mercados Norteamericanos del papel y ondulado

20

Acuerdo Mondragon Sistemas Metrotec SA

24

Nueva estucadora para cartón de envase de líquidos en Klabin

27

Embalaje automático de palets en Torraspapel, Sarria de Ter

31

Sistemas de corte Dienes, del mañana... hoy

32

La ofensiva tisú de Cartiere Lucchese Proyecto Lucart

34



Valmet y Raisio en colaboración para tratar aguas residuales de la industria papelera

38

Resultados - Economía

41

Punto de vista

Por Roberto T. Sebok

78

COLOMBIA

Más tisú en Papeles Nacionales

45

CHILE

Inforsa : Manutención de bobinas de alta calidad

49

VENEZUELA

La industria papelera venezolana pone Rumbo al exterior

55

QUIMICA

Bayer fortalece su posición de líder mundial como fabricante de azulantes ópticos

62

PROCESOS

Hacia una utilización integral de la madera

67

ESTADISTICAS

España, 1er trimestre de 1998

72

BOLETIN DE SUSCRIPCION

35

SERVICIO LECTORES

53

ANUNCIOS CLASIFICADOS

75

HACIA UNA UTILIZACION INTEGRAL DE LA MADERA

II. REVISION DE LA COMPOSICION DE LOS LICORES RESIDUALES DE LOS PROCESOS DE PULPADO Y DE SU APROVECHAMIENTO

MARIA CRISTINA AREA

Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Univ. Nac. de Misiones - Argentina

JACQUES L. VALADE

Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois Rivières - Canadá

Los procesos de pulpado que utilizan acción química en mayor o menor grado generan licores residuales con un cierto contenido de materia orgánica procedente de la disolución y/o degradación de sustancias de la madera. Estos procesos representan la principal fuente de producción de lignina (entre otros subproductos). Los licores residuales de estos procesos son fuente de una amplia gama de subproductos, tanto a partir de la lignina como del resto de la materia orgánica disuelta. Sin embargo, la cantidad que se aprovecha todavía es mínima (aproximadamente el 20%) con respecto a las cantidades de licor que se producen.

En cuanto a la lignina, base de valiosos productos, de los 50 millones de toneladas de lignina técnicas que se producen anualmente en el mundo (75% derivadas del proceso kraft), alrededor del 94% se quema o se elimina como efluente (1).

Introducción

Se pretende con esta serie de artículos mostrar un panorama de los procesos de pulpado de vigencia actual, la calidad de sus licores residuales y su potencial de generación de subproductos. En la primera parte, publicada en EL PAPEL n° 69 de abril/mayo 1998, se realizó una revisión de los procesos con acción química existentes (2). En esta segunda parte se presenta una revisión de la composición y características de los licores residuales de dichos procesos, así como un panorama de la utilización de los mismos. En un próximo artículo se hará referencia al aprovechamiento de las ligninas.

■ Composición y propiedad de los licores residuales

Soda

Los principales componentes de los licores negros a la soda son álcali-lignina, celulosa, hemicelulosas, inorgánicos alcalinos, sílice, etc... En el caso del pulpado de residuos agrícolas, que son los que más utilizan este proceso, los licores poseen gran cantidad de sílice, lo que aumenta su viscosidad con respecto a los que se obtienen a partir de la madera. Si bien el proceso es muy utilizado, en general se trata de plantas pequeñas (normalmente de producciones menores que 3.000 Tm/año), lo que hace antieconómica la recuperación de químicos de los

licores residuales, los cuales en general son vertidos sin tratamiento (3). En general, la viscosidad de los licores residuales a la soda es mayor que los de pulpado kraft. El comportamiento reológico de los licores negros del pulpado soda-AQ es más similar a los de soda que a los kraft (4).

Bisulfito

En la fabricación de pastas al bisulfito de calcio, es imposible recuperar los reactivos de cocción (por las incrustaciones que producen en los evaporadores). Debido a la contaminación que producen y a los costos de reactivos, estos procesos están desapareciendo. Sólo los bisulfitos de base sodio, magnesio y amonio permiten una recuperación simple de los reactivos por combustión (5). Los licores contienen hemicelulosas, lignina como lignosulfonatos y compuestos de degradación típicos de compuestos aromáticos y glucídicos (hidratos, ácidos aldehídos y alcoholes). Así, se encuentran ácidos resínicos y grasos, oligosacáridos, hexosas y pentosas, así como cantidades más o menos importantes de ácido acético, ácidos urónicos, formaldehído, alcohol metílico, etc... Como la cocción se produce en medio ácido, se produce una fuerte degradación de glucídicos. Una composición típica de licor residual de una cocción al bisulfito de abeto es: lignosulfonatos 55%, glucídicos 28%, ácidos aldónicos 5%,

ácido acético 4%, extractivos 4%, otros compuestos 4%. Sin embargo, estas cantidades varían mucho con el rendimiento de la pulpa, reportándose por ejemplo, 62% y 73% de lignosulfonatos a 50% y 44% de rendimiento respectivamente. La composición también varía según la materia prima. Por ejemplo, el contenido de monosacáridos de un licor residual de spruce (principalmente manosa) es de alrededor del 20%, mientras que en álamo y abedul llega al 30% (principalmente xilosa) (6).

Kraft

La cantidad de sólidos disueltos en el licor negro por unidad de producción de pulpa varía considerablemente con el rendimiento. Puede ser, por ejemplo, de 909 kg de sólidos por tonelada de pulpa seca al aire en un pulpado kraft de alto rendimiento, a 1590 kg/t para un grado blanqueable. Suele utilizarse 1363 kg/t como un valor de referencia (4). El licor negro llega en general a los evaporadores a una temperatura de 70-98°C, concentración de 15-23% de sólidos, y un pH = 11-12. Si la alcalinidad es más baja, aumenta la probabilidad de precipitación de la lignina. Una proporción substancial del Na se encuentra formando sales de ácidos orgánicos de lignina y carbohidratos producidos durante el pulpado. Su composición se basa en compuestos de lignina de varios pesos moleculares (4% de guayacol, vainillina y catecol), ácidos sacarínicos, sulfuros orgánicos y otros. Las sales de sodio (jabones) de los extractivos de la madera son importantes constituyentes del licor negro. Una composición típica de licor negro kraft de pino sería: álcali-lignina (incluyendo fenoles solubles), 41%; extractivos (ácidos resínicos y grasos), 3%; hidroxiacidos y lactonas, 28%; ácido acético, 5%; ácido fórmico, 3%; metanol, 1%; sulfuro, 3%; sodio, 16% (7). Una composición elemental general de licor negro concentrado (65% de sólidos disueltos) es:

C:39,0%, H:3,8%, O:33,0%, Na: 18,6%, K : 1,2%, S: 3,6%, Cl: 0,6%, otros (Si, Al, Fe, Ca, etc...) 0,2% (9). Reológicamente, los licores negros concentrados (70-75% de sólidos) se comportan como fluidos Newtonianos a 110-120°C (4).

NSSC

Los licores negros del proceso NSSC son intensamente coloreados, su olor es más suave que el de los pulpados kraft y sulfito convencional, y pueden contener productos tóxicos, dependiendo principalmente de la madera. Poseen una significativa demanda biológica de oxígeno (DBO), debida en más del 50% a las sales de sodio de los ácidos grasos. Poseen entre 10 y 13 g/l de ácido acético en forma de acetato de sodio y pequeñas cantidades de formato de sodio. Las características generales de los licores residuales son : pH 6,5 - 8,5, sólidos totales: 8 - 22%, sólidos volátiles: 43 - 52% (basados en s.t.), DBO5: 16.000 - 50.000 ppm, azúcares (principalmente pentosas): 5 - 10 g/l, lignina: 25.000 - 85.000 ppm (8). Un análisis de las hemicelulosas presentes en licores negros industriales indica que contienen hemicelulosas parcialmente degradadas con DP de 115 - 131. El contenido de pentosanos es de 16,7 - 19,3% de las sustancias orgánicas presentes (9). Una composición química reportada de un licor negro al sulfito neutro de eucalyptus (resultados en base a sólidos totales secos) es: 29% de lignosulfonatos, 6,4% de azúcares no hidrolizados, 17,3% de compuestos degradados, 41,6% de cenizas (donde 6,4% de 15,2% Na, 2,2% de Cl, 0,31% N, 0,16% Si, 0,18% K, 0,12% Ca, cantidades mínimas de otros); pH: 7,0 - 7,5 (10). Su bajo potencial calorífico (6,3 a 12,7 GJ) con respecto a los licores kraft (22 GJ) sumado a la pequeña capacidad de las instalaciones, no justifican un sistema de recuperación de ese tipo (8).

Alcell

Durante el proceso de pulpado se extraen la lignina, hemicelulosas y otros componentes de la madera, formando el licor negro. Este licor es flashado y la lignina se recupera mediante una técnica de precipitación patentada, seguida de sedimentación, centrifugación, (o filtración) y secado. El resultado es un polvo fino marrón (11). El líquido separado, que posee alcohol y sólidos disueltos (principalmente hemicelulosas parcialmente hidrolizadas,) es enviado a una torre de destilación. El destilado es retornado al tanque de licor fresco, y los materiales pesados pueden concentrarse y quemarse o aprovecharse para otros usos (12).

Asam

No hay información sobre la composición de los licores negros ni su sistema de recuperación, pero debido a la necesidad de recuperar alcohol, soda y sulfito, se supone que el proceso no será rentable en pequeña escala (13).

Organocell

Los licores de cada etapa son separados en 2 sistemas de evaporación de 4 etapas. En el caso del primer licor, la lignina precipita y el metanol se evapora. Este último se concentra en una destilación posterior a más del 90% y se reutiliza. En el segundo, la lignina no precipita. Hay 2 formas posibles de recuperar la lignina, una es acidificar el licor negro alcalino con un ácido mineral (fosfórico o sulfúrico), lo cual precipita la mayor parte de la lignina, que se filtra en un filtro prensa, se lava con agua para eliminar sales, y se seca en un spray produciendo un polvo fino. La segunda es mediante un proceso desarrollado por Organocell, para recuperar simultáneamente la lignina y el hidróxido de sodio del licor negro. La electrólisis se produce en celdas que poseen membranas de intercambio iónico entre el ánodo y el cátodo. Se hace circular la solución concentrada de licor por el ánodo de la

elda de electrodiálisis, y una solución diluida de soda por el cátodo. Cuando se aplica el voltaje, los grupos OH de la parte anódica se neutralizan y los iones sodio pasan a través de la membrana. Luego, se saturan los grupos fenólicos de la lignina, finalmente los carboxilos. A pH 4-5, la mayoría de la lignina precipita y coagula. El precipitado se separa, filtra, lava y seca como en el caso anterior. En el cátodo, la solución de soda se concentra a lo largo de la reacción (14).

SEP (Tigney)

Debido a las características del proceso, se obtienen 3 licores para poder aislar el material celulósico. En la primera extracción con agua se separan: ácido acético (30 kg/t de pulpa seca), xilosa y monómero derivados de lignina como: vainillina, siringilaldehído, furfural y metil furfural, además de otros compuestos no identificados. Esta fracción de compuestos es aproximadamente un 18 a 30% de la madera original, y el tiempo de procesamiento es de 80 a 110 segundos, respectivamente. La extracción con etanol puede realizarse o no. En ella se separan: la lignina soluble en etanol, ciertos compuestos fenólicos simples, además de ácidos grasos insaturados (ácido linoléico) y fitosteroles (sitosterol). En la tercera extracción con solución diluida de NaOH se separan la lignina soluble en el álcali, las xilosas y oligómeros de xilosa. Con 0,2 a 5% de soda se separa 5 a 12% respectivamente del material (sobre pulpa seca). El tiempo de esta etapa es de 11 segundos para 5% de soda (15).

Acetosolv

El ácido acético se recupera mediante destilación y extracción. No existen otros químicos inorgánicos a recuperar. Incorporando el extracto evaporado en agua se separa la lignina, mientras que las hemicelulosas se mantienen en solución (6).

Utilización de los licores residuales

Proceso al bisulfito

Alcohol: A partir de la fermentación anaeróbica de las hexosas contenidas en los licores sulfíticos se obtiene alcohol etílico. Si bien esto se realizó durante muchos años, actualmente no es rentable ya que se hace difícil competir con la industria petroquímica, y además utiliza sólo las hexosas (16).

Proteínas: La fermentación aeróbica de los licores residuales transforma las hexosas y pentosas en proteínas comestibles ricas en vitaminas (sobre todo B), siendo aptas para destinarse a la alimentación animal. En este sentido se han desarrollado varios procesos, entre ellos la producción de levadura de torula (*Candida utilis*) en Alemania, y la proteína Pekilo (*Paecilomyces varioti*) en Finlandia, de características similares al anterior pero más fácil de separar por filtración. La producción de esta biomasa reduce considerablemente la DBO, ya que elimina todos los glúcidos. Esto ha sido utilizado sobre todo en licores residuales bisulfíticos de pulpado de latifoliadas (16). La producción de levadura de torula en 1980 fue de aproximadamente 9.000 t.

Proceso kraft

Trementina: La trementina se recupera de los gases que se desprenden del digestor durante la cocción de pinos y otras resinosas. Es necesario fraccionarla para eliminar los compuestos sulfurados de mal olor. Esta trementina ha reemplazado casi completamente a la que se obtiene directamente por vaporización de madera (el 80% en USA proviene del pulpado kraft). La trementina pertenece al grupo de los terpenos, comprendiendo una mezcla de hidrocarburos etilénicos cíclicos, siendo su principal componente el pineno. La cantidad y composición dependen de la especie de madera y del tiempo de almacenamiento, siendo máximo su rendimiento con madera fresca, y per-

diéndose hasta el 80% después de 30 semanas de estacionamiento. Su composición aproximada es 60-80% de pineno, (20-30% de pineno, 5-12% de otros terpenos). Se la utiliza como solvente y síntesis de numerosos productos, como perfumes, adhesivos, insecticidas, etc... (16).

Tall-oil: Durante el ciclo de recuperación de licores kraft, se separan en la evaporación los jabones, ácidos resínicos y ácidos grasos que flotan en la superficie. Luego de una acidificación, con ácido sulfúrico, esta sustancia se convierte en un líquido oleoso llamado tall-oil. Tras su refinación, este producto se utiliza en la preparación de pinturas, adhesivos, tintas de impresión, etc... (16).

Ácidos orgánicos: Es posible separar también los ácidos carboxílicos que son abundantes en los licores residuales kraft. Estos ácidos o sus sales de sodio, provienen de la degradación alcalina de las hemicelulosas y parte de la celulosa. El potencial de formación de ácidos orgánicos por tonelada de pasta kraft puede ser: ácido acético 50-100 kg, ácido fórmico 40-50 kg, hidroxiácidos (láctico, glicólico y otros más complejos) 20-30 kg. Por acidificación de los licores concentrados a pH = 1,5 y mediante resinas de intercambio iónico o ácido sulfúrico, los ácidos se liberan y una gran cantidad de la lignina precipita. Por destilación o extracción se separan los ácidos fórmico y acético. Por oxidación catalítica de los licores negros desulfatados puede obtenerse ácido oxálico, puro o cristalizado, y además ácido ftálico, (10 a 13%), utilizable como base de resinas y plásticos (5).

Proceso NSSC

Sulfato de sodio: Como producto de reacción en la obtención de ácidos, o como subproducto de la combustión de los licores negros concentrados se obtiene sulfato de sodio (salt cake), que se comercializa como make up para el ciclo de recuperación kraft.

Ácidos acético y fórmico : El licor negro se evapora a 40% de sólidos, se acidifica con ácido sulfúrico, y los ácidos acético y fórmico formados a partir de las hemicelulosas se extraen con butanona-2. La separación involucra la destilación azeotrópica única. El ácido acético se vende en grado glaciar, pero el fórmico ya no se produce.

Alcell

Furfural : En la destilación del licor gastado, cerca del tope, puede recuperarse furfural al 70% (12). Dupont ha expresado su interés en este producto para la obtención de plásticos y estabilizantes de emulsiones. Se supone que puede llegar a ser uno de los subproductos de fabricación más importantes en el futuro (17).

Conclusión

Los licores residuales de los procesos de pulpado con acción química son fuente de una amplia gama de subproductos, tanto a partir de la lignina (lo cual se presentará en un próximo artículo), como del resto de la materia orgánica disuelta. Sin embargo, la cantidad que se aprovecha todavía es mínima (aproximadamente el 20%) con respecto a las cantidades de licor que se producen. De acuerdo con las cifras que se muestran en el primer artículo de esta serie, es evidente que los procesos existentes en los países en vías de desarrollo son los que presentan las menores posibilidades de recuperación de subproductos. Asimismo, dentro de los procesos en los que podría plantearse una cierta recuperación de químicos, la misma no se realiza. El motivo puede atribuirse a que su principal preocupación actual es producir (para fortalecer sus economías), y a que no existen, por otra parte, presiones legislativas suficientes que obliguen a disminuir la tasa de contaminación enviada con los efluentes a los cursos de agua. Es posible que cuando las medidas tendientes a asegurar la protección del medio ambiente comiencen a aplicarse con cierto rigor

también en estos países, la separación y utilización de la materia orgánica presente en los licores residuales se popularice, presentándose como una

alternativa económicamente válida frente a la necesidad de instalación de sistemas complejos de tratamientos de efluentes. ■

Bibliografía

- (1) Faix, O., New aspects of lignin utilization in large amounts, *papier*, p 733-739, 1992
- (2) Area, M.C., Valade, J.L. Hacia una utilización integral de la madera: 1. Revisión de los procesos de pulpado con acción química, *El Papel*, abril/mayo 1998, pp 47-51.
- (3) Jun, W. Fangeng, Ch., Baoqi, M., Heavy crude oil sweepment with alkaline black liquor, 7th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, Vol. 2, p 863-868, Beijing, 1993.
- (4) Grace, T.M., Black Liquor evaporation, en *Pulp and Paper Manufacture Vol. 5, Alkaline Pulping*, (TAPPI-CPPA Eds.), 3th Ed., p 477-530, 1989.
- (5) Dumon, R., Gélus, M., La valorisation chimique du bois, Masson, Paris, p 100-119, 1982.
- (6) Nimz, H.H., Perspectives of the chemical processing of lignocelluloses, 4th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, p IIIA-IIIJ, Paris, 19487.
- (7) Marton, J., Reactions in alkaline pulping, en: *Lignins, occurrence, formation, structure and reactions* (Sarkanen K.V., Ludwig, C.H., Eds.), Wiley- Interscience, New York, p 639-694, 1971.
- (8) Worster, H.E., Semicheical Pulping for corrugating grades, en *Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science and Technology*, (TAPPI-CPPA Eds.), 3th Ed., p 130-158, 1985.
- (9) Sukhanova, G.P., Novozhilov, I.V.; Bogomolov, B.D., Hemicelluloses in Spent Liquors after Semicheical Pulping, *Khim. Drev.* (Riga) no. 2: 62-65 (March/April 1988).
- (10) Venica, A. Composicion quimica del producto "lignosulfonato Masuh", comunicacion personal, 1992.
- (11) Lora, J.H., Wu, C.F., Pye, E.K., Balatinecz, J.J., Characteristics and potential applications of lignin produced by an organosolv pulping process, en: *Lignin, Properties and Materials* (Glasser, W.G., Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 313-323, 1989.
- (12) Branch, B., Alcell Pulping "New kid on the block", joint Meeting of Atlantic Branch, Technical Section CPPA, Maine-New Hampshire TAPPI, Northeastern PIMA, New Brunswick, april 26, 1990.
- (13) Lora J., Klein, W., Organosolv for small scale chemical pulping, *World Pulp and Paper Technology*, p 68-71, 1990.
- (14) Zitzelsberger, W., Production of lignin from the Organocell Pulping Process, *Mitt Bundesforschungsanst. Forst- Holzwirtsch.* no. 168: 15-21 (Oct.1991).
- (15) Wong, A., Review of chemical products produced from the Tigney exploded aspen-wood Process, Joint Publication of Forestry Canada and the alberta Department of Forestry, Land and Wildlife, 36 p, 1986.
- (16) Lapointe, R.E., Précis de chimie de la cellulose, Cegep de Trois Rivières, Trois-Rivières, p 77-100, 1989.
- (17) Fales, G., Repap Readies Alcell trial plant for further expansion, *Paper AGe*, October 1988, p 40.

EL PAPEL

LA REVISTA DE LA INDUSTRIA PAPELERA
PARA ESPAÑA Y AMERICA LATINA

EDITORIAL

Por Paquita Mulero

7

NOTICIAS DE LA INDUSTRIA

Nuevo transmisor de consistencia de BTG

9

Sunds Defibrator propone la compra de Küsters

10

Voith Sulzer Tolosa suministra dos prensas de zapata

12

Un analizador que mide la composición de las lejías verdes y blancas en procesos recausticizadores kraft

17

Ence registra pérdidas

23

Sistemas de monitorización de SKF

25

ENVASE/EMBALAJE

Avanza el proyecto SAICA III con la adjudicación de la maquinaria principal

26

UPM Converting : inversiones en kraft y sacos de papel

31

Cartones para líquidos : sustitución del aluminio por un revestimiento barrera

32



PREPARACION DE PASTA

El universal pulp screen : aplicaciones en el Sur de Europa

38

MANTENIMIENTO

Análisis de vibraciones en la sección de prensas

43

RECICLADO

Líder en reciclado, España confía en la nueva directiva sobre residuos para incrementar su recuperación

49

Europa unifica criterios en calidades de recuperación

52

MANIFESTACION

Exito de la edición MaqPaper en la Fira d'Igualada

55

SECADO

IDS inaugura su nuevo centro de producción

57

PROCESOS

Hacia una utilización integral de la madera

58

BALANCE PAPELERO

Europa

64

España

66

PUNTO DE VISTA

Por Roberto Sebok

70

BOLETIN DE SUSCRIPCION

35

SERVICIO LECTORES

53

ANUNCIOS CLASIFICADOS

68

HACIA UNA UTILIZACION INTEGRAL DE LA MADERA

III REVISION DEL POTENCIAL DE APROVECHAMIENTO DE LAS LIGNINAS

Los procesos de pulpado que utilizan acción química en mayor o menor grado general licores residuales con un cierto contenido de materia orgánica procedente de la disolución y/o degradación de sustancias de la madera. Estos procesos representan la principal fuente de producción de lignina (entre otros subproductos). Si bien la lignina es base de valiosos productos, de los 50 millones de toneladas de ligninas técnicas que se producen anualmente en el mundo (75% derivadas del proceso kraft), alrededor del 94% se quema o se elimina como efluente (1). Mientras que el objetivo único de los procesos de pulpado tradicionales es la obtención de pulpas, las tecnologías emergentes tienden a considerar al árbol como una materia global, generando múltiples productos.

Se pretende con esta serie de artículos mostrar un panorama de los procesos de pulpado con acción química de vigencia actual, la calidad de sus licores residuales, y su potencial de generación de subproductos. En la primera y segunda parte (2,3), publicadas en la revista *El Papel* en los números 69 de abril/mayo y 72 de septiembre/octubre, ambos en 1998, se presentaron: Una revisión de los procesos existentes, de la composición y características de sus licores residuales, así como un panorama de la utilización actual de los mismos. En este artículo se hace referencia al aprovechamiento de las ligninas.

■ Utilización de ligninas

La utilización presente y futura de la lignina se basa en sus propiedades dispersantes, adhesivas y surfactantes. Sin embargo, su aprovechamiento se encuentra limitado con respecto a su potencial. Las razones de esta restricción son :

- la estructura compleja de la lignina y sus derivados (uniones C-C difíciles de romper)
- su falta de homogeneidad y su polidispersidad, (altos costos de fraccionamiento y modificación)
- su elevada cantidad de impurezas
- el considerable contenido de azufre de las ligninas kraft y los lignosulfonatos
- los altos costos de purificación y procesamiento de los licores crudos
- su elevado contenido de oxígeno e higroscopicidad.

■ Los campos de utilización actuales de la lignina pueden dividirse en cuatro grandes grupos :

- Lignina como parte remanente de las pulpas en los procesos de alto rendimiento
- Lignina como combustible
- Lignina como compuesto polimérico
- Lignina como fuente de productos químicos de bajo peso molecular

Lignina como parte remanente de las pulpas en los procesos de alto rendimiento —
Los progresos en la preservación de la blancura de las pulpas lignificadas, así

como en la hidrofiliación de la lignina remanente, determinarán la mayor utilización de estas pulpas. La lignina que acompaña a las fibras en las pastas de alto rendimiento puede ser aprovechada, por ejemplo, como base de un kraft-copolimerización con algún polímero hidrofílico tal como el ácido acrílico para aumentar su resistencia.

Lignina como combustible

El uso de la lignina como recurso energético sigue predominando actualmente. La mayoría de la lignina kraft es utilizada con este fin, debido a que la recuperación de los químicos del proceso está basada en la incineración del licor negro. Los valores de calor específico de los licores negros kraft de pino y de abedul son de aproximadamente 4.130 y 3.660 Kcal/kg respectivamente (24-26 Mj/kg, 1kg de lignina es equivalente a 0,6 kg de petróleo (1,4). El valor calorífico de la materia orgánica en el licor es un factor económico importante teniendo en cuenta el elevado precio de los otros combustibles como el gas o el fuel.

Lignina como compuesto polimérico

Mientras que las ligninas no sulfonadas se utilizan como estabilizantes y emulsificantes en la industria del asfalto, co-reactantes en la producción de adhesivos fenólicos (reemplazando parcialmente el fenol de la resina pura), coagulantes de proteínas en medios grasos, y floculantes en procesamiento de efluentes, las ligninas sulfonadas funcionan como dispersantes en sistemas acuosos, y ayudan a solubilizar materiales insolubles, utilizándose en la fabricación de cerámica, pigmentos, sistemas de tratamiento de aguas, etc (5,6).

Algunas ligninas no sulfonadas especialmente modificadas pueden actuar como secuestrantes de metales pesados y tierras alcalinas manteniéndose solubles, mientras que en el caso de

las ligninas sulfonadas, el complejo se vuelve insoluble y puede separarse. Los productos de lignina también son conocidos por su habilidad para reducir el tamaño de partículas, reducir la viscosidad de suspensiones, inhibir el crecimiento cristalino, secuestrar y complejar metales, y funcionar como carrier interactivo.

En general los usos actuales de las álcali-ligninas, lignosulfonatos y ligninas modificadas pueden describirse como sigue (7) :

Dispersantes para : carbón activado, insecticidas, herbicidas, pesticidas, caolines, tinturas, pigmentos, cerámicas.

Estabilizantes, emulsificantes para : suelos, asfaltos, caminos, ceras, aceite en agua, gomas, jabones, latex, espumas contra el fuego.

Secuestrantes de metales pesados : agua industrial, micronutrientes agrícolas.

Aditivos para : barros de perforación (drilling muds), molienda de cemento, depuradores industriales, agentes tánicos, gomas, plásticos vinílicos.

Adhesivos para : pellets para alimentación animal, tintas de impresión, minerales, laminados, oro (foundry cores).

Co-reactantes para : urea-formaldehído, fenoles, furanos, epóxidos, uretanos.

Otros : Coagulantes de proteínas, coloides protectores en calderas, resinas de intercambio iónico, (oxygen scavenger), componentes de placas de baterías.

En un futuro cercano se incrementará seguramente el uso de ligninas como acondicionadores de suelos. Esto se logra mediante la incorporación de nitrógeno (mediante uniones iónicas y orgánicas) en la molécula de la ligni-

na. Estos productos que hace dos décadas no podían competir con los tradicionales, son menos contaminantes que los productos minerales (1).

Un mercado futuro prometedor puede ser la utilización de la lignina kraft en goma estirenobutadieno reforzada (SBR), reemplazando al carbón activado. Sin embargo, la aplicación futura más importante se basa en las propiedades adhesivas de los productos de lignina para fijar térmicamente resinas y plásticos. Se han realizado estudios intensivos utilizando lignina como co-reactante en adhesivos fenol-formaldehído para compuestos de madera del tipo tableros de partículas y de fibras y compensados. La lignina puede reemplazar hasta el 70% de los compuestos del fenol sin alterar las propiedades de los tableros.

Estudios recientes demostraron que la lignina organosolv de roble (red oak) puede reemplazar con éxito a las resinas fenol-formaldehído hasta en un 35% (8). Mientras que las ligninas provenientes del proceso de explosión de vapor (SEL) muestran en principio propiedades de adhesión muy pobres (9), las mismas pueden aumentar si se les aplica una fenólisis en ácido sulfúrico, obteniéndose resultados similares a los de resinas fenólicas (10).

Otra aplicación interesante puede ser su conversión a polioles por oxialquilación, que pueden luego ser procesados para formar espumas de poliuretano, adhesivos y recubrimientos. En particular las ligninas organosolv, libres de azufre, menos condensadas y menos degradadas, pueden ser materiales adecuados para esta utilización de alto valor. Con contenidos de lignina de 20 a 30% pueden obtenerse poliuretanos de buena calidad. La utilización de las ligninas organosolv como extensor en plásticos polivinílicos también se ha estudiado pero sin resultados aceptables (11).

Lignina como fuente de productos químicos de bajo peso molecular

Las principales rutas de obtención de estos compuestos son la oxidación o hidrólisis alcalina, fusión alcalina, desmetilación nucleofílica alcalina, pirólisis e hidrogenólisis. Como las cantidades de estos compuestos que se producen son muy bajas, su manufactura no interfiere con la utilización de lignina como combustible u otros usos.

Por degradación alcalina, ya sea hidrólisis con hidróxido de sodio o una oxidación suave (por ejemplo con nitrobenzono en medio alcalino), se cortan las cadenas laterales, se crea una función aldehído sobre el C. y se obtiene vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído). Esto es solamente rentable a partir de lignosulfonatos de coníferas, ya que en las de latifoliadas se obtiene también siringilaldehído y es imposible separarlos. El rendimiento práctico de vainillina es del 5-10%. Si bien pueden obtenerse numerosos productos a partir de vainillina (preparación de plásticos, preservantes y aromatizantes de alimentos, productos medicinales, poliésteres), sus usos están limitados porque no son económicamente competitivos con los procedimientos convencionales.

Por desmetilación nucleofílica alcalina con agregado de azufre se producen también industrialmente dimetilsulfuro (DMS) y dimetilsulfóxido (DMSO). Si se somete la lignina a una oxidación enérgica, por ejemplo con permanganato, y posterior metilación, se obtienen ácidos carboxílicos, como el ácido verátrico, o trimetilgálico.

Mediante la pirólisis de la lignina en presencia de hidrógeno (hidrogenólisis) y de un catalizador como el níquel, se produce una hidrogenación catalítica de tipo hidrocracking con ruptura de la red molecular y formación de fenoles, en una mezcla muy compleja.

■ Procesos de separación y purificación

Lignosulfonatos

Aproximadamente el 60% de los lignosulfonatos se producen en base calcio. En general es necesario purificarlos, separando los carbohidratos y los otros compuestos.

La electrodiálisis (proceso BALC) produce un licor constituido por ácidos lignosulfónicos suficientemente puros, de alto peso molecular.

Los licores al bisulfito de calcio pueden tratarse con ácido sulfúrico, y el filtrado seco es un polvo que puede utilizarse tal cual en los tableros de partículas.

Por tratamiento alcalino moderado, los azúcares se convierten en ácidos sacarínicos, y los lignosulfonatos no se degradan.

El proceso Marathon Howard para bisulfito de calcio permite producir vainillina, ácidos sacarínicos, un precipitado de lignosulfonato de calcio (que puede ser filtrado, secado y convertido en ácido sulfónico) y regenera el sulfito de calcio. Consiste básicamente en la precipitación fraccionada de sales de calcio mediante una lechada de cal cambiando el pH y el tenor de Ca en 3 reactores diferentes. Los procesos Monsanto y Nuevo Ontario perfeccionaron el anterior, permitiendo la separación de ácido oxálico.

El proceso Pritchard-Fraxon trata los licores con una resina de intercambio iónico ácida, y luego regenera la resina mediante una solución de acetona y SO₂ en agua. De esta forma puede utilizarse también el licor libre de cationes.

Estudios de separación de licores residuales al sulfito (SSL) de base Ca mediante cromatografía de exclusión iónica realizados en laboratorio y planta piloto, demostraron que el uso

de resinas de intercambio catiónicas fuertemente ácidas, de la misma forma iónica de licores residuales al sulfito elimina la necesidad de regeneración entre porciones del licor, las cuales son desplazadas directamente con agua. El efluente puede dividirse en 4 fracciones: una primera con 92% de lignosulfonatos libres de azúcares, la segunda con 75-80% de lignosulfonatos y 3% de azúcares, la tercera con 75% de azúcares y la cuarta con azúcares y lignosulfonatos (12).

Por tratamiento con acetona pueden precipitarse primero los polisacáridos y luego los monosacáridos, para obtener los lignosulfonatos con 90% de pureza.

También pueden utilizarse solventes (como etanol hirviendo) para separar xilosa o manosa (principales contaminantes).

Un estudio realizado en Bulgaria donde se fabrican 35.000 toneladas por año de pulpas NSSC, resultando en la generación de 40.000 toneladas por año de licor negro NSSC, utiliza un método de separar los lignosulfonatos de los licores, basado en la precipitación con solventes. El uso de cloruro de cobalto hexamonio, es solamente adecuado para licores débiles (baja densidad, bajo contenido de sólidos). Los solventes orgánicos más adecuados para la aislación de lignosulfonatos por precipitación son aquellos que poseen una constante dieléctrica menor que la del aceptor, comparable a la del agua. Se realizaron estudios de aislación de lignosulfonatos con AcOH, DMF, y MeOH en licores NSSC de diferentes densidades. Todos los solventes son igualmente efectivos en una relación óptima de 1:5. Sin embargo, el uso de MeOH se recomienda, debido a su baja toxicidad y facilidad de recuperación. La cantidad de lignosulfonatos precipitada con MeOH corresponde a su cantidad en el licor a un contenido de sólidos

dos mayor del 40%. La determinación de la concentración de lignosulfonatos a contenidos de sólidos de 10-40% requiere el uso de coeficientes de correlación (13).

La ultrafiltración por membranas especiales permite obtener lignosulfonatos de alta pureza. Los trabajos que se presentan a continuación demuestran que estos sistemas se están difundiendo actualmente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la separación de lignosulfonatos por este medio no se realiza todavía en escala industrial.

En un trabajo sobre separación de licores residuales al sulfito diluidos, base Ca y base Na parcialmente desacarinizados mediante ultrafiltración con 2 tipos de membranas orgánicas polisulfónicas, la más adecuada resultó tener un punto de corte (Cut off point, COP), de 6.000. Las pérdidas de Ca y Na nunca excedieron el 35%. La eliminación de inorgánicos y orgánicos de bajo peso molecular fue satisfactoria. La composición de licores residuales al sulfito de Ca (posterior a una fermentación alcohólica) era de 11,6% de azúcares totales (TS), 14,8% de azúcares reductores (RS), 13,5% de cenizas, y la del concentrado resultante de la ultrafiltración: 23,6% de TS, 7,4% de RS y 11,3% de cenizas (14).

En la ultrafiltración de licores residuales al sulfito de pulpado al bisulfito de magnesio y licores de blanqueo con oxígeno, usando 3 tipos de membranas (tamaños de poro de 2.000-10.000 daltons), los resultados mostraron que para la separación de lignosulfonatos, las membranas con tamaño de poro de 10.000 daltons (PM10) dan los mejores resultados. Los lignosulfonatos obtenidos contenían pequeñas cantidades de azúcares. Las membranas con poros más pequeños retienen más azúcares y su producción es significativamente menor comparada con la PM10. Se trabajó con un equipo de ultrafiltra-

ción de laboratorio producido por la compañía Alfa-Laval y las membranas fueron de tipo Hollow Fibre de la compañía Romicon (15).

Otro estudio asevera que la tecnología más efectiva para la utilización de licores residuales al sulfito y el exceso de agua de la fábrica, incluye limpieza previa, ultrafiltración y secado. La ultrafiltración hace posible espesar los licores residuales al sulfito a una consistencia de 20% o mayor. Teniendo en cuenta su alto contenido de sólidos, las instalaciones de ultrafiltración de tipo tubo son las más eficientes. Los estudios realizados con un prototipo indican que el licor débil de los licores residuales al sulfito puede separarse hasta 10-13% (16).

En la fábrica Fort William División de Abitibi-Price (Canadá) se realizaron estudios para mejorar el pulpado de tipo quimimecánico (SCMP) en presencia de 0,05-0,1% de la sal disódica de antraquinona (SAQ). La elevada cantidad de materia orgánica coloidal presente en los licores débiles reciclados produce el quemado de las astillas y problemas de incrustaciones y taponamientos en los sistemas de preparación del licor. Estudios de laboratorio mostraron que las sustancias coloidales y los lignosulfonatos de alto peso molecular pueden separarse mediante ultrafiltración. Se instaló un sistema Du Pont de ultrafiltración con membranas de ZOSS (óxido de zirconio) en 1990, que comprende 12 módulos de arreglo flexible. Cada módulo consistente en una serpentina de membrana tubular de 140 m de largo y 1,54 cm de diámetro interno. La membrana extrae esencialmente la turbidez del licor y reduce el color y sólidos totales en 95 y 25-56%, respectivamente. El promedio de rechazo de sulfato es de 10-12% durante el ciclo de operación. La separación obtenida produce un reciclaje aceptable, pero no se reporta que se utilicen los lignosulfonatos separados (17).

En otro estudio, licores al bisulfito de magnesio sin fermentar y fermentados se fraccionaron en un sistema de ultrafiltración en 3 etapas, en las cuales el permeado de la etapa precedente se alimentó a la etapa siguiente. La capacidad de separación de las tres membranas polisulfónicas era de 10.000, 5.000 y 2.000 g/M. Un aumento en la temperatura de alimentación de licores residuales al sulfito mejora la permeabilidad de la membrana. Los caudales a través de la membrana y la selectividad dependen del tamaño del poro y de la concentración de sustancias alimentadas. La membrana con capacidad de separación de 10.000 g/M fue la más adecuada para extraer los lignosulfonatos. Con la membrana de 2.000 g/M puede obtenerse una separación más fina, pero los caudales son muy bajos para uso industrial. El menor consumo de energía se obtuvo con la membrana de 5.000 g/M (18).

Lignina Kraft

La álcali-lignina puede recuperarse con altos rendimientos de los licores por acidificación (pH 8-9), precipitándose una gran parte de la lignina como una sal ácida. Luego de la disolución de la sal de lignina en agua y su reprecipitación con ácido sulfúrico diluido caliente, se obtiene una lignina que sólo es soluble en soluciones alcalinas, lo cual es una severa restricción para su utilización técnica. Para volverlas solubles en agua es necesario sulfonarla, o bien modificarlas mediante otros procesos como etherificación, esterificación, nitración, cloración, oxidación o desmetilación.

Estudios recientes realizados sobre la separación y fraccionamiento de ligninas kraft precipitadas con ácidos diferentes y fraccionadas con solventes orgánicos de distinta polaridad, muestran la heterogeneidad de las distintas fracciones en cuanto a la cantidad, composición y estructura química de las diferentes fracciones

sino también su variación con el ácido utilizado en su precipitación (19).

Varios trabajos presentan la ultrafiltración como un método válido de separación de las ligninas kraft de los licores negros (20), así como para fraccionarlas, con fines industriales o analíticos (21). Por ejemplo, en la producción de adhesivos a partir de lignina kraft, se ha probado que es preferible trabajar con una fracción de alto peso molecular (mayor de 5.000 Dalton). Mediante ultrafiltración pueden separarse los compuestos de bajo peso molecular, aumentando adecuadamente la fracción deseada (22).

Ligninas Alcell

El método de recuperación propuesto de la lignina Alcell produce un producto de peso molecular de 800 a 1.500 g/mol, una polidispersidad menor de 4, un contenido de metoxilos similar al de la lignina nativa (20% para latifoliadas y 14% para coníferas), y una temperatura de transición entre 130 y 150°C (23). La lignina se separa del licor negro residual mediante dilución (con agua y ácido) y enfriamiento. El contenido de alcohol del licor diluido es menor del 30% (mejor entre 12 y 21%). Su temperatura es menor de 60°C (mejor entre 40 y 50°C) y su pH menor que 3 (mejor entre 1.5 y 2.5). La lignina precipita con un alto rendimiento y elevado contenido de sólidos. La separación se realiza mediante sedimentación hasta obtener una pasta de 6 a 12% de sólidos, y posterior centrifugación hasta formar una torta de 30-40% de sólidos, que finalmente se seca formando un polvo fino.

Si bien el proceso es muy reciente, y todavía no existe una industrialización de sus subproductos, se han explorado algunas aplicaciones como puede ser: adhesivos para madera, compuestos moldeados, retardantes de llamas, aditivo de combustibles diesel, aditi-

vos papeleros, aditivos para la liberación lenta de químicos agrícolas, veterinarios y farmacéuticos, materiales aislantes, surfactantes, materiales de fricción, extendedores de asfalto, refuerzo de gomas, aplicaciones médicas, ingeniería de plásticos, antioxidantes, químicos de bajo peso molecular. En general su performance parece ser superior a las ligninas comercialmente disponibles. Un uso interesante es la fabricación de espumas de poliuretano resistentes al fuego, mediante la hidroxipropilación de la lignina.

Estudios realizados en su utilización en la fabricación de paneles, en sustitución de las resinas fenol-formaldehído han demostrado que una sustitución del 30% de ligninas Alcell ácidas, neutras o alcalinas en paneles muestran aceptables valores de absorción de agua, buena adhesión y mejores resistencias (módulo de ruptura) (11).

Ligninas SEP (Tigney)

Las características de estas ligninas en cuanto a su peso molecular son bien diferentes de las de las ligninas preparadas en alcohol o en soluciones alcalinas (24). En la fracción extraída con alcohol (lignina de tipo B) se encontró una cierta polimerización auto-oxidativa con el tiempo, o que sugiere que el envejecimiento de este material influye en forma importante en sus propiedades. Cuando se intentó utilizar esta lignina como puente químico para la mezcla metanol-diesel, se encontró que la misma es 85% soluble en metanol, y el 15% restante forma un depósito gomoso en las paredes del aparato. La lignina de tipo A ha demostrado una performance más pobre que las convencionales, tanto como adhesivo de paneles en reemplazo de las resinas fenol-formaldehído, que como aditivo de perforaciones (drilling mud), por lo cual todavía no se ha encontrado un uso aceptable de la misma.

■ Conclusiones

El aprovechamiento de las ligninas procedentes de licores residuales de procesos de pulpaado con acción química es un campo de creciente importancia a nivel internacional, como lo demuestra el número creciente de investigaciones y patentes reportadas en los últimos años. A partir de pequeñas cantidades de lignina puede generarse un gran número de productos de alto valor agregado. En el caso del proceso kraft, la separación de una parte de la lignina permite igualmente la combustión del remanente en el sistema de recuperación de los reactivos químicos inorgánicos. Los nuevos procesos, en particular los Organosolv, incluyen desde su concepción la producción de una calidad particular de lignina, apta para determinados usos. En los procesos al sulfito ácido y bisulfito, es donde se aprovechan en mayor parte los diferentes productos provenientes de los licores residuales, entre ellos los lignosulfonatos. Una profundización del conocimiento de la composición de los licores residuales a la soda y al sulfito neutro, de la calidad y formas de separación de sus componentes y de la utilización de los mismos, puede ayudar a mejorar la rentabilidad de estos procesos, difundidos principalmente en los países en vías de desarrollo.

* *María Cristina Area es la directora del programa de investigación de celulosa y papel de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, en la Universidad Nacional de Misiones, en Posadas, Misiones, Argentina.*

* *Jacques Luis Valade dirige el Centro de investigación de pastas y papeles en la Université du Québec à Trois Rivières, en Quebec, Canadá.*

Redear con un círculo el n° 176 en la tarjeta de información

Bibliografía

- (1) Faix, O. New aspects of lignin utilization in large amounts. *Papier*, p. 733-739, 1992.
- (2) Area, M.C., Valade, J.L. Hacia una utilización de la madera. I. Revisión de los procesos de pulpado con acción química. *El Papel* n° 69, pp 47-51 abril/mayo 1998.
- (3) Area M.C., Valade, J.L. Hacia una utilización de la madera. II. Revisión de la composición de los procesos de pulpado y de su aprovechamiento. *El Papel*, n° 72, pp 67-70, sept./oct. 1998.
- (4) Nimz, H.H., Perspectives of the chemical processing of lignocelluloses, 4th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, pIIIA-pIIII, Paris, 1987.
- (5) Dumon, R., Gélus, M., La valorisation chimique du bois, Masson, París, p 100-119, 1982.
- (6) Anonymous, Appendix, en *Lignin, Properties and Materials* (Glasser, W.G. Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 524-528, 1989.
- (7) Fengel, D., Wegener, G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, W. de Gruyter, New York, p 132-181, p 542-555, 1984.
- (8) Cok, P.M., Sellers, T.Jr., Organosolv lignin-modified phenolic resins, en : *Lignin, properties and Materials* (Glasser, W.G. Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 324-333, 1989.
- (9) Cyr N., Ritchie, G.S., Estimating the adhesive quality of lignins for internal bond strength, en: *Ligning, properties and Materials* (Glasser, W.G. Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 372-381, 1989.
- (10) Ono, H.S., Sudo, K., Wood adhesives from phenolysis lignin, en : *Lignin, properties and Materials* (Glasser, W.G. Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 334-345, 1989.
- (11) Lora, J.H., Wu, C.F., Pye, E.K., Balatinecz, J.J., Characteristics and potential applications of lignin produced by an organosolv pulping process, en *Lignin, Properties and Materials* (Glasser, W.G. Sarkanen, S., Eds.), American Chemical Society, Washington D.C., p 312-323, 1989.
- (12) Hassi, H., Tikka, P., Sjostrom, E., Recovery of lignosulfonates and sugars from spent sulfite liquors by ion exclusion chromatography, *Tappi Proceedings*, 1982 International Sulfite Conference, 165-170 (1982).
- (13) Savov, K.; Draganova, R., Neveda, S., Kardaleva, K., Nenkova, S., Method for separating out lignosulfonates from spent neutral-sulfite Liquor, *Novosti Tselul.- Khart. Prom.* 18, n° 5: 14-16, 25 (1988).
- (14) Gasche, U.P., Husler, W., Utilization of spent sulfite liquor: Processes now in use and future applications of new methods, *Tappi Proceedings*, 1982 International Sulfite Conference, 185-196 (1982).
- (15) Oram, V., Vala, V., Zgafas, K., Ultrafiltration of spent sulfite liquors, *Papir Celuloza*, 44, n° 11: 235-237 (1989).
- (16) Plotnikov, I.A.; Lagutenkov, A.V.; Vasilev, V.M.; Treatment of weak spent liquors and waste water by membrane technology, *Bum. Promst.* n° 12: 28-29 (1990).
- (17) Gaddis, J.L.; Fong, D.S.; Tay, C-H.; Urbantas, R.G., Lindgren, D.; new ultrafiltration membrane system for spent sulfite liquors by ultrafiltration. *pap. Cel.* 46, n° 6: 121-124 (1991).
- (19) Tring, R.W., Griffin, S.L. The heterogeneity of two canadian kraft lignins, *Can.J. Chem.* Vol. 73, p. 629-634 (1995).
- (20) Venica, A.D.; Orlando, A.D.A.; Varela, A.N.; Production of kraft lignins from hardwoods, *Congr.Tec. Celul. Papel (27th) Trabajos Técnicos* (Buenos Aires, Argentina) : p 309-319, ATIPCA, Nov. 18-23, 1991.
- (21) Li, J., O'Hagan, T., MacLeod, J.M., Using ultrafiltration to analyze the molecular weight distribution of kraft lignin at pH 13, 7th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, Vol. 2, p 837-847, Beijing, 1993.
- (22) Luque, S., Alvarez, J.R., Rodríguez, Coca, J. Kraft black liquor fractionation by ultrafiltration, 1994 Pulping Conference: Proceedings (TAPPI): 507-512 (novembre 10, 1994 ; Tappi press).
- (23) Lora, J.H., Katzan, R. Cronlund, M., Wu, Ch.F., Repap Technologies, Inc., Process of lignin recovery, Canadian Patent, 1, 267, 648. Issued April 10.1990. 79 Claims. 28 p. CI.260-133. Filed:Can.appln. 501.766 (feb. 13, 1986). priority: U.S. appln. 795.069 (nov. 5, 1985).
- (24) Wong, A., Review of chemical products produced from the Tigney exploded aspenwood process, joint publication of Forestry Canada and the Alberta Department of Forestry, Land and Wildlife, 36 p, 1986.

PULPING CONFERENCE

222

October 25-29, 1998
Queen Elizabeth Hotel
Montreal, Quebec,
Canada
Book 2



TAPPI

Technology Park/Atlanta

P.O. Box 105113

Atlanta, GA 30348-5113, USA

www.tappi.org



© 1998

All rights reserved

Printed in the United States of America

TABLE OF CONTENTS

SESSION	TITLE, AUTHOR	223
20-1	Improving Yield of Secondary Fiber Systems Thomas H. Quick and David P. Churchill / 531	
20-2	Value-Added Mechanical Pulps for Light Weight, High Opacity Paper Marguerite Sykes, John Klungness, Freya Tan, and Said Abubakr / 539	
20-3	Enhancing High Temperature Peroxide Bleaching of Mixed Office Waste (MOW) using Formulated Bleach Stabilizers Brian N. Brogdon, Trevor K. Thompson, and Kevin Hale / 547	
	SUPPLIER OPEN FORUM ABSTRACT/ 559	
21-1	Polysulfide Pulping of Softwood using Oxidized Mill White Liquor Generated from Paprican's PS Process Thomas Q. Hu, Wayne Chow, Ron van Heek, Vic Uloth, and Jim T. Wearing / 561	
21-2	Mill Scale Implementation of PAPRICAN's Process for Polysulfide Liquor Production in Kraft Mill Causticizers - Part 1: Batch Trials and Process Optimization Larry Tench, Vic Uloth, Gilles Dorris, Derek Hornsey and Fred Munro / 571	
21-3	New Quinone-Based Pulping Catalysts Donald R. Dimmel, Elizabeth Althen, Michael Savidakis, Charles Courchene and Joseph J. Bozell / 593	
22-1	High Temperature Chlorine Dioxide Delignification. A Breakthrough in ECF Bleaching of Hardwood Kraft Pulps Dominique Lachenal and Christine Chirat / 601	
22-2	Optimizing the ECF Bleaching of a High KAPPA North American West Coast Softwood Kraft Pulp Roger Hills, Stan Heimbürger and Herve' Suty / 605	
22-3	Limits of Oxygen Delignification Christine Chirat and Dominique Lachenal / 619	
23-1	High-Yield Pulping of a Fast-Growing Tropical Species - Acacia Mangium Ken (Kwei) Law / 625	
23-2	Alkali Source for the Alkaline Peroxide Mechanical Pulping of Wheat Straw: Caustic or Soda Ash? George X. Pan, Sofia Vichnevsky, and Gordon J. Leary / 637	
24-1	Plantain (Musa Paradisiaca L) Pseudostem; A Fibre Source for Tropical Countries Nicholas A. Darkwa / 645	
24-2	Whole Jute: A Promising Raw Material for the Production of Pulps for Different Grades of Paper and Newsprint H. K. Gupta, Priti Shivhara, T. K. Roy, and V. K. Mohindru / 651	
24-3	Strategies for Jute Pulping A. F. M. Akhtaruzzaman / 661	
25-1	Ask the Deinking Mill Guys Bob Horacek / 669	
26-1	NSSC Process Optimization: I. Pulps Quality Maria C. Area, Fernando E. Felissia, Alberto Venica and Jacques L. Valade / 671	
26-2	NSSC Process Optimization: II. Spent Liquors Maria C. Area, Fernando E. Felissia, Alberto D. Venica and Jacques L. Valade / 683	

NSSC PROCESS OPTIMIZATION: I. PULPS QUALITY

María C. Area*, Fernando E. Felissia*, Alberto Venica**, Jacques L. Valade***

*Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones, Felix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina

**Celulosa Argentina- Fábrica Zárate, Aristóbulo del Valle 594, (2800) Zárate, Bs.As. , Argentina

***Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières, Quebec G9A 5H7, Canada

Abstract.

The objective of this work was to obtain the best physical properties of NSSC pulps, using low charges of chemical products. The experimental design did examine four variables at five levels (Central Composite Design CCD= 29 runs, five central points). Minimum and maximum limits of the independent variables were established using mill conditions as set point values. Variables studied were: cooking time (10 to 30 minutes), cooking temperature (154 to 186°C), sodium sulfite (4 to 12% o.d.) and sodium carbonate charges on wood (0 to 3% o.d.). Each property was evaluated by comparison with the mill reference data (yield: 80%, 260 CSF, tensile index: 38 N.m/g). Cooking conditions for highest mechanical properties are: temperature of 186°C, cooking time of 30 minutes, 11,6% of sodium sulfite and 3,05% of sodium carbonate on o.d. wood. These conditions imply important pulp brightness and yield reductions. Pilot plant trials were done to verify the laboratory results and the found equations. Four pulps were manufactured, using Spanish poplar as raw material. On these pulps, physical testing on 60 g/m² handsheets and typical corrugated board tests on 120 g/m² handsheets (CMT, RCT, STFI) were completed.

Keywords.

Populus deltoides - semichemical pulps - neutral sulfite pulping - pulp properties - experimental design - physical properties - board properties.

Introduction.

Kraft is unquestionably the most popular pulping process over the world. Current trends are however oriented to processes of smaller daily production capacity, that use smaller quantities of chemical products, or products that are not harmful to the environment.

Among "traditional" pulping processes, the neutral sulfite semichemical process (NSSC) survives and maintains its importance. Modern chemimechanical processes (CMP and CTMP) were developed on its chemical basis (1). Neutral sulfite semichemical process is generally considered only for the production of hardwood corrugating medium. Current trend is to use it as a partial Kraft pulp replacement in linerboard and bag grades (1, 4), for example. Also bleached NSSC pulp is used to produce printing and writing papers, business forms, reply cards and

tissue paper (5). It was also suggested that the NSSC is more flexible than Kraft pulping process: different chemical products can act as buffers, anthraquinone can be added, etc. It presents higher yields for similar resistance. NSSC pulps are easily bleached and they require less energy to be refined (2). Looking at F.A.O. projections (6), new installations of this pulping process will be required until the 21st century.

In neutral sulfite pulping a major drawback need to be resolved. In many cases, NSSC spent liquors are sent directly to water courses as effluents. Despite great efforts from its beginning, spent liquors chemicals recovery is still to be addressed. Difficulties can be attributed in part to their properties, particularly their high inorganic to organic ratio. The reduction of inorganic solids in spent liquors is then a must.

The objective of this work is to obtain the best physical properties of NSSC pulps, using low chemical charges in order to reduce inorganic solids in spent liquors.

Minimum and maximum variable limits were based on conditions in "Productos Pulpa Moldeada" mill (Cipolleti, Rio Negro, Argentina). The capacity of the mill is 20,000 t/y of bleached and semibleached pulp for thin boards and crude pulp for high quality corrugating medium. Its technology is Sunds Defibrator (Sweden).

Experimental.

Laboratory trials.

Hybrid poplar (*Populus deltoides*) from the delta of Paraná River in Argentina was used as raw material. It was received as industrial chips from Celulosa Argentina S.A., Zárate mill. Chemical tests accomplished on wood are: extractives in hot water and in alcohol-benzene content (TAPPI standard), lignin content (Klasson), cellulose content (Seiffert), and ash content (TAPPI standard).

The experimental design selected to accomplish the study of NSSC process analyzed four variables at five levels (design type CCD= 29 runs, including 5 central points for experimental error detection). Variables studied were: cooking time; temperature; sodium sulfite, and sodium carbonate charges on wood.

Process conditions were:

- Time at maximum temperature: 10 to 30 minutes.
- Temperature: 154 to 186°C.
- % SO₃²⁻: 4 to 12% o.d.
- % CO₃²⁻: 0 to 3% o.d.

Real and transformed variables according to the experimental design selected are presented in Table I.

Pulping methodology.

Pre-chemical stage: In order to reproduce the effect of the compression screw in the mill, a light mechanical stage was accomplished prior to the chemical one.

Table I: Experimental variables in real and transformed values

Run	Time	Temperature	Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃	Time	Temperature	Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃
1	15	162	6.20	0.80	-1	-1	-1	-1
2	25	162	6.20	0.80	1	-1	-1	-1
3	15	178	6.20	0.80	-1	1	-1	-1
4	25	178	6.20	0.80	1	1	-1	-1
5	15	162	9.80	0.80	-1	-1	1	-1
6	25	162	9.80	0.80	1	-1	1	-1
7	15	178	9.80	0.80	-1	1	1	-1
8	25	178	9.80	0.80	1	1	1	-1
9	15	162	6.20	2.30	-1	-1	-1	1
10	25	162	6.20	2.30	1	-1	-1	1
11	15	178	6.20	2.30	-1	1	-1	1
12	25	178	6.20	2.30	1	1	-1	1
13	15	162	9.80	2.30	-1	-1	1	1
14	25	162	9.80	2.30	1	-1	1	1
15	15	178	9.80	2.30	-1	1	1	1
16	25	178	9.80	2.30	1	1	1	1
17	10	170	8.00	1.55	-2	0	0	0
18	30	170	8.00	1.55	2	0	0	0
19	20	154	8.00	1.55	0	-2	0	0
20	20	186	8.00	1.55	0	2	0	0
21	20	170	4.40	1.55	0	0	-2	0
22	20	170	11.60	1.55	0	0	2	0
23	20	170	8.00	0.05	0	0	0	-2
24	20	170	8.00	3.05	0	0	0	2
25	20	170	8.00	1.55	0	0	0	0
26	20	170	8.00	1.55	0	0	0	0
27	20	170	8.00	1.55	0	0	0	0
28	20	170	8.00	1.55	0	0	0	0
29	20	170	8.00	1.55	0	0	0	0

Chemical stage: It was carried out in a 4-lt. stainless steel digester, having a vacuum connection and two heating systems. The primary indirect heating system consisted in saturated steam, using always a steam temperature near to the set point one. The second heating device was a liquor recirculation piping with a heat exchanger, consisting in four 600 watts heating wires controlled independently one from the other.

Temperature measurements were accomplished with a controlled PT 100 thermo-resistance. Time at maximal temperature was calculated on line with a software attachment, using the H factor at time intervals of 0.5 min (7). The activation energy used was 32 000 cal/mole. It was calculated from values obtained for NSSC cooks at long and short times (8).

Cooking liquors were prepared from concentrated solutions of sodium sulfite and sodium carbonate. The liquor to wood ratio was 6.5:1.

Yields were initially obtained by weighting a known quantity of fibrous material packed in a small - 100-mesh - stainless steel basket before and after cooking. The basket was located in the center of the digester. Intensive and standardized washings were done previous the last weighting. As duplicates of yield values showed great dispersions, organic materials balances were made in spent liquors to recalculate them (9).

Defibration stage: The defibration stage to 590 CSF was executed in a laboratory single disk refiner (Bauer, 8", 5 HP). The disks design reproduces those of the mill's first stage refining. Dilution water temperature was maintained at 60 °C. The energy consumption in the defibration stages (before and after the chemical stage) were recorded and added.

Refining stage: The final refining stage was accomplished using a Valley beater. Final freeness as well as pulps yields corresponded to Productos Pulpa Moldeada mill conditions for thin bleached boards. The time required to reach to 260 CSF was recorded as an indication of refining energy.

Evaluated parameters.

Pulps at 590 ml CSF: yield, total energy consumption, Somerville shives, initial CSF, time to reach 260 CSF.

Pulps at 260 ml CSF: Bauer Mac Net fiber classification, physical tests on 60 g/m² handsheets (tensile, burst and tear strength, bulk, and brightness), all using TAPPI standards.

The statistical analysis of data (confidence interval of 95%) and the optimization study, were executed using an adequate software.

Selection of the best runs.

The optimization study was performed using the matrix of equations for each property (Table III). The obtained values were evaluated by comparison with "Productos Pulpa Moldeada" mill settings (yield of 80%, 260 CSF, tensile index of 38 N.m/g). Yield value has been considered superior to 83%, since yields obtained as described above involve only the lost of material in the chemical stage.

Eight runs were selected as the best ones. They were all cooked at 178 °C. Sulfonic and carboxylic acids contents were determined on them using conductimetry (10). The results of the eight pulps selected were statistically analyzed as a 3 variables factorial design.

Pilot plant trials were done to verify laboratory results and derived equations. Four pulps were manufactured using a 20 liters digester and a 12" Sprout Waldrom refiner at the Instituto de Investigaciones Agrarias (INIA), Madrid, Spain. Spanish poplar was the raw material. On these pulps, physical tests on 60 g/m² handsheets and typical corrugated board tests on 120 g/m² handsheets (RCT, CMT, STFI) were performed using TAPPI standards.

Results and discussion.

The chemical composition of the raw material (*Populus deltoides*) was:

- Extractives in hot water: 2.3%
- Extractives in alcohol-benzene: 2.6 %
- Lignin content (Klasson): 24.2 %
- Lignin content (soluble): 3.0 %
- Cellulose content (Seiffert): 41.8 %
- Hemicelluloses (difference): 26.1 %
- Ash content: 0.84%

Table II presents the obtained results. The coefficients of the equations concerning the responses variations in function of independent variables are presented in Table III. The correlation coefficients between responses are shown in Table IV. Yield, energy, and physical properties are plotted in function of the most significant parameters for each property in Figures 1 to 6.

Table II: Cooking results and pulp properties (260 CSF)

Run	Yield (%)	Energy (MJ/kg)	Initial CSF (ml)	Shives (%)	Time to 260 CSF	R30 (%)	30/50 (%)	50/100 (%)	100/150 (%)	150/270 (%)	P270 (%)	Brightness (%)	Tensile I. (N.m/g)	Burst I. (kPa.m ² /g)	Tear I. (mN.m ² /g)
1	92.0	0.41	560	3.96	32.0	0.49	2.26	3.27	1.09	1.00	1.39	53.8	18.2	0.73	1.46
2	90.8	0.88	638	5.96	36.0	2.21	2.85	3.03	0.52	0.73	0.66	52.1	23.9	0.94	2.08
3	88.5	1.04	545	2.48	20.5	1.62	3.09	2.91	0.87	1.07	0.44	46.7	24.5	1.16	2.33
4	86.2	0.97	435	2.84	10.5	2.87	3.39	1.51	0.94	0.60	0.69	44.0	36.8	1.87	3.86
5	87.2	0.87	560	4.60	18.5	1.50	3.60	2.92	0.54	1.20	0.24	54.7	24.6	1.09	2.41
6	85.9	0.87	575	3.52	21.5	1.84	3.07	3.00	1.05	1.03	0.01	53.4	30.6	1.47	2.25
7	83.5	0.54	516	3.68	14.0	2.16	3.02	2.62	0.92	0.67	0.61	48.8	34.9	1.91	3.49
8	81.8	0.55	461	3.24	10.0	2.14	2.97	2.02	0.58	0.72	1.57	48.1	44.4	2.22	3.33
9	91.4	1.03	502	3.20	10.5	1.28	2.87	2.23	1.49	0.92	1.21	53.4	25.6	1.12	2.64
10	88.2	0.74	575	4.04	20.0	1.58	3.43	2.86	0.99	0.82	0.32	49.7	26.5	1.33	2.56
11	85.2	0.55	622	14.96	11.0	3.89	3.49	1.06	0.55	0.59	0.42	44.5	35.1	1.57	3.16
12	82.3	0.55	590	11.64	10.0	5.17	2.57	0.85	0.45	0.43	0.53	41.5	46.2	2.10	3.58
13	91.1	0.71	502	3.84	13.0	2.14	3.26	2.38	0.93	1.02	0.70	52.0	28.0	1.39	2.75
14	86.0	0.61	530	3.80	14.5	2.34	2.97	2.32	0.83	1.42	0.12	50.0	37.2	1.90	3.05
15	82.1	0.44	606	9.24	8.5	5.15	2.70	0.97	0.38	0.45	0.35	47.0	43.4	2.41	3.61
16	79.9	0.60	461	4.08	10.5	2.65	3.43	2.30	0.65	0.68	0.29	44.4	53.2	2.72	3.34
17	90.2	1.05	606	3.60	24.0	2.05	3.57	2.49	0.78	0.92	0.19	52.6	24.9	1.27	2.47
18	86.1	0.64	502	3.28	12.0	2.53	2.94	2.28	0.79	0.91	0.55	48.8	39.6	1.90	3.51
19	93.9	0.87	590	4.80	24.0	0.90	3.24	2.93	1.07	1.07	0.79	55.9	19.7	0.86	1.93
20	82.1	0.61	461	3.36	9.0	3.44	2.92	1.40	0.51	0.56	1.17	44.1	46.4	2.23	3.61
21	91.0	0.88	530	2.48	19.0	0.97	2.97	3.33	1.06	1.23	0.44	47.7	25.4	1.27	2.27
22	84.4	0.56	502	2.92	9.0	3.07	3.57	1.59	0.81	0.82	0.14	49.1	43.3	2.40	3.35
23	88.8	1.02	575	2.40	25.5	1.21	2.04	4.09	0.84	1.21	0.61	49.6	29.7	1.57	2.62
24	87.1	0.81	474	2.48	11.0	2.41	1.36	3.48	1.14	0.67	0.94	50.0	40.5	1.98	3.17
25	86.3	0.70	516	3.80	15.0	1.05	2.02	3.48	2.45	0.64	0.36	50.4	45.1	2.20	3.07
26	86.8	0.46	575	6.76	17.0	2.23	3.40	2.50	0.66	0.74	0.47	50.8	34.4	1.57	2.98
27	86.4	0.54	575	6.40	17.0	1.84	3.41	2.15	0.63	0.71	1.26	49.0	38.2	1.78	2.80
28	86.2	0.62	560	5.89	19.0	1.27	4.16	2.13	0.63	0.79	1.02	50.2	40.2	1.86	2.79
29	-	0.62	545	5.88	15.5	3.08	3.91	1.24	0.58	0.58	0.61	51.3	35.0	1.66	2.63

Table III: Coefficients of the regression equations between dependent and independent variables.

229

	Yield	Energy	Initial CSF	Time to 260 CSF	Tensile I.	Burst I.	Tear I.	Bulk	Brightness
Independent term	86.8	192.6	22.4	16.5	34.3	1.67	2.87	1.80	49.9
Time (A)	-1.2	-16.2	-	-	3.9	0.37	0.18	-	-1.0
Temperature (B)	-2.8	-24.6	1.4	-4.2	6.6	0.73	0.45	-0.14	-3.2
Sulfite (C)	-1.7	-27.2	-	-2.5	4.0	0.55	0.20	-0.08	0.6
Carbonate (D)	-0.5	-23.7	-	-3.9	3.3	0.33	0.19	-0.04	-0.8
AB	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-
AC	-	-	-	-	-	-	-0.17	-	-
AD	-0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
BD	-0.7	-	-2.3	2.2	-	-	-0.13	-	-
CD	0.7								
D ²	-	15.9	-	-	-	-	-	-	-
R ²	0.94	0.67	0.58	0.75	0.88	0.89	0.87	0.79	0.93

Table IV: Correlation coefficients between responses

	Yield	Energy	Time to 260 CSF	Tensile I.	Burst I.	Tear I.	Bulk	Brightness
Yield	1.00	0.72	0.67	-0.89	-0.89	-0.80	0.86	0.70
Energy	0.72	1.00	0.60	-0.73	-0.70	-0.67	0.62	-
Time to 260 CSF	0.67	0.60	1.00	-0.73	-0.75	-0.85	0.67	-
Tensile Index	-0.89	-0.73	-0.73	1.00	0.97	0.84	-0.86	-0.67
Burst Index	-0.89	-0.70	-0.75	0.97	1.00	0.86	-0.92	-0.65
Tear Index	-0.80	-0.67	-0.85	0.84	0.86	1.00	-0.82	-0.73
Bulk	0.86	0.62	0.67	-0.86	-0.92	-0.82	1.00	0.74
Brightness	0.70	-	-	-0.67	-0.65	-0.73	0.74	1.00

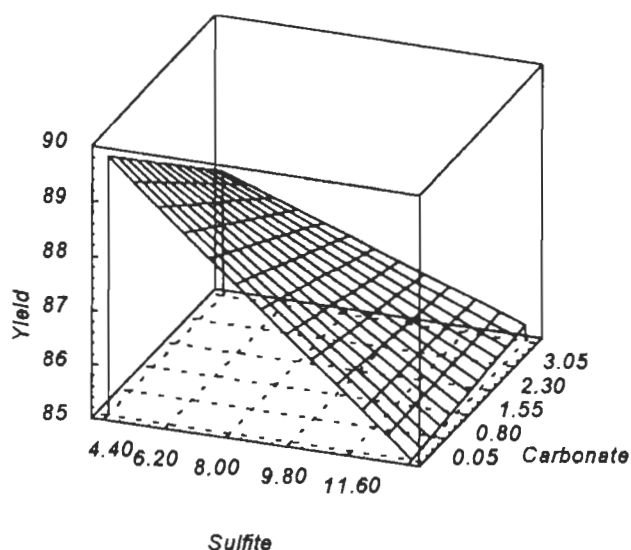


Figure 1: Variation of yield with sulfite and carbonate charges.

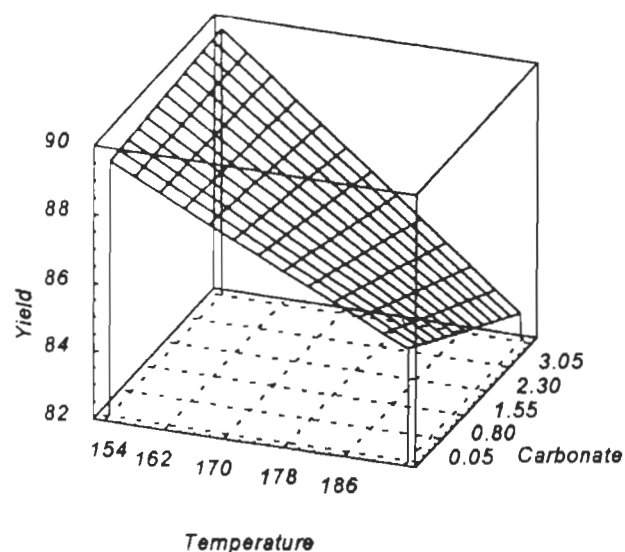


Figure 2: Variation of yield with temperature and carbonate charge.

The derived equations show a very good adjustment with experimental data (R^2 in Table III). Temperature exhibits the greater influence on yield and physical properties. Sulfite charge is the most important parameter for energy.

Bauer Mac Nett pulps fractions show a low correlation with physical properties, excluding R30 mesh fraction that possesses a correlation coefficient of $R=0.7$ with burst.

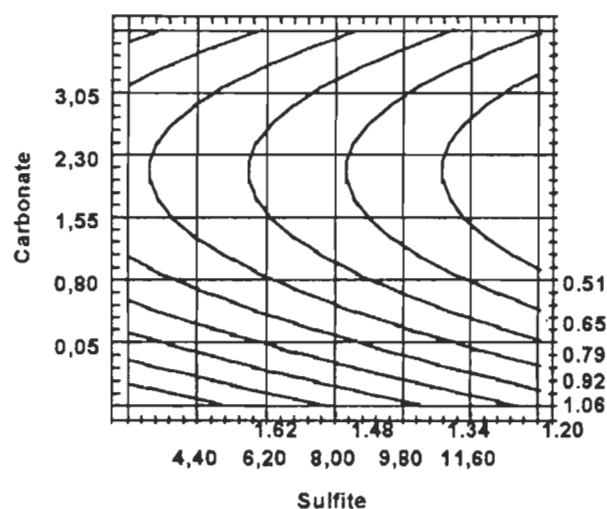


Figure 3: Energy variation with sulfite charge and carbonate charge.

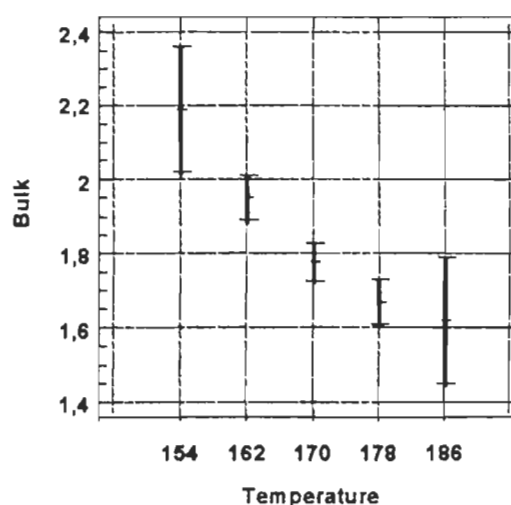


Figure 4: Bulk vs. Temperature

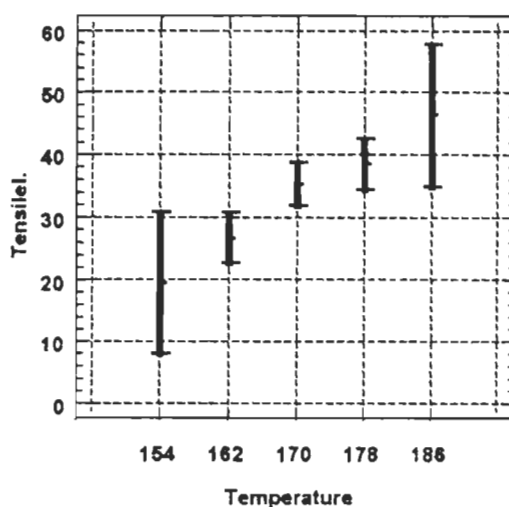


Figure 5: Tensile Index vs. Temperature.

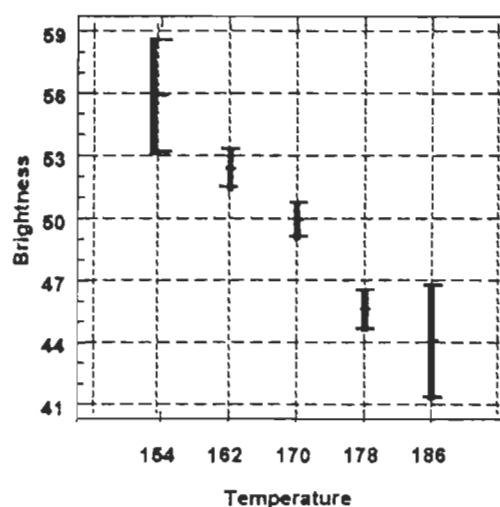


Figure 6: Brightness vs. temperature

Yield.

The different yields obtained illustrate the wide range of conditions of our experiments, in spite of small chemical charges used. Yields from 79.9 to 93.9% represent only the chemical stage. As water-soluble extractives were eliminated during the pre-chemical stage; global yields are about 3% lower.

The four variables have a linear influence on yield (Table III). Time, sodium sulfite charge and temperature interactions with sodium carbonate have significant effects. At high sulfite charges or at low temperatures, the carbonate amount does not affect yield (Figures 1 and 2). The Tukey Test of variance homogeneity (11) indicates that yields obtained at 154 and 162 °C behave as a homogeneous group. The same reasoning was valid at 178 and 186 °C.

Yield reduction produces an improvement on mechanical properties, and a decrease of refining energy consumption (time to reach 265 CSF), bulk and brightness.

Defibration and refining energy.

Low defibration energy was necessary as a consequence of treating mechanically destructured lignocellulosic material. The energy consumption was very dependent on pulping conditions. All studied variables reduce defibration energy consumption. The obtained pulps present the typical behavior of chemically pretreated high yield pulps. Sodium sulfite charge was the most important factor in wood softening by lignin sulfonation. Temperature effect was also considerable, as a consequence of an increase in reaction rate. Amount of sodium carbonate affects energy due to the softening of the hemicellulosic material (12). Energy consumption seems minimal toward 2,2% of sodium carbonate charge (Figure 3). The required refining time in the Valley beater evolves in the same form that defibration energy in the refiner, but it does not depend on cooking time (see regression coefficients of their equations in Table III).

As yield does, the defibration energy influences only certain pulp properties, but this fact may be explained by the large experimental errors. The refining energy (time to reach 260 CSF) presents a strong correlation with physical properties.

Physical properties.

Freeness values obtained after the defibration stages are typical for NSSC process (590 CSF). Somerville shives contents seem rather high.

Refined pulps properties were similar to those of industrial process (reference values). Pulp physical properties increase with yield lost, while bulk and brightness decrease. Temperature has strong influence on mechanical properties, followed in importance by sodium sulfite charge. Properties evolution seem to stabilize at maximum temperature levels (Figures 4 and 5).

Independent variables values to obtain highest mechanical properties were located (by the equation matrix resolution), toward the maximum levels of the experimental plan (temperature of 186°C, cooking time of 30 minutes, 11,6% of sodium sulfite and 3,05% of sodium carbonate).

Brightness levels were generally high. The brightness was negatively influenced by temperature, reaction time and sodium carbonate charge, but positively affected by sodium sulfite amount. Strong pulping conditions affect initial brightness. The decrease of brightness with cooking temperature (Table III) is illustrated in Figure 6.

Sulfonic and carboxylic acids content in pulps.

Table V presents the sulfonic and carboxylic acids in pulps.

Mean effects for of three studied variables (time, sulfite, and carbonate charges) are shown in Table VI. Figures 7 and 8 illustrate the interaction influences on pulps sulfonic acids content.

Table V: Sulfonation and carboxylation degree of the selected pulps.

Run	Sulfonic acids (mmol/kg)	Carboxylic acids (mmol/kg)	Total acids (mmol/kg)
3	67.5	97.6	104.1
4	64.6	88.6	153.2
7	91.2	107.4	198.6
8	93.9	103.1	197.0
11	68.5	107.2	175.7
12	65.5	95.0	160.5
15	91.0	110.6	201.6
16	127.1	106.9	234.0

Table VI: Mean effects of variables for sulfonic and carboxylic acids in pulps (factorial design, temperature: 178 °C).

	Sulfonic acids	Carboxylic acids
Independent term	83.65	102.0
Time (A)	4.1	-3.7
Sulfite (B)	17.1	4.9
Carbonate (C)	4.4	2.9
AB	5.6	-
AC	4.2	-
BC	3.9	-

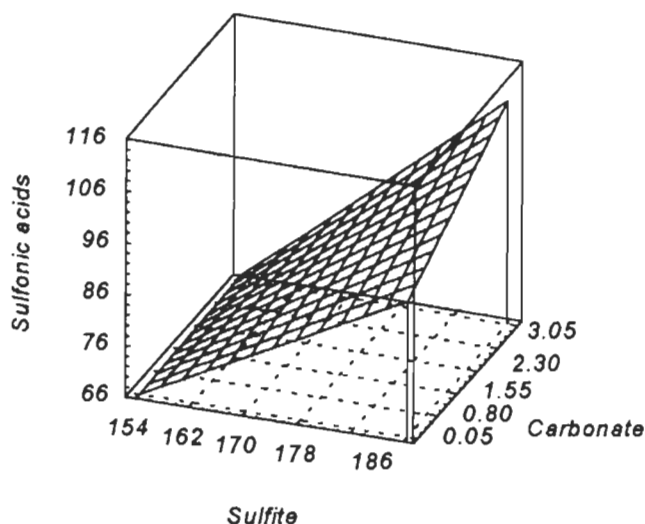


Figure 7: Sulfonic acids content in pulps (Sulfite-Carbonate interaction)

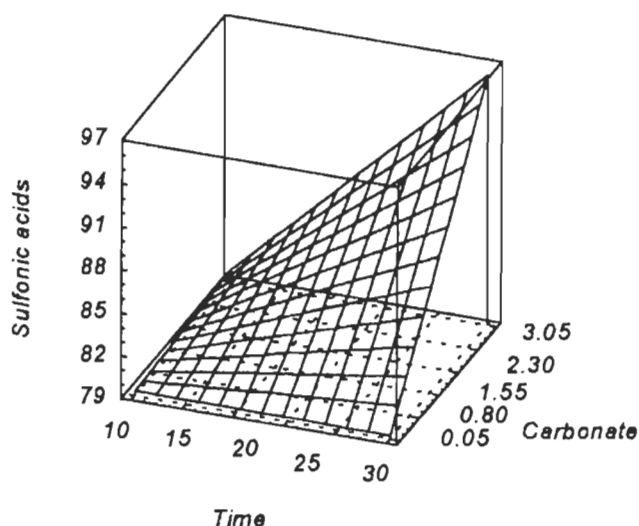


Figure 8: Sulfonic acids content in pulps (Time-Carbonate interaction)

Sulfite charge on wood presents the greatest influence on acid groups. Figure 7 and 8 show how carbonate affects sulfonation. Carbonate charge does not influence this response at low levels of the other factors, but it produces a great increase of sulfonation at their high levels.

Selection of best Runs

The resolution of the matrix of founded equations presented conditions near point 12 as the optimum, based on Productos Pulpa Moldeada reference. Optimum conditions minimizing the inorganic/organic solids ratio (13) were: 26 min, 177 °C, 6.0 % Na_2SO_3 , 2.54% Na_2CO_3 (named "optimum"). Best conditions maximizing physical properties were: 30 min, 186 °C, 11.6 % Na_2SO_3 , 3.05% Na_2CO_3 (named "Alfa"). The points selected to verify the scaling up variations were: 25 min, 178 °C, 6.2 % Na_2SO_3 , 0.8% Na_2CO_3 (called "point 4 pilot plant"), and: 25 min, 178 °C, 6.2% Na_2SO_3 , 2,3% Na_2CO_3 (called "point 12 pilot plant").

Pilot plant trials

The chemical composition of the raw material (*Spanish hybrid poplar*) was:

- Extractives in hot water: 2.67%
- Extractives in alcohol-benzene content: 1.94 %
- Lignin content (Klasson): 22.9 %

- Lignin content (soluble): 1.91 %
- Cellulose content (Seiffert): 43.3 %
- Hemicelluloses (difference): 27.5 %

Results of physical tests on 60 g/cm² handsheets and board tests on 120 g/cm² handsheets of pilot plant pulps are presented in Table VII.

Table VII: Pilot plant results

Run	4 pilot plant	12 pilot plant	Optimum	Alfa
Yield(%)	85.4	87.6	87.0	78.0
Time to 260 CSF	20	20	18	15
R30 (%)	4.74	5.38	5.87	5.72
30/50 (%)	1.8	1.83	1.7	2.32
50/100 (%)	1.33	1.03	0.8	0.73
100/150 (%)	0.32	0.22	0.12	0.12
150/270 (%)	0.22	0.29	0.22	0.22
P270 (%)	1.59	1.27	1.29	0.9
Tensile L(N.m/g).	30.9	35.57	33.2	55.9
Burst L (kPa.m ² /g).	1.38	1.6	1.58	2.83
Tear L (mN.m ² /g).	3.73	3.87	4.08	4.16
Bulk (cm ³ /g).	1.76	1.76	1.76	1.46
Sulfonic acids (mmol/kg)	47.2	58	57.05	82.7
Carboxylic acids (mmol/kg)	75.65	86.05	91.15	99.9
Total acids (mmol/kg)	122.85	144.05	148.2	182.6
RCT (kN/m)	1.31	1.24	1.19	1.36
CMT (N)	202	223	204	291
STFI (kN/m)	2.97	3.13	3.34	4.10

Populus NSSC pulps showed in general lower physical properties than those of *Eucalyptus* species (2). This is obviously due to wood morphology, as poplars have weaker fibers (thinner walls) than eucalyptus.

Pilot plant yields were in general higher, and physical properties were lower than expected. As Spanish poplar is not extremely dissimilar than Argentinean hybrid, these differences can not be attributed to differences in raw materials. The sulfonic and carboxylic acid contents in pilot plant pulps were also lower than those of laboratory pulps. As predicted by the equations, the "Alfa" point conditions presented the best physical properties.

Yields determinations were made with the basket technique. Point "4 pilot plant" yield is abnormally low. This is surely due to experimental errors, as the other properties correspond better to a higher yield.

Correlations between sulfonic acids and the other responses were in general significant (yield: -0.85, tensile index: 0.94; bulk: -0.84). Concora medium tests correlations with other properties were also important (yield: -0.91; sulfonates: 0.94; carboxylates: 0.81; tensile index: 0.99). Ring crush showed similar results, and STFI compression test did not present any particular correlation.

Conclusions.

- Temperature presents the most important effects on all the studied properties.
- Sodium carbonate effect on yield is important only at low sulfite charges or high temperatures.

- Sodium sulfite charge is the studied variable that has the highest influence on energy consumption, followed by temperature.
- Carbonate charge does not affect the responses in a great form as an independent variable, but it presents high interaction effects. Absence of a buffer in cooking liquors (Na_2CO_3 in this case) produces an increment of energy consumption and a reduction of pulps resistances.
- Independent variables values to obtain highest mechanical properties were located (by the equation matrix resolution), toward the maximum levels of the experimental plan (temperature of 186°C , cooking time of 30 minutes, 11,6% of sodium sulfite and 3,05% of sodium carbonate).
- Pulp brightness decreases as a consequence of strong pulping conditions. If the pulp is going to be bleached, this means an increase in bleaching costs.
- These conditions imply an important yield reduction (80% to 72%).
- Pilot plant results showed higher yields and lower properties than expected.

Literature cited.

1. von Koeppen, A., Paper Trade J. "Chemimechanical Pulps from Hardwood Using the NSSC [Neutral Sulfite Semichemical] Process", 170, no. 11: 49-51 (Nov. 1986).
2. Phillips, F. H.; Logan, A. F.; Balodis, V. and Ward, J. V., Appita J. "Studies on Pulpwood Resources in Southern Tasmania. (2). Kraft-AQ, Soda-AQ, and NSSC Pulps", 44, no. 3: 173-178 (1991).
3. Odom, J. J., TAPPI Pulping Conf. (Orlando) "Sulfite Pulping: Probable Replacement of the Kraft Process", (Book 2): 597-602 (Nov. 3-7, 1991).
4. Farrington, A. and Hickey, B. L., Appita J. "Wood Sources for the Port Huon Mill: NSSC Pulping of Some Young Eucalypt Species", 42, no. 6: 419-423 (Nov. 1989).
5. NLK Consultants, Technology Update "BSCP Process. Potential for Commercial Application", 1(2): 4-6 (Dec. 1992).
6. FAO, Enquête 1995-2000 "Capacités de la pâte et du papier", , Rome 1996
7. Lovelady, J. S., TAPPI Pulping Conf. (Orlando) "NSSC Hardwood Yield and Yield Measurement and Forecast: Mill's Perspective", (Book 2): 603-612 (Nov. 3-7, 1991)
8. Wilder, H.D. and Han, S.T. Tappi J. "A Comparison of the Kinetics of the Neutral Sulfite and Kraft Pulping Processes", 45 (1): 1-9 (1962)
9. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A. and Valade, J.L. Symposium: « Structure and Properties of Lignocellulosic Materials », "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process", Fifth Chemical Congress of North America, Cancun, Nov. 11-15, 1997.
10. Katz, S., Beatson, R.P., and Scallan, A.M., Sven. Papperstidn "The determination of strong weak acidic groups in sulfite pulps", 6:R48-53, 1984.
11. Walpole, R.E. and Myers, R.H., "Probability and statistics for Engineers and scientists", Mc Millan Publishing Company, forth edition, 1992.
12. Area, M.C. and Valade, J.L., ATIPCA "Aspectos químicos del pulpado CTMP de latifoliadas", 32 (1): 29-32, 1995.
13. Area, M.C., Felissia, F.E., Venica, A. and Valade, J.L., "NSSC process optimization: II. Spent liquors", unpublished, 1997.

Aknowledgments.

Reference values: Ricardo Repetti, Productos Pulpa Moldeada., Cipolleti, Rio Negro, Argentina.

Board tests: Instituto de Tecnología Celulósica, UNL, Santa Fe, Argentina.

Raw material: Celulosa Argentina, fábrica Zárate, Argentina.

Pilot plant trials: Juan Carlos Villar, Instituto de Investigaciones Agrarias, Madrid, España.

Technical team: José Portel, Susana Aguilar, Walter Kuczek, Mario Rosemberger, Susana Martos. PROCYP, FCEQYN, UNaM, Misiones, Argentina.

Other Collaborator: Carlos Núñez, PROCYP, FCEQYN, UNaM, Misiones, Argentina.

31º

CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL

31st Pulp and Paper Annual Meeting



19-23 OUT 1998 · S. PAULO/SP · BRASIL

Local/Location: CENTRO TEXTIL (INTERNATIONAL TRADE MART)

Realização



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA
TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL

POLPAÇÃO QUÍMICA

Evaluation of a compressive pretreatment process on TMP properties and energy requirements	541
NSSC process optimization: I. Pulps quality	557
NSSC process optimization: II. Spent liquors	569
Os efeitos da tecnologia e da capacidade da linha de fibras sobre o consumo de químicos no branqueamento - estudo de casos -	577
Perfil de deslignificação da linha de fibras da Bahia Sul Celulose.....	585
Polpação kraft x polpação kraft-AQ: Deslignificação e espectroscopia de fotoelétrons	601
Pulping Eucalyptus - A review	615
Teoria de lavagem e aplicação em lavador multiestágio	633
The ideal fibre line	645

RECUPERAÇÃO

Controle de corrosão em vapor condensado de fábricas de papel e celulose através do uso de hidroxilaminas	659
Incineração de GNC na caldeira de recuperação	673
Incineration of dissolving-tank vent gases and NCG-gases in Recovery Boilers.....	679
Instalação de caldeira de recuperação química Mitsubishi-CBC de 1100 TSS/D	683
Mitsubishi-CBC high efficiency chemical recovery boiler power generation system.....	693
On-line alkali measurement and control of the causticizing process.....	705
The new challenges for black liquor recovery boiler in today's closed pulp mill	713

PULPING

237

CONFERENCE

October 25-29, 1998
Queen Elizabeth Hotel
Montreal, Quebec,
Canada
Book 2



TAPPI

Technology Park/Atlanta
P.O. Box 105113
Atlanta, GA 30348-5113, USA
www.tappi.org



© 1998

All rights reserved
Printed in the United States of America

TABLE OF CONTENTS

20-1	Improving Yield of Secondary Fiber Systems Thomas H. Quick and David P. Churchill / 531
20-2	Value-Added Mechanical Pulps for Light Weight, High Opacity Paper Marguerite Sykes, John Klungness, Freya Tan, and Said Abubakr / 539
20-3	Enhancing High Temperature Peroxide Bleaching of Mixed Office Waste (MOW) using Formulated Bleach Stabilizers Brian N. Brogdon, Trevor K. Thompson, and Kevin Hale / 547
	SUPPLIER OPEN FORUM ABSTRACT/ 559
21-1	Polysulfide Pulping of Softwood using Oxidized Mill White Liquor Generated from Paprican's PS Process Thomas Q. Hu, Wayne Chow, Ron van Heek, Vic Uloth, and Jim T. Wearing / 561
21-2	Mill Scale Implementation of PAPRICAN's Process for Polysulfide Liquor Production in Kraft Mill Causticizers - Part 1: Batch Trials and Process Optimization Larry Tench, Vic Uloth, Gilles Dorris, Derek Hornsey and Fred Munro / 571
21-3	New Quinone-Based Pulping Catalysts Donald R. Dimmel, Elizabeth Althen, Michael Savidakis, Charles Courchene and Joseph J. Bozell / 593
22-1	High Temperature Chlorine Dioxide Delignification. A Breakthrough in ECF Bleaching of Hardwood Kraft Pulps Dominique Lachenal and Christine Chirat / 601
22-2	Optimizing the ECF Bleaching of a High KAPPA North American West Coast Softwood Kraft Pulp Roger Hills, Stan Heimbürger and Herve' Suty / 605
22-3	Limits of Oxygen Delignification Christine Chirat and Dominique Lachenal / 619
23-1	High-Yield Pulping of a Fast-Growing Tropical Species - Acacia Mangium Ken (Kwei) Law / 625
23-2	Alkali Source for the Alkaline Peroxide Mechanical Pulping of Wheat Straw: Caustic or Soda Ash? George X. Pan, Sofia Vichnevsky, and Gordon J. Leary / 637
24-1	Plantain (Musa Paradisiaca L) Pseudostem; A Fibre Source for Tropical Countries Nicholas A. Darkwa / 645
24-2	Whole Jute: A Promising Raw Material for the Production of Pulps for Different Grades of Paper and Newsprint H. K. Gupta, Priti Shivhara, T. K. Roy, and V. K. Mohindru / 651
24-3	Strategies for Jute Pulping A. F. M. Akhtaruzzaman / 661
25-1	Ask the Deinking Mill Guys Bob Horacek / 669
26-1	NSSC Process Optimization: I. Pulps Quality Maria C. Area, Fernando E. Felissia, Alberto Venica and Jacques L. Valade / 671
26-2	NSSC Process Optimization: II. Spent Liquors Maria C. Area, Fernando E. Felissia, Alberto D. Venica and Jacques L. Valade / 683

NSSC PROCESS OPTIMIZATION: II. SPENT LIQUORS

María C. Area*, Fernando E. Felissia*, Alberto D. Venica**, Jacques L. Valade***

*Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones, Felix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina

**Celulosa Argentina- Fábrica Zárate, Aristóbulo del Valle 594, (2800) Zárate, Bs.As. , Argentina

***Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières, Quebec G9A 5H7, Canada

Abstract.

Modern trends indicate the use of pulping processes that require less chemicals being friendlier to the environment. This is the case of NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical) process where there is a need for disposing spent liquors economically and ecologically. The main objective this part of the project, using a design of experiments approach (Central Composite Design: 29 cooks including 5 central points), was to determine the operating conditions at which spent liquors containing the lowest ratio of inorganic/organic solids can be obtained. These operating conditions had to be such that they maintain at the same time the pulp quality. Hybrid poplar (*Populus deltoides*) was used as raw material. Minimum and maximum limits of the independent variables were established using mill conditions as set point values. Variables studied were: cooking time (10 to 30 minutes), cooking temperature (154 to 186°C), sodium sulfite (4 to 12% o.d.), and sodium carbonate charges on wood (0 to 3% o.d.). Each property was evaluated by comparison with the mill reference data (yield: 80%, pH: 7, IS/OS 0.8). Optimum conditions minimizing the inorganic/organic solids ratio were: 26 min, 177 °C, 6.0 % Na_2SO_3 , 2.54% Na_2CO_3 . Spent liquors organic solids compositions were also determined. Time, temperature and sulfite charge showed the greatest effects on organic material dissolution. Carbonate charge acts through interactions.

Keywords.

Populus deltoides - semichemical pulps - neutral sulfite pulping – spent liquors properties - experimental design -.

Introduction.

Modern trends indicate the use of pulping processes that require fewer chemicals being friendlier to the environment. This is the case of NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical) process where there is a need for disposing spent liquors economically and ecologically. The main objective this part of the project was to determine the operating conditions where spent liquors containing the lowest ratio of inorganic/organic solids can be obtained. These operating conditions had to be such that pulp quality is the same or better. Hybrid poplar (*Populus deltoides*) was used as raw material.

References of NSSC spent liquors characterizations are limited. In general, spent liquors have final pH varying from 6,5 to 8,5 and contain 10–13 g/l of sodium acetate and 8 to 22% of total solids. Their calorific capacity is rather low (6.3–12.7

GJ/t), (1). They contain hemicelluloses partially degraded having DP of 115-131 (2), being their viscosity ²⁴⁰proportional to the polysaccharide content (3).

Other work on eucalyptus NSSC spent liquor presents an ash content of 41,6% (4). They can only be evaporated to 50% because of their high viscosity (5). They are more corrosive than Kraft spent liquors, even after neutralization (6). The most used recovery system is the cross recovery with Kraft spent liquors (1), but some mills have fluidized bed combustion systems (7). Sulfur dioxide can be recovered from spent liquor by acidification, and recycled to the white liquor (8).

Experimental.

Pulping methodology.

Hybrid poplar (*Populus deltoides*) from the delta of Paraná River in Argentina is used as raw material. The wood chemical composition was:

- Cellulose Seifert: 41.8%
- Klason lignin: 24.2%
- Soluble lignin: 3%
- Hemicelluloses (difference): 26.1%
- Alcohol-benzene extractives: 2.6
- Hot water extractives: 2.3%
- Ash: 0.84%.

A Central Composite experimental design was used, studying four variables (29 cooks including 5 central points). The most important cooking parameters studied were: cooking time at maximum temperature, maximum temperature, sodium sulfite and calcium carbonate charges. The experimental design and the whole pulping procedure was described in the preceding article (9).

The volumes of all spent liquors were determined. The spent liquors were stored in glass containers over chloroform and under toluene.

In the organic fraction of the spent liquors the following measurements were performed: lignosulfonates and xylans concentrations, acetic and formic acids concentrations and sugar contents. Xylans were taking as representing hemicelluloses. Materials and methods were presented in a previous work (10).

Results and discussion.

Table I presents the cooking results and the composition of the organic solids in spent liquors. Table II shows the correlation coefficients between variables.

Figures 1 to 3 show the variation in organic materials dissolution at different pulping conditions (mean of all values for each point). Figure 4 shows changes of some spent liquor properties in function of cooking temperatures.

Table 1: Cooking results and spent liquors characteristics and composition

Run	Initial pH	Yield (%)	Consumed SO ₃ ⁻ (g/l)	Final pH	Total solids TS (g/100g s.l.)	Organic solids OS (g/100g s.l.)	Inorganic solids IS (g/100g s.l.)	IS/OS	Viscosity (mPa.s)	Lignosulfonates (g/100g s.l.)	Xylans (g/100g s.l.)	Acetic acid (g/100g s.l.)	Formic acid (g/100g s.l.)
1	10.8	92.0	6.13	5.90	2.07	0.990	1.080	1.091	1.093	0.867	0.081	0.250	0.027
2	10.8	90.8	6.57	5.71	2.40	1.320	1.080	0.818	1.178	0.948	0.136	0.297	0.032
3	10.8	88.5	8.28	5.47	2.92	1.840	1.080	0.587	1.228	1.176	0.302	0.264	0.025
4	10.8	86.2	8.60	5.39	3.45	2.370	1.080	0.456	1.482	1.307	0.49	0.302	0.023
5	10.7	87.2	7.46	6.20	3.26	1.630	1.630	1.000	1.348	1.340	0.222	0.380	0.028
6	10.7	85.9	8.02	6.13	3.49	1.860	1.630	0.876	1.701	1.500	0.237	0.402	0.035
7	10.7	83.5	9.10	6.02	3.95	2.320	1.630	0.703	1.706	1.621	0.469	0.414	0.037
8	10.7	81.8	10.23	5.95	4.57	2.940	1.630	0.554	1.365	1.756	0.606	0.398	0.036
9	10.9	91.4	6.26	6.70	2.58	1.270	1.310	1.031	1.300	0.895	0.117	0.292	0.021
10	10.9	88.2	7.59	6.42	2.98	1.670	1.310	0.784	1.305	1.188	0.229	0.374	0.030
11	10.9	85.2	8.46	6.23	3.79	2.480	1.310	0.528	1.506	1.362	0.496	0.383	0.043
12	10.9	82.3	9.28	5.87	4.33	3.020	1.310	0.434	1.659	1.723	0.589	0.364	0.042
13	10.9	91.1	7.27	6.88	3.35	1.490	1.860	1.248	1.397	0.952	0.029	0.360	0.032
14	10.9	86.0	8.34	6.70	3.66	1.800	1.860	1.033	1.483	1.340	0.313	0.460	0.044
15	10.9	82.1	9.91	6.73	4.67	2.810	1.860	0.662	1.323	1.826	0.459	0.426	0.045
16	10.9	79.9	11.05	6.52	4.96	3.100	1.860	0.600	1.952	2.039	0.576	0.422	0.049
17	10.8	90.2	7.84	6.32	2.89	1.420	1.470	1.035	1.299	0.941	0.208	0.316	0.042
18	10.8	86.1	8.91	6.13	3.55	2.080	1.470	0.707	1.598	1.252	0.412	0.425	0.044
19	10.8	93.9	6.20	6.53	2.34	0.870	1.470	1.690	1.149	0.558	0.077	0.280	0.024
20	10.8	82.1	11.11	5.79	4.87	3.400	1.470	0.432	1.972	1.715	0.66	0.342	0.039
21	10.9	91.0	5.89	5.91	2.46	1.545	0.915	0.592	1.021	0.887	0.208	0.260	0.030
22	10.8	84.4	9.72	6.62	4.52	2.500	2.020	0.808	1.641	1.563	0.393	0.406	0.041
23	9.7	88.8	7.71	5.60	2.97	1.740	1.230	0.707	1.219	1.160	0.222	0.308	0.033
24	10.9	87.1	8.85	6.60	3.68	1.980	1.700	0.859	1.659	1.296	0.356	0.295	0.036
25	10.8	86.3	8.09	6.26	3.36	1.890	1.470	0.778	1.552	1.360	0.344	0.354	0.043
26	10.8	86.8	8.15	6.15	3.47	2.000	1.470	0.735	1.441	1.378	0.232	0.387	0.041
27	10.8	87.6	8.15	6.26	3.78	2.310	1.470	0.636	1.412	1.389	0.304	0.372	0.034
28	10.8	86.4	8.28	6.20	3.48	2.010	1.470	0.731	1.493	1.417	0.292	0.371	0.044
29	10.8	86.2	8.09	6.14	3.63	1.94	46.6	0.66	1.485	-	-	-	-

s.l.: spent liquors

Table II: Correlation coefficients between evaluated responses

	Yield	Consumed sulfite	TS	OS	IS/OS	Viscosity	Lignosulfonates	Xylans	Acetic acid	Formic acid
Yield	1.00	-0.85	-0.79	-0.89	0.75	-0.62	-0.87	-0.89	-	-
Consumed sulfite	-0.85	1.00	0.95	0.93	-	0.79	0.91	0.89	0.61	0.63
Total solids	-0.79	0.95	1.00	0.94	-	0.79	0.92	0.86	0.70	0.66
Organic solids	-0.89	0.93	0.94	1.00	-0.73	0.73	0.91	0.95	-	-
IS/OS	0.75	-	-	-0.76	1.00	-	-0.67	-0.77	-	-
Viscosity	-0.62	0.79	0.79	0.73	-	1.00	0.75	0.70	0.70	-
Lignosulfonates	-0.87	0.91	0.92	0.91	-0.67	0.75	1.00	0.86	0.70	0.65
Xylans	-0.89	0.89	0.86	0.95	-0.77	0.70	0.86	1.00	-	-
Acetic acid	-	0.6	0.70	-	-	-	0.70	-	1.00	0.71
Formic acid	-	0.63	0.66	-	-	-	0.65	-		1.00

g/100g spent liquor

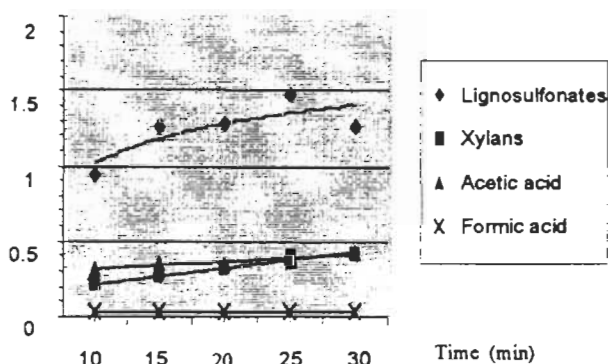


Figure 1: Organic components evolution in NSSC spent liquors vs. cooking time.

g/100g spent liquor

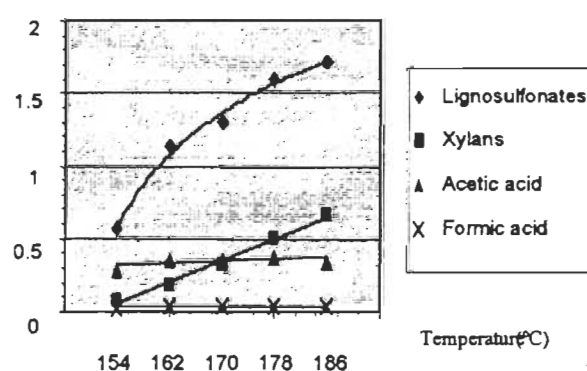


Figure 2: Organic components in NSSC spent liquors in function of temperature.

g/100g spent liquor

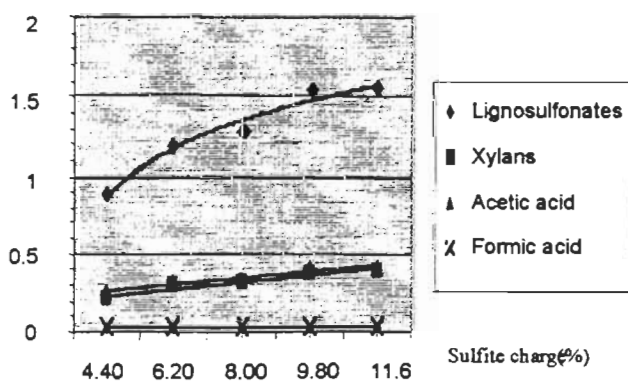


Figure 3: Organic components in spent liquors vs. sulfite charge.

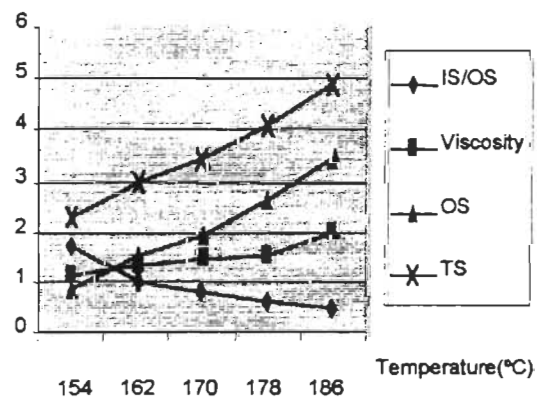


Figure 4: IS/OS ratio, TS, OS and viscosity vs. cooking temperatures

Figure 1 shows that organic acids are present in spent liquors since the early stages of NSSC cooking. While xylan concentration in spent liquor increases linearly during cooking, lignosulfonates concentration seems to stabilize at the end of the cooking.

Acid generation present similar pattern with temperature increase (Figure 2). Xylan dissolution at 154 °C is almost null, however it is important at 186°C. Lignosulfonates presence in spent liquors is high at 154 °C, and it seems to increase linearly toward higher ones.

While organic acids and xylans content in spent liquors present little modification with sulfite charge, changes in lignosulfonates concentration is high, showing an intermediate level between its variation with time and temperature (Figure 3).

The total solids increase with temperature is parallel to organic solids content in spent liquors (Figure 4). Their strong correlation can be also seen in Table II. Inorganic to organic solids ratio evolution is inversely proportional to viscosity increase.

The regression coefficients of the equations relating the properties of spent liquors with the variables studied are shown in Table III. Adjustments of all the equations are very good.

Table III: Regressions coefficients.

	Final pH	Consumed Sulfite	TS	OS	IS/OS	Viscosity	Lignosulfonates	Xylans	Acetic acid	Formic acid
Independent term	6.18	8.25	3.50	2.03	0.70	1.478	1.340	0.327	0.373	0.042
Time (A)	-0.08	0.37	0.19	0.19	-0.08	0.08	0.099	0.059	0.019	0.002
Temperature (B)	-0.16	1.13	0.58	0.58	-0.24	0.13	0.254	0.158	0.042	0.003
Sulfite (C)	0.20	0.74	0.48	0.20	0.06	0.12	0.177	0.035	0.043	0.003
Carbonate (D)	0.30	0.25	0.23	0.12	-	0.07	0.045	-	0.014	0.003
AB	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.016	-0.002
AD	-	0.12	-	-	-	-	0.047	-	-	-
BC	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BD	-	-	-	-	-	-	0.086	-	-	0.003
CD	-	-	-	-	-	-0.047	-0.058	-	-0.014	-
A ²	-	-	-	-	0.03	-	-0.033	-	-	-
B ²	-	0.11	-	-	0.08	-	-	-	-0.010	-0.003
C ²	-	-0.10	-	-	-	-0.038	-	-	-	-0.002
D ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.012	-0.002
R ²	0.96	0.97	0.95	0.93	0.89	0.71	0.90	0.93	0.82	0.87

NSSC spent liquors characteristics results are presented in Figures 5 to 8.

Temperature and sulfite charges are the variables that show the greatest effect on consumed sulfite. Their influence is positive (Table III). Carbonate-Time interaction can be seen in Figure 5. At short cooking times, carbonate does not affect consumed sulfite, but its effect is strongly positive at long cooking times.

Inorganic solids and organic solids ratio has a minimum (optimum) value at 25 minutes and 181 °C (Figure 6). Time and temperature variables are the most significant ones, and act lowering the ratio. Sulfite charge increases IS/OS, while carbonate charge does not influence this ratio.

Dissolved liginosulfonates increase at higher temperatures and sulfite charges (Table III). The quadratic effect of time and its interaction with carbonate charge on wood is shown in Figure 7. While delignification reaches a limit value at short cooking times, it progresses continuously at longer times.

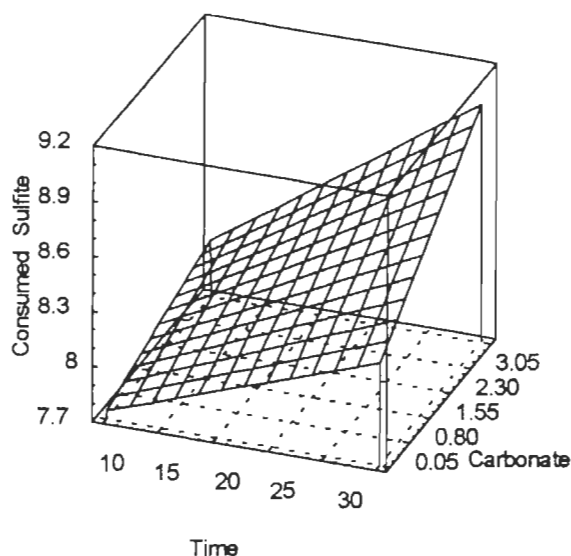


Figure 5 Consumed sulfite vs. cooking time and carbonate charge on wood (sulfite charge: 8%, temperature: 170°C).

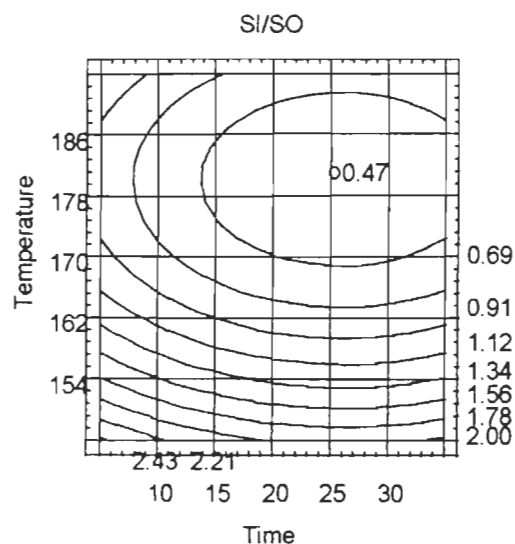


Figure 6: IS/OS ratio vs. cooking time and temperature (sulfite charge: 8% carbonate charge: 1.55%).

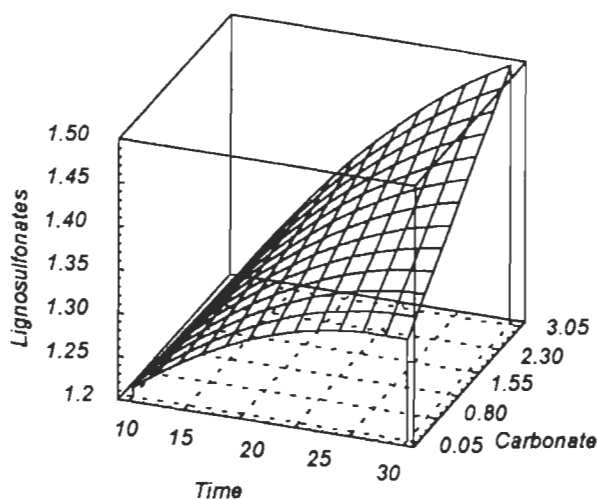


Figure 7: Lignosulfonates content in s.l. vs. time and carbonate charge. (sulfite charge: 8%, temperature: 170°C).

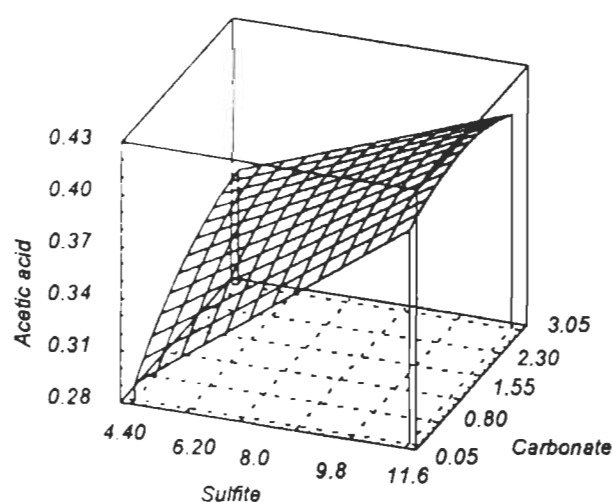


Figure 8: Acetic acid in spent liquors vs. sulfite and carbonate charges. (time: 20 min, temperature: 170°C).

Temperature and sulfite charge shows the greatest influence on acetic acid generation during the cooking (Table III). Again, carbonate charge acts through interactions, this time with sulfite charge (Figure 8). While carbonate charge

on wood exhibit an important effect on acetic acid formation, it does not evidence any effect at higher sulfite charges.

Chemical composition of several pulps were determined. Results show the selectivity of the process (Figure 9). This figure shows the typical curve for NSSC process selectivity (11). Lignin dissolution proceeds at a higher rate than hemicelluloses solubilization in the range studied. However, the graph indicate that NSSC is applicable only to the production of high-yield pulps, as the selectivity is very good at the beginning of the delignification.

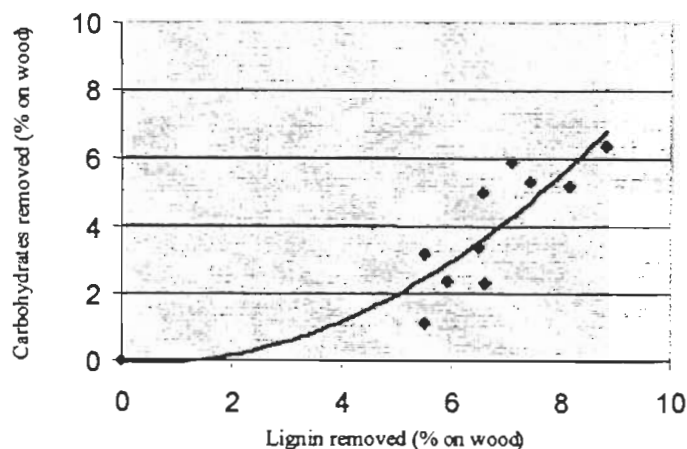


Figure 9: NSSC process selectivity.

Conclusions.

- Optimum conditions minimizing the inorganic/organic solids ratio were: 26 min, 177 °C, 6.0 % Na_2SO_3 , 2.54% Na_2CO_3 .
- Time, temperature and sulfite charge showed the greatest effects on organic materials dissolution.
- Carbonate charge acts principally through interactions.

References.

1. Worster, H.E., "Semichemical Pulping for Corrugating Grades", Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science and Technology, (TAPPI-CPPA Eds.), 3rd Ed., pp. 130-158 (1985).
2. Sukhanova, G. P., Novozhilov, E. V. and Bogomolov, B. D., Khim. Drev. (Riga) "Hemicelluloses in Spent Liquors after Semichemical Pulping", (2): 62-65, March/April (1988).
3. Kamakina, N. D., Novozhilov, E. V., and Bogomolov, B. D., Izv. VUZ, Lesnoi Zh. "Effect of Hemicellulose on the Viscosity of Spent Neutral Sulfite Semichemical Liquor", (5): 79-81 (1987).
4. Venica, A., Composición química del producto "Lignosulfonato Masuh", personal communication (1992).
5. Ingruber, O.V., "Recovery of Chemicals and Heat", Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science and Technology, (TAPPI-CPPA Eds.), 3rd Ed., pp. 244-300 (1985).
6. Nedeva, S., Vasilev, V., Marinkova, T., Dzhangozova, K. and Lindova, M., Novosti Tselul.-Khart. Prom. "Physicochemical Properties of Spent Neutral Sulfite Liquor", 16 (1): 11-13 (1986).

7. Jayne, J. E., and Walraven, G. O., NTRI (Pretoria) Symp. Forest Prods. Res. Int., "White Water System Closure in NSSC Corrugating Medium Manufacture", Proc. Vol. 2, Paper No. 5-6, April 22-26 (1985).
8. Norman, J. C. and Sell, N. J., TAPPI Eng. Conf. Proc., "Recovery of Sulfur from Spent Semichemical Pulping Liquors", Book 1, pp. 405-410, Nashville, TN, Sept. 30-Oct. 3 (1991).
9. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., and Valade J.L. "NSSC Process Optimization.I. Pulps quality", unpublished, (1997).
10. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A. and Valade, J.L., Symposium: « Structure and Properties of Lignocellulosic Materials », "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process", Fifth Chemical Congress of North America, Cancun, Mexico, Nov. 11-15, 1997.
11. Sjöström, E., Wood Chemistry- Fundamentals and Applications, 2° Ed. Academic press, p124, (1993).

Aknowledgments.

Reference values: Ricardo Repetti, Productos Pulpa Moldeada., Cipolleti, Río Negro, Argentina.

Raw material: Celulosa Argentina, fábrica Zárate, Argentina.

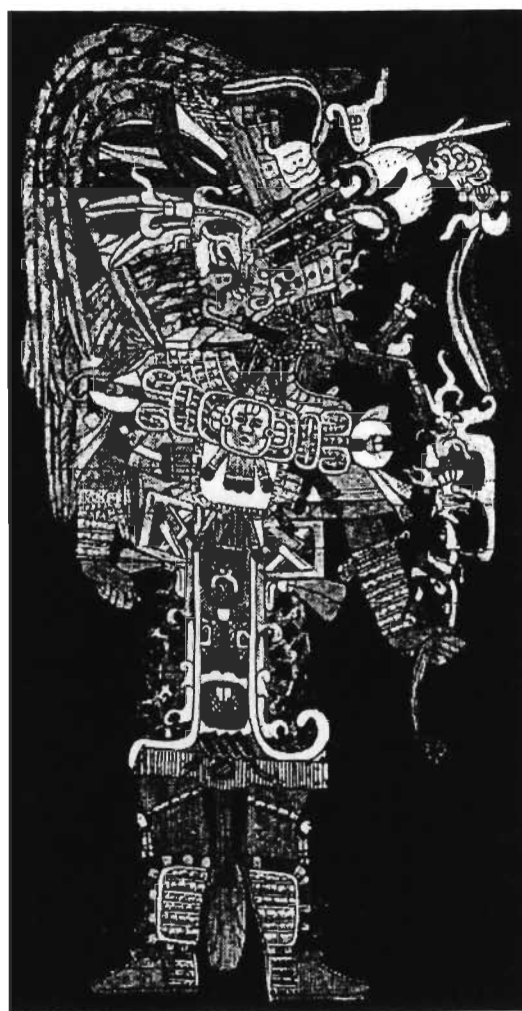
Technical team: José Portel, Susana Aguilar, Walter Kuczek, Mario Rosemberger, Susana Martos. PROCYP, FCEQYN, UNaM, Misiones, Argentina.

Other collaborator: Carlos Núñez. PROCYP, FCEQYN, UNaM, Misiones, Argentina.



Abstract

Book



THE FIFTH CHEMICAL
CONGRESS OF NORTH
AMERICA

QUINTO CONGRESO DE
QUÍMICA DE AMÉRICA
DEL NORTE

LE CINQUIÈME
CONGRÈS
NORD-AMÉRICAIN
DE CHIMIE

November 11-15, 1997
Cancún, Quintana Roo,
México

1303.

STRUCTURE OF DRAWN CELLULOSE FILMS PREPARED FROM WATER-SWOLLEN CELLULOSE. Eiji Togawa and Tetsuo Kondo, Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI), P.O. Box 16 Tsukuba Norin Ibaraki 305, Japan.

We have studied the drawability of water-swollen cellulose films obtained by coagulation of the dimethylacetamide/lithium chloride solution with saturated water vapor and the subsequent water-washing. The crystallinity of the films were relatively low and did not show a significant change with increasing the draw ratio, although a highly oriented film was obtained by drawing. Interestingly, strong odd-order intensity at (003) and (005) planes in X-ray meridional profile were observed for the drawn cellulose films. Moreover, these drawn cellulose films were easily crystallized and transformed to oriented cellulose IV with heat treatment in water. From these results, we will discuss the presence of "oriented amorphous" region in the drawn cellulose films and the similarity of the structure of the oriented amorphous cellulose and cellulose IV.

1304.

UPGRADING SPENT LIQUORS FROM NSSC PROCESS. Maria C. Area, Fernando E. Felissia, and Carlos E. Nunez, Programa de Investigacion de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones Felix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina; Alberto Venica, Cellulose Argentina-Fabrica Zarate Aristobulo del Valle 594, (2800) Zarate, Bs.As., Argentina; and Jacques L. Valade, Centre de Recherche en Pates et Papiers, Universite du Quebec a Trois Rivieres, CP 500, Trois Rivieres, Quebec G9A 5H7, Canada.

Modern trends indicate the use of pulping processes requiring less chemicals and more friendlier to the environment. This is the case of the NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical) process where there is a need for disposing of spent liquors economically and ecologically. A better knowledge of the chemical composition and characteristics of the solubilized substances combined with the proper separation techniques is a must. In this presentation, the effect of cooking parameters on polymer characteristics will be discussed.

1305. MASS SPECTROMETRIC STUDIES OF THE PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF LIGNIN COMPOUNDS.

N.A. Weir, Department of Chemistry, Lakehead University, Thunder Bay, Ontario.

A novel photochemical reaction system which incorporates an in-line mass spectrometer has been developed. Products of the photo-reactions are transferred quantitatively to the analyzer section of a quadruple M.S. Because of its inherent high sensitivity, the technique is particularly suited to the analysis of the very early events occurring in photo reactions. We have applied it to study the initial photo-reactions of lignin compounds.

UPGRADING SPENT LIQUORS FROM NSSC PROCESS. I: QUALITY AND QUANTITY OF ORGANIC COMPONENTS

Maria C. Acosta*, Fernando E. Felissia*, Carlos B. Suarez*, Alberto Verónica**, Jacques L. Valadez***

* Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones, Edo. de Asunción 1552 (3300), Posadas, Misiones, Argentina

** Celulosa Arandina-Fábrica Zórate, Autopista del Valle 994 (2800) Zórate, Bs. As., Argentina

*** Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H1, Canada

It is necessary to indicate the use of pulping processes that require less chemicals and less polluting environment. This is the case of the NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical) process where there is a need for disposing spent liquors containing organic components. A better knowledge of chemical composition and the amount of organic substances combined with the proper separation techniques is required.

The first objective of this project, using a design of experiments approach (Central Composite Design: 29 cooks including 5 central points), was to determine the conditions at which spent liquors containing the lowest amount of organic substances can be obtained. These operating conditions have been found that permit at the same time the pulp quality. Hybrid poplar (*Populus deltoides*) was used as raw material.

The present work is concerned with the quantification and qualification of organic components in spent liquors. Hemicelluloses and lignosulfonates molecular weights are determined with the objective of evaluate if a molecular separation of this species is possible using chromatography.

The final part of this project will show how the lignin contained in the liquor can be treated using synthetic cationic monomers and eventually be used as a flocculation agent in the effluent system.

ABSTRACT

Pulping methodology

- Hybrid poplar (*Populus deltoides*) from the delta of Paraná River in Argentina is used as raw material.

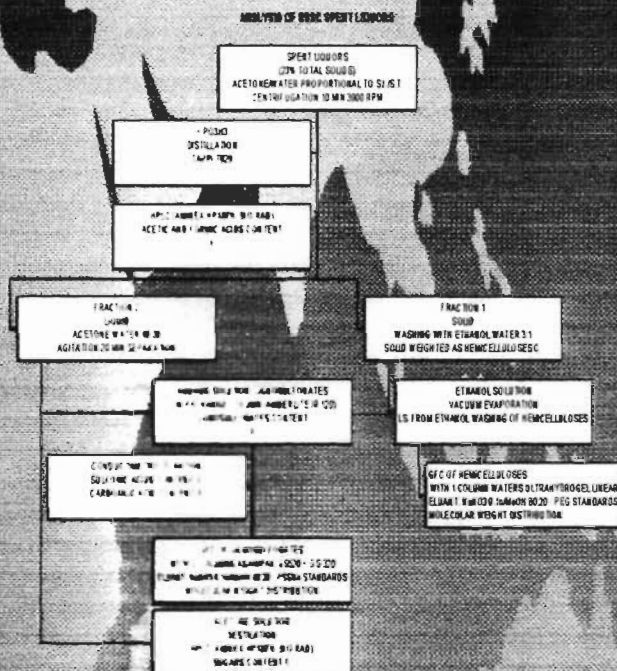
TABLE I. EXPERIMENTAL CONDITIONS AND QUALITY VALUES

Run	Time	WATER (g)	W-30	W-50
1	12	100	0.00	0.00
2	25	100	0.00	0.00
3	15	100	0.00	0.00
4	20	100	0.00	0.00
5	10	100	0.00	0.00
6	20	100	0.00	0.00
7	12	100	0.00	0.00
8	15	100	0.00	0.00
9	10	100	0.00	0.00
10	15	100	0.00	0.00
11	12	100	0.00	0.00
12	15	100	0.00	0.00
13	10	100	0.00	0.00
14	15	100	0.00	0.00
15	12	100	0.00	0.00
16	15	100	0.00	0.00
17	10	100	0.00	0.00
18	15	100	0.00	0.00
19	12	100	0.00	0.00
20	15	100	0.00	0.00
21	10	100	0.00	0.00
22	15	100	0.00	0.00
23	12	100	0.00	0.00
24	15	100	0.00	0.00
25	10	100	0.00	0.00
26	15	100	0.00	0.00
27	12	100	0.00	0.00
28	15	100	0.00	0.00
29	10	100	0.00	0.00

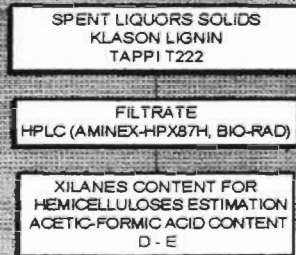
As a second objective, the following measurements were performed: Hemicelluloses concentrations, lignosulfonates molecular weights, acetic and formic acids, carbohydrates and organic substances.

The spent liquors were analyzed by 3 different techniques:

1. Separation in 4 fractions by size exclusion (Figure 1).
2. HPLC analysis of the fractions (Figure 2, 3); Figure 2.



ANALYSIS OF SPENT LIQUORS



Maria C. Area^a, Fernando E. Felissia^a, Carlos E. Nuñez^a, Alberto Veneri^{ab}, Jacques L. Valade^{***}

⁸⁹Celulosa Argentina-Fábrica Zorste, Aristóbulo del Valle 594, (2500) Zorste, Bs. As., Argentina.

^{***}Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada.

Acetic and formic acids



The percentage of different organs, multiple present in all yeast liquors was:

- lignocellulose: 39–63 %
- hemicelluloses: 2–24 %
- simple sugars: no detected
- acetic acid: 11–20 %
- formic acid: 1.6–7.4 %

White is a member of the National Rifle Association and the National Shooting Sports Foundation. He is also a member of the American Rifle Association and the National Shooting Sports Foundation. He is also a member of the American Rifle Association and the National Shooting Sports Foundation.

1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26

PROCEEDINGS OF THE 1997 ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN SOCIETY OF CLIMATE AND WATER RESOURCES ENGINEERS

© 2006 The Authors
Journal compilation © 2006 Blackwell Publishing Ltd

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

TEL: 1-877-275-1234

1. **Author:** [Name of the author]
 2. **Title:** [Title of the document]
 3. **Date:** [Date of the document]
 4. **Page:** [Page number]
 5. **Page:** [Page number]
 6. **Page:** [Page number]
 7. **Page:** [Page number]
 8. **Page:** [Page number]
 9. **Page:** [Page number]
 10. **Page:** [Page number]
 11. **Page:** [Page number]
 12. **Page:** [Page number]
 13. **Page:** [Page number]
 14. **Page:** [Page number]
 15. **Page:** [Page number]
 16. **Page:** [Page number]
 17. **Page:** [Page number]
 18. **Page:** [Page number]
 19. **Page:** [Page number]
 20. **Page:** [Page number]
 21. **Page:** [Page number]
 22. **Page:** [Page number]
 23. **Page:** [Page number]
 24. **Page:** [Page number]
 25. **Page:** [Page number]
 26. **Page:** [Page number]
 27. **Page:** [Page number]
 28. **Page:** [Page number]
 29. **Page:** [Page number]
 30. **Page:** [Page number]
 31. **Page:** [Page number]
 32. **Page:** [Page number]
 33. **Page:** [Page number]
 34. **Page:** [Page number]
 35. **Page:** [Page number]
 36. **Page:** [Page number]
 37. **Page:** [Page number]
 38. **Page:** [Page number]
 39. **Page:** [Page number]
 40. **Page:** [Page number]
 41. **Page:** [Page number]
 42. **Page:** [Page number]
 43. **Page:** [Page number]
 44. **Page:** [Page number]
 45. **Page:** [Page number]
 46. **Page:** [Page number]
 47. **Page:** [Page number]
 48. **Page:** [Page number]
 49. **Page:** [Page number]
 50. **Page:** [Page number]
 51. **Page:** [Page number]
 52. **Page:** [Page number]
 53. **Page:** [Page number]
 54. **Page:** [Page number]
 55. **Page:** [Page number]
 56. **Page:** [Page number]
 57. **Page:** [Page number]
 58. **Page:** [Page number]
 59. **Page:** [Page number]
 60. **Page:** [Page number]
 61. **Page:** [Page number]
 62. **Page:** [Page number]
 63. **Page:** [Page number]
 64. **Page:** [Page number]
 65. **Page:** [Page number]
 66. **Page:** [Page number]
 67. **Page:** [Page number]
 68. **Page:** [Page number]
 69. **Page:** [Page number]
 70. **Page:** [Page number]
 71. **Page:** [Page number]
 72. **Page:** [Page number]
 73. **Page:** [Page number]
 74. **Page:** [Page number]
 75. **Page:** [Page number]
 76. **Page:** [Page number]
 77. **Page:** [Page number]
 78. **Page:** [Page number]
 79. **Page:** [Page number]
 80. **Page:** [Page number]
 81. **Page:** [Page number]
 82. **Page:** [Page number]
 83. **Page:** [Page number]
 84. **Page:** [Page number]
 85. **Page:** [Page number]
 86. **Page:** [Page number]
 87. **Page:** [Page number]
 88. **Page:** [Page number]
 89. **Page:** [Page number]
 90. **Page:** [Page number]
 91. **Page:** [Page number]
 92. **Page:** [Page number]
 93. **Page:** [Page number]
 94. **Page:** [Page number]
 95. **Page:** [Page number]
 96. **Page:** [Page number]
 97. **Page:** [Page number]
 98. **Page:** [Page number]
 99. **Page:** [Page number]
 100. **Page:** [Page number]

X-POP3-Rcpt: m_c_area@quimica
Return-Path: <vipopa@ch.tuiasi.ro>
Date: Fri, 25 Sep 1998 09:10:37 +0300
From: "Valentin I. Popa" <vipopa@ch.tuiasi.ro>
To: m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar
Subject: (no subject)

Your paper "Upgrading spent liquors from NSSC process" has been accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology without observations. It will be included in one of the first volumes of the year 2000.
Cr.I.Simionescu

UPGRADING SPENT LIQUORS FROM NSSC PROCESS.

I: IDENTIFICATION AND QUANTIFICATION OF ORGANIC COMPONENTS

Maria C. Area*, Fernando E. Felissia*, Carlos E. Nuñez*, Alberto Venica, Jacques L. Valade*****

* Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552 (3300) , Posadas, Misiones, Argentina

**Celulosa Argentina-Fábrica Zárate. Aristóbulo del Valle 594, (2800) Zárate, Bs.As., Argentina

***Centre de Recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois Rivières. CP 500, Trois-Rivières, Quebec G9A 5H7, Canada

ABSTRACT

Modern trends require for pulping processes friendlier to the environment. In NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical) process there is a need for disposing spent liquors economically and ecologically. A better knowledge of solubilized substances, and suitable separation techniques are desired. The present work is concerned with the identification and quantification of organic components in spent liquors. Hybrid poplar (*Populus deltoides*) was used as raw material. Twenty-nine spent liquor samples were analyzed. Two procedures and several methods for organic materials determinations were used. Solvent extraction, and HPLC using common detection arrangements (UV and refraction index) were applied. They have shown to be useful and simple to perform for the determination of organic material balances. The content of different organic materials present in all spent liquors was: lignosulfonates: 59 - 69 %, hemicelluloses: 2 - 24 %, simple sugars: not detected, acetic acid: 12 - 29 % and formic acid: 1.6 - 2.4 %.

RÉSUMÉ

Les tendances actuelles s'orientent de plus en plus vers l'usage de procédés qui utilisent moins de produits chimiques et qui sont moins dommageables pour l'environnement. Le procédé au sulfite neutre (NSSC) devra faire face à ce défi en trouvant de nouveaux moyens de disposer de ses liqueurs résiduelles et ce, de façon écologique et économique. Une connaissance plus approfondie

des liqueurs, soit la composition chimique et les caractéristiques des substances solubilisées, les méthodes de séparation et la valorisation de ses composants, se révèle donc très pertinente. L'objectif de ce travail est donc d'identifier et quantifier des composants organiques des liqueurs résiduelles. Le peuplier hybride (*Populus deltoides*) est la matière première utilisée pour la mise en pâte. Vingt-neuf échantillons de liqueurs ont été analysés. Pour la détermination des matières organiques, nous avons utilisé deux méthodes et divers procédés. Parmi ces dernières : des extractions avec solvants et de la chromatographie liquide avec les systèmes de détection usuels (UV et indice de réfraction). Ces procédures se sont révélées utiles et simples pour la détermination des bilans des matières organiques. Le contenu des différentes matières organiques dans les liqueurs est : lignosulfonates: 59 - 69 %, hémicelluloses: 2 - 24 %, sucres simples: non détectés, acide acétique: 12 - 29 % et acide formique: 1.6 - 2.4 %.

Keywords: Neutral sulfite pulping - Spent liquors - *Populus deltoides* - Chromatography - Hemicelluloses - Lignosulfonates - Carbohydrates - Organic acids -

INTRODUCTION

Current pulping trends are oriented to processes suitable for small daily production capacity, that use smaller quantities of chemical products, or products that are not harmful to the environment. Among "traditional" pulping processes, the neutral sulfite semichemical process (NSSC) survives and maintains its importance. Looking at F.A.O. projections (1), new installations of this pulping process will be required until the 21st century.

Among "traditional" pulping processes, the neutral sulfite semichemical process (NSSC) survives and maintains its importance. In NSSC pulping a major drawback need to be resolved: in many cases, spent liquors are discharged directly to the rivers. Despite great efforts the chemical recovery technology of these spent liquors is still to be developed. A better knowledge of their chemical composition and their soluble materials characteristics is necessary.

In previous works, we used a design of experimental approach (Central Composite Design: 29 cooks including 5 central points) to optimize operating conditions. The objectives were to optimize

physical properties of NSSC pulps, using low chemical charges to reduce inorganic solids in spent liquors (2), and to obtain spent liquors containing the lowest ratio of inorganic/organic solids (3).

The present work is concerned with the qualitative and quantitative determination of organic components in spent liquors. The organic material balance was made analyzing the 29 spent liquor samples by two different procedures. Solvent extraction, and HPLC techniques using common detection arrangements (UV and refraction index) were applied.

Hemicelluloses and lignosulfonates molecular weights and MW distributions will be presented in a future paper. These parameters will be determined with the objective to evaluate a suitable separation technique to purify them (possibly ultrafiltration). The final objective of this project is to show how the lignin contained in the spent liquor can be reacted with synthetic cationic monomers and eventually be used as a flocculating agent in effluent treatment systems.

MATERIALS AND METHODS

Pulping methodology

Hybrid poplar (*Populus deltoides*) from the delta of Parana River in Argentina was used as raw material. The wood chemical composition was:

- Cellulose Seifert: 41.8%
- Klason lignin: 24.2%
- Soluble lignin: 3%
- Hemicelluloses (difference): 26.1%
- Alcohol-benzene extractives: 2.6
- Hot water extractives: 2.3%
- Ash: 0.84%.

The cooking parameters studied were: cooking time at maximum temperature, maximum temperature, and sodium sulfite and calcium carbonate charges. The experimental design is shown in Table 1. The whole pulping procedure was described in a previous publication (2).

Table 1

All spent liquors samples were collected directly after cooking from the digester by a special valve and their volumes were determined. They were stored in glass containers over chloroform and under toluene.

Methods of Analysis

In the spent liquors samples the following determinations were made: lignosulfonates and hemicelluloses concentrations, acetic and formic acids concentrations and sugar contents.

The spent liquors were analyzed by two different techniques

1. Separated in 3 fraction by solvent extraction (4): Figure 1
2. Hydrolyzed by the Klason lignin technique (5, 6): Figure 2

Figure 1

Figure 2

Analysis of Spent Liquors: - Solvent Extraction

- The spent liquor was concentrated to a solid content of 23% by evaporation in a rotating flask under vacuum. The fractions were separated by adding acetone to the concentrated liquor. Both

water content and inorganic material content in the concentrated liquor establish the quantity of acetone needed to separate the hemicelluloses fraction (**C**) (Figure 1).

- The water content also determines the additional amount of acetone needed for separation of lignosulfonates and of carbohydrates degradation products fractions (after removal of the hemicelluloses).
- The hemicellulose fraction was washed with ethanol (3:1), dried under vacuum, and weighted. The resulting solids were dissolved in water for chromatographic evaluation.
- The ethanol-water mixture from hemicelluloses washing was vacuum evaporated (50°C) and incorporated to the fraction (**B**).
- The total lignosulfonates were passed through a cationic exchange column (Amberlite IR 120) to remove sodium ions. Barium carbonate was added to the lignosulfonic acids to attain pH 5.5. The insoluble barium salts were centrifuged from the solution (10 min, 3600 rpm). The solutions containing the soluble barium lignosulfonates were eluted down the same column, and the column effluent neutralized to pH 6.5 using 1N NaOH.
- Aliquots of the resulting solutions were dried and weighted to quantify the total solid content.
- Another aliquots of the same solutions were titrated conductimetrically for sulfonic (**G**) and carboxylic (**H**) acid content . Fraction **H** was subtracted from the total solids content to correct lignosulfonate amount in spent liquors.
- The rest of the solutions were concentrated for molecular weight distribution determinations.
- The acetone solutions (**F**) were distilled and eluted down a chromatographic column AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) for sugars content determination. Chromatographic conditions were: eluent: H₂SO₄ 4 mM; flow rate: 0.6 ml/min; detection: refraction index; standards: arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose.
- Hemicelluloses were separated from another aliquot of spent liquors concentrated to a solid content of 23%. The resulting liquors (after extraction) were treated with H₃PO₃ in accord to Tappi

standard method 629, for total acetic and formic acids content (**A**). Chromatographic conditions were: eluent: H₂SO₄ 4 mM; flow rate: 0.6 ml/min; detection: absorbance UV at 215 nm.

Analysis of Spent Liquors: –Hydrolysis

- Aliquots of the original spent liquors were evaporated, and the solids were gravimetrically determined. The samples were hydrolyzed by adding H₂SO₄ in agreement to the Klason lignin determination procedure. The resulting solutions were filtrated and the liquid was passed through a chromatographic column aminex-hpx87h (Bio-Rad) for sugars content determination (7). Xylans were considered as hydrolyzed hemicelluloses (**D**). Acetic and formic acids were also estimated (**E**). Chromatographic conditions were: eluent: H₂SO₄ 4 mM; flow rate: 0.6 ml/min; detection: refraction index; standards: mono, di and tri saccharides, acetic and formic acids.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of qualitative and quantitative determination of organic components in NSSC spent liquors are presented in Figures 3 to 6.

Figure 3

Figures 4

Figure 5

Figure 6

Acetic acid content comparison before and after hydrolyses indicates that hemicelluloses present in the spent liquors were not completely deacetylated during the pulping process (Figure 3). Total weak acids determined by conductimetric titration in lignosulfonates solutions do not present significant differences with those obtained by Tappi standard method 629 and chromatographic quantification.

Figure 4 shows that temperature seems to have the greatest influence in hemicelluloses dissolution during pulping experiences (compare runs 19 and 20).

Hemicelluloses estimation by xylans content in the hydrolyzed spent liquors has shown to be more simple and reproducible than the gravimetric method after solvent extraction.

Monosaccharides were not detected in any of the spent liquors (Figure 5). Retention time for glucose was approximately of 8.9 minutes, and there was a co-elution of galactose, mannose and xylose at about 9.6 min. Oligosaccharides elution is identified at 6 minutes of retention time. Although acetic and formic acids are supposed to be in the aqueous solution with the lignosulfonates, small quantities of them are also present in the acetonitrile fraction (peaks at retention times of 14.4 and 15.7 min respectively, Figure 5).

There are two other peaks always present in the chromatograms of fraction F from all runs (12.7 min and 18 min). They could be products from simple sugars degradation reactions. We suppose there are other organic acids present in the spent liquors. Retention time for succinic acid is, for example, 12.5 min, and for lactic acid it is 12.3 min. Nevertheless, the presence of other products was not confirmed.

The sulfonate content of lignosulfonates coming from different spent liquors were about 0.4 units of sulfonic group per structural unit of lignin. The structural unit molecular weight considered was 154. This value was obtained as an average for p-hydroxy-phenyl (p-OH), guaiacyl (GUA) and syringyl (SYR) units reported by Glasser et al. (8) for aspen and poplar (p-OH:GUA:SYR: 8:41:52).

Finally, Figure 6 shows the organic solid composition for all runs. The strongest pulping conditions (run 16) produce the highest dissolution of organic materials, mainly lignin. The lowest pulping temperature shows the opposite effect.

Hemicellulose and lignin content in spent liquors show that 2 to 18% of the hemicelluloses and 11 to 39% of the lignin originally present were removed from the wood at different NSSC cook conditions.

As pulping procedure we accomplished a mechanical stage prior to the chemical one, to reproduce the effect of the compression screw feeder in the mill (2). Analyzing spent liquors components, it is evident that our rather light cooking conditions produce similar results than harder ones used by other researchers (4, 5, 6). The effect is obviously generated by the destructured nature of the raw material cooked in ours experiments, producing a faster impregnation of the wood.

All the analytical methods used in this work are based in HPLC (liquid chromatography) techniques. They demonstrated to be rapid and simple, since no special preparation of the samples is required. For identification and quantification of organic materials, when molecular weight distributions are not to be established, the Klason lignin method is simpler than the first one. It also seems to give better results.

In the Klason lignin method, liginosulfonic acids remain soluble after the hydrolysis. Their concentration can be rapidly determined by measuring the absorbance of a sample at either 205 or 280 nm, and using the characteristic absorptivity of liginosulfonates for the calculation from Beer's Law. The choice of a typical value for liginosulfonates absorptivity is however difficult. It must be carefully determined, because for each type of lignin there is a different absorptivity, depending on several factors (9).

CONCLUSIONS

- ◆ Several methods were tried to obtain information on the substances present in NSSC spent liquors. The material balances using different techniques for compound determination have shown similar results.

- For identification and quantification of organic materials, the Klason lignin method is simpler than the first one.
- The HPLC (liquid chromatography) techniques used have demonstrated to be rapid and simple, since no special preparation of the samples is required.
- ◆ The percentage of different organic materials present in all spent liquors was:
 - lignosulfonates: 59 - 69 %.
 - hemicelluloses: 2 - 24 %.
 - simple sugars: no detected.
 - acetic acid: 12 - 29 %.
 - formic acid: 1.6 - 2.4 %.

ACKNOWLEDGMENTS:

PROCYP, Technical team: Susana Martos; Susana Aguilar

Students collaboration: Mario Rosenberger, Ana Leonor Sanchez Dora Bengoechea.

FCEQYN, UNaM: Central Laboratory: Darío Ferreyra, Nicolas Kolb

REFERENCES:

1. FAO, Capacités de la pâte et du papier, Enquête 1995-2000. Rome 1996.
2. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. I. Pulps quality", Tappi Pulping Conference, October 25-29, Monreal, 1998.
3. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent liquors", Tappi Pulping Conference, October 25-29, Monreal, 1998.
4. Yokoyama, Sh., Ikari, Y., Separation of Organic Components of NSSC Spent Liquors by Acetone and their Characteristics, J. Natl. Chem. Lab. Ind. (Japan), 77 (2): 101-109 (1982).
5. Lea D.C., An Orienting Study of the Effect of the Neutral Sulphite Semichemical Cook on the Hemicelluloses of Aspenwood. Tappi 37 (9): 393-399 (1954).

6. Quick, R.H., A Study of the Hemicellulose Removed During a Neutral Sulphite Semichemical Cook of Aspenwood, Tappi 39 (6): 357-366 (1956).
7. Ramos, L.P., Breuil, C., Kushner, D.J., Saddler, J.N., Steam Pretreatment Conditions for Effective Enzymatic Hydrolysis and Recovery Yields of *Eucalyptus viminalis* Wood Chips, Holzforschung, 46 (2) 149-154 (1992).
8. Glasser, W.G., Barnett, Ch.A., Sano, Y., Classification of lignins with different genetic and industrial origins, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37, 441-460 (1983).
9. Trinh, D.T., The Measurement of Lignin in Kraft Pulping Liquors Using an Automatic Colorimetric Method, JPPS 14 (1) J19-J22, 1988.

Table 1: Experimental conditions

Run	Time, min	Temperature, °C	NaSO ₃ , %	NaCO ₃ , %
1	15	162	6.20	0.80
2	25	162	6.20	0.80
3	15	178	6.20	0.80
4	25	178	6.20	0.80
5	15	162	9.80	0.80
6	25	162	9.80	0.80
7	15	178	9.80	0.80
8	25	178	9.80	0.80
9	15	162	6.20	2.30
10	25	162	6.20	2.30
11	15	178	6.20	2.30
12	25	178	6.20	2.30
13	15	162	9.80	2.30
14	25	162	9.80	2.30
15	15	178	9.80	2.30
16	25	178	9.80	2.30
17	10	170	8.00	1.55
18	30	170	8.00	1.55
19	20	154	8.00	1.55
20	20	186	8.00	1.55
21	20	170	4.40	1.55
22	20	170	11.60	1.55
23	20	170	8.00	0.05
24	20	170	8.00	3.05
25	20	170	8.00	1.55
26	20	170	8.00	1.55
27	20	170	8.00	1.55
28	20	170	8.00	1.55
29	20	170	8.00	1.55

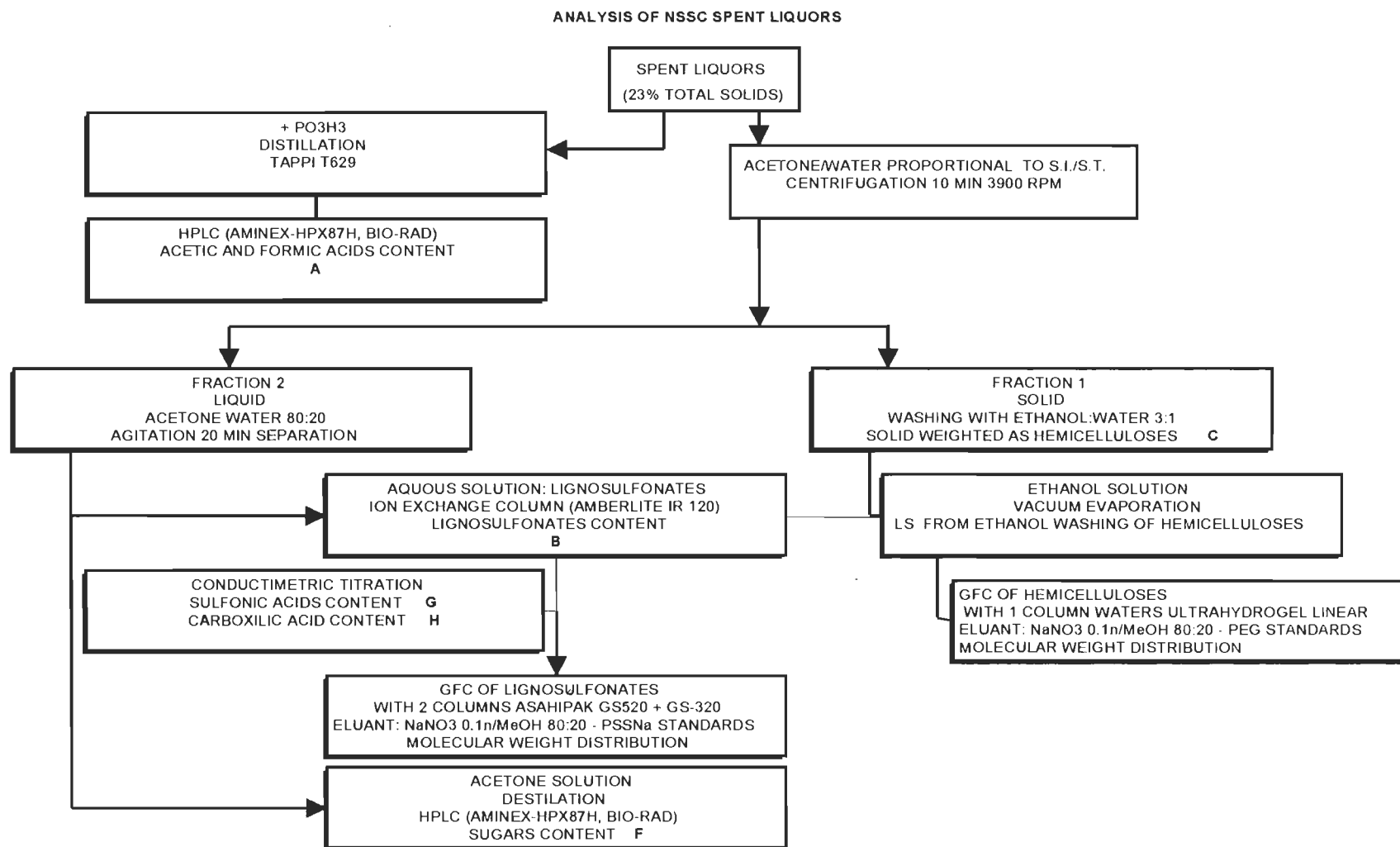


Figure 1: Scheme of analysis of organic components by separation using acetone.

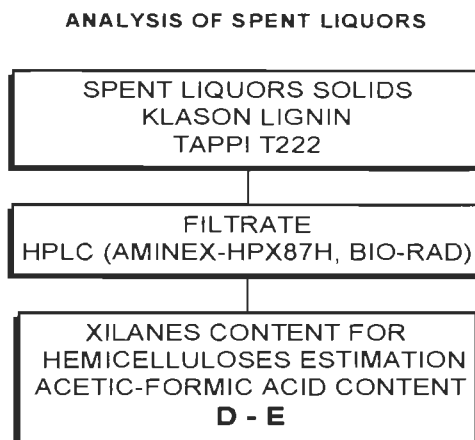


Figure 2: Scheme of analysis after hydrolysis.

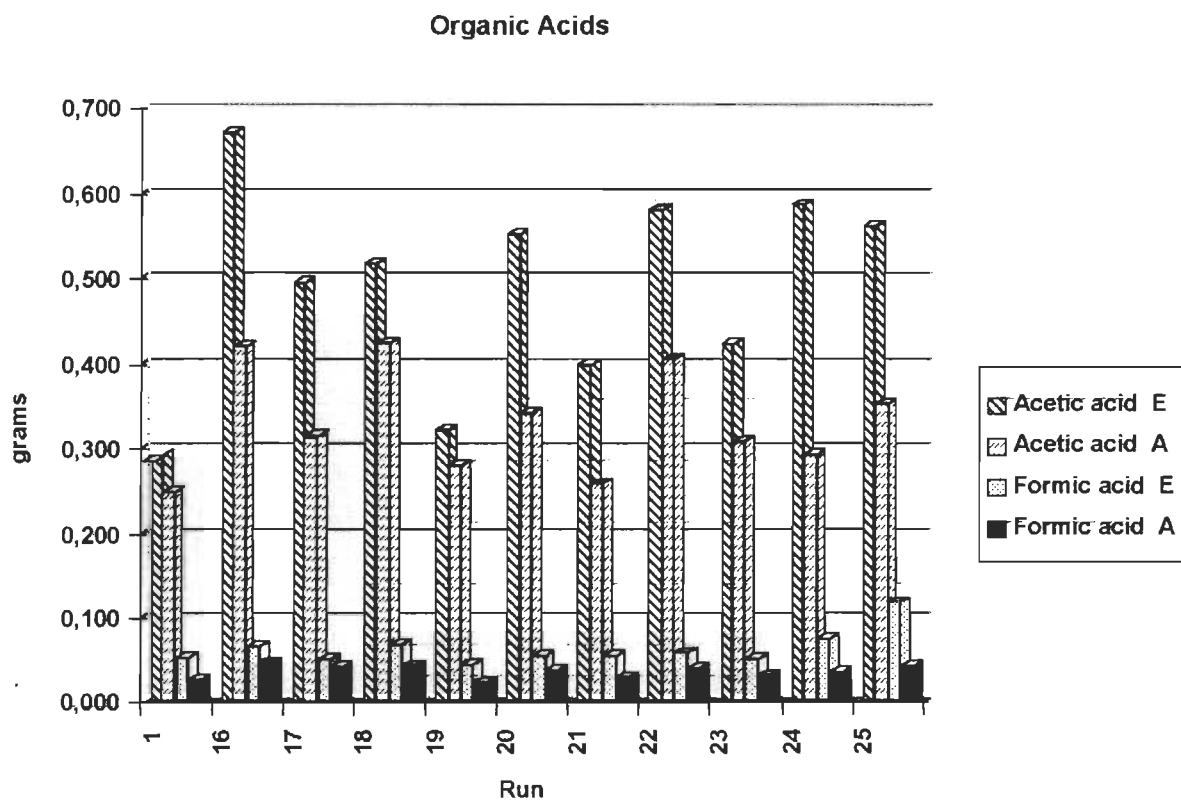


Figure 3: Acetic and formic acids.

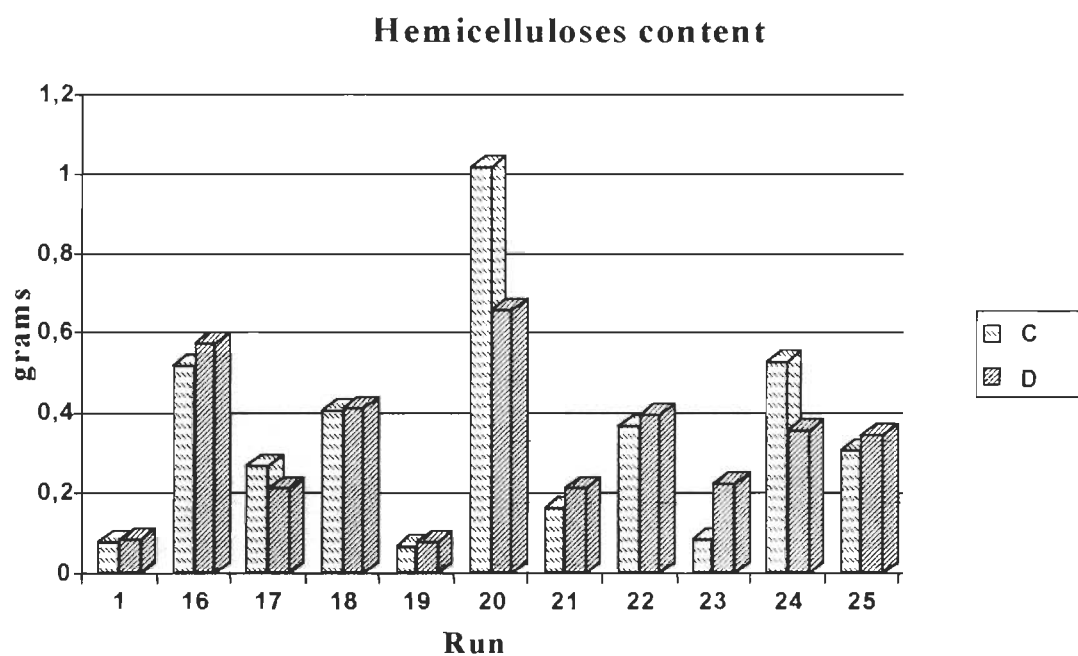


Figure 4: Hemicelluloses content.

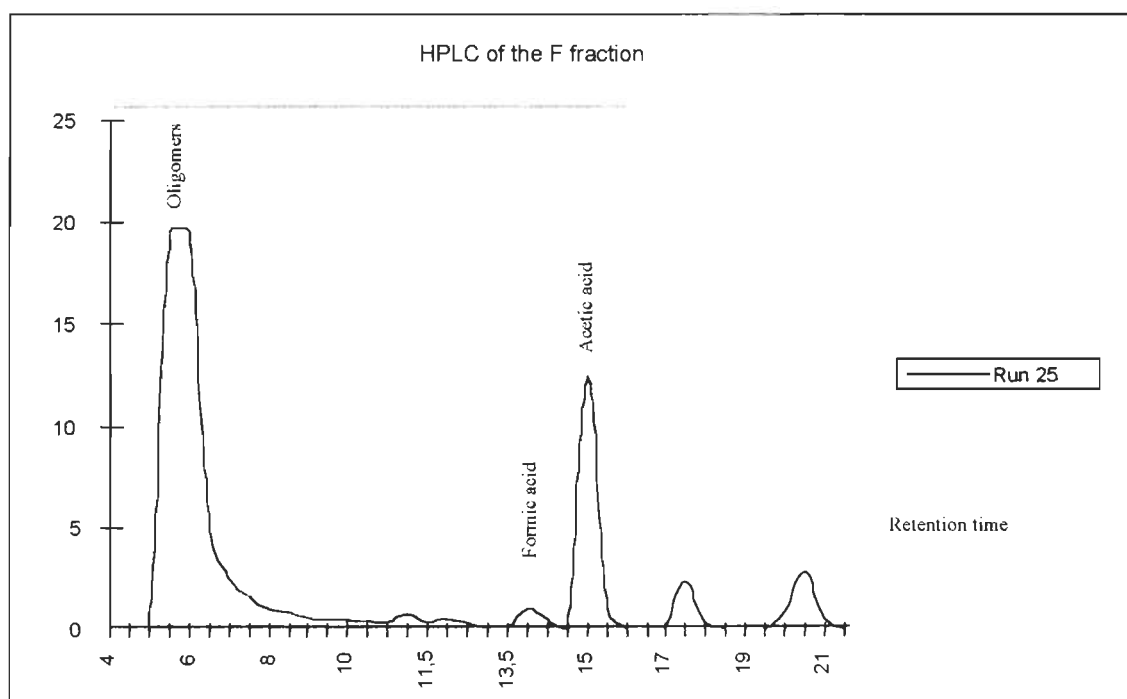


Figure 5: HPLC of the fraction F (sugars).

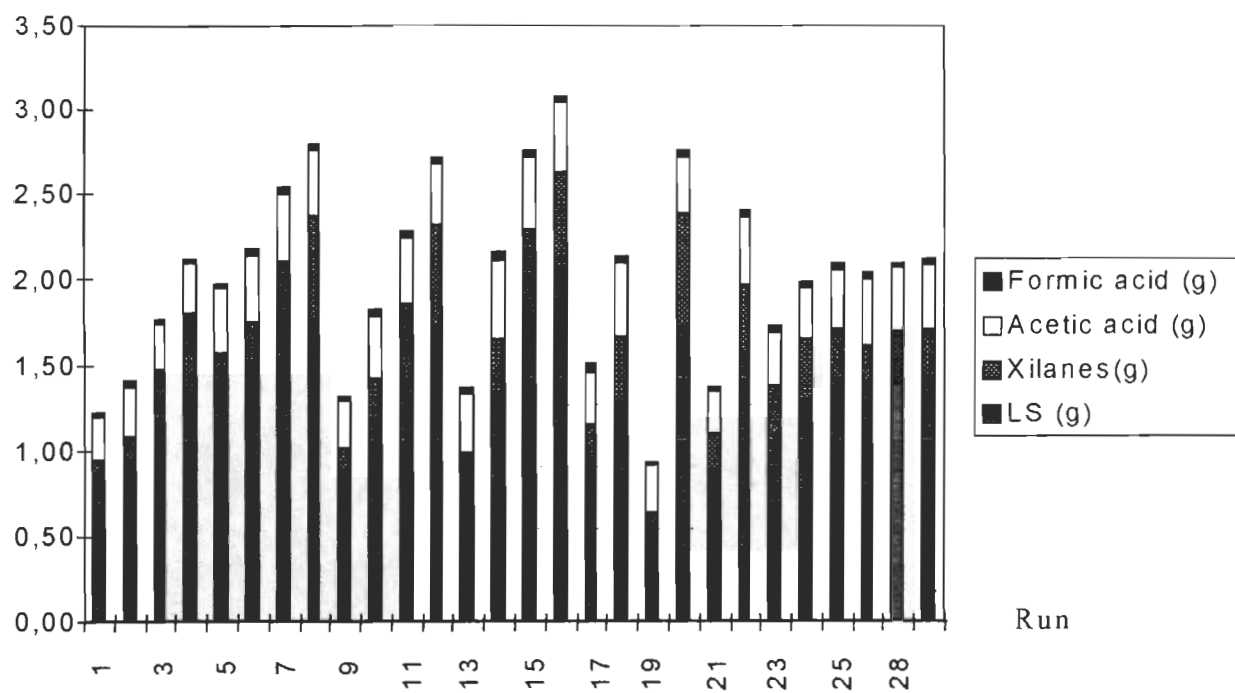


Figure 6: Organic solids composition.

X-POP3-Rcpt: m_c_area@quimica
Return-Path: <spiridon@poni.ichpp.tuiasi.ro>
Date: Mon, 7 Dec 1998 10:26:49 +0200 (EET)
From: Spiridon Iuliana <spiridon@ichpp.tuiasi.ro>
To: m_c_area@fcegyn.unam.edu.ar

Dear Dr.Maria Cristina Area

This is to acknowledge the receipt of your study entitled "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process.II" which has been accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology.

Yours sincerely,
Prof.Valentin Popa
Associate Editor

UPGRADING SPENT LIQUORS FROM NSSC PROCESS.

II: LIGNOSULFONATES AND HEMICELLULOSES MOLECULAR WEIGHTS DISTRIBUTIONS

Maria C. Area*, Fernando E. Felissia*, Alberto Venica**, Jacques L. Valade***

* Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552 (3300), Posadas, Misiones, Argentina

**Celulosa Argentina-Fábrica Zárate. Aristóbulo del Valle 594, (2800) Zárate, Bs.As., Argentina

***Université du Québec à Trois Rivières. CP 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

ABSTRACT

Modern trends ask for the use of pulping processes friendlier to the environment. In the case of the NSSC process (Neutral Sulfite Semi-Chemical) there is a need for disposing spent liquors economically and ecologically. A better knowledge of chemical composition and characteristics of solubilized materials, combined with suitable separation techniques is desired. Hybrid poplar (*Populus deltoides*) was used as raw material. Twenty-nine spent liquors samples were analyzed. Hemicelluloses and lignosulfonates molecular weights were estimated with the objective of to evaluate if they can be separated in several fractions by ultrafiltration. Both substances present two chromatography peaks. Lignosulfonates average molecular weights were about 1030 and 235 for each peak. Average molecular weights for hemicelluloses first peak vary between 8000 and 19600, and the approximate value is 1000 for the second one. Lignosulfonates molecular weight distributions do not change with pulping conditions, while higher molecular weight hemicelluloses dissolve at more severe cooking conditions.

RESUME

Les tendances actuelles s'orientent de plus en plus vers l'usage de procédés moins dommageables pour l'environnement. Le procédé au sulfite neutre (NSSC) devra faire face à ce défi en trouvant de nouveaux moyens de disposer de ses liqueurs résiduelles et ce, de façon écologique et économique. Une connaissance plus approfondie des liqueurs, soit la composition chimique et les caractéristiques des substances solubilisées, les méthodes de séparation et la valorisation de ses composants, se révèle donc très pertinente. Le peuplier hybride (*Populus deltoides*) est la matière première utilisée pour la mise en pâte. Vingt-neuf échantillons de

liqueurs ont été analysés. Les poids moléculaires des hémicelluloses et des lignosulfonates ont été estimés avec l'objectif d'évaluer s'ils peuvent être séparés en plusieurs fractions en utilisant la technique d'ultrafiltration. Les deux produits d'intérêt présentent deux pics. Les poids moléculaires moyens des lignosulfonates sont d'environ 1030 et 235 pour chaque pic. Les poids moléculaires moyens du premier pic des hémicelluloses varie entre 8000 et 19600, et la valeur approximative pour le second pic est de 1000. La distribution des poids moléculaires des lignosulfonates ne change pas avec les conditions de cuisson, tandis que les hémicelluloses à hauts poids moléculaires sont dissous lors des conditions plus sévères de cuisson.

Keywords: Neutral sulfite pulping - Spent liquors - *Populus deltoides* - Gel filtration chromatography - Hemicelluloses - Lignosulfonates - Molecular weight distribution -

INTRODUCTION

Among "traditional" pulping processes, the neutral sulfite semichemical process (NSSC) survives and maintains its importance. In NSSC pulping a major drawback needs to be resolved: in many cases, the spent liquors are discharged directly to the rivers as effluents. Despite great efforts the chemical recovery technology of these spent liquors is still to be developed. A better knowledge of their chemical composition and their soluble materials characteristics is necessary.

In previous works, we used a design of experimental approach (Central Composite Design: 29 cooks including 5 central points) to optimize operating conditions. First we optimized physical properties of NSSC pulps (1). Spent liquors containing the lowest ratio of inorganic/organic solids were obtained afterwards (2), and their organic components were evaluated (3).

In this paper we present the average molecular weights (MW) and MW distributions of lignosulfonates and hemicelluloses obtained from 29 different pulping liquors. These parameters are estimated with the objective of evaluate a proper separation and purification techniques (possibly ultrafiltration). All the analytical methods used in this work are based on HPSEC (Size Exclusion Liquid Chromatography) techniques, named GFC (Gel Filtration Chromatography). They demonstrated to be rapid and simple, since no special preparation of the samples is required.

The final objective of this project is to show how the lignin contained in the liquor can be reacted with synthetic cationic monomers and eventually use the grafted polymer as flocculating agent in effluent treatment systems.

MATERIALS AND METHODS

Hybrid poplar (*Populus deltoides*) from the delta of the Paraná River in Argentina was used as raw material. The wood chemical composition, the experimental design and the whole pulping procedure were described in previous publications (1, 2, and 3).

The most important cooking parameters studied in NSSC pulping experiences were: cooking time at maximum temperature, maximum temperature, sodium sulfite and calcium carbonate charges on wood. The extreme levels of the variables were:

Time at maximal temperature: 10 to 30 minutes.

Temperature: 154 to 186°C.

% SO₃=: 4 to 12% o.d..

% CO₃=: 0 to 3% o.d.

Pulps final yields varied from 80 to 94%.

Each one of the 29 spent liquors was separated in 3 fractions by solvent extraction (4). The procedure is presented in Figure 1, and described in a preceding publication (3).

Figure 1

The molecular weight distribution of hemicelluloses was obtained using a GFC (Gel Filtration Chromatography) on a Ultrahydrogel Linear (WATERS) column. Chromatographic conditions were:

- Flow rate: 0,5 ml/min;
- Mobile phase: 20% aqueous solution of methanol containing 0.1 N NaNO₃ and 0.1 N glycine;
- Detection: refraction index;

- Calibration standards: polyethylene glycol (PEG, Scientific Polymer Products, Inc.). The standard molecular weights were: 21600, 11900, 7290, 3070 and 960.

The regression equation for PEG calibration standards was:

$$\text{Log}_{10} \text{Mw} = 10.40 - 0.36 * \text{retention time}$$

Lignosulfonates GFC analysis was performed at the San Carlos Institute of Chemistry, Sao Paulo University in San Carlos, Brazil. The experiments were accomplished using 2 columns ASAHIPAK GS-520 and GS-320 (PHENOMENEX). The GFC conditions were as follows:

- Flow rate: 1 ml/min;
- Eluant: 0.1N NaNO₃ /MeOH 80:20;
- Detection: UV absorbance at 245 nm;
- Calibration standards: sodium polystyrene sulfonates (NaPSS, Scientific Polymer Products, Inc.). The standard molecular weights were: 177000, 88000, 65000, 31000, 16000, 6500, 4000, and 1600.

The calculated regression equation for NaPSS calibration standards was:

$$\text{Log}_{10} \text{Mw} = 8.67 - 0.45 * \text{retention time}$$

The average molecular weights of the samples were calculated from the molecular weight distributions.

RESULTS AND DISCUSSION

Several recent studies have reported molecular weight distributions of lignosulfonates using GPC (Sephadex or Sephacryl) or HPSEC techniques (5 - 12). When lignosulfonates origin is a chemical bisulfite or acid sulfite process most researchers report that they are widely polydisperse and they generally present typical bimodal molecular weights distribution. These two fractions seem also to possess different chemical properties (6, 8). Recent works support

the criteria that high yield pulping spent liquors content only the low molecular weight fractions (6, 9, 10). They were eventually identified as "paucidisperse" lignosulfonates.

The GFC elution patterns of lignosulfonates presented in Figure 2 reveal two rather similar peaks. The molecular weight distribution patterns of these species are almost identical in all runs. The mean value of lignosulfonates molecular weight is rather low. Considering all runs, Figure 3 shows that the average Mw of the first peak is 235 (DP: 1), and for the second peak the value is 1031 with an approximate DP of 3, based in a monomer molecular weight of a sulfonated syringyl-propane (6). Polydispersities fall between of 1.3 - 1.6. These data agree with the findings of other authors, presenting only monomeric or dimmeric structures (6, 9, 10). However, found Mw values can not be taken as absolute values, as the lowest molecular weight NaPSS calibration standard was 1600.

We found also a tail composed of a very small amount of high molecular weight material. The existence of a tail in a chromatogram would strongly affect the value of mean Mw. We decided therefore to disregard the tail, cutting it at a reasonable value of molecular weight.

Figure 2

Figure 3

Figure 4 reveals that when a sample of lignosulfonates sample is eluted in the same column as used for the hemicelluloses (Ultrahydrogel linear), we obtain a chromatogram of similar shape as that shown in Figure 2 (2 columns ASAHIPAK GS-520 and GS-320). The comparison of molecular weight distribution of hemicelluloses and lignosulfonates indicates that they seem to have different molecular sizes. If only molecular weights are considered, their main fractions could apparently be separated by ultrafiltration if an appropriate membrane cut-off is selected.

Figure 4

Figure 5 shows the dissimilar molecular weight distribution of hemicelluloses obtained at different pulping conditions. All the chromatograms are presented with a central point of the experimental design as a reference (run 25). All conditions generate two peaks of different relative areas.

The Mw distributions of polysaccharides at the extreme levels of the four factors studied are presented in Figure 5a. The strong effect of temperature on hemicelluloses degradation is evidenced comparing Figures 5 a to e.

Figures 5 a to e

Data show the presence of a large amount of low molecular weight material in hemicelluloses from spent liquors obtained at light cooking conditions. This low Mw material may be polyuronide type hemicelluloses (13, 14). As the digestion proceeds, the cooking liquor removed higher DP polysaccharide material from wood.

Molecular weights values corresponding to each elution peak from different runs are presented in Figure 6. The first peak matches a Mw of 18000 approximately (relative percentages varying from 23 to 71% for all runs). The average molecular weights vary between 8000 to 19600. The DP values bases on xylose units were 53 and 130. The second peak is similar in all runs, and gives an average Mw of about 1000, with an approximate DP of 7. Relative percentages vary from 16 to 70% and total polydispersities between 2 and 6.

Figure 6

CONCLUSIONS

- ◆ Both, hemicelluloses and lignosulfonates show two peaks in GFC chromatograms.
- ◆ All pulping conditions generate soluble lignosulfonates having the same molecular weight distribution.
- ◆ Lignosulfonates present average molecular weights of about 1030 and 235 for each fractions.
- ◆ Hemicelluloses molecular weights distribution are very variable depending on pulping conditions. Under stronger cooking conditions higher molecular weight materials are dissolved.
- ◆ Hemicelluloses average molecular weights vary between 8000 and 19600 for the first peak, and it is 1000 for the second one.

ACKNOWLEDGMENTS:

IQSC, USP, Brazil: Antonio Aprigio da Silva Curvelo, Márcia Dib Zambon.

PROCYP, Technical team: Carlos Núñez, Susana Martos and Susana Aguilar.

Students' collaboration: Mario Rosenberger, Ana Leonor Sánchez, and Dora Bengoechea.

FCEQYN, UNaM: Central Laboratory: Darío Ferreyra and Nicolas Kolb.

REFERENCES:

1. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. I. Pulps quality", TAPPI Pulping Conference, October 1998.
2. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent liquors", TAPPI Pulping Conference, October 1998.

3. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors From NSSC Process. I: Identification And Quantification Of Organic Components", submitted to *Cellulose Chemistry and Technology*, 1998.
4. Yokoyama, Sh., Ikari, Y., Separation of Organic Components of NSSC Spent Liquors by Acetone and their Characteristics, *J. Natl. Chem. Lab. Ind. (Japan)*, 77 (2): 101-109 (1982).
5. Bottger, J., Krause, Th., Schurz, J., Gel-chromatographic Fractionation of Lignosulfonates, *Holzforschung*, 30 (2) 41-44 (1976).
6. Luthe, C.E., Lewis, N.G. Identification and Characterization of Paucidisperse Lignosulfonates, *Holzforschung*, 40, Suppl., 153-157 (1986).
7. Forss, K. Kokkonen R., Sagfors, P-E., Determination of the Molar Mass Distribution of Lignins by Gel Permeation Chromatography, Ch. 9 in *Lignin: Properties and materials*, G. Glasser and S. Sarkanen, Ed., A.Ch.S., 125-133 (1989).
8. Forss, K. Kokkonen R., Sagfors, P-E., Reversed-Phase Chromatography of Lignin Derivatives, Ch. 13 in *Lignin: Properties and Materials*, G. Glasser and S. Sarkanen, Ed., A.Ch.S., 177-188 (1989).
9. Kosiková B. Mlynár, J. Joniac, D., Effect of Lignin Dervatives on the Macromolecular Properties of Lignin in NSSC Cooking, *Holzforschung*. 44 (1) 47-51 (1990).
10. Luthe, C.E., Isolation and Characterization of Lignosulphonates from an Ultra High Yield Neutral Sulphite Pulping Effluent, *Holzforschung*, 44 (2) 107-112 (1990).
11. Hachey, J.M., Bui, V.T., Analysis and Charactenzation of High-molecular-weight Lignosulfonate, *Journal of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium* 51, 171-182 (1992).
12. Buchholz R.F., Neal, J.A., McCarthy, J.L., Effect of Molecular Weight on Certain Properties of Gymnosperm Lignin Sulfonates, 7^o ISWPC, V3, 33-41 (1992).
13. Lea D.C., An Orienting Study of the Effect of the Neutral Sulphite Semichemical Cook on the Hemicelluloses of Aspenwood. *Tappi* 37 (9): 393-399 (1954).
14. Quick, R.H., A Study of the Hemicellulose Removed During a Neutral Sulphite Semichemical Cook of Aspenwood, *Tappi* 39 (6): 357-366 (1956).

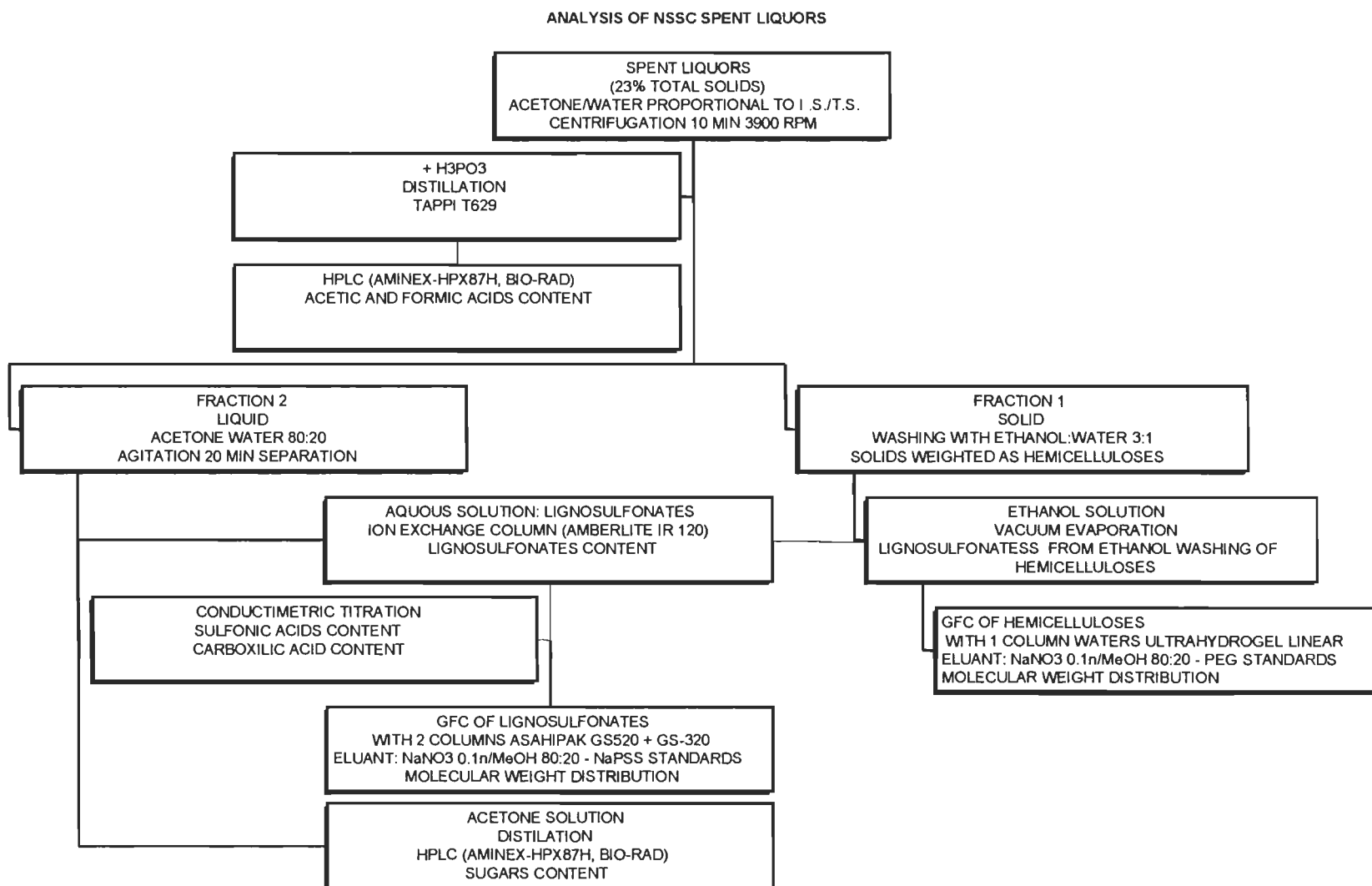


Figure 1: Scheme of analysis of organic components by separation using acetone.

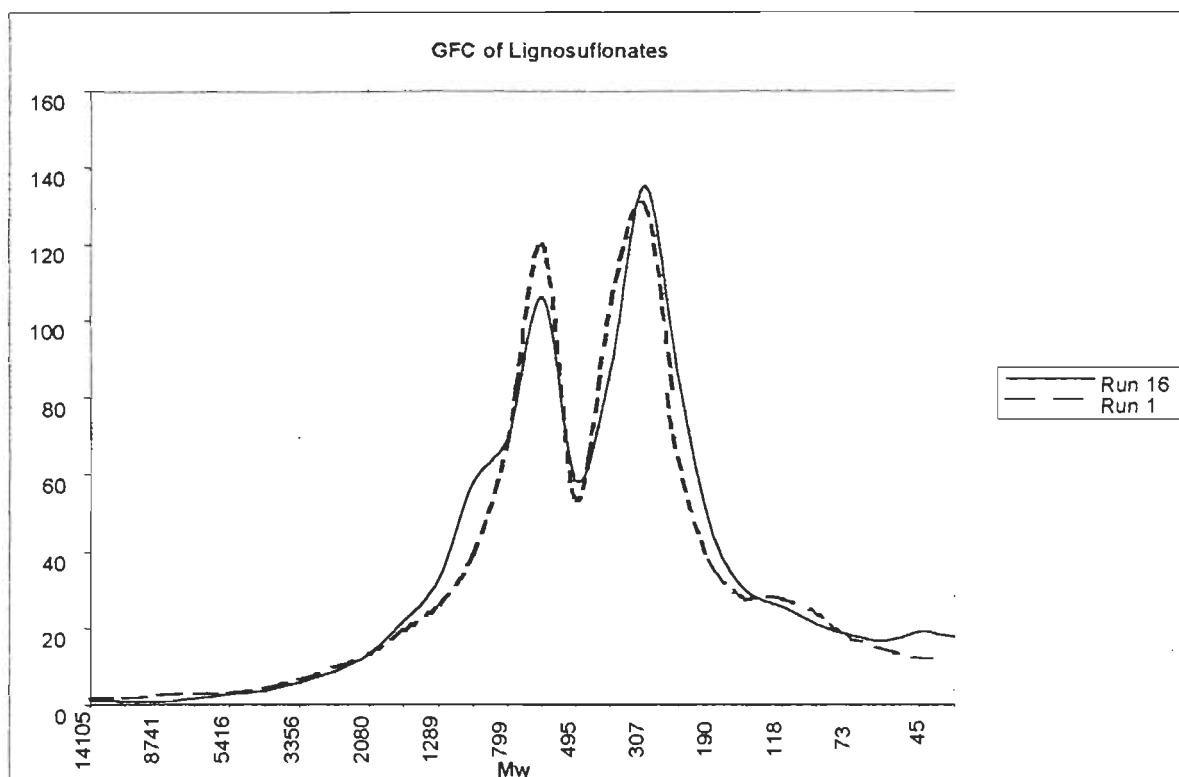


Figure 2: GFC of lignosulfonates: molecular weight distribution.

Cooking conditions: run1: Time: 15 min, Temperature: 162°C, NaSO_3 : 6.20%, NaCO_3 : 0.80%

run 16: Time: 25 min, Temperature: 178°C, NaSO_3 : 9.80%, NaCO_3 : 2.30%

Mw of the Lignosulfonates Fractions

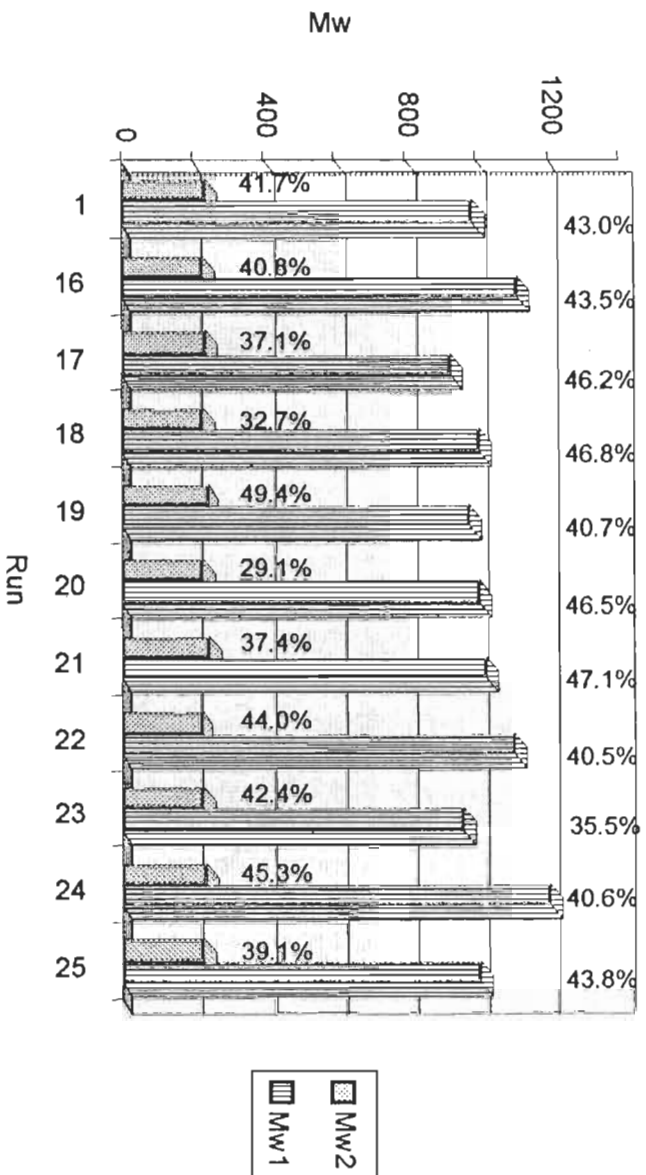


Figure 3: Molecular weight distribution of lignosulfonates: runs comparison.

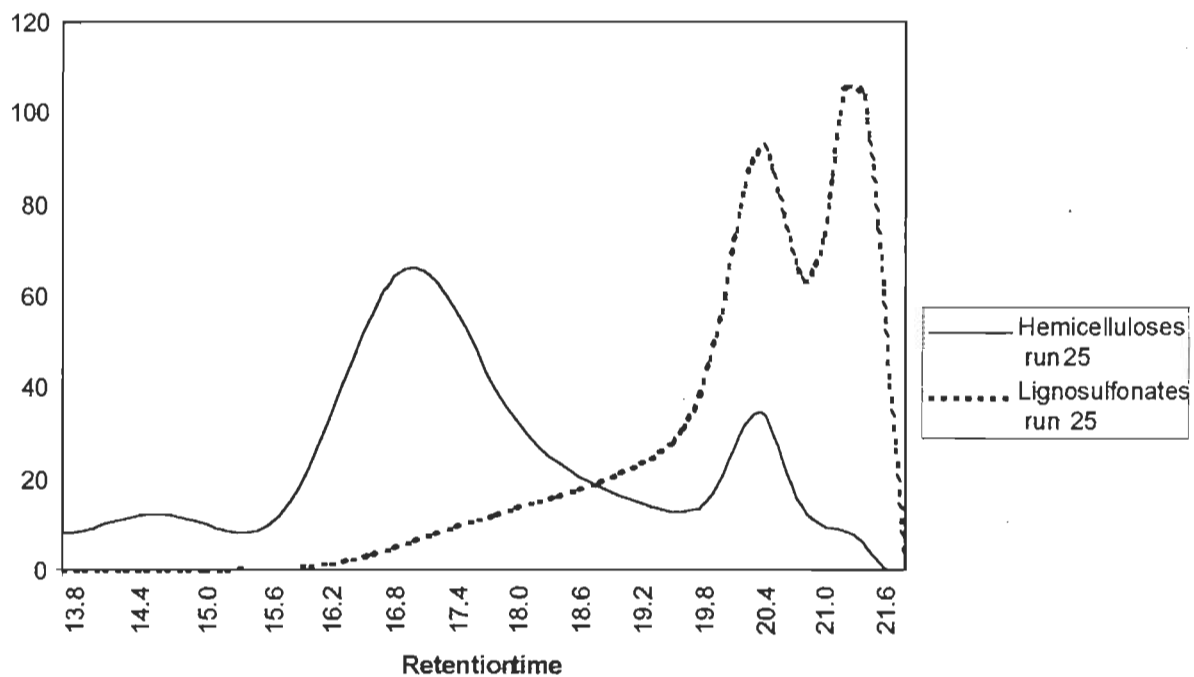


Figure 4: Molecular weight distribution: hemicelluloses and lignosulfonates comparison.

Cooking conditions: run 25: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

GFC of hemicelluloses

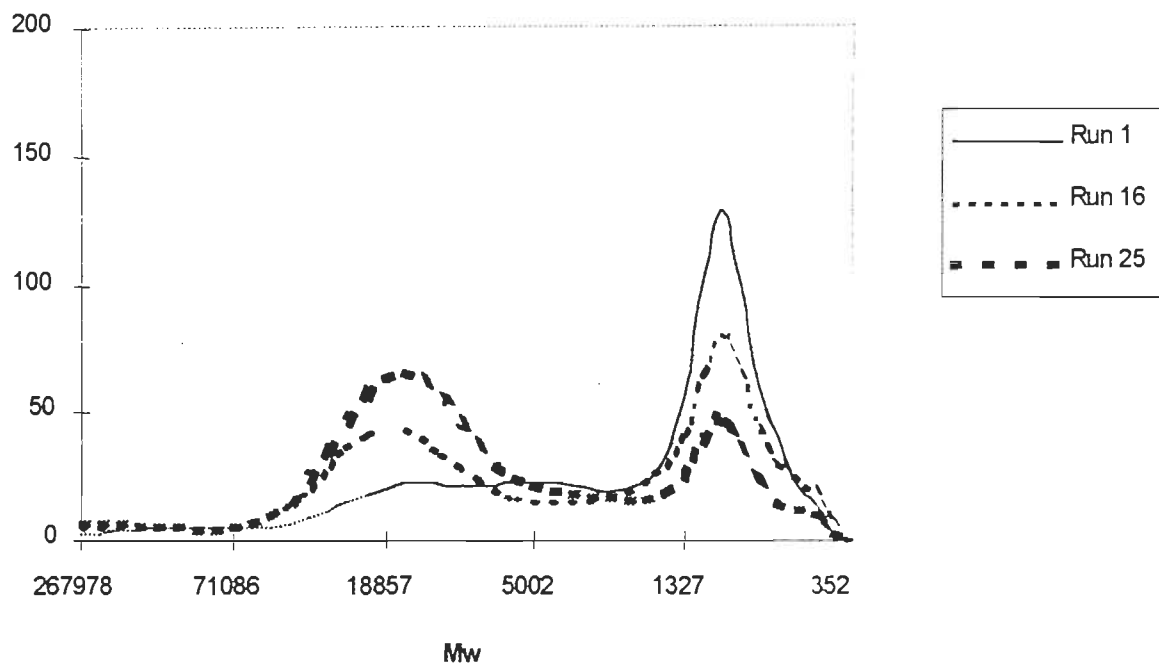


Figure 5 a: Hemicelluloses molecular weight distribution.

Cooking conditions: run 1: Time: 15 min, Temperature 162°C NaSO_3 : 6.20%, NaCO_3 : 0.80%

run 16: Time: 25 min, Temperature 178°C NaSO_3 : 9.80%, NaCO_3 : 2.30%

run 25: Time: 20 min, Temperature 170°C, NaSO_3 : 8.00%, NaCO_3 : 1.55%

GFC of hemicelluloses

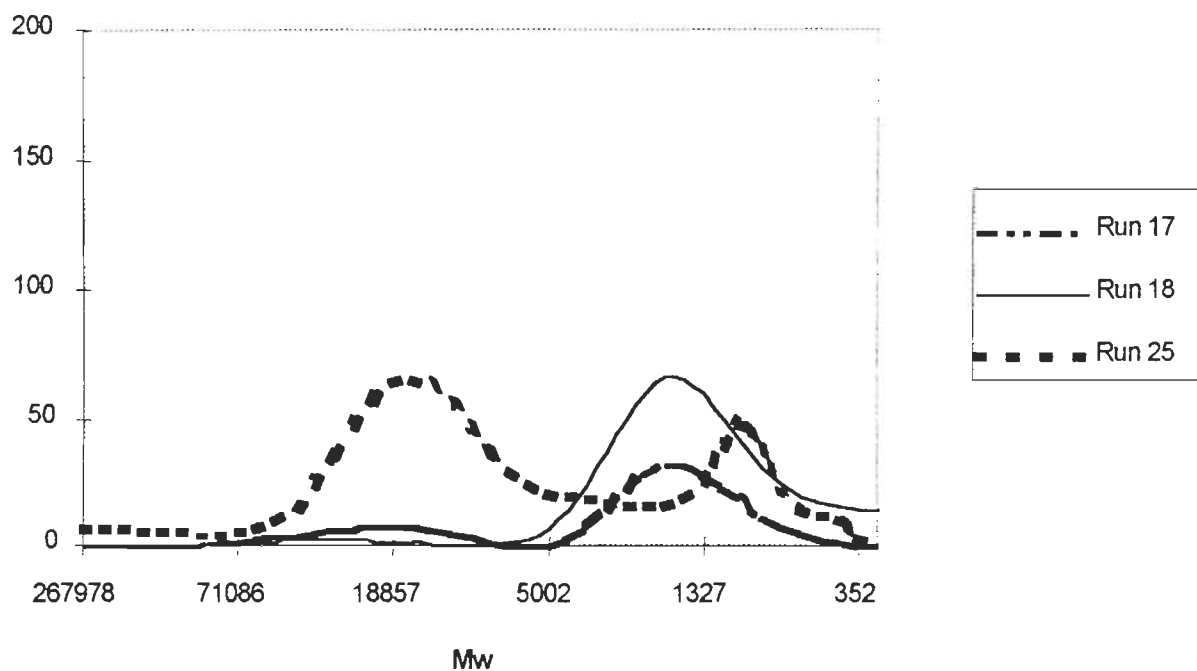


Figure 5 *b*: Hemicelluloses molecular weight distribution.

Cooking conditions: run 17: Time: 10 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

run 18: Time: 30 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

run 25: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

GFC of hemicelluloses

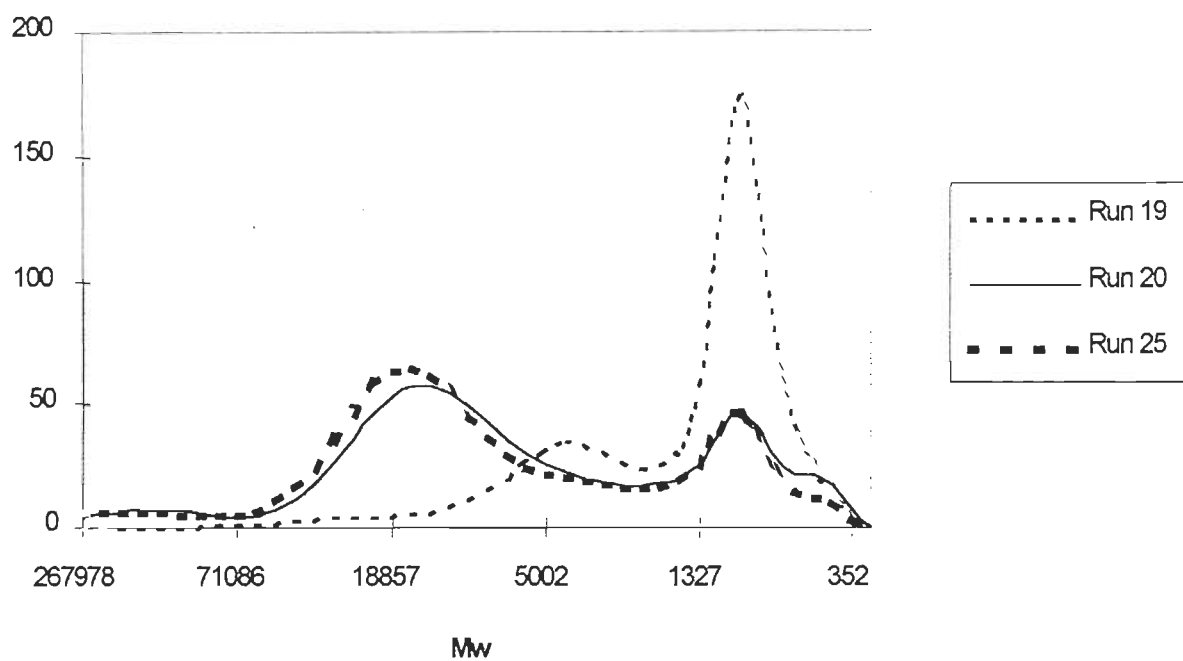


Figure 5 c: Hemicelluloses molecular weight distribution.

Cooking conditions: run 19: Time: 20 min, Temperature: 154°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

run 20: Time: 20 min, Temperature: 186°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

run 25: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

GFC of hemicelluloses

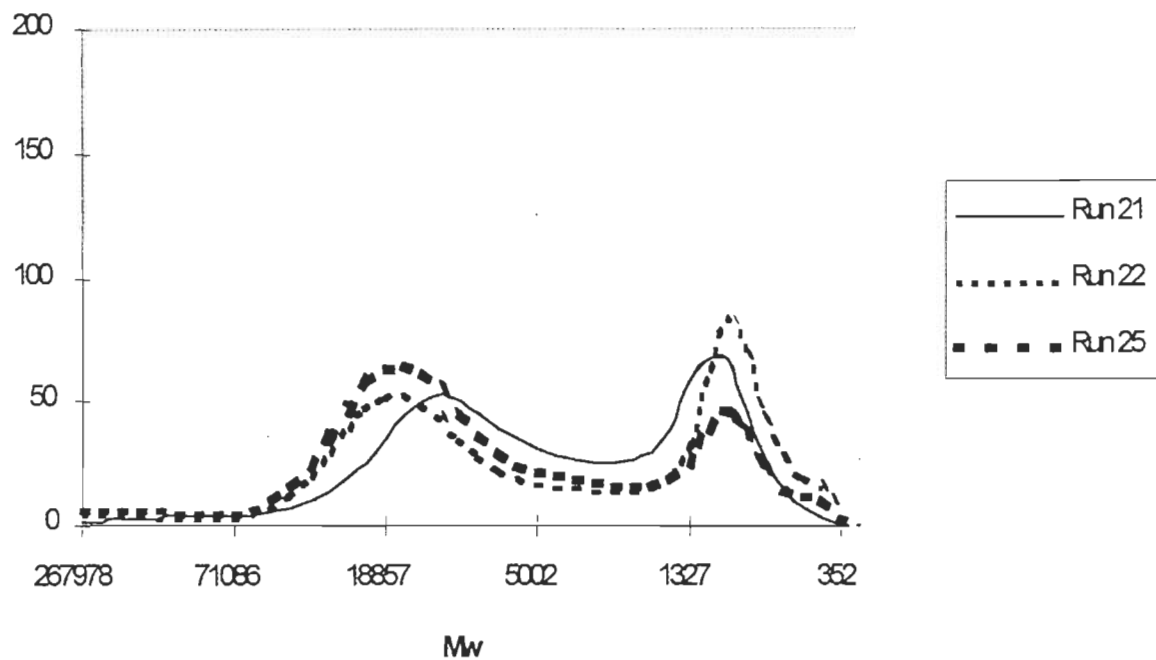


Figure 5 d: Hemicelluloses molecular weight distribution.

Cooking conditions: run 21: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 4.40%, NaCO₃: 1.55%

run 22: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 11.60%, NaCO₃: 1.55%

run 25: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

GFC of hemicelluloses

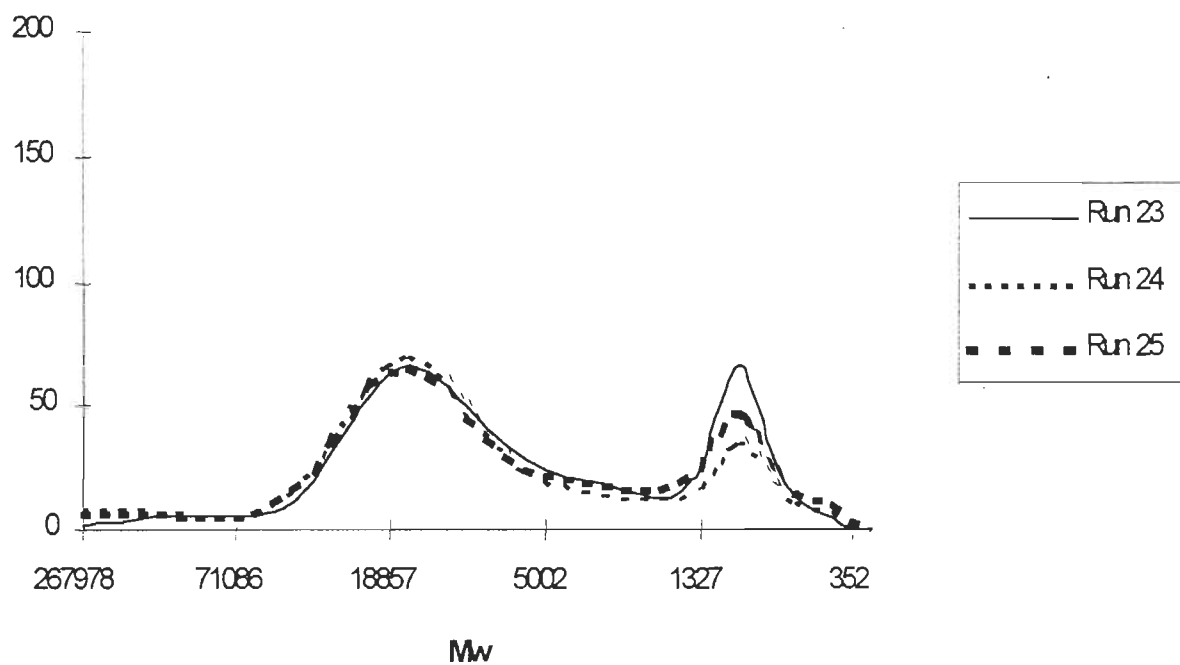


Figure 5 e: Hemicelluloses molecular weight distribution.

Cooking conditions: run 23: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 0.05%

run 24: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 3.05%

run 25: Time: 20 min, Temperature: 170°C, NaSO₃: 8.00%, NaCO₃: 1.55%

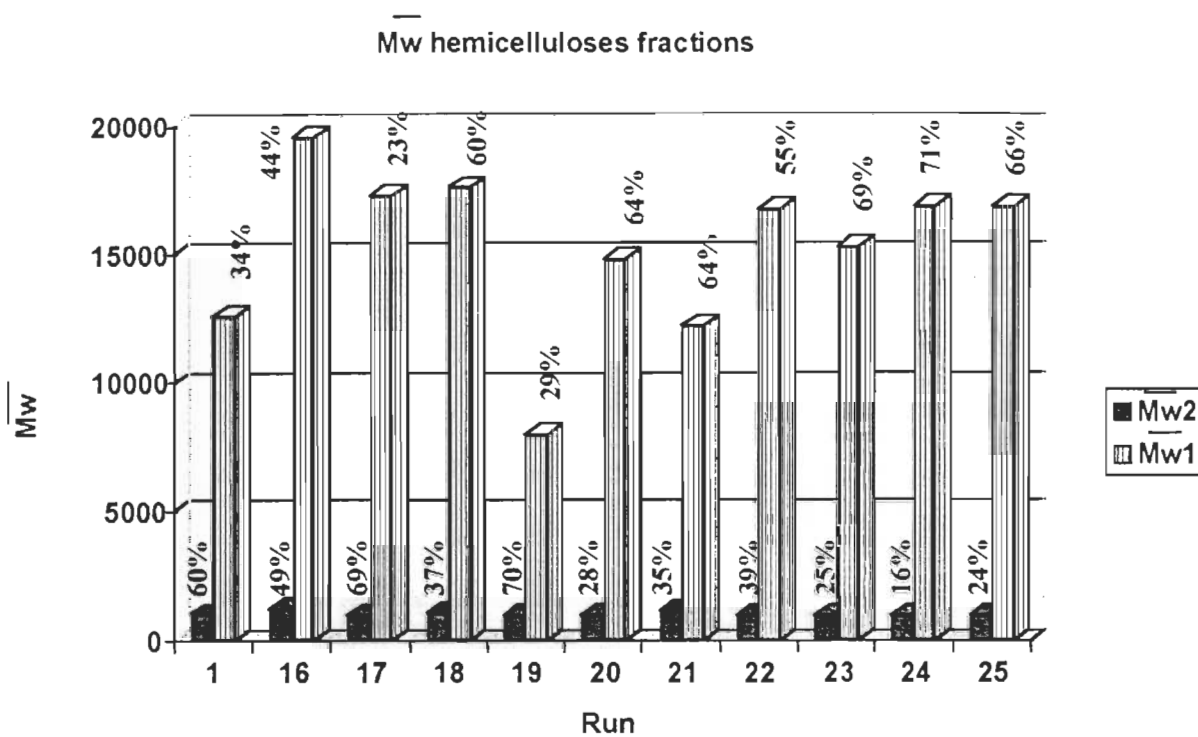


Figure 6: Molecular weight distribution of hemicelluloses: runs comparison

TAPPI Pulping Conference

Volume One

October 31-November 4, 1999

Orlando, Florida

Renaissance Orlando



SESSION TITLE, AUTHOR

- 2 **Pressurized Peroxide Bleaching Experiences Panel Discussion**
Annie Renders / 131
- 3 **Suppliers — Invent us a _____! Interactive Discussion Session**
James R. Thompson and Douglas E. Butler / 133
- 4-1 **Effect of Sodium Sulfide Pretreatment on Kraft Pulping**
Idelfonso Lopez, Hou-min Chang, Hasan Jameel, and Wolfgang Wizani / 135
- 4-2 **Extended Oxygen Delignification for Increased Yield**
Donna A. Johnson, Seongkyung Park, H. Kwon, Joseph M. Genco, Lewis D. Shackford, and D. Patrick Sullivan / 147
- 4-3 **Effect of Sulfidity and Anthraquinone on Modified Batch Pulping Processes**
S. Chivukula, Hasan Jameel, H-m Chang, and Wolfgang Wizani / 161
- 4-4 **A Model for Predicting Yield in Oxygen Delignification of Softwood Kraft Pulps**
Thomas J. McDonough, J. Thomas Burton, and Andrew E. Yethon / 171
- 5-1 **Chemical Treatment in Mechanical Pulping Part 4: H₂O₂ Bleaching and Pulp Property Development**
Eric C. Xu / 183
- 5-2 **Breakthrough in Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp**
Satish Salgar, Jim Constantacos, John Karagiannis, Ken Malcolm, and Bob Dowaniuk / 189
- 5-3 **Removal of Manganese from Pulp Fibers with MgSO₄ in a Displacement System**
Z. Li, Y. Ni, and A.R.P. van Heiningen / 197
- 5-4 **Blending of Brightened and Unbrightened Mechanical Pulps as a Means to Improve Mill Performance and Flexibility**
Dan Davies, John D. Kronis, and Gerhard Arnold / 207
- 5-5 **A Comparison of Bleaching Sequence Configurations of Aspen CTMP with Respect to Brightness Gain and Stability**
George X. Pan / 213
- 6-1 **Chemical Recovery in an NSSC Mill — Startup Experience with a New Process at Mead's Stevenson Mill**
John S. Lovelady, Douglas W. Wynn, Tracey Cline, and Venki Venkatesh / 221
- 6-2 **Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: III. Separation of Spent Liquors Components by Ultrafiltration**
Maria C. Area, Maria S. Martos, Fernando E. Felissia, Alberto D. Venica, and Jacques L. Valade / 237
- 6-3 **Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: IV. Utilization of Spent Liquors as Papermaking Additives**
Maria C. Area, Fernando E. Felissia, Dora Bengoechea, Alberto D. Venica, and Jacques L. Valade / 249
- 6-4 **Alkaline Sulfite Pulping of Jack Pine**
Al Wong / 263
- 6-5 **Black Liquor Gasification: Is it for Sulfite and NSSC Pulp Mills Too?**
Wm. James Frederick, Kristiina Iisa, and Viboon Sricharoenchaikul / 269
- 6-6 **Papermaking Properties of Aspen NSAQ Pulp**
Al Wong / 279
- 7-1 **Biomechanical Pulping of Kenaf**
Aziz Ahmed, Gary C. Myers, Masood Akhtar, and Gary M. Scott / 285

UPGRADING SPENT LIQUORS FROM NSSC PROCESS:

III. SEPARATION OF SPENT LIQUORS COMPONENTS BY ULTRAFILTRATION

Maria C. Area*, María S. Martos*, Fernando E. Felissia*, Alberto D. Venica**, Jacques L. Valade***

*Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones, Felix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina

**Celulosa Argentina- Fábrica Zárate, Aristóbulo del Valle 594, (2800) Zárate, Bs.As. , Argentina

***Département de Génie Chimique, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

Abstract

The present study examines the fractionation of NSSC spent liquors using membranes with different chemical composition and pore sizes. The experiments evaluated the use of this method for separating neutral sulfite spent liquors hemicelluloses from lignosulfonates with the aim of recovering these by-products. Four ultrafiltration membranes with molecular weights cut-off of 500, 2000, 3000 and 10000 Dalton (AMICON type YC05, YM2, YM3 and PM10 respectively) were used. The fractions obtained by ultrafiltration and the original spent liquor were hydrolyzed and hemicellulose content was estimated by HPLC as xylans. Ultrafiltration behavior of spent liquor was estimated by determining molecular weights of the obtained fractions (retentate and permeate) by GPC (IR and UV detection) and lignosulfonate and ash content. BOD and COD of the original spent liquor and of some of the ultrafiltration fractions were also determined. The results showed that, for the separation of lignosulfonates, the membrane with a pore size of 3000 Dalton (YM3) gave the best results, with the lowest rejection of lignosulfonates. Permeates contain lower amounts of hemicelluloses than that of lignosulfonates, organic acids and ashes. The membranes with smaller pores retained more lignin, acetic acid and ash than YM3 and PM10 membranes. Trials at different concentrations show no difference between 1% and 7%. Definitive trials involved re-dilution of the YM filter retentates and further separation of ashes with the YC05 membrane.

Keywords

Semichemical pulping - neutral sulfite pulping - spent liquors- hemicelluloses - lignosulfonates - ultrafiltration - membranes - molecular weights.

Introduction

Modern trends ask for the use of pulping processes friendlier to the environment. In neutral sulfite pulping a major drawback, need to be resolved. In many cases, NSSC spent liquors are sent directly to water courses as effluents. Despite great efforts from its beginning, spent liquors chemicals recovery is still to be addressed.

In previous works, we used a design of experimental approach (Central Composite Design: 29 cooks including five central points) to optimize operating conditions. First, we optimized physical properties of NSSC pulps (1). Spent liquors containing the lowest ratio of inorganic/organic solids were obtained afterwards (2), their organic components were evaluated (3) and the average molecular weights (MW) and MW distributions of lignosulfonates and hemicelluloses obtained were determined (4).

The comparison of molecular weight distribution of hemicelluloses and lignosulfonates indicates that they seem to have different molecular sizes. If only molecular weights are considered, their main fractions could apparently be separated by ultrafiltration if an appropriate membrane cut-off is selected.

Ultrafiltration (UF) is a pressure-modified, convective process that uses semi-permeable membranes to separate species by molecular size, shape and/or charge. Ultrafiltration is gentler to the solutes processed than non-membrane processes. The microporous membranes used are generally rigid, continuous meshes of polymeric material with defined pore sizes. They generally have two distinct layers: a thin (0.1-1.5 μm), dense skin and an open substructure of progressively larger voids, largely open to the permeate side of the ultrafilter. Any species capable of passing through the pores of the skin can therefore freely pass the membrane (5).

In selecting ultrafiltration membranes, desired cut-off of molecular mass and suitable flow must be therefore followed by and adequate chemical composition of the membrane. These factors must be determined in actual operating conditions (6).

Lignosulfonates (LS) in bisulfite spent liquors has been separated by ultrafiltration in several works (6, 7, 8, 9, 10), but that is not the case of NSSC spent liquors, we found only one reference (11). Antecedents in the fractionation of sodium and calcium LS solutions showed no variation in permeate MW, and established that the nature and cut-off of the membranes did not affect permeation rates. Fouling rates were related more to the nature of the membrane than to the cut-off (7).

Spent liquors ultrafiltration from magnesium-bisulfite pulping using three types of membranes (pore size, 2000-10000 Dalton) showed that the membrane with a pore size of 10000 Dalton gave the best separation of lignosulfonates (8). The same results were obtained by other authors (9). They also found that flow rate through the membrane and selectivity depended on both, the pore size and the concentration of substances in the feed. They mentioned that finer separation could be obtained using a 2000 Dalton cut-off membrane, but the flux was too low to be suitable for industrial use.

Our problem in the contrary is to retain hemicelluloses (HC) (higher MW than LS) with the lowest LS rejection. This situation is originated by the particular MW distribution of HC and LS in our NSSC system (4). The two lignosulfonate fractions present in NSSC spent liquors obtained under different pulping conditions have weight-average molecular weights of about 1500 and 300. Hemicellulose molecular weight distributions depend on pulping conditions. Under stronger cooking conditions higher molecular weight materials are dissolved. Hemicelluloses average molecular weights vary between 8000 and 19600 for one fraction, and being 1000 for the other one.

The present study examine the fractionation of NSSC spent liquors using membranes with different chemical composition and pore sizes. The experiments evaluated the use of this method for separating neutral sulfite spent liquors hemicelluloses from lignosulfonates with the aim of recovering these valuable byproducts.

The economy of ultrafiltration depends partially on the membranes permeability. High flows of permeate at high concentrations make possible to obtain the desired LS purity at relatively low cost. Then, the influence of both solid concentrations in the feed and pore size on selectivity and on flow rates through the membrane was studied. Trials were run at three spent liquor concentrations (1, 3 and 7%) and on four membranes.

Experimental

The raw material used was the spent liquor corresponding to the central point of the experimental design performed in a previous work. The pulping procedure and spent liquors characteristics were described in previous articles (1-4). The percentage of different organic materials present in all spent liquors was 59 to 69 % of lignosulfonates, 2 to 24 % of hemicelluloses (simple sugars were not detected), 12 to 29 % of acetic acid and 1.6 to 2.4 % of formic acid. All pulping conditions generate soluble lignosulfonates with the same molecular weight distribution.

Four ultrafiltration membranes with molecular weights cut-off of 500, 2000, 3000 and 10000 Dalton (AMICON type YC05, YM2, YM3 and PM10 respectively) were used. YC filters (cellulose acetate) are high-flow hydrophilic membranes for concentrating low-MW solutes. YM filters (regenerated cellulose) are high-recovery ultrafilters with low non-specific binding of biomolecules. PM filters (polyethersulfone) are high-flux ultrafilters made of inert, non-ionic polymer, but they may absorb hydrophobic molecules.

A batch, thin channel 600-ml TCF10 ultrafiltration system was used. The high performance thin channel system employs cross-flow to minimize accumulation of retained species on the membrane.

Ultrafiltration was always conducted under a pressure of 3.69 kg/cm² (52.5 psi). Recommended pressure of 3.9 kg/cm² (55 psi) could not be attained by our equipment. All separations were lead to 65% of volume reduction.

The characterization of each membrane was determined by permeability, measuring the flow of demineralized water. Filters were conditioned by floating then, skin (glossy) side down, in a baker of distilled water for one hour, changing water three times. Effective area of the membranes was considered as 63 cm².

The efficiency of the process was controlled by determining hemicelluloses, lignosulfonates, acetic acid and ash content in both, retentates and permeates.

The fractions obtained by UF and the original spent liquor were hydrolyzed using 3% sulfuric acid and 4 hours of digestion. The resulting solutions were filtrated and the liquid was passed through a chromatographic column Aminex-hpx87h (Bio-Rad) for sugar content determinations (3). Xylans were considered as hydrolyzed hemicelluloses. Acetic acid (A.A.) content was also estimated. Chromatographic conditions were; eluent: H₂SO₄ 4 mM; flow rate: 0.6 ml/min; detection: refraction index.

The molecular weights of the obtained fractions (retentate (R) and permeate (P)) were analyzed by GPC using a Ultrahydrogel Linear (Waters) column. Chromatographic conditions were as follows, flow rate: 0.5 ml/min; mobile phase: 20% aqueous solution of methanol containing 0.1 N NaNO₃ and 0.1 N glycine, detection: refraction index and UV at 254 nm.

Lignosulfonate concentration was measured by absorbancy determinations, using UV spectroscopy at 274 nm.

Solids were determined weighting aliquots of fractions before and after oven dry drying.

The relationship between ash content at 900°C (TAPPI st 629 os-53) and conductimetric values was determined. The regression equation for these properties is:

$$\text{Ash (\%)} = -0.123 + 0.958 * \text{Conductivity} \quad R^2 = 0.99$$

As conductivity is easier to perform, ash content of all samples was therefore obtained using this equation.

Stability of membranes in long-term performance was measured by fouling behavior. Fouling is defined as the irreversible decline in membrane flux due to the deposition and accumulation of submicron particles and solutes on the membrane surface. The effect of fouling on flux was determined measuring flux in function of running time in conditions of total recycle, i.e., permeate and concentrate returned to feed 5 times each 2 hours. This was performed with the YM3 filter at 3% spent liquor concentration.

Definitive trials for further purification involve re-dilution of the YM filter retentates. Permeates were additionally purified by an ulterior separation with the YC05 membrane.

BOD and COD of the original spent liquor and some UF fraction were also determined.

Results and Discussion

Flows obtained in permeability measurements with demineralized water were:

- YC05: 0.033 ml/min cm² (nominal value: 0,03-0,04)
- YM2: 0.032 ml/min cm² (nominal value: 0,04-0,06)
- YM3: 0.066 ml/min cm² (nominal value: 0,06-0,08)
- PM10: 0.680 ml/min cm² (nominal value: 1,5-3,00)

Even permeability values followed the sequence of membrane cut-off; they were in general lower than nominal ones. We verified however that increasing wetting time enlarges flux.

Preliminary trials with the original spent liquor were performed using the YM2 membrane at spent liquors concentration of 1% y 7% (Figure 1). As there was not noticeable difference, an intermediate concentration of 3% was adopted for posterior experiences using membranes YM2, YM3 y PM10.

Flow rates for SL using different membranes (each 30 -min.) are presented in Figure 2. As solid concentration of the retentate increases, the drop of flux is the same for all membranes. At 60% of volume reduction during batch concentration (180 min), YM3 fluxes are approximately 0.014 ml/cm² min.

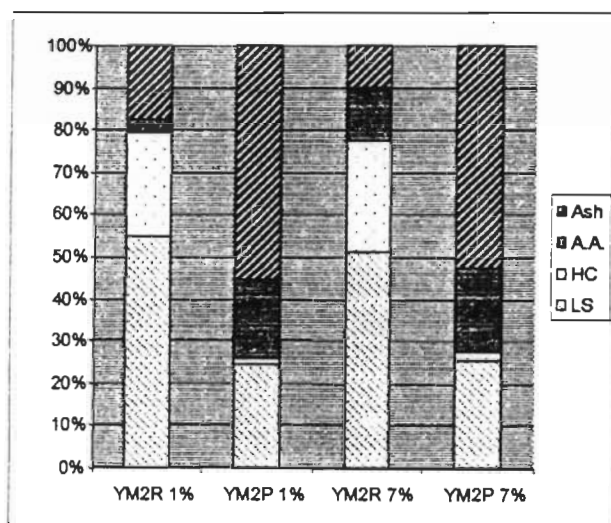


Figure 1: LS, HC, A.A. and Ash in SL, R and P separated by YM2 (1% and 7%).

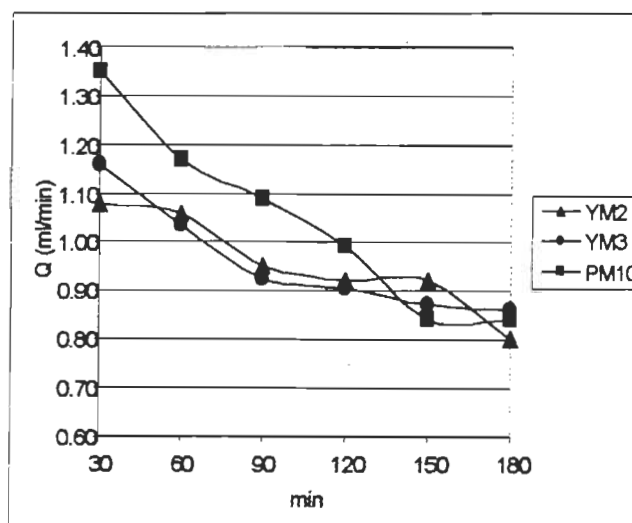


Figure 2: Flow rates of permeate for the different membranes (means each 30 min).

Maximum values of variation coefficients for separations using the same membrane in identical conditions are approximately: 4% in flows, 6.5% in total solids, 2% in lignosulfonates, 5.5% in hemicelluloses, 4% in acetic acid and 3.5% in ash determinations. Variation coefficient is defined as the ratio between standard deviation and repetition mean in percentage.

To see the separation evolution, six fractions of permeates were obtained at 15 minutes each (named P1 to P6). Lignosulfonates (LS), hemicelluloses (HC, represented by xylans content), acetic acid (A.A.) and ash concentrations in retentates (R) and different permeates are shown in Table 1. Original spent liquor feed concentrations (C) are also shown in the same table. Rejection values for each substance and membrane are also included.

Figures 3 y 4 shows the LS, HC, A.A., and ash quantity (in percentage over total solids content in each fraction and in the original spent liquor) in retentates (R) and permeates (P) separated by the different membranes. Spent liquor composition was; LS: 33%, HC: 12%, A.A.: 17%, Ash: 37% (based on total solids).

Table 1: Lignosulfonates, hemicelluloses and acetic acid contained in SL, R and P (mean values).

SL concentration: 3%, volume reduction: 65%

Membrane	LS (g/l)	HC (g/l)	A. A. (g/l)	Ash (g/l)
SL concentrations	9.0	3.3	4.7	10.1
YM2 R	16.2	5.9	6.1	10.3
YM2 P	3.7	2.2	4.6	8.1
YM2 Rejection	77	62	24	21
YM3 R	13.6	5.0	5.4	11.2
YM3 P	6.6	1.9	4.3	9.4
YM3 Rejection	52	63	21	16
PM10 R	15.4	5.1	4.5	11.3
PM10 P	5.4	2.3	4.3	9.2
PM10 Rejection	65	54	6	19

Rejection results showed that in all cases HC and LS can be recovered from spent liquors by ultrafiltration in retentates, and the ratio of organic to inorganic solids in the starting feed can be increased significantly.

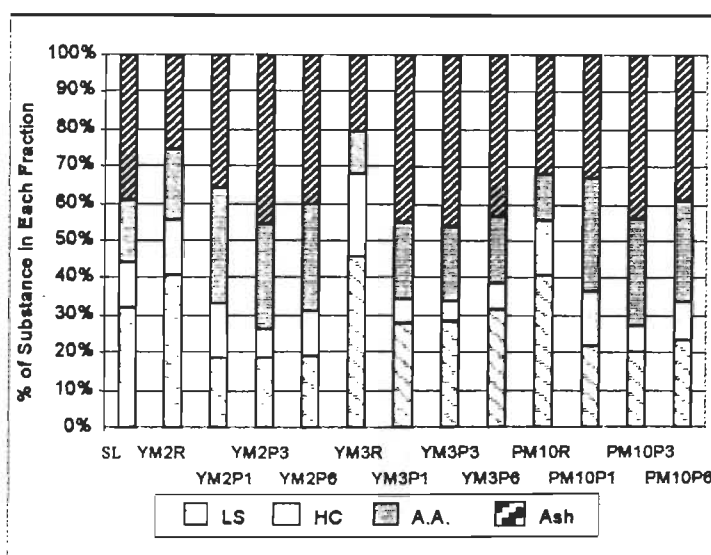


Figure 3: LS, HC, A.A. and Ash in R and P, separated by YM2, YM3 and PM10 (based on total solids of the fraction).

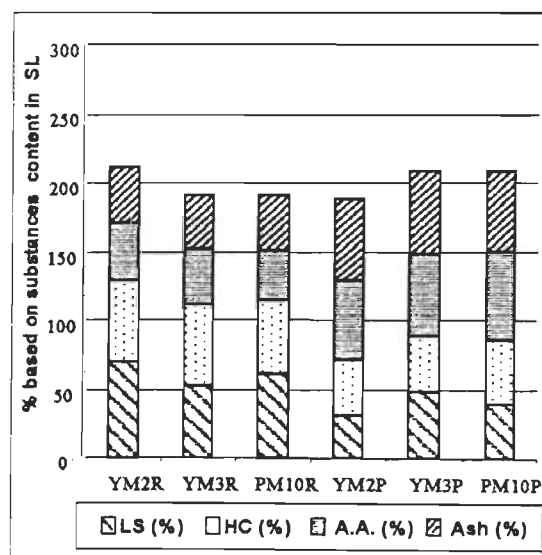


Figure 4: LS, HC, A.A. and ash in R and P separated by YM2, YM3 and PM10 (based on substances content in spent liquor).

YM2 membrane having smaller pores retained more lignosulfonates (LS rejection is high) compared with that of the YM3 and PM10 membranes (Figures 3 and 4). The YM3 filter (pore size of 3000 Dalton) gives the best results for lignosulfonates separation, having the highest selectivity (Figures 3 and 4).

PM10 performance was not as good as expected. Lignosulfonate rejection is high like the hemicelluloses presence in the permeate. These peculiarities are possible due to membrane characteristics: its chemical composition and its high cut-off can be the reasons for low selectivity.

All retentate and permeate fractions were diluted to the same level and, after filtration, they were analyzed by GPC using IR or UV at 254 nm detection. Figures 5 to 8 show the MW distributions for all the substances in the original spent liquor and fractions.

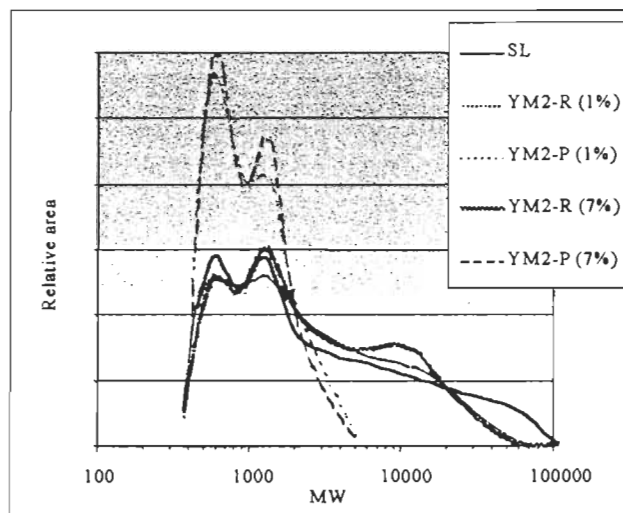


Figure 5: MW of substances (YM2 filter, IR detection).

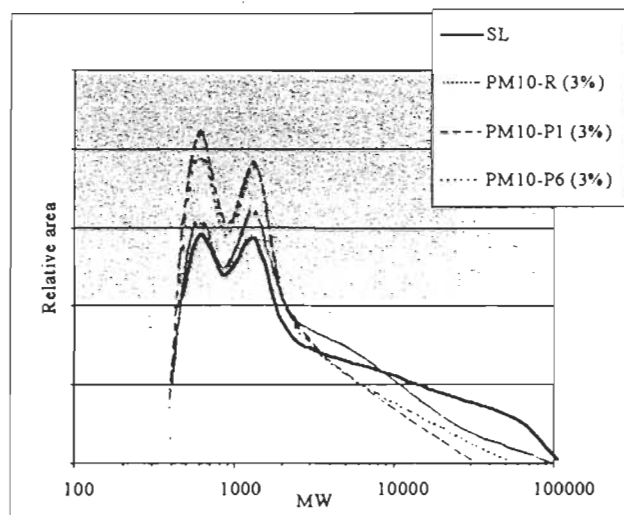


Figure 6: MW of substances (PM10 filter, IR detection).

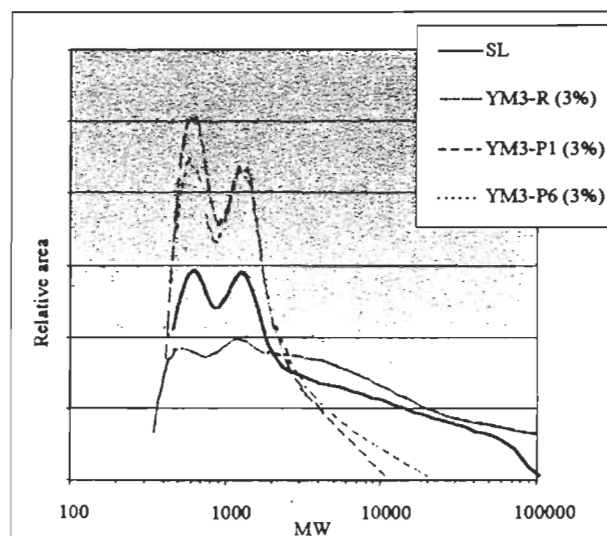


Figure 7: MW of substances (YM3 filter, IR detection).

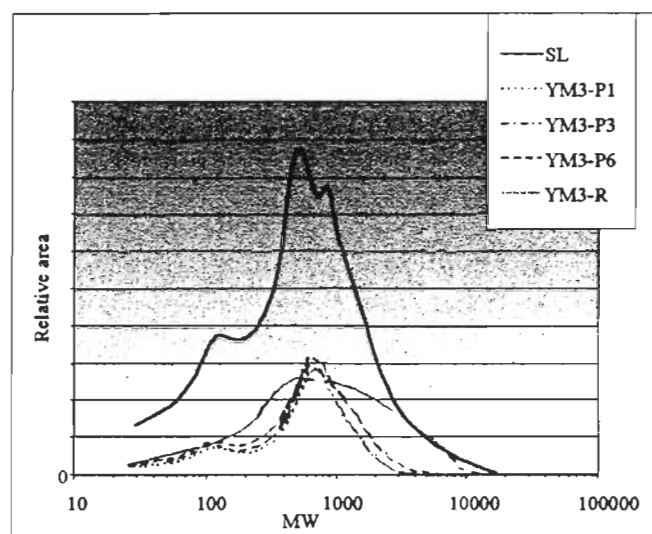


Figure 8: MW of substances (YM3 filter, 3%, UV at 254 nm detection).

Chromatogram shape is almost the same in all cases. Differences are evidenced by the level of molecular weights that are retained and those that passed the filters. Figure 5 shows that the molecular weight distributions obtained for permeate and retentates at 1% and 7% of spent liquors concentration are almost the same. Maximums MW values in permeate from YM2 filter are 5000. In contrast, these values are higher than 40000 for PM10 (Figure 6). PM10

retentate shows a great concentration of substances of low MW. These results reflect the low selectivity of the PM10 filter. Therefore, this membrane is not adequate to our separation needs. Differences in maximum MW of the different fractions of permeates when PM10 is used are also displayed (20000 in P1 and 40000 in P6).

In the separation with YM3, an important increase in selectivity was observed (Figure 7). A low concentration of substances having MW of about 1000 is present in the retentate and the amount of high MW materials present in permeates is low.

Figure 8 exhibit the MW distributions obtained with UV detection in the separation with YM3 filter. Only lignin derivatives are detected by this method. All permeates present the same shape and it is clear that the retentate contains liginosulfonates with higher molecular weights (weight-average molecular weights are: SL: 1434, R: 1594, P1: 680, P2: 653, P3: 724).

Table 2 presents the result of the application of a separation scheme shown in Figure 9, including re-dilution to the original volume of retentates and further separation in five successive ultrafiltration cycles (YM3 filter). Results are showed, first based on the total quantity of each substance in spent liquor considered as 100%, and secondly as percentages based on total solids in each fraction.

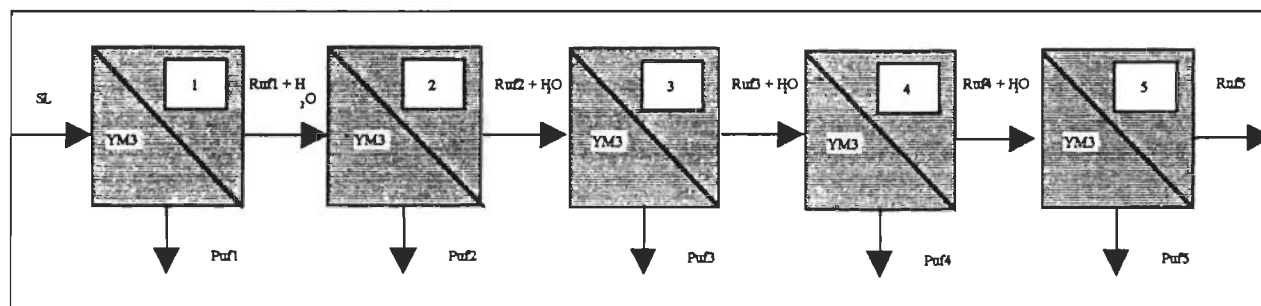


Figure 9: Separation scheme including cycles of retentate dilution and re-filtration.

Table 2: Results obtained by application of the separation scheme showed in Figure 9.

	% based on substances content in spent liquor				% based on total solids of the fraction			
	LS (%)	HC (%)	A. A. (%)	Ash (%)	LS (%)	HC (%)	A. A. (%)	Ash (%)
Fed	100	100	100	100	36.5	11.5	16.4	35.6
Puf 1	36.0	34.4	55.6	61.8	29.1	8.9	18.9	43.1
Puf 2	24.6	20.4	31.8	36.7	32.3	8.6	17.5	41.6
Puf 3	8.0	5.6	9.5	1.5	53.0	11.9	26.4	8.7
Puf 4	2.7	0.8	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Puf 5	1.1	0.3	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Ruf 5	27.6	38.4	3.1	0	67.0	29.8	3.2	0

Even when 61% of liginosulfonates present in spent liquors are found in permeates after two stages, 28% of them will remain in the retentate after five stages of ultrafiltration. Almost the same percentages of hemicelluloses passed to permeates and final results show that the retentate fraction is little enriched in hemicelluloses. Initial LS/HC ratio is 3.2 and final one after five cycles is 2.2. The retentate after two cycles is consequently rather enriched in HC, LS/HC = 2.7.

In a previous work (2) we found that LS molecular weight distribution in NSSC spent liquors present two peaks, one of Mw 1000 (47%) and other of 150 (53%). Hemicelluloses present also two peaks of Mw 18000 (43%) and 1500 (31%). Even when the highest molecular weight of HC is ten times greater than that of LS, these ultrafiltration results show that percentages of substances separated in retentates are coincident with high molecular weight fraction contents of both components. As ultrafiltration membrane separation involves hydrodynamic radius of the particle (12), the low rejection of HC can be justified by the flexibility of linear molecules. On the contrary, the three-dimensional molecule of LS explains its high rejection. A retentate fraction having high molecular weight LS and HC is therefore obtained.

A retentate like this can be used as a concentrated source of relative high molecular weight LS and hemicelluloses, being the quantity present almost 60% of the original one in both cases. The inorganic to organic solids ratio changed from 0.55 in the spent liquor to 0.015 in this retentate.

Acetic acid and ash content in the two first permeated represent 87% and 98%, respectively, of the amount found in the original spent liquor. The third stage produces negligible separation.

Results in Table 2 indicate that only two separation stages are necessary to obtain an acceptable separation.

Fouling trial results, measured as the flux reduction for de spent liquors with respect to pure water flux, are presented in Figure 10. The flow rate for SL drops about 64% in relation to pure water flux after 10 hours of continued ultrafiltration.

The separation scheme combining YM3 and YC05 membranes in two cycles of retentates redilution and filtration is presented in Figure 11 and results are shown in Table 3. This separation system is intended to obtain fractions suitable for further transformation of components in derivatives with possible industrial use.

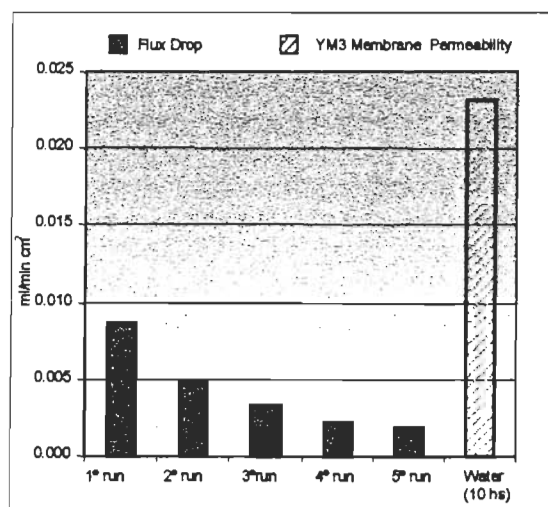


Figure 10: SL and pure water flux drops respect to the initial water flux.

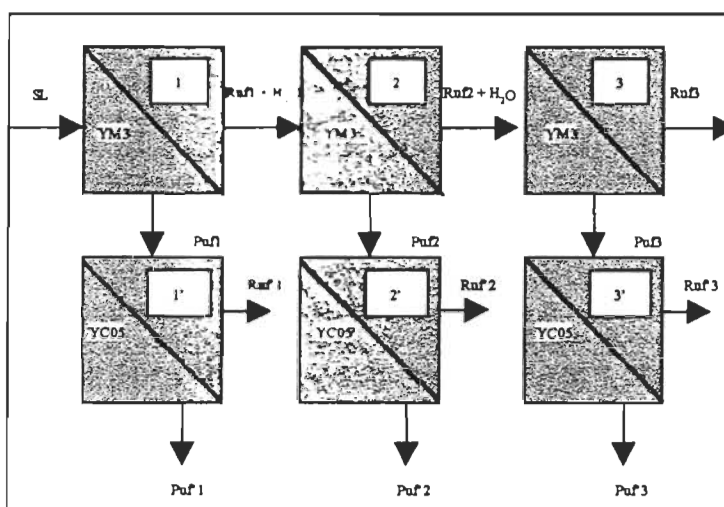


Figure 11: Separation scheme with cycles and the incorporation of the YC05 membrane.

Results show that almost the total quantity of free inorganic solids is eliminated in the first YC filtration. The ash remaining in the YC05 is probably originated from sodium acetate and sodium lignosulfonates having very low molecular weights.

Further separation of the Ruf1 retentate with another YC05 filter shows that LS and Ash rejections are 95 and 92% respectively (60% of volume reduction). Thus, this stage can be considered as unnecessary.

Table 3: Results of separations combining the YM3 and YC05 membranes: LS and Ash percentages based on substance content in feed solutions (YM permeates)

Membrane	LS (%)	LS Rejection (%)	Ash (%)	Ash Rejection (%)
YC05R'1	68.4	85	72.7	66
YC05P'1	31.5		27.3	
YC05R'2	>95	>95	97.4	94
YC05P'2	Nd		2.6	
YC05R'3	>95	>95	>99	>99
YC05P'3	Nd		Nd	

BOD, COD, and soluble solids determined values are shown in Table 4.

Table 4: BOD, COD and soluble solids of selected permeates.

	BOD mg/l	COD mg/l	Soluble solids (%)
SL (from the digester)	12470	59410	9.0
SL (feed to the UF system)	4156	19803	3.0
YM3P1	4090	13570	1.8
<i>YM3 stage reduction</i>	2 %	31 %	40 %
YC05P'1	1230	5590	0.69
<i>YC05 stage reduction</i>	70 %	59 %	61 %
<i>Total reduction (YM3 + YC05)</i>	70 %	72 %	77 %

Comparing BOD and COD values, results show the high content of non-biodegradable substances in NSSC spent liquors. These materials could only be eliminated with a separation involving the two membranes. Our batch ultrafiltration system removed 70 % of the BOD, 72% of the COD, and 77% of the soluble solids in two stages using different membranes, YM3 and YC05.

A possible NSSC SL separation-concentration scheme could involve two YM3 stages and two YC05 stages. The YC05 first retentate (Ruf'1) would be mixed with the second YM3 (Puf'2) permeate as feed to the second YC05, and the YC05 second permeate (Puf'2) could be partially recirculated as dilution water of the second YM3 ultrafilter.

The scheme combining YM and YC membranes could be used to produce a NSSC spent liquor separation in three fractions. A retentate (Ruf'2) containing high molecular weight LS and HC, another retentate (Ruf'2) having low molecular weight LS, HC, sodium acetate and a permeate (Puf'1) enriched in inorganic substances.

Comments found in the literature state that ultrafiltration is more cost effective (when compared to other processes such as evaporation or freeze crystallization) for flow rates less than 7 m³/ADt of pulp (13). From this point of view, our separation-concentration scheme could be valid. Nevertheless, as power demand for ultrafiltration pumping at high pressure is about 15 kWh/m³ (13), costs could be greatly increased as YC05 flux is rather low (0.008 ml/min cm²).

The operative limitations inherent to the equipment used in this research could be a source of errors. This can be attributed to the low volumes used. Manipulation losses of little quantities of liquid produce important errors at this level. Therefore, the process should be scaled up to confirm the results discussed in this paper.

Conclusions

- There is not noticeable difference in separating spent liquor at concentrations of 1% y 7%.
- As concentration of the retentate increases, the drop of flux is the same for all tested membranes.
- YM2 membrane retained more lignosulfonates (LS rejection is high) than YM3 and PM10 membranes.
- YM3 filter gives the best results for lignosulfonates separation, having the highest selectivity.
- PM10 performance showed low selectivity, presenting important quantities of high MW substances in permeates and low MW substances in retentates.
- After two separation stages (scheme Figure 9) results are not enhanced by re-dilution of the retentates and separation in ulterior stages. They indicate that only two stages of separation produce substantial differences in permeates and retentates composition.
- A retentate fraction having high molecular weight LS and HC is obtained after two cycles. This retentate can be used as a concentrated source of high molecular weight LS and hemicelluloses, being the quantity present almost 60% of the original one in both cases.
- Acetic acid and ash content in the two first permeated represent 87% and 98%, respectively, of the amount found in the original spent liquor.
- Fouling trials results show that pure water flux drop is about 64% after 10 hours of continued use.
- The scheme combining YM and YC membranes produce a SL separation in three principal fractions: a retentate containing high molecular weight LS and HC, another retentate presenting low molecular weight LS, HC and sodium acetate, and a permeate enriched in inorganic substances.
- Our batch ultrafiltration system removed 70 % of the BOD, 72% of the COD, and 77% of the soluble solids in two stages using different membranes, YM3 and YCO5.

List of Abbreviations and Formulas

A.A.: acetic acid

HC: hemicelluloses

LS: lignosulfonates

MW: molecular weight

Nd: non-determined

NSSC: neutral sulfite semi-chemical

P: permeate

Puf: permeate of schemes including cycles of retentate dilution and ulterior filtration

Q: permeate mean flow rate each 15 minutes (ml/min).

R: retentate

Ruf: retentates of schemes including cycles of retentate dilution and ulterior filtration

Rejection coefficient = $1 - C_p/C_r$ (5)

C_p : permeate concentration (g/ml)

C_r : retentate concentration (g/ml)

SL: original spent liquor.

UF: ultrafiltration

X: xylans

References

1. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. I. Pulps Quality", Tappi Pulping Conference, Montreal, 671-681, October 1998.
2. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent Liquors", Tappi Pulping Conference, Montreal, 683-690, October 1998.
3. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process. I: Identification and Quantification of Organic Components", accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology, 1998.
4. Area, M.C., Felissia, F.E., Venica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process. II: Lignosulfonates and Hemicelluloses Molecular Weights Distributions", accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology, 1998.
5. Amicom, Inc. "Membrane Filtration- Chromatography Catalog" Publication Nº 388, USA, 1995.
6. Neytzell-De Wilde, F. G. "Recovery of Lignosulfonate from a Calcium Bisulfite Pulp Mill Effluent by Ultrafiltration" Desalination 67: 495-505 (1987).
7. D. Luque, S.; Rodriguez, M.; Alvarez, J. R.; Coca, J., "Kraft Black-Liquor Fractionation by Ultrafiltration", 1994 TAPPI Pulping Conference Proceedings, 507-512, November 10, 1994.
8. Oram, V.; Vala, V.; Zgafas, K. "Ultrafiltration of Spent Sulfite Liquors" Papir Celuloza 44 (11) 235-237 (1989).
9. Potucek, F.; Milichovsky, M. "Fractionation of Spent Sulfite Liquors by Ultrafiltration", Papir Celuloza 46 (6) 121-124 (1991).
10. Kovasin, K.; Norden, H. "Determination of Lignosulfonate Rejection from Test Results in the Ultrafiltration of Spent Sulfite Liquor" Svensk Papperstidning (6) R44-R47 (1984).
11. Chimienti, E.; Venica, A.; Varela, A. "Recovery of Lignosulfonates from Eucalyptus Spent NSSC Liquors" ABCP Congr. Anual 16th/Congr. Latino-Am. Celulose Papel (Sao Paulo) 3rd, vol. 2: 621-632 (Nov. 21-26, 1983).
12. Li, J.; O'Hagan T.; MacLeod, J.M. "Using Ultrafiltration to Analyze the Molecular Weight Distribution of Kraft Lignin at pH 13" 7th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Proc., Vol. 2, 837-847, Beijing, (May 25-28, 1993).
13. Ramamurthy, P.; Poole, R.; Dorica J.G. "Fouling of Ultrafiltration Membranes during Treatment of CTMP Screw Press Filtrates" JPPC 21 (2) J50-J54 (1995).

Acknowledgements

Ultrafiltration system: Hugo Vélez, CICELPA, INTI, Argentina.

Chromatography equipment: Central Laboratory, FCEQYN, UNaM, Misiones, Argentina.

Contamination parameters evaluation: PEIU Laboratory, FCEQYN, UNaM, Misiones, Argentina.

1999 PROCEEDINGS

TAPPI Pulping Conference

Volume One

October 31-November 4, 1999

Orlando, Florida

Renaissance Orlando



- 2 Pressurized Peroxide Bleaching Experiences Panel Discussion**
Annie Renders / 131
- 3 Suppliers — Invent us a _____! Interactive Discussion Session**
James R. Thompson and Douglas E. Butler / 133
- 4-1 Effect of Sodium Sulfide Pretreatment on Kraft Pulping**
Idelfonso Lopez, Hou-min Chang, Hasan Jameel, and Wolfgang Wizani / 135
- 4-2 Extended Oxygen Delignification for Increased Yield**
Donna A. Johnson, Seongkyung Park, H. Kwon, Joseph M. Genco, Lewis D. Shackford, and D. Patrick Sullivan / 147
- 4-3 Effect of Sulfidity and Anthraquinone on Modified Batch Pulping Processes**
S. Chivukula, Hasan Jameel, H-m Chang, and Wolfgang Wizani / 161
- 4-4 A Model for Predicting Yield in Oxygen Delignification of Softwood Kraft Pulps**
Thomas J. McDonough, J. Thomas Burton, and Andrew E. Yethon / 171
- 5-1 Chemical Treatment in Mechanical Pulping Part 4: H_2O_2 Bleaching and Pulp Property Development**
Eric C. Xu / 183
- 5-2 Breakthrough in Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp**
Satish Salgar, Jim Constantacos, John Karagiannis, Ken Malcolm, and Bob Dowaniuk / 189
- 5-3 Removal of Manganese from Pulp Fibers with $MgSO_4$ in a Displacement System**
Z. Li, Y. Ni, and A.R.P. van Heiningen / 197
- 5-4 Blending of Brightened and Unbrightened Mechanical Pulps as a Means to Improve Mill Performance and Flexibility**
Dan Davies, John D. Kronis, and Gerhard Arnold / 207
- 5-5 A Comparison of Bleaching Sequence Configurations of Aspen CTMP with Respect to Brightness Gain and Stability**
George X. Pan / 213
- 6-1 Chemical Recovery in an NSSC Mill — Startup Experience with a New Process at Mead's Stevenson Mill**
John S. Lovelady, Douglas W. Wynn, Tracey Cline, and Venki Venkatesh / 221
- 6-2 Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: III. Separation of Spent Liquors Components by Ultrafiltration**
Maria C. Area, Maria S. Martos, Fernando E. Felissia, Alberto D. Venica, and Jacques L. Valade / 237
- 6-3 Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: IV. Utilization of Spent Liquors as Papermaking Additives**
Maria C. Area, Fernando E. Felissia, Dora Bengoechea, Alberto D. Venica, and Jacques L. Valade / 249
- 6-4 Alkaline Sulfite Pulping of Jack Pine**
Al Wong / 263
- 6-5 Black Liquor Gasification: Is it for Sulfite and NSSC Pulp Mills Too?**
Wm. James Frederick, Kristiina Iisa, and Viboon Sricharoenchaikul / 269
- 6-6 Papermaking Properties of Aspen NSAQ Pulp**
Al Wong / 279
- 7-1 Biomechanical Pulping of Kenaf**
Aziz Ahmed, Gary C. Myers, Masood Akhtar, and Gary M. Scott / 285

UPGRADING SPENT LIQUORS FROM NSSC PROCESS:

IV. UTILIZATION OF SPENT LIQUORS AS PAPERMAKING ADDITIVES

Maria C. Area*, Fernando E. Felissia*, Dora Bengoechea*, Alberto D. Venica**, Jacques L. Valade***

*Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones, Felix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina

**Celulosa Argentina S. A. - Fábrica Zárate, Aristóbulo del Valle 594, (2800) Zárate, Bs.As. , Argentina

***Département de Génie Chimique, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

Abstract

Hemicelluloses and NSSC spent liquors were studied as papermaking additives. Isolated NSSC hemicelluloses, and spent liquors from a previous work were used as raw materials. The preliminary trials consisted in different hemicelluloses and spent liquors dosages combined with cationic starch at pH = 7.5. Dynamic jar tests were performed and turbidity, cationic demand and conductivity were determined. The results were statistically analyzed using multifactor ANOVA tests and indicate that the pulps did almost not retain the hemicelluloses and spent liquors incorporated, and they remained as anionic trash. The influence of pH (4.5 and 7.5) was determined by a factorial design, with and without starch, at a hemicellulose concentration of 1.5%. A 2³ factorial design was performed to see the influence of aluminum sulfate on retention. Variables studied in this case were aluminum sulfate, hemicelluloses or spent liquors and cationic starch. Alum sulfate does not have any significant influence on soluble substance retention. A strong interaction between starch and alum is evidenced; being starch more attached to fines. The best points were selected and additions of 1% of starch, and 1.5% of hemicelluloses, spent liquors and an ultrafiltration retentate of spent liquors were applied to pulp furnish. Britt jar tests for fines retention measurements, turbidity, and drainage of the filtrate were also executed. Physical tests on handsheets were made at standard conditions and at high humidity conditions.

Keywords

Semichemical pulps - neutral sulfite pulps - paper properties - physical properties - board properties - cationic starch - hemicelluloses - additives - spent liquors.

Introduction

Modern trends ask for the use of pulping processes friendlier to the environment. In the case of the NSSC process (Neutral Sulfite Semi-Chemical) there is a need for disposing spent liquors economically and ecologically. In many cases, NSSC spent liquors are sent directly to water courses as effluents. Despite great efforts from its beginning, spent liquors chemicals recovery is still to be addressed.

In previous works, we used a design of experiment approach (Central Composite Design: 29 cooks including five central points) to optimize operating conditions. First, we optimized physical properties of NSSC pulps (1). Spent

liquors containing the lowest ratio of inorganic/organic solids were obtained afterwards (2), their organic components were evaluated (3) and the average molecular weights (MW) and MW distributions of lignosulfonates and hemicelluloses obtained were determined (4). The last work focused on separation of spent liquor components by ultrafiltration (5).

The objective of the present work is to study the possible utilization of NSSC spent liquors and hemicelluloses separated from them, as papermaking additives in neutral sulfite corrugating medium. Trials were performed adding to pulp furnish hemicelluloses separated by a chemical laboratory method (3), NSSC spent liquors (2), and an ultrafiltration retentate of the spent liquor (5). This retentate represents an enriched natural polymer fraction that can be separated at industrial level from NSSC spent liquor.

Dry strength agents improve fiber bonding in the same sense as refining does (increasing tensile and burst strengths, and lowering tear). According to literature data, the use of hemicelluloses as a board additive proves to improve strength properties (6-8), especially wet stiffness of fluting of NSSC pulps for corrugating boards (9). Other authors found that addition of Na lignosulfonates (LS) and NSSC spent liquors significantly decreased brightness and enhanced slightly the tensile strength, ring crush and burst strength of dry handsheets (10). Hemicelluloses (11) and spent liquors were also tried as stock additives to increase filler retention. However, the problem is the retention of these soluble substances in the paper sheet. They tend to remain in the white waters as so-called anionic trash thus, modifying the ionic environment. The same effect may be observed in closing the water system in a paper machine, which increases soluble substance concentrations in white waters.

Retention of the various components of the stock in the final sheet is considered due to chemical, mechanical, or a combination of both mechanisms. While adsorption or chemical bonding to the suspended solids retains the dissolved materials, mechanical filtration or entrapment in the forming web of fibers retains the suspended solids.

The fine particles in a papermaking web can be retained (12) in two ways:

1. By attracting the fine particles into a macroparticle. This mechanism is known as flocculation (the destabilization of a particle suspension by bonding the particles together with long chain charged polyelectrolytes).
2. By attaching the fine particles to the large fibers that are retained at a 100% level by agglomeration (the destabilization of a particle suspension by adsorbing a new charge on the particles surface) or by coagulation (the destabilization of a particle suspension by changing the ionic characteristics of the particle suspension with salts).

While coagulation create small coagulated reversible structures which can give good drainage and formation but poor retention, macroflocculation creates large flocs which give high retention; but, can cause drainage and formation difficulties.

Chemical retention is obtained with the use of functional chemical additives. Retention aids are surface active materials which cause the fines fraction to flocculate either with themselves or by adsorption onto the long fiber portion of furnish; thus, bringing about greater retention by both chemical and mechanical means.

Dissolved and colloidal substances in the paper machine white water can destroy the electrokinetic equilibrium and reduce the effectiveness of cationic additives, particularly retention aids (13). In an acid papermaking system all fine particles that are to be retained (fines and fillers) are anionic. Therefore, the chemicals used to aid in the retention are generally cationic. To maximize the retention of fines the repulsive potential (a result of the electrical double layer or the protective colloid effect) between particles and fibers must be removed. The most effective flocculation of particles may theoretically take place at surface charge (zeta potential) and soluble charge (anionic demand) close to zero (14). These conditions can only be attained by the addition of cationic chemicals to the pulp, countering the particle's negative electrical double layer with positively charged ions (e.g., aluminum) or polymers. Dosing rates must be chosen in such a way that slight variations in the pulp system cannot cause a reversal of the surface charge during production.

Cationic polymers react preferentially with soluble charge (anionic trash) giving complexes, and not with surface charge. These complexes are called "simplexes" that are poorly retained. This lowers dewatering speed and causes increased energy consumption in the dryer section. Cationic wet end starches are not suitable "anionic trash catchers". For this purpose, low molecular weight, high charged polymers should be used. A suitable anionic trash catcher should be added before starch for improving starch retention. Poor starch retention is reflected by a higher turbidity of the filtrates.

Alum is an inexpensive retention aid, which can be efficiently used in some papermaking systems. It is the most important cationic coagulant used in acid systems, because of its high cationic charge density. The cationic polynuclear aluminum species reduce the anionic charge of furnish components and reduce the repulsive forces between them. This permits the furnish components to approach each other and increases the likelihood of aggregates forming and being retained in the sheet.

Even alum has been shown to possess a net cationic charge (at least initially) through the entire papermaking range (from acid to alkaline) (15), alum is poorly charged at pH above 7.0. In the range of pH from 4.5 to 5.5, free alum is available and the aluminum polymeric species are beneficial for small particle retention.

The use of aluminum salts for soluble substances retention is however controversial (16), and it was demonstrated that the concentration of alum in the system must be watched closely (17). Other studies demonstrated the detrimental effect of alum on all strength properties (18,19). Many paper mills have switched from acid to neutral papermaking, and have lowered alum usage.

Used alone, alum is a poor retention aid. A high molecular weight polymeric flocculant is usually required to achieve significant retention. An alum advantage is that it improves wet end performance of starches, both on acid and alkaline sides. However, alum will decrease the effectiveness of cationic and anionic retention aids if added in excess to that required to establish good sizing and to neutralize the effects of organic substances contaminants of the furnish.

In order to reduce our problems of poor soluble substances retention (lignosulfonates and hemicelluloses), the addition of an aluminum salt alone, and in presence of cationic starch was tried.

To measure retention of dissolved materials, different techniques are required. To establish the concentration of dissolved inorganic material, solution conductivity can be measured. In the case of organic soluble materials, the TOC (total organic carbon) technique is recommended; however, it correlates very well with the cationic demand of the pulp (20). Therefore, we decided to use this last technique.

Experimental

The raw material used was the pulp corresponding to the central point of the experimental design performed in a previous work. The pulping procedure, pulp and spent liquors characteristics, and hemicelluloses isolation were described in previous articles (1-4). All pulping conditions generate soluble lignosulfonates having the same molecular weight distribution. Lignosulfonates presented average molecular weights of about 1030 and 235 for each fraction. Hemicellulose molecular weights distribution depends on pulping conditions. Under stronger cooking conditions higher molecular weight materials are dissolved. Hemicellulose average molecular weights vary between 8000 and 19600 for the first fraction, and it is 1000 for the second one. Spent liquor composition was 33% of LS, 12% of HC, 17% of acetic acid, and 37% of ash. Ultrafiltration retentate (URF) composition was 42% of LS, 29% of HC, 10% of acetic acid and 19% of ash. Ultrafiltration characteristics are described in reference (5).

The preliminary trials consisted in different hemicelluloses and spent liquors dosages (between 0 and 1.5%) at pH 7.5 combined with a cationic starch (dosages between 0 and 2%) having a degree of substitution of 0.024. Samples were prepared as 500 ml pulp suspensions at 0.5% consistency.

Dynamic jar tests were performed. Temperature was fixed at 50 °C and the mixing time was always 10 minutes. Turbidity (ntu), cationic demand, and conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) in the supernatant were determined.

The cationic demand of the pulp was measured by colloidal titration (21) using the PCD laboratory method (Mutek PCD 02 Particle Charge Detector) (22) and a visual determination of the final point technique. The results of both methods were comparable.

The statistical analysis of these preliminary experiences was performed using multifactor ANOVA tests. Multiple range tests (a multiple comparison procedure to determine which means are significantly different from which others) were performed in all cases.

In order to study the effect of pH on our additives retention, a two variables (pH and starch dosage) 2^2 factorial design was applied at 1.5% on hemicelluloses.

As the best results obtained were at pH 4.5, it was possible to essay alum sulfate as a coagulant to increase retention. A 2³ factorial design was executed studying aluminum sulfate, hemicelluloses or spent liquors and cationic starch as variables at pH 4.5.

The best points were selected. Additions of 1% of starch, and 1.5% of hemicelluloses, 1.5% of spent liquors and 1.5% of ultrafiltration retentate of spent liquors were applied to pulp furnish. Britt jar tests for fines retention measurements, turbidity, cationic demand and conductivity of the filtrate were also determined.

Pulps slurries were prepared at 0.5% consistency, heated to 50 °C, and additives were added as for doing jar tests. Handsheets of 120 g/m² (o.d.) were prepared at 0.15% consistency to avoid excessive dilution and they were dried with hot air. Physical tests on handsheets were determined according to TAPPI standard methods using T402 conditions (50% RH, 23°C) and high humidity conditions (75% RH, 27°C), to simulate real tropical environmental conditions.

Results and discussion

The results of hemicelluloses, spent liquors and starch dosages in the preliminary trials (at pH = 7.5) are presented in tables 1 and 2.

Global means of turbidity, cationic demand, and conductivity are not statistically different when hemicelluloses or spent liquors were added, as shown by the t test. Their contribution to these system properties is therefore similar (both increase turbidity, conductivity and anionic charge of the system).

Figure 1 and 2 present turbidity and cationic demand variation of pulps for different starch, hemicelluloses and spent liquors dosages (pH = 7.5).

Table 1: Results of hemicelluloses and starch dosage

Hemicelluloses (% o.d. pulp)	Starch (% o.d. pulp)	Turbidity	Cationic demand (µeq/l)	Conductivity
0	0	35.90	-225	92.5
0	0.5	9.03	-130	111.9
0	1	5.00	-140	94.1
0	1.5	2.30	-80	83.7
0	2	0.86	-80	88.9
0.5	0	33.30	-500	104.5
0.5	0.5	16.80	-450	96.2
0.5	1	10.00	-440	92.0
0.5	1.5	7.00	-420	106.7
0.5	2	4.00	-350	102.5
1.5	0	30.60	-1230	109.8
1.5	0.5	21.00	-1130	115.0
1.5	1	18.70	-970	115.0
1.5	1.5	14.70	-1000	123.3
1.5	2	9.50	-1040	124.4

Table 2: Results of spent liquors and starch dosage

Spent liquor (% o.d. pulp)	Starch (% o.d. pulp)	Turbidity	Cationic demand ($\mu\text{eq/l}$)	Conductivity
0	0	35.90	-225	92.5
0	0.5	9.03	-130	111.9
0	1	5.00	-140	94.1
0	1.5	2.30	-80	83.7
0	2	0.86	-80	88.9
0.5	0	18.90	-430	107.7
0.5	0.5	15.90	-500	94.1
0.5	1	8.57	-460	108.7
0.5	1.5	4.83	-410	102.5
0.5	2	2.75	-400	109.8
1.5	0	27.60	-1060	162.1
1.5	0.5	16.50	-1010	156.9
1.5	1	13.10	-990	158.9
1.5	1.5	8.48	-1070	165.2
1.5	2	6.75	-960	156.9

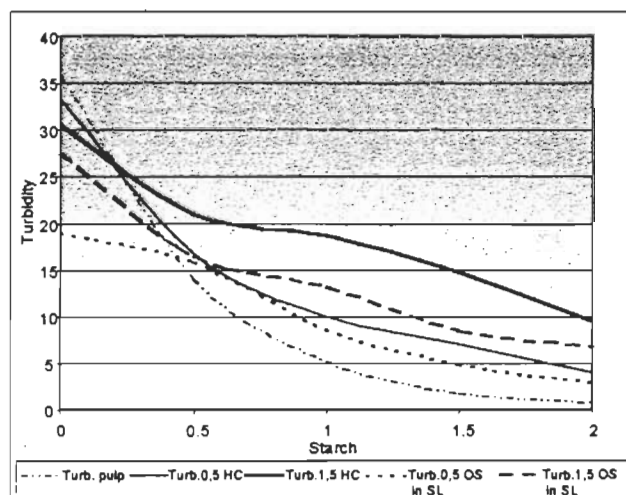


Figure 1: Turbidity of pulps with and without additives, at different starch dosages.

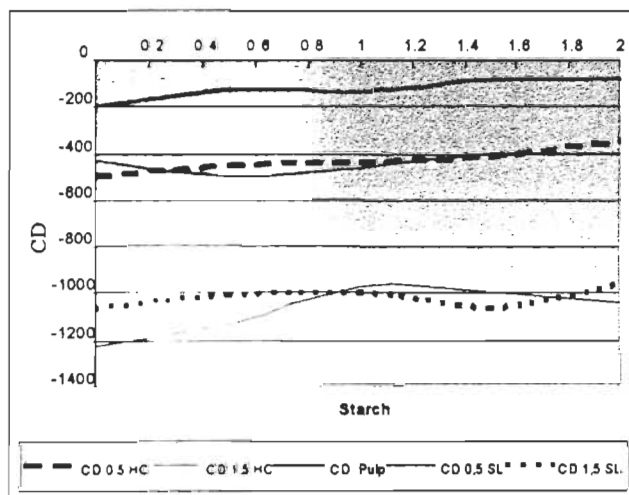


Figure 2: Cationic demand of pulps with and without additives, at different starch dosages.

The regression equations relating these properties at pH 7.5 are:

$$\text{Turbidity (with HC)} = 32.23 - 32.65 \cdot \text{Starch} + 8.10 \cdot \text{Starch}^2 + 4.74 \cdot \text{HC} \cdot \text{Starch} \quad (R^2 = 95.03)$$

$$\text{Turbidity (with SL)} = 27.13 - 27.05 \cdot \text{Starch} + 6.74 \cdot \text{Starch}^2 + 2.75 \cdot \text{SL} \cdot \text{Starch} \quad (R^2 = 88.48)$$

$$\text{Cationic demand (with HC)} = -197.05 - 633.43 \cdot \text{HC} + 75.33 \cdot \text{Starch} \quad (R^2 = 98.98)$$

$$\text{Cationic demand (with SL)} = -161.19 - 592.29 \cdot \text{SL} + 18.70 \cdot \text{Starch}^2 \quad (R^2 = 99.29)$$

$$\text{Conductivity (with HC)} = 93.53 + 15.75 \cdot \text{HC} \quad (R^2 = 65.42)$$

$$\text{Conductivity (with SL)} = 95.71 + 28.65 \cdot \text{SL}^2 \quad (R^2 = 94.69)$$

While turbidity is highly affected by HC addition, different applications of spent liquor do not have the same level of influence. Turbidity follows almost the same function in both cases, with a little effect of the interaction starch-additive. The ANOVA study shows that different dosages of starch change significantly the response ($p=0.0001$). Increasing starch reduces turbidity, as can be expected from its retention agent property. The multiple range tests show that there exist significant difference between 0.5 and 1.5% of HC dosage, increasing turbidity. For starch, differences are important between 0, 0.5, and 1%; but, greater additions do not affect turbidity. This conclusion can be better observed in Figure 1.

The same results than for turbidity are valid for the cationic demand of pulps, being stronger the influence of hemicelluloses ($p=0.000$) than that of starch ($p=0.0221$). The effect of HC on cationic demand is a little higher than that of SL. An almost negligible quadratic effect of starch is present in the last case. Figure 2 shows how of HC and SL addition increases cationic demand.

The conductivity of a system is related to the presence of monovalent or perhaps divalent ions (primary sodium, chloride, and sulfate) in a papermaking furnish. The higher the conductivity, the less will be the ionic attraction forces between a polymer and the components of the furnish, as the electrolyte concentration can suppress the charge onto the surface of the fiber and fillers. It is also probably that as the ionic interaction forces are diminished by conductivity, the conformation of polymers in the system may also be changed. Decreasing the repulsion forces within a polymer may also change its conformation from linear to globular. This effect decreases the surface area of the polymer available for interaction with the furnish components. The performance of the retention aids to use under conditions of low conductivity, (in particular medium or high charged polymers) is adversely affected when used under conditions of high conductivity.

In our case, conductivity values are generally low. The correlation coefficient R^2 indicates that the model as fitted for conductivity with HC explains only 65.42% of the variability in the response. As inorganic matter is the principal responsible of conductivity, this variation with HC must be due to the contamination of these polymers during their separation from spent liquors. Spent liquor augments conductivity with a positive quadratic effect ($p=0.0000$) due to its high inorganic salt content.

A factorial design was applied to verify the effect of pH (4.5 – 7.5) and starch (0 – 1%) at 1.5% of HC dosage. The results are presented in Figures 3 and 4.

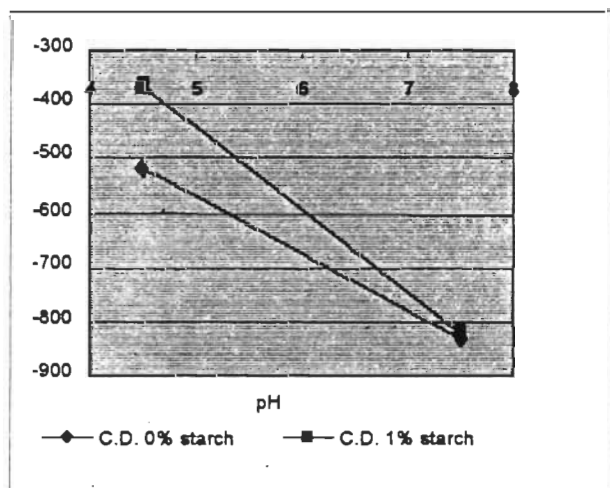


Figure 3: Charge of the system (C.D.) as a function of pH for different starch dosages (HC 1.5%).

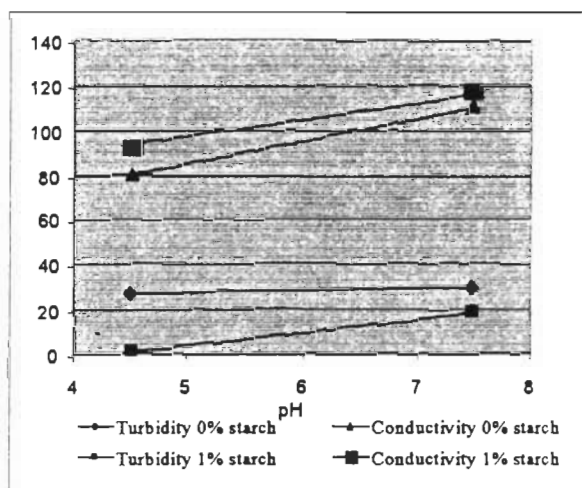


Figure 4: Turbidity and conductivity as a function of pH for different starch dosages (HC 1.5%).

Both, cationic demand and conductivity represent the system charge. The charged groups on fibers and the other organic materials of this system are mostly weak acids and their extent of ionization depends on the pH of the system (23). High pH values enhance the ionization of carboxyl groups in the different particle surfaces and in dissolved materials. Ionization varies from 40–45% at a pH of 4.5 to almost 100% at a pH of 7.5. This negative charged groups increase the cationic demand of the system. In this situation, the same starch dosage can not neutralize the global

charge of the suspension and therefore the turbidity increases. On the contrary, sulfonic acid groups are completely ionized at all pH values. Variation in the cationic demand at different pH in the system having spent liquors might be a result of their HC and other soluble anionic substance content.

The conductivity and the pH of the system also influence the conformation of the cationic polymer. At high conductivity, the average diameter of the molecule in solution diminished, thus influencing flocculation in a negative way. At alkaline pH cationic starch develops a globular configuration (due to the presence of hydroxide ion), while it develops a more linear configuration at acidic pH (due to the presence of hydrogen ions).

Table 3 presents the effects of significant factors (interactions were never significant). The effect of a factor is the variation produced on the response when it passes from the lower to the upper value.

The consequence of lowering the pH of the system is noticeable by the change in the variables measured. However, those changes can not be attributed to changes in retention. They can be due to the protonization of anionic groups. Only for turbidity, the effect of starch is more important than that of pH.

To see if the retention of hemicelluloses could be increased, alum sulfate was added. Tables 4 and 5 present the results of aluminum sulfate, hemicelluloses, spent liquors and starch dosages in the factorial design (at pH = 4.5).

Table 3: Effects of pH and starch dosage at 1.5% of HC dosage on the studied variables.

Responses/effects	Average	pH (4.5 – 7.5)	Starch (0 – 1)
Turbidity	19.5	10.3	-21.7
C.D.	-635.0	-380.0	–
Conductivity	99.5	25.8	–

Table 4: Factorial design for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, hemicelluloses and starch dosage.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	HC	Starch	Turbidity	C.D.	Conductivity
0	0	0	35.9	-225	40
0.5	0	0	21.1	-60	42
0	1.5	0	25.5	-520	80
0.5	1.5	0	24.4	-455	67.5
0	0	1	0.85	0	44.5
0.5	0	1	1	-150	50
0	1.5	1	0.95	-370	89
0.5	1.5	1	0.93	-605	91

Table 5: Factorial design for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, spent liquors and starch dosage

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	SL	Starch	Turbidity	C.D.	Conductivity
0	0	0	39.5	-220	40
0.5	0	0	21.1	-60	42
0	1.5	0	23.3	-400	100
0.5	1.5	0	26.9	-420	100
0	0	1	0.85	0	44.5
0.5	0	1	1	-150	50
0	1.5	1	0.91	-300	100
0.5	1.5	1	1.2	-660	100

Statistical analysis results showed that aluminum sulfate has no effect on the hemicelluloses retention. As the principal factors affecting alum charge decay are pH above 4, higher temperatures, high contact times and higher conductivity, is possible that our conditions were not adequate for the use of this coagulant. The presence of a counter ion like SO_4^- which significantly enhances the anionic charge can be another reason of its nonperformance.

Starch does not distribute itself equally among all components when added to mill furnishes. In general, it tends to adsorb more in high specific area components. Thus, fines and fillers will adsorb more starch than fibers (23). The relative adsorption intensity of cationic starch equals one for fibers and five for fines. In the case of alum, it became one for fibers and three for fines (23).

Therefore, starch has a great affinity for fines, and a lower one for soluble materials. Alum addition does not improve NSSC SL component retention. On the contrary, it presents a higher affinity for fibers and increases the supernatant anionic charge.

Tables 4 and 5 show the strong interaction between starch and alum in all cases (pulp without other addition, and with hemicelluloses or spent liquor added). The pulp alone presents the lowest anionic charge and the added starch neutralizes it totally. When hemicelluloses are incorporated to the system and alum is absent, starch neutralizes part of the anionic trash (charge passes from -520 to -370). In absence of starch, alum also acts as an anionic trash neutralizer (from -520 to -455). However, when both additives are present the anionic charge increases, it seems that it is due to the presence of SO_4^- ions.

Alum and cationic starch interact changing the system behavior. As starch is first added, it is attached directly to fines, lowering turbidity (this effect is independent of Al charge). When $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ enters in the system (knowing that 90% exists as Al^{+3} at pH = 4.5), it goes directly to neutralize the fibers leaving the SO_4^- ions as additional anionic soluble charge. The total anionic charge equals therefore the initial one, plus the charge supplied by the SO_4^- anions (as cations do not remain in the soluble system). This effect produces also a conductivity augmentation (initial: 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$, after starch and alum additions: 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Table 6 shows drainage (CSF and Britt Jar) and fines retention data of pulp furnishes prepared for testing.

Physical tests on handsheets results at standard atmosphere conditions and at high temperature and relative humidity are presented in Table 7 and 8 respectively.

Percentages of drainage and retention properties variation from pulp without additives are presented in Figure 5. In Figures 6 and 7, the percentages of property variation having the properties of pulps without additives as reference (zero) values at both atmospheric conditions are shown.

Table 6: Drainage and retention results (CSF and Britt jar, pH = 4.5)

	Without additives	Starch	Starch – HC	Starch – SL	Starch – URF
CSF	300	475	475	475	475
Volume Britt (ml)	97	77	100	87	94
Turbidity Britt (ntu)	144.5	65.5	27.3	28.1	30.5

Britt jar test volumes show that starch and SL deteriorate drainage while hemicelluloses and UFR do not present significant differences with the pulp alone (Table 6, Figure 6). On the contrary, CSF increases in the same percentage with all additives. Fines retention is greatly increased with additives.

Dynamic turbidity values are greater than those obtained in static conditions (jar test) but results are coincident. Turbidity of the “white water” is positively affected by the incorporation of spent liquor components in these conditions (80% lesser turbidity than without SL additives). System conductivity could be the reason of this behavior (pulp alone: 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pulp with NSSC SL: 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Increased concentration of salts reduces the electrical

double layer thickness and thereby enables fines particles to approach one another more closely which, in turn, decreases the bridging distance the starch must span in order to induce flocculation (23).

Table 7: Physical tests on handsheets with starch (1%), hemicelluloses (1.5%), spent liquors (1.5% of organic solids) and spent liquor ultrafiltration retentate (1.5% of organic solids) addition. Conditions: 23°C, 50% RH

	Without additives	Starch	Starch - HC	Starch - SL	Starch - URF
Humidity (%)	8.7	8.5	8.8	8.5	8.5
Bulk (cm ³ /gr)	1.60	1.54	1.55	1.60	1.59
Tear I. (mN m ² /gr)	5.27	4.74	4.28	4.68	4.52
Burst I. (kPa m ² /gr)	1.93	2.48	2.53	2.35	2.24
Tensile I. (N m/gr)	36.0	48.2	47.6	46.3	45.9
Stretch (%)	1.48	1.86	1.76	1.82	1.73
TEA I. (mJ/gr)	359	610	554	567	531
STFI I. (Nm/gr)	25.75	25.75	25.76	26.03	25.75
Permeability (μ-m/Pa.s)	1.59	1.62	1.67	1.76	2.20
Brightness	44.8	44.3	43.9	44.3	43.7
L*	81.3	80.9	80.5	80.8	80.4
a*	1.04	0.78	0.7	0.47	0.51
b*	15.3	15.3	15.0	15.0	15.1

Table 8: Physical tests on handsheets with starch (1%), hemicelluloses (1.5%), spent liquors (1.5% of organic solids) and spent liquor ultrafiltration retentate (1.5% of organic solids) addition. Conditions: 27°C, 75% RH

	Without additives	Starch	Starch - HC	Starch - SL	Starch - UFR
Humidity (%)	11.10	11.00	11.07	10.98	11.03
Bulk (cm ³ /gr)	1.60	1.60	1.58	1.59	1.57
Tear I. (mN m ² /gr)	4.63	5.46	5.41	5.45	5.54
Burst I. (kPa m ² /gr)	1.60	2.14	2.12	2.04	2.04
Tensile I. (N m/gr)	29.54	37.70	37.25	37.27	35.53
Stretch (%)	1.83	2.44	2.40	2.58	2.19
TEA I. (mJ/gr)	382	658	633	682	540
STFI I. (Nm/gr)	17.53	21.14	21.14	19.63	19.19
Permeability (μ-m/Pa.s)	1.59	1.82	2.10	1.42	1.82

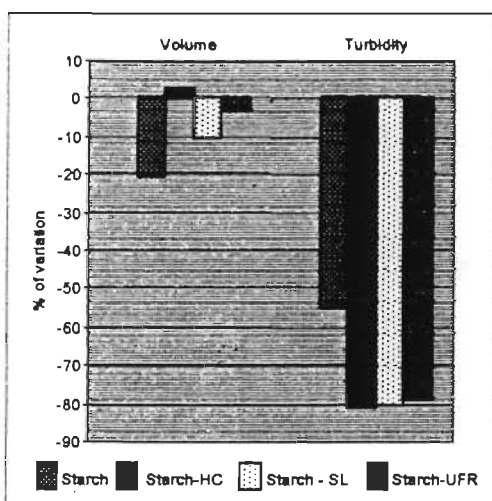


Figure 5: Percentages of drainage and retention variation (zero: properties of pulps without additives, Britt jar)

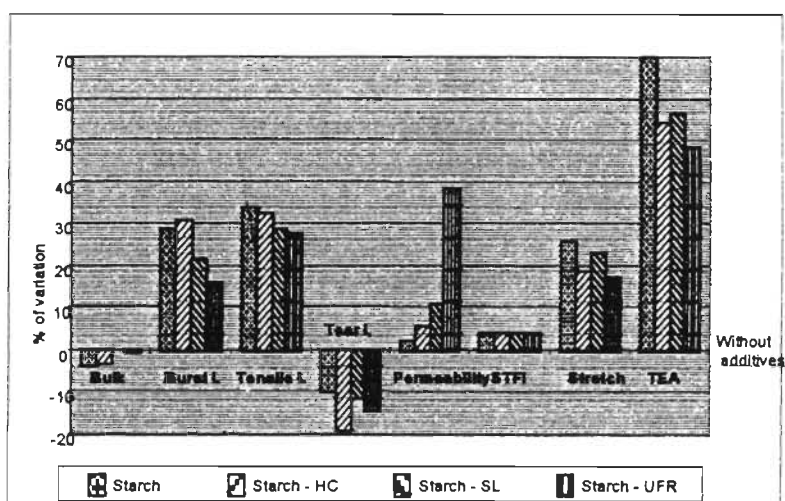
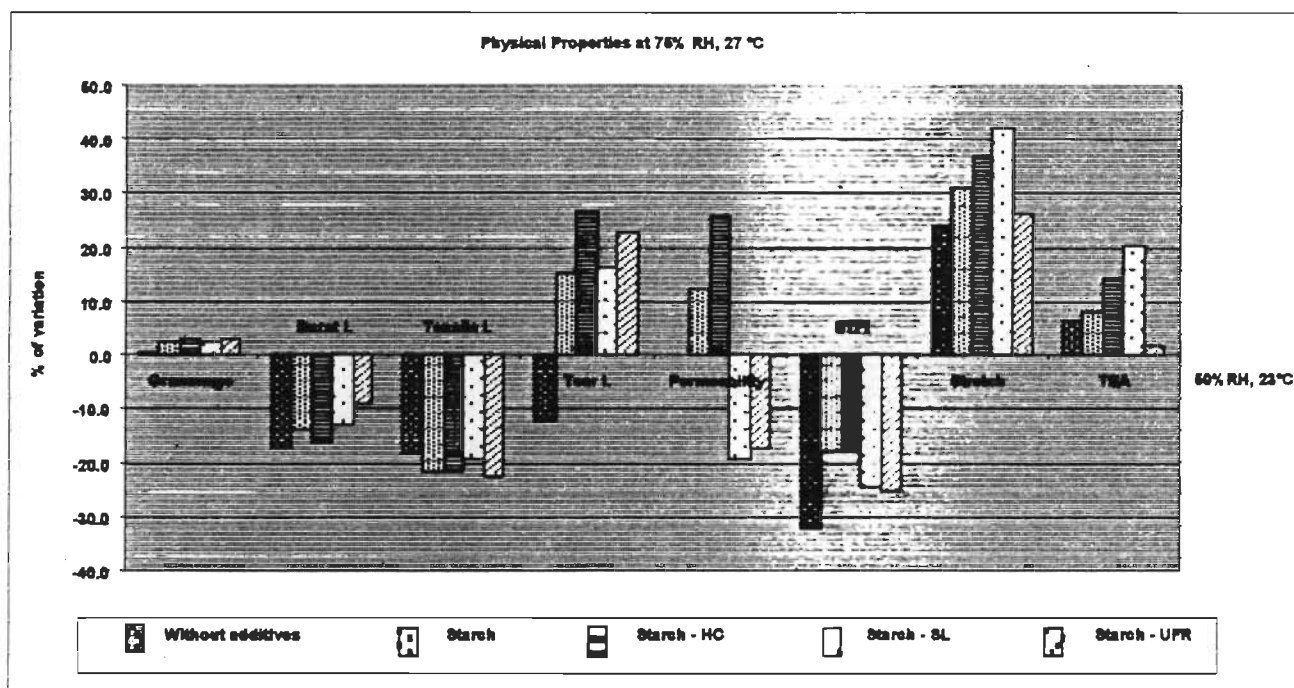


Figure 6: Percentages of property variation at 23°C, 50% RH (zero: properties of pulps without additives)



Figures 7: Percentages of property variation values at 75% RH, 27°C (zero: properties of pulps without additives at 50% RH, 23 °C)

There exist significant differences between pulps with and without additives (23°C, 50% RH) in tensile, burst, stretch, STFI, and TEA. Differences between pulps with and without additives are about 30% for tensile and burst, 20% for stretch and STFI, and 50% for TEA. In tensile and burst there are no significant differences between starch alone or combined with hemicelluloses, but LS and UFR additions deteriorate these properties.

Results show that tear index suffered a significant diminution (10 to 20%) with all additions. Hemicelluloses produced the lowest value.

Pulps behavior at 50% RH presents little variations using starch alone or combined with HC or SL in all properties but air permeability. The presence of SL and UFR affect greatly this last property as is shown by the high values obtained.

Formation improvement in the presence of SL and UFR was noticeable (visual observation). Additives used as formation aids are generally natural or synthetic water-soluble polymers (anionic or non-ionic). Cationic polymers are a poor choice because they bridge the fibers resulting in the development of macro flocs, which would be detrimental to formation (24). In this case, anionic trash ameliorates formation, having therefore a detrimental effect on fiber bonding.

Air resistance measurements are commonly used as a control test for paper manufacture, because of its indirect correlation between porosity, formation, and strength of paper. As fiber bonding reduces permeability, its values increase when lignosulfonates content in the additive augments.

Optical properties are not really affected.

Pulps behavior at high relative humidity is on the contrary, very interesting (Figure 7). While tensile and burst responses at these conditions are almost the same than the pulp without additives, tear and stretch are positively affected as expected. In all cases, pulps with additives show a lower drop of STFI at high humidity. The effect of additives on air permeability at high humidity is reversed. Additives with high lignosulfonates content present an important drop of this property.

Tear, burst and STFI do not present differences with all additives, while tensile, stretch, TEA and permeability values are diminished in presence of UFR.

Globally, there are no statistical significant differences between starch alone and with the incorporation of hemicelluloses in physical properties. The presence of LS affects negatively some properties (burst, STFI), positively others (stretch, TEA) and produces great differences in permeability with the change of environmental conditions.

As there is no evidence of complete soluble substances retention, next trials could contemplate other cationic polymer incorporation with these additives, to see if they could be better retained and could be applied without starch.

Conclusions

- Pulps furnish did almost not retain by themselves hemicelluloses and spent liquors incorporated, and they remained as anionic trash at pH 7.5.
- Substantial increases in soluble substance retention result at a pH of 4.5.
- Aluminum sulfate has no effect on the hemicelluloses retention at these conditions in our system.
- Pulp freeness augmentation is the same for all additives.
- Fines retention is greatly increased with all additives.
- There exist significant increases (20 to 50%) between pulps with and without additives in all mechanical properties but tear at standard conditions. At high relative humidity, these differences are vanished for tensile, burst and STFI. Stretch and TEA are on the contrary, greatly augmented.
- While tear index suffered a significant diminution with all additions at 50% RH, there is an important augmentation of this property with additives at 75% RH.
- Optical properties are not affected in a significant way in all cases.
- Globally, there are no statistical significant differences between starch alone and with the incorporation of hemicelluloses in physical properties.

- The presence of LS affects negatively some properties (burst, STFI), positively others (stretch, TEA) and produces great differences in permeability with the change of environmental conditions.
- There is no evidence of complete soluble substances retention. Other cationic polymer must be tested to see if these additives could be incorporated without starch.

List of abbreviations

ANOVA: analysis of variance

C.D.: cationic demand

HC: hemicelluloses

LS: lignosulfonates

MW: molecular weight

NSSC: neutral sulfite semi-chemical

SL: spent liquors

STFI: short span compression test

TEA: tensile energy absorption

UFR: ultrafiltration retentate

References

1. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. I. Pulps Quality", Tappi Pulping Conference, Montreal, 671-681, October 1998.
2. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent Liquors", Tappi Pulping Conference, Montreal, 683-690, October 1998.
3. Area, M.C., Felissia, F.E., Nuñez, C.E., Venica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process. I: Identification and Quantification of Organic Components", accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology, 1998.
4. Area, M.C., Felissia, F.E., Venica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process. II: Lignosulfonates and Hemicelluloses Molecular Weights Distributions", accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology, 1998.
5. Area, M.C., Martos, M.S., Felissia F.E., Venica A., Valade J.L. "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: III. Separation of Spent Liquors Components by Ultrafiltration" presented in Tappi Pulping Conference, Orlando, October 1999.
6. Nedelcheva, M., Ivanova, N., Mladenova, S., "Manufacture of Printing Papers with a High Content of Hardwood Pulp", Tseluloza Khartiya 13(5): 11-14, 1982.
7. Mobarak, F. El-Ashmawy, A. E., Fahmy, Y., Hemicelluloses as Additives in Papermaking. 2. The Role of Added Hemicellulose and Hemicellulose In Situ on Paper Properties", Cellulose Chem. Technol. 7(3): 325-335, 1973.
8. El-Ashmawy, A. E., Mobarak, F., El-Kaliobi, S., "Hemicelluloses as Additives In Papermaking. (3). Effect of Hemicelluloses Isolated from Plant Raw Materials Compared to the Effect of those Isolated from Pulps on Paper Properties", Cellulose Chem. Technol. 10(5): 637-640, 1976.
9. Sihtola, H., Blomberg, L., "New Method for Removal of Hemicelluloses from Steeping Lye when Using Low-Alpha Pulp, with Particular Reference to the Sini (Double-Steeping) Viscose Process", Tappi J. 57(7): 73-75, 1974.

10. Ghosh, A. K., "Enhancement of Paper Strength of Container Materials Using Wet-End Additives in an Acidic System", *Appita J.* 47(3): 227-230, 237, 1994.
11. Mobarak, F., El-Kalyoubi, S. F., Shukry, N., "Hemicelluloses as Additive in Papermaking. (5). Rice-Straw and Bagasse Hemicelluloses as Retention Aid for Fillers", *Cellulose Chem. Technol.* 26(1): 125-130, 1992.
12. Gess, J.M. "The Chemistry and Mechanics of Fine Particle Retention" Chapter 2, p. 18, In "Retention of Fines and Fillers During Papermaking", J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, 1998.
13. Guest, D., "Effects of Secondary Fiber on Wet-End Chemistry", *Paper Technol.* 31(6): 40-43, 1990.
14. Brouwer, P. H., Johnson M.A., Olsen, R.H. "Starch and Retention" Ch. 10, p. 223, in "Retention of Fines and Fillers During Papermaking", J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, 1998.
15. Aloï, F.G., Trksak R.M. "Retention in Neutral and Alkaline Papermaking" Chapter 5, p. 70, in "Retention of Fines and Fillers During Papermaking", J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, 1998.
16. Brouwer, P. H., Johnson M.A., Olsen, R.H. "Starch and Retention" Chapter 10, p. 223, in "Retention of Fines and Fillers During Papermaking", J.M. Gess Ed., TAPPI Press, Atlanta, 1998.
17. Swanson, J. W., Stratton, R. A., Huettner, D. J., "Update Understanding and Improving Use of Retention Aids in Papermaking", *Paper Trade J.* 161(15): 31-32, 1977.
18. Strutz, M. D., Springer, A. M., "Wet-end Optimization Strategy for Total Water Reuse", *Tappi J.*, 65(3): 139-142, 1982.
19. Sidaway, S., Moore, G. K., "Effect of Ionic Environment of Papermaking Fibers", PIRA Chem. Neutral Papermaking. Sem. (Slough, UK): Session 1, Paper 2: 6 p. Feb. 10-11, 1987.
20. Springer, A. M., Noe, J. S., Wegner, T. H., "Measurements Needed for On-Line Control of Retention and Drainage", *Tappi J.* 70(4): 125-128, 1987.
21. Wallace, W. G., "Practical Applications of Charge Analysis in Papermaking", *Papermakers Conf. (Nashville, TN) Proc.*, 445-456, April 5-8, 1992.
22. Bley, L., "Measuring the Concentration of Anionic Trash - PCD [Particle Charge Detector]", *Pap. Technol.* 33(4): 32-37, 1992.
23. Scott, W.E. "Principles of Wet End Chemistry" chapter 6, pp. 33-44. Tappi Press, Atlanta 1996.
24. Unbehend, J.E. "Wet-End Chemistry of Retention, Drainage and Formation Aids", Ch. VII in *Tappi Pulp and paper manufacture*, Vol 6, Stock preparation, 154, 1983.

Acknowledgements

Colloidal titration systems: Celulosa Argentina, fábrica Zárate, Argentina.

Turbidimeter and conductimeter: Provincial Direction of Industries, Misiones, Argentina.

Technical team: Susana Aguilar, PROCYP, FCEQYN, UNaM.

Jar test equipment: PEIU, FCEQYN, UNaM.

CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

INTERNATIONAL JOURNAL FOR PHYSICS, CHEMISTRY
AND TECHNOLOGY OF CELLULOSE AND LIGNIN

EDITED BY THE ROMANIAN ACADEMY

32 ♦ 1998

3-4 ♦ MAY-
AUGUST

REPRINT



EDITURA ACADEMIEI ROMÂNE

SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES GREFFÉS DE LIGNINE

MARIA CRISTINA AREA* and JACQUES L. VALADE**

* *Programa de Investigación de Celulosa y Papel, Facultad de Ciencias Exactas,
Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones,
Félix de Azara 1552, (3300) Posadas, Misiones, Argentina*

** *Centre de recherche en Pâtes et Papiers, Université du Québec
à Trois Rivières CP 500, G9A 5H7, Trois-Rivières, Québec, Canada*

Received July 17, 1997

La réactivité de la lignine et son potentiel comme agent dispersant ou comme adhésif suscitent un intérêt croissant au niveau mondial. La quantité accrue de recherches en ce domaine et les nombreux brevets émis démontrent cet intérêt de façon évidente. Les études pionnières concernant le greffage de la lignine ont débuté dans les années '60 et présentaient, à cette époque, le procédé comme le résultat de la présence de radicaux libres engageant les groupes OH présents dans la lignine. Les travaux sur la lignine ont évolué selon deux objectifs bien différenciés. Le principal est celui d'accroître l'utilisation de ce sous-produit des procédés de mise en pâte. Le second cherchait à profiter des propriétés de la lignine présente dans les pâtes pour améliorer ses propriétés, au moyen d'une augmentation des liaisons inter fibres.

Future and present uses of lignin are based on their dispersing, adhesive and other active surface properties. This is an important field of international interest, as shown by the growing number of research works and patents reported in the last years. The pioneer studies on lignin grafting date to the sixties. The process has been shown from then as the result of free radicals reaction involving the OH groups present in lignin. Works in this field began with two well-differentiated objectives. The principal one is to increase this by-product utilization. In the second place comes the attempt to use the lignin that is still present in pulps with the purpose of improving their properties by increasing their bonding capacity.

Key words: lignine, greffage, lignosulfonates, ligneines non sulfonées, bois, pâtes

MÉTHODOLOGIE ET MATIÈRES PREMIÈRES

Les études pionnières concernant le greffage de la lignine ont débuté dans les années '60 et présentaient, à cette époque, le procédé comme le résultat de la présence de radicaux libres engageant les groupes OH présents dans la lignine.¹ Les travaux sur la lignine ont évolué selon deux objectifs bien différenciés. Le principal est celui d'accroître l'utilisation de ce sous-produit des procédés de mise en pâte. Le second cherchait à profiter des propriétés de la lignine présente dans les pâtes pour améliorer ses propriétés, au moyen d'une augmentation des liaisons inter fibres.²⁻⁶

Les monomères synthétiques les plus utilisés furent les suivants:

- méthyle métacrylate⁷⁻¹²
- méthyle acrylate^{6, 12-14}
- éthyle acrylate⁹
- acrylonitrile^{1,5,7-9,11,15,16}
- styrène^{6-7,11}
- acide acrylique^{4,13,17}
- anhydride maléique^{18,19}
- mélanges acrylonitrile-styrène^{7,11}
- 2-propénamide (acrylamide)^{11,13,20-22}
- p-chlorestyrène, p-méthylestyrène, isoprène¹¹

Les méthodologies de greffage engagent:

- l'incorporation du monomère à la liqueur de mise en pâte^{4,11}
- l'irradiation avec des rayons gamma,⁷ le greffage en «cold plasma»,⁸
- l'action thermique^{1,18}
- la réaction chimique au moyen d'initiateurs comme: les bisulfites, peroxydes, permanganate de potasse, persulfate d'ammonium, etc.^{6,9,10,12,16,17,19-32}

Les réactions peuvent être accomplies dans des solvants organiques (diméthylsulfoxyde et d'autres),^{19,21,23,26-33} ou en milieu aqueux.^{7,34,35}

Une série des travaux traite du greffage de la cellulose, ou cherchent à améliorer les propriétés de matériaux lignocellulosiques en utilisant les techniques et réactifs usuels de greffage de cellulose. La conclusion presque unanime dans ce cas indique que la présence de la lignine inhibe les réactions, en produisant une perte de la qualité des résultats.^{5,9,10,24,25}

Les matières premières utilisées comprennent:

- lignines méthylées de peuplier⁷
- lignines de différents procédés de production de pâtes (extraites avec des solvants, d'explosion de vapeur, lignines kraft)^{21-23,33}
- lignines de conifères (*Pinus*),^{2,23,33} de feuillus (*Populus*),²¹ de chêne (*Quercus*),² lignines herbacées²²
- lignines kraft de bagasse^{8,20}
- lignosulfonates^{12,14,17,34-36}
- lignine hydrolysée³⁷
- pâtes au sulfite acide de hêtre (*Fagus*)⁴

● pâtes kraft de peuplier et de pin,⁵ au bisulfite de peuplier (*Populus*),²⁴ pâtes mécaniques de conifères,^{10,15,32} pâte mécanique raffinée (PMR) de peuplier (*Populus*), pâte chemicothermomécanique (PCTM), pâte de meule (PMM), pâte thermomécanique (PTM), pâte au sulfite au haut rendement (VHYS) de conifère et fibres de coton,^{32,38} carton recyclé,⁶ bois prétraité avec acide peracétique,¹³ fibres de jute.¹⁶

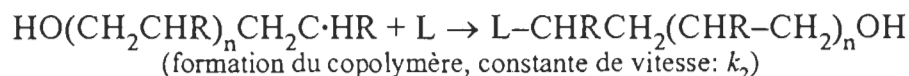
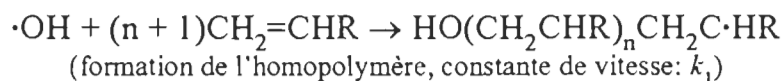
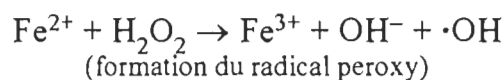
Un résumé de la littérature sur le sujet est présenté au tableau 1.

GREFFAGE DE LIGNOSULFONATES

Les travaux publiés sur le greffage de lignosulfonates sont présentés ci-dessous. La conclusion générale semble indiquer que la présence de S dans les molécules de lignine n'est pas nuisible; elle serait plutôt bienfaisante pour les réactions recherchées.

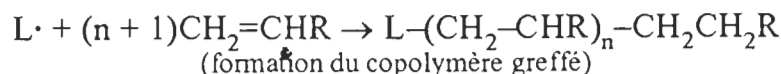
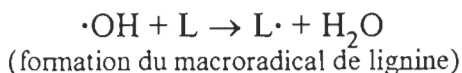
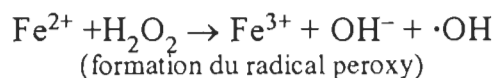
La méthode la plus utilisée pour le greffage des lignosulfonates avec des monomères vinyliques s'avère le système peroxyde-ion ferreux en milieu aqueux. Deux types de réactions ont été proposés.³⁵ Dans le premier, la vitesse de réaction de la formation de l'homopolymère est plus élevée que celle du copolymère ($k_1 \gg k_2$).

La séquence de la réaction serait, alors (L: lignine):



De cette façon, la formation d'homopolymère précède à celle du copolymère, et la lignine capture des longues chaînes en augmentant donc de beaucoup son poids moléculaire.

Plusieurs auteurs suggèrent la séquence alternative, bien qu'elle n'ait été confirmée. Le radical hydroxy ou peroxy soustrait premièrement un hydrogène de la lignine pour former un macroradical de lignine, lequel donne lieu à la polymérisation du monomère vinylique:



Table

Synthèse de la littérature

Matériau base	Monomère	Solvant
Lignosulfonates base Ca	méthyle acrylate (MA), méthyle métacrylate (MMA), acide métacrylique (MAA)	eau, dioxane, alcool méthylique
Lignosulfonates dans des liqueurs noires	acide acrylique, acrylamide, acrylonitrile, acide métacrylique, acide méthyle métacrylique, acide malique, vinyle acétate, viryle acétate hydrolysé	liqueur noir
Lignosulfonates	monomères acryliques	—
Lignosulfonates de graminées	acide acrylique	eau
Lignine kraft de bagasse sulfonée et non sulfonée	acrylamide	—
Lignosulfonates de sodium	méthyle acrylate	—
Lignines de liqueur au sulfite libres de sucres	—	—
Lignines isolées (lignines alcalines, MWL, HCl-lignines, dioxane-lignines)	Acrylamide (2-propenamide)	1,4-dioxacyclo hexane, DMSO, eau
Lignines isolées (lignines alcalines, MWL, HCl-lignines, dioxane-lignines)	Acide acrylique	1,4-dioxacyclo hexane, DMSO, eau
Lignines isolées (lignines alcalines, MWL, HCl-lignines, dioxane-lignines)	Acrylamide substitué	1,4-dioxacyclo hexane, DMSO, eau
Lignines isolées (lignines alcalines, MWL, HCl-lignines, dioxane-lignines)	Acrylate substitué	1,4-dioxacyclo hexane, DMSO, eau

au 1

sur le greffage de la lignine

Milieu et type de réaction	Produits développés	Référence
système rédox peroxyde-ion Fe^{+2} (HOOH-chlorure ferreux); milieu aqueux et non aqueux; sous atmosphère d'azote	–	(12)
réaction en continu, HOOH (peroxydes organiques, persulfates), sulfate ferrique	produits chimiques destinés aux traitement des eaux usées	(34)
réaction en continu ou en discontinu	altération de la longueur des chaînes linéaires des copolymères greffés pour différents usages	(35)
système rédox d'ion ferreux-HOOH comme initiateur, réaction en continu ou en discontinu	dispersantes	(17)
HOOH et ions ferreux	–	(20)
–	super absorbants pour usages agricoles	(14)
–	lignine poly anionique (PAL), lubrifiant de forage (drilling fluide)	(36)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl_2))	floculant, épaississants	(39)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl_2))	épaississants	(39)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl_2))	épaississants, floculants	(39), (26) (27), (28), (21), (33)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl_2))	traitement d'effluents industriels, épaississants	(39)

Matériau base	Monomère	Solvant
Lignines isolées (lignines, alcalines, MWL, HCl-lignines, dioxane-lignines)	Acrylonitrile et styrène	1,4-dioxacyclo hexane, DMSO, eau
Lignines isolées (lignines alcalines, MWL, HCl-lignines, dioxane-lignines)	Polyéthylène-glycolacrylate	1,4-dioxacyclo hexane, DMSO, eau
Lignine kraft de pin	2-propénamide; 1-hydroxy [penta(3-oxypropylène)]- 17-oxo-18-méthylénondeca-18-éno (HEM-5)	DMSO
Lignine kraft de bagasse	acrylamide	eau, DMS
Lignine kraft de bagasse	anhydride malique	—
Lignine hydroxyalkyle, (pâte à explosion de vapeur de Tulipier de Virginie)	copolymère de (méthyle métacrylate et m-isopropényle- α , α -diméthyle benzile isocianate)	—
Lignine de feuillus commerciale	anhydride malique	DMSO ou DMF
Mise en pâte avec un solvant alcoolique (Graft pulping)	acrylonitrile, styrène	EtOH aqueux
Pâte PMM de pin de Chine	acrylonitrile	—
Pâte mécanique (PMM)	acrylamide	—
Lignine à la surface des fibres de pâtes ou du bois	monomère d'éthylène substitué (2- propénamide et chlorure de diméthylédiprop-2-enilammonium)	DMS
PMR de peuplier (<i>Populus</i>), pâte mécanique d'épinette (<i>Picea</i>), et CPTM, PMM, PTM, sulfite à haut rendement (HYS d'épinette blanche (<i>Picea glauca</i>), de sapin baumier (<i>Abies balsamea</i>) et de peuplier (<i>Populus</i>)	avec 1-phénylène (styrène)	DMS
Pâtes avec 25–29% de lignine, obtenues de procédés chimiques, thermiques et mécaniques, et filaments de bois	4-méthyle-2-oxy-3-oxopent-4-éno (MMA)	DMS

Tableau 1 (suite)

Milieu et type de réaction	Produits développés	Référence
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl ₂))	plastiques et matériaux composites	(39)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl ₂))	plastiques, uréthane et mousse	(39), (23)
HOOH, chlorure de calcium, et d'autres sels halogènes	polyuréthannes	(40)
HOOH, ions ferreux	–	(41)
–	adhésifs	(18)
–	–	(31)
persulfate d'ammonium ou de potassium	polyuréthannes	(19)
–	–	(11)
permanganate de potassium	–	(15)
acide peracétique en présence d'ion titanium	–	(42)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl ₂))	Poly (lignine-g-(1-50 amidoéthylène)) polymères extrudants	(29)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl ₂))	matériaux thermoplastiques complexes, films de composés thermoplastiques uniformes et transparents (TUCTF)	(32)
un initiateur rédox, (HOOH) + un sel d'halogène (ion chlorure – (CaCl ₂))	composés thermoplastiques à 56% en poids du bois	(38)

Quelque exemples de greffage dans ce système sont présentés par la suite. Des lignosulfonates commerciaux de liqueurs résiduelles au sulfite à base de calcium sont copolymérisés (après avoir été purifiés par ultrafiltration et séchés à vide) avec du méthyle acrylate (MA), du méthyle métacrylate (MMA), et de l'acide métacrylique (MAA). La copolymérisation démarre selon un système rédox peroxyde-ion Fe^{+2} (HOOH -chlorure ferreux) en milieu aqueux et non aqueux sous atmosphère d'azote. Les conditions de la réaction sont: 1g de LS, 5 mL de monomère mesuré à 25° (MA: 4,79 g, $5,57 \times 10^{-2}$ mol; MMA: 4,470 g, $4,70 \times 10^{-2}$ mol; MAA: 5,07 g, $5,90 \times 10^{-2}$ mol), 15 mg de chlorure ferreux, 30 mg de peroxyde d'hydrogène et 20 mL au milieu de la réaction.

Il s'avère que la conversion de monomères d'acrylate diminue selon l'ordre suivant des solvants: eau, dioxane, alcool méthylique. Pour l'acide acrylique, l'ordre devient: eau, alcool méthylique, dioxane. Une augmentation dans la charge de peroxyde accélère la conversion de monomères et diminue le poids moléculaire des homopolymères, tandis que l'efficacité de l'homopolymérisation et le degré de réaction de LS atteint sa limite. Les meilleures conditions en milieu aqueux sont les suivantes: 3% de peroxyde, rapport lignine/monomère de 1:3 sans action tampon. Dans ce cas, une conversion de 88–96% peut être obtenue, avec une efficacité de greffage de 35–62%.¹²

L'entreprise Ligno Tech, productrice de lignine, faisait breveter en 1990 une méthode de formation en continu des copolymères greffés de lignosulfonates à partir des liqueurs noires. Une liqueur contenant la lignine (teneur en solides de 20–60%) à pH de 1–4, des radicaux vinyliques (acide acrylique, acrylamide, acrylonitrile, acide métacrylique, acide méthyle métacrylique, acide malique, vinyle acétate ou vinylicacétate hydrolysé) est utilisée en présence de sulfate ferrique à 0,1–0,5% (rapport sur lignine). La réaction commence quand une solution du monomère vinylique (par exemple l'acrylamide) est versée sur la solution de lignine, de façon continue, à un débit de 0,1–0,5 mol/min./kg de lignine jusqu'à 1–30 mol de monomère/kg de lignine. Simultanément, (mais séparé du courant du monomère), un initiateur de la réaction (par exemple du HOOH , de peroxydes organiques ou de persulfates) est ajouté à un débit de 0,01–0,05 mol/min./kg de lignine jusqu'à 0,1–3.0 mol de l'initiateur/kg de lignine. Le produit final est utilisé dans la préparation de produits chimiques destinés, entre autres, aux traitements des eaux usées.³⁴

Un procédé de greffage des lignosulfonates avec des monomères acryliques utilise la technique décrite ci-dessus. Il altère la longueur des chaînes linéaires des copolymères greffés pour les rendre adéquats à différents usages. La solution initiale concentrée de lignosulfonates est obtenue par ultrafiltration de la liqueur noire. Le contrôle de la longueur de la chaîne d'homopolymères dans le procédé discontinu est réalisé à partir de la quantité de monomère ajouté. La

vitesse avec laquelle le monomère et l'initiateur sont versés contrôle la longueur de la chaîne dans le système continu.³⁵

Des lignosulfonates de graminées (roseaux) sont greffés avec de l'acide acrylique en utilisant un système rédox d'ion ferreux-HOOH comme initiateur. Les conditions sont les suivantes: 105 g de lignosulfonate, 0,3 g de FeSO_4 ; 7 H_2O ; pH 3–3,5; température: 30°, 13 g de H_2O_2 ; 20–75% d'acide acrylique en poids sur le lignosulfonate. La réaction est réalisée en discontinu et en continu (d'après le procédé décrit à la référence).³⁴ En discontinu, le monomère est versé sur la solution de lignosulfonate avant l'initiateur. Les variations de viscosité et de poids du copolymère greffé sont issues des variations dans la charge du monomère. La qualité dispersante des copolymères greffés obtenus est supérieure à l'original.¹⁷

Dans le greffage de lignine kraft de bagasse sulfonée et non sulfonée, avec de l'acrylamide en présence de HOOH et ions ferreux, la lignine sulfonée s'est révélée plus réactive que l'autre.²⁰

Dans une étude, ayant pour objet de fabriquer des super absorbants pour usages agricoles, un copolymère greffé et partiellement hydrolysé fut synthétisé à partir de lignosulfonate de sodium et de méthyle acrylate. Le copolymère a révélé des capacités d'absorption et de rétention d'eau comparables à celles des super absorbants commerciaux. La teneur en groupes sulfoniques de la lignine augmenterait la capacité d'absorption du copolymère.¹⁴

Une lignine polyanionique (PAL), produite à partir de greffage de lignines de liqueur au sulfite libres de sucres, s'est avéré un lubrifiant de forage (drilling fluide) de qualité supérieure à celle des autres matériaux polymérisés plus couramment utilisés (lignosulfonate de chrome). La PAL possède comme avantages additionnels l'absence de métaux lourds dans sa structure, une grande stabilité thermique et une bonne résistance à la contamination.³⁶

Dans plusieurs études citées auparavant, on indique que le taux de greffage est partiellement modifié par le type de bois et le procédé de mise en pâte avec 1-phényléthylène. Les pâtes VHYS (sulfite de très haut rendement) sont particulièrement efficaces en améliorant la quantité des monomères liés au bois et la conversion des monomères en polymères.³²

Dans le greffage des pâtes avec MMA, les pâtes VHY au bisulfite de sodium d'épinette blanche (*Picea glauca*) ont montré le plus haut taux d'accroissement de poids (92.7%).³⁸

GREFFAGE DES LIGNINES NON SULFONÉES

Une méthodologie présentée par Meister et son groupe (Université de Détroit, U.S.A.) a été développée spécifiquement pour former des copolymères greffés à partir de lignines isolées (lignines alcalines, MWL, HCl-lignines, diox-

ane-lignines). Les copolymères résultants deviennent non-ioniques,^{21,22} anioniques³⁶ ou cationiques.^{21,33} Ils peuvent donc embrasser une grande variété d'applications. L'étude de l'influence des différentes variables sur la méthode d'élaboration de copolymères non-ioniques a démontré que la lignine de feuillus présente le plus haut rendement, suivie de celles de conifères et, en dernier lieu, celle des graminées.²² L'usage de différents monomères, avec la même méthodologie, débouche sur une grande quantité de produits utiles et brevetés.³⁹

En 1989, le groupe Meister a fait breveter un copolymère greffé soluble de lignine-acrylamide-2-hydroxyéthylemetacrylate(lignine-(2-propénamide)-(2-méthyle-3-oxo-4-oxyhex-1-én-6-ol)). Ce composé comporte un réseau central de lignine et possède au moins une chaîne latérale greffée avec un poids moléculaire total de 1 000 à 30 000 000. Ses utilisations principales incluent l'épaississement de l'eau, des solutions aqueuses, des fluides de forage pétrolier, et autres dans les plastiques ou les élastomères.²⁶

L'année suivante, un brevet présente un agent amélioré de contrôle de la viscosité. Il s'agit d'un copolymère greffé cationique soluble dans l'eau, composé de chlorure ou méthylesulfate de lignine-(2-propénamide)-(2-méthyle-N7,N7-diméthyle-7-ammonium-3-oxo-4-oxyoct-1-ène). Le réseau central de lignine comporte au moins une chaîne latérale greffée, avec un poids moléculaire total entre 15 000 et 30 000 000 (27).

Le brevet suivant, obtenu par le même groupe de recherche, décrit la méthode d'élaboration du copolymère greffé soluble de lignine-acrylamide-hydroxylméthyleacrylate (lignine-(2-propénamide)-(2-méthyle-3-oxo-4-oxihex-1-ène-6-ol)).^{26,28}

Toujours selon cette dernière méthodologie, un autre rapport présente la production de copolymères greffés non ioniques (avec 2-propénamide) de lignines provenant de différents procédés et essences, au moyen d'une réaction rapide (30 minutes). Le procédé consiste en une réaction en 1,4-dioxe-cyclohexane ou DMSO, initié au moyen d'un hydroperoxyde, d'ion chlorure et de lignine, qui rend 80% ou plus en poids. Des copolymères cationiques sont produits par la réaction du chlorure de 4N,4N-diméthyle-4-ammonium-hepta-1,6-diène, ou du méthylesulfate de 2-méthyle-N7,N7-triméthyle-7-ammonium-3-oxo-4-oxyoct-1-ène, ou du chlorure de 2-méthyle-N7,N7-triméthyle-7-ammonium-3-oxo-4-oxioct-1-ène.²¹

Une autre méthode synthétise des copolymères greffés cationiques, solubles dans l'eau à partir de lignine kraft de Pin. Elle comprend une polymérisation de radicaux libres, avec 2-propénamide et une série de monomères cationiques. La réaction a lieu dans un solvant organique, ou en milieu aqueux/organique saturé en azote, et contient de la lignine, du chlorure de calcium et de l'hydroperoxyde. Les monomères cationiques sont les suivants: chlorure de dipropène (chlorure de diméthyledipropyl-2-enilammonium), méthyle sulfate de

hexammonium (méthyle sulfate de (5-méthyle-4-oxo-e-oxahex-5-enil) triméthyleammonium), et chlorure de hexammonium (chlorure de (chlorure de (5-méthyle-4-oxo-3-oxahex-5-enil) triméthyleammonium)).

Le solvant le plus souvent utilisé est le DMSO, et le procédé peut être décrit comme suit. La moitié du solvant doit être mise dans un récipient propre et sec. On ajoute ensuite la lignine et le chlorure de calcium (secs tous les deux) et le laisse sous un couvercle. Dans un autre récipient, le propénamide est dissout dans le quart à la moitié du solvant et, dans un troisième récipient, le second monomère est dissout dans le solvant restant. Les trois solutions sont saturées avec N_2 jusqu'à ébullition du gaz pendant 10 minutes. L'hydroperoxyde est ajouté à la solution de lignine en laissant bouillir le N_2 pendant d'autres 5 minutes. Le tout est couvert et ensuite agité pendant 10 minutes. Durant l'agitation de la solution de lignine, les autres solutions de monomères dans l'azote atteignent leur point de saturation. La solution de propénamide est ajoutée et l'agitation en milieu azoté continue pendant 1 minute. Le second monomère est ajouté de la même façon. Ensuite le récipient est mis à 30° pendant 48 heures. Pour terminer la réaction, un petit volume de solution d'hydroquinone à 1% est incorporé avec un volume d'eau représentant le tiers du volume de la solution en réaction. Pour extraire l'ion calcium du produit, un nombre égal de moles de $Na_2C_2O_4$ est ajouté, le $Ca_2C_2O_4$ précipite et est séparé par filtrage. La solution filtrée est dialysée en utilisant de l'eau distillée pendant 3 à 5 jours. La solution aqueuse diluée est séchée par congélation pour récupérer le produit final.³³

Sur la même base technologique, des copolymères greffés de lignine avec 1-phényléthylène ont été obtenus. L'étude de l'initiation de la réaction, avec le $HOOH$ et des différents sels d'halogènes, comprend la génération de radicaux libres dans la lignine au moyen d'une réaction rédox. Le meilleur résultat s'obtient cependant en utilisant le chlorure de calcium (rapport molaire $HOOH-Cl$ de 0,783). Plusieurs solvants ont été également essayés et le DMS s'avère le plus efficace. Cette réaction doit être réalisée à une température au-dessous de 35° pour éviter des explosions ou la formation d'écume. La lignine devient ainsi un matériel thermoplastique; sa solubilité et ses propriétés superficielles s'en trouvent modifiées.²³ Le but ultime des nombreuses recherches sur les copolymères greffés est d'obtenir des matériaux plastiques biodégradables.

Les champignons de pourriture blanche (*Pleurotus ostreatus*, *Phanerochaete chrysosporium*, et *Trametes versicolor*) et le champignon de pourriture brune (*Gloeophyllum trabeum*) dégradent les copolymères greffés contenant de la lignine et des styrènes dans certaines proportions (10,3%, 32,2%, et 50,4% en poids de lignine). La lignine et le styrène composant les polymères sont facilement dégradés par le champignon de la pourriture blanche, et la vitesse de dégradation s'accroît avec la quantité de lignine présente. Le champignon de la pourriture n'affecte pas le plastique.³⁰

La lignine kraft de pin (*Pinus*) a été aussi copolymérisée pour la production d'uréthanes. Le procédé fut réalisé en utilisant deux systèmes: la lignine avec 2-propénamide et la lignine avec 2-propénamide et 1-hydroxy [penta(3-oxypropylène)]-17-oxo-18-méthylénondeca-18-éno (HEM-5). Une réduction de la température de réaction au-dessous de 30° aboutit à un rendement insuffisant, tandis que la quantité de chlorure de calcium ajouté doit être maintenue à un certain niveau pour assurer un meilleur rendement. D'autres sels halogènes comme le fluorure de sodium ou le bromure de potassium initient aussi le greffage, mais les rendements les plus élevés s'obtiennent en utilisant les chlorures comme co-initiateurs. La réaction, entre la lignine et un polyéther isocyanate capsulé, produit des polyuréthanes à base de lignine, ayant un degré de stabilité thermique plus élevée que le matériel initial.⁴⁰

D'autres auteurs ont essayé des réactions comprenant d'autres réactifs et monomères avec le but d'obtenir différents produits. Pour étudier l'influence du milieu de réaction dans le greffage de lignine kraft de bagasse avec l'acrylamide, on a travaillé avec HOOH et des ions ferreux dans l'eau et le diméthyle-sulfoxyde. La réaction en milieu DMS s'est avérée plus efficace que dans l'eau, et les meilleures conditions ont été les suivantes: rapport lignine/acrylamide: 1:3,3-3,4; charge de peroxyde sur lignine: 4-6%; charge de sulfate ferreux sur lignine: 1%; température de réaction: 60°; temps de réaction: 2 heures.⁴¹

La lignine kraft de bagasse greffée avec l'anhydride malique sous haute température doit être précipité avec HCl et après concentrée à un pH de 4-4.5. Pour la fabrication d'adhésifs, les meilleurs résultats ont été obtenus avec une charge d'anhydride malique de 70% sur la lignine, à une température de 160-180° et avec un temps de réaction de 3 heures.¹⁸

La lignine hydroxyalkyle, isolée d'une pâte à explosion de vapeur de Tulipier de Virginie (*Liriodendron tulipifera*), a été greffée en différentes quantités avec un copolymère de méthyle métacrylate et m-isopropényle-a,a-diméthyle benzile isocyanate, dans une proportion de 0 à 5.1 mol%. La variation du PM(n) des copolymères greffés se situe entre 45.000 et 66.000 gM et la teneur de lignine, entre 0 et 40%. Le copolymère greffé a eu une distribution de poids moléculaire et une polydispersion plus élevée que l'original.³¹

Tomlinite, de Domtar Canada, produit un greffage de lignine feuillu commercial avec un anhydride malique pour obtenir un produit utilisable dans la fabrication de polyuréthanes. La réaction a été réalisée en DMSO ou DMF, sous atmosphère d'azote, en présence de l'initiateur (persulfate d'ammonium ou de potassium), à 60° durant 5 heures. La réaction est arrêtée avec de l'hydroquinone. Le mélange est concentré par distillation à vide en milieu azoté, puis filtrée. Le copolymère précipite avec l'eau. Après il est séché à vide et à température ambiante, puis purifié par précipitation au tétrahydrofurane (THF) avec du cyclohexane en deux étapes. Le produit purifié a une couleur marron clair et est soluble dans DMF, THF et le Dioxane.¹⁹

GREFFAGE DE BOIS ET DE PÂTES

Le greffage durant une mise en pâte avec un solvant alcoolique (graft pulping) comporte des monomères d'acrylonitrile et de styrène. Ces études indiquent qu'en ajoutant un mélange des deux, on obtient les meilleurs résultats. L'addition au solvant (EtOH aqueux) de 10% de monomère (1,75% acrylonitrile, 8,25% styrène), permet d'obtenir une charge de 14,6% de copolymères, étant pour la plupart des polystyrènes (88%). La mise en pâte en deux étapes améliore la charge des polyacrylonitriles mais pas celle des polystyrènes. La plupart de la lignine est greffée au cours de la réaction mais quelques greffages se produisent également avec les glucides.¹¹

La copolymérisation d'acrylonitrile avec de la pâte PMM de pin de Chine (*Pinus hwangshanensis*) est faite avec du permanganate de potassium comme initiateur (jusqu'à 0,032 M). Elle permet une augmentation de la concentration du permanganate jusqu'à 0,018 M qui augmente de façon significative le greffage. Par ailleurs, une concentration au-delà de 0,018 M produit un effet négatif. Avec des concentrations de permanganate au-dessous de 0,006 M, la réaction est presque inexistante. La lignine participe à la copolymérisation à partir d'une concentration de permanganate de 0,018 M. Les hydroxyles phénoliques libres de la lignine jouent un rôle significatif, tout particulièrement lorsqu'ils se retrouvent accompagnés par des hydroxyles alfa-aliphatiques.¹⁵

Le greffage avec de l'acrylamide d'une pâte mécanique (PMM) débute par un prétraitement avec de l'acide peracétique en présence d'ion titanium pour induire la décomposition rédox des groupes peroxyde inclus dans la pâte. Les branches de PAA (polyacrylamide) liées à la lignine furent isolées par dégradation oxydante de la base de lignine au taux approximative de 18% d'acide péracétique. Les branches de PPA liées aux glucides furent séparés au moyen d'hydrolyse acide (72% d'acide sulfurique). Environ 95% de la quantité totale de PAA se trouve lié à la lignine.⁴²

En 1992, le groupe Meister a fait breveter des méthodes de synthèse de copolymères greffés de lignine isolée ou de modification de la lignine à la surface des fibres de pâtes ou du bois, avec trois types différents de monomères. Le copolymère s'appelle Poly(lignine-g-(1-50 amidoéthylène)) et peut varier en poids moléculaire et en charge ionique. Une utilisation possible est la fabrication de polymères extrudants. La réaction du matériel contenant de la lignine (le bois, les pâtes, les fibres) se produit dans une ambiance sans oxygène. Le mélange comprend le matériel ligneux, un initiateur rédox, (tel que peroxyde d'hydrogène), un sel d'halogène, et au moins un monomère d'éthylène substitué (par exemple une combinaison de 2-propénamide et de chlorure de diméthylédiprop-2-enilammonium). Ce mélange peut aussi inclure un solvant comme le diméthyle sulfoxyde. La polymérisation se termine avec l'agrégat d'une substance capable d'éliminer les radicaux, tel que l'hydroquinone.²⁹

Les mêmes principes de copolymérisation par greffage produisent des matériaux thermoplastiques complexes. La compression thermique du matériel s'utilise pour former des films de composés thermoplastiques uniformes et transparents (TUCTF). On a ainsi greffé la lignine de différentes pâtes: PMR de peuplier (*Populus*), pâte mécanique d'épinette (*Picea*), et CPTM, PMM, PTM, sulfite à haut rendement (HYS) d'épinette blanche (*Picea glauca*), de sapin baumier (*Abies balsamea*) et de peuplier (*Populus*) avec 1-phénylène (styrène). Les pâtes traitées ne s'humidifient pas et n'absorbent pas d'eau.³²

Dans le même but, des copolymères greffés ont été synthétisés à partir de matériaux lignifiés (pâtes avec 25–29% de lignine, obtenues de procédés chimiques, thermiques et mécaniques, et filaments de bois) avec du 4-méthyle-2-oxi-3-oxopent-4-ène (MMA). La polymérisation se produit pour des radicaux libres et utilise du chlorure de calcium et du peroxyde d'hydrogène comme initiateurs, en milieu DMSO à 30°. Pour séparer le copolymère greffé de la pâte de l'homopolymère (1-méthyle-1-(2-oxi-1-oxopropyl)éthylène) formé durant la réaction, on utilise du benzène. Le greffage change les propriétés superficielles des fibres, les faisant passer de hydrophiles à hydrophobes. Il permet d'envisager une utilisation potentielle comme matériel de renforcement, qui diminuerait l'usage des agents normalement ajoutés. La fabrication des composés thermoplastiques à 56% en poids du bois est rendue possible en utilisant la compression thermique standard.³⁸

En recouvrant un échantillon de bois de bouleau à papier (*Betula papyrifera*) d'une couche de copolymères greffés de lignine avec 1-phénylène, l'angle de contact de l'eau sur le bois augmente tandis que sa tension superficielle critique diminue. Le polymère pur ne peut pas mouiller le bois et ne forme pas une surface adhérente avec lui. Le changement le plus prononcé dans l'angle de contact se produit avec les extraits solubles dans du benzène.⁴³

CONCLUSIONS

La réactivité de la lignine et son potentiel comme source de différents produits suscitent un intérêt croissant au niveau mondial. La quantité accrue de recherches en ce domaine et les nombreux brevets émis démontrent cet intérêt de façon évidente.

L'utilisation des lignines se trouve limitée pour plusieurs raisons dont les principales sont sa structure complexe, sa manque d'homogénéité et sa polydispersité. À partir du greffage de faibles quantités de lignine, on peut obtenir plusieurs produits à forte valeur ajoutée.

Dans la plupart des travaux publiés sur le greffage des lignines (isolés, dans la liqueur noire, dans les fibres de bois ou dans la pâte), la réaction néces-

site un système peroxyde – ion ferreuse (chlorure ou sulfate ferreuse) dans un milieu organique ou aqueux.

Meister a développé une méthode à partir d'un système initiateur qui attaque spécifiquement la lignine en réduisant au minimum la formation d'homopolymères. Cette méthode est utilisée avec succès dans le greffage de lignines en poudre et libres de soufre. La réaction se produit lorsqu'on mélange le monomère dans un solvant aqueux/organique contenant de la lignine, du chlorure de calcium et de peroxyde d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ C. Simionescu and Y. Anton, I., *Cellulose Chem. Technol.* **3**, 387 (1969)
- ² R. B. Phillips, A. J. Kobayashi, W. Brown and V. T. Stannett, Pollution Abatement by More Effective Lignin Utilization: Graft-Copolymerization to Lignin and Lignin-Containing Pulps, N.C. State Univ. (Raleigh, N.C. 27607), Water Resources Res. Inst., Rept. (25): 66, Jan. (1970)
- ³ G. G. Allan, P. Maurantan, A. N. Neogi, and C. E. Peet, *Tappi J.*, **54**, 206 (1971)
- ⁴ T. Krause, M. Gahin and J. Schurz, *Papier* **29**, (10A): V1-7 (1975)
- ⁵ J. Erdelyi, *Cellulose Chem. Technol.*, **11**, 569 (1977)
- ⁶ C. O. Briceno, L. A. Lozano and S. T. Delgado, *Invest. Tec. Pap.*, **113**, 488 (1992)
- ⁷ C. Simionescu, A. Cernătescu-Asandei and A. Stoleru, *Cellulose Chem. Technol.*, **9**, 363 (1975)
- ⁸ C. Simionescu, F., Denes, G., Cazacu, M. Macoveanu, M. Totolin and G. Rozmarin, *Cellulose Chem. Technol.*, **15**, 27 (1981)
- ⁹ O. Y. Mansour, A. Nagaty and A-F. Beshay, Graft-Copolymerization of Some Vinyl Monomers onto Lignocellulose and Cellulose in Presence of Lignin, ACS Symp. Ser. n° 187 (Graft Copolym. LC Fibers, Hon, D. N.-S., ed.), Chap. 16, pp. 253–268, Aug. (1981, c1982).
- ¹⁰ S. J. He, B. N. Zhao, G. Z. Zheng, Y. F. Huang and J. Gao, *Forest Chem. Ind.* **11**, 127 (1991)
- ¹¹ R. A. Young, and S. Achmadi, *J. Wood Chem. Technol.*, **12**, 485 (1992)
- ¹² R. Chen and B. V. Kokta, Graft Copolymerization of Lignosulfonate with Methacrylic Acid and Acrylate Monomers, ACS Symp. Ser. no 187 (Graft Copolym. LC Fibers, Hon, D. N.-S., ed.), Chap. 18, pp. 285 Aug. (1981, c1982)
- ¹³ S-B. Park, I.-S. Fuji, M. Morita and I. Sakata, *J. Jpn. Wood Res. Soc.*, **36**, 983 (1990)
- ¹⁴ N. Miyata and I. Sakata, *J. Soc. Fiber Sci. Technol Jpn.*, **46**, 356 (1990)
- ¹⁵ H. Lanfang, G. Jie and H. Shujie, *Cellul. Chem. Technol.*, **26**, 497 (1992)
- ¹⁶ B. Sikdar, R. K. Basak and B. C. Mitra, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 1673 (1995)
- ¹⁷ J. W. Xue and S. D. Tai, Studies on Graft-Copolymerization of Lignosulfonate CTAPI 7th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol. 3, pp. 539, Beijing, May 25–28 (1993)
- ¹⁸ H. Liu and J. Chen, *Cellul. Chem. Technol.*, **25**, 79 (1991)
- ¹⁹ D. Feldman, C. Luchian and D. Banu, *Cellul. Chem. Technol.*, **25**, 163 (1991)
- ²⁰ Y. Lee and J. Chen, *Cellul. Chem. Technol.* **24**, 611 (1990)
- ²¹ J. J. Meister, D. R. Patil and C. Tia Li, Graft-Copolymerization Reaction for Lignin and the Properties of Several Classes of Products, TAPPI Int. Symp. Wood & Pulping Chem. Proc., pp. 301, Raleigh, May 22–25 (1989)
- ²² J. J. Meister, A. Lathia and F.-F. Chang, *J. Polym. Sci.*, (A): Polym. Chem. **29**, 1465 (1991)
- ²³ J. J. Meister and M. J. Chen, *Macromolecules*, **24**, 6843 (1991)

- ²⁴ B. V. Kokta, R.C. Lo and C. Daneault, The Xanthate Method of Graft-Copolymerization (9). Graft-Copolymerization of Acrylonitrile onto High-Yield Hardwood Pulp, ACS Symp. Ser. n° 187 (Graft Copolym. LC Fibers, Hon, D. N.-S., ed.), Chap. 17, pp. 269, Aug. (1981, c1982)
- ²⁵ A. M. Nada, S. F. El-Kalyoubi, and I.A. El-RoWeiny, *Polymer-Plastics Technol. Eng.* **28**, 439 (1989)
- ²⁶ J. J. Meister, U.S. Pat. 4,889,902. Issued Dec. 26 (1989)
- ²⁷ J. J. Meister, U.S. Pat. 4,940,764. Issued July 10 (1990)
- ²⁸ J. J. Meister, U.S. Pat. 5,037,931. Issued Aug. 6 (1991)
- ²⁹ J. J. Meister, U.S. Pat. 5,138,007. Issued Aug. 11 (1992)
- ³⁰ O. Milstein, R. Gersonde, A. Huttermann, M. J. Chen and J. J., Meister, *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 3225(1992)
- ³¹ A. Takemura and W.G. Glasser, *J. Jpn. Wood Res. Soc.*, **39**, 198(1993)
- ³² J. J. Meister and M. J. Chen *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 935 (1993)
- ³³ J. J. Meister, C. T Li, *Macromolecules*, **25**, 611 (1992)
- ³⁴ S. Y. Lin and L. L. Bushar, U.S. Pat. 4, 891, 415. Issued Jan. 2 (1990)
- ³⁵ S. Y. Lin, Graft Polymerization of Lignosulfonate: Investigation of Reaction Mechanism and Its Relation to Property Modification, CTAPI 7th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol. 1, pp. 16, Beijing, May 25-28 (1993).
- ³⁶ T. Ashorn, New Sulfonated Lignin-Based Thinners and Filtration Control Agents for the Drilling Industry, Mitt. Bundesforschungsanst. Forst- Holzwirtschaft. (168) 128 (1991).
- ³⁷ G. P. Potapov, L. A. Nikulina and E. I. Fedorova, *Khim. Drev.* **5**, 40, (1990)
- ³⁸ J. J. Meister and M. J., Chen, *Wood Chem. Technol.* **14**, 428, t (1994)
- ³⁹ J. J. Meister, M. J., Chen and F.-F. Chang, *CHEMTECH* **22**, 430 (1992)
- ⁴⁰ F. F. Chang, Synthesis and Characterization of Polyol Prepolymers from Lignin and Their Use in Urethanes, University of Detroit Mercy, Ph. D. Thesis. 221 (1993)
- ⁴¹ J.-X. Chen, J.-T. Yu, Y. Lee and S. C. Zhi, Comparison of Graft Copolymerization of Bagasse Kraft Lignin with Acrylamide in Water and in Organic Solvent, Cellulose Sources & Exploitation - Ind. Utiliz. Biotechnol. Physiochem. Properties (Kennedy et al., ed.), 509 (1990)
- ⁴² S. B. Park, M. Morita and I. Sakata, *J. Tappi*, **25**, 24 (1993)
- ⁴³ M. J. Chen, J. J. Meister, D. W. Gunnells and D. J., Gardner, *J. Wood Chem. Technol.*, **15**, 287 (1995)

ANNEXE B : PLAN EXPÉRIMENTAL UTILISÉ POUR LA MISE EN PÂTE

INTRODUCTION

Dans un plan factoriel général, l'expérimentateur choisit un nombre fixe de niveaux pour chaque variable (facteur), et ensuite effectue des expériences avec toutes les combinaisons possibles. Si, il y a l_1 niveaux pour la première variable, l_2 niveaux pour la deuxième, ..., l_k niveaux pour la k ème, l'arrangement des $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ essais est appelé: plan factoriel $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$. Les plans expérimentaux pour étudier k variables en n observations avec chaque facteur à deux niveaux, sont appelés plans factoriels à 2 niveaux. Dans de tels plans, les observations ne sont pas analysées séparément, mais comme une unité ou entité expérimentale pour produire des énoncés indépendants des effets des effets de chaque facteur sous étude. Pour un plan factoriel à deux niveaux, le nombre d'observations n est relié au nombre de variables k par l'expression:

$$n = 2^k$$

Quand nous devons effectuer une exploration locale plus complète, des points supplémentaires peuvent être ajoutés pour former des plans composites.

CODAGE DES NIVEAUX

Le codage des niveaux est utilisé pour obtenir une analyse simplifiée et facile. Avec l'arrangement des variables codées, les variables deviennent indépendantes (covariance nulle).

Pour le codage d'une variable x , la transformation est la suivante:

$$\frac{x - x_m}{(x_{\text{haut}} - x_{\text{bas}})/2}$$

où x : valeur du niveau

x_{haut} : haut niveau

x_{bas} : bas niveau

x_m : moyenne entre x_{haut} et x_{bas}

On obtient -1 pour le bas niveau et +1 pour le haut niveau.

PLAN COMPOSITE CENTRAL (CCD)

Un plan expérimental à plus de deux niveaux permet de rechercher une relation non-linéaire. En général nous pouvons déterminer un polynôme d'un degré moins élevé que le nombre de niveaux du facteur. Par exemple, pour un plan à trois niveaux, nous retrouvons une relation quadratique.

Dans le cas d'un plan composite central à 2 variables avec un point central, les points expérimentaux comprennent 1 plan factoriel 2^2 , et deux points extrêmes pour chaque variable (étoile). Les niveaux haut et bas de la partie factorielle sont notés -1 et +1, le centre est 0 et les étoiles sont situés à des distances $\pm \alpha$ du centre (5 niveaux pour chaque facteur). La distance α dépend du nombre des facteurs.

Pour 3 variables, le nombre d'expériences est de 14 plus les points centraux, et α prend une valeur de $\pm 1,682$ (Figure A1, Tableau A1). Dans le cas de 4 facteurs $\alpha = \pm 2$, et le nombre d'expériences est de 24 plus la quantité désirée des points centraux.

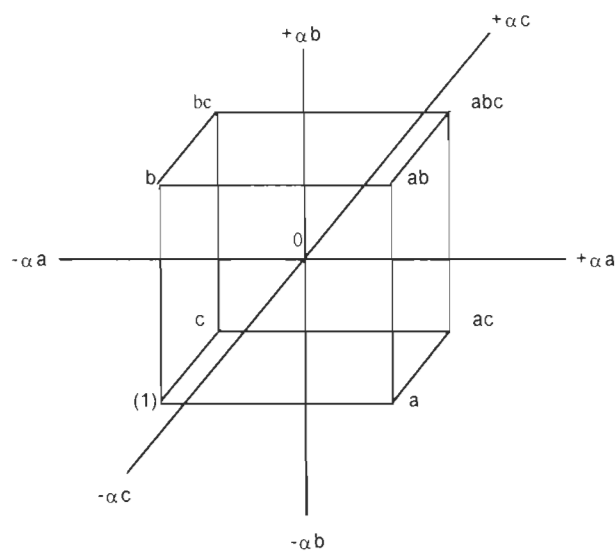


FIGURE B1: PLAN COMPOSITE CENTRAL POUR TROIS FACTEURS.

TABLEAU B1: PLAN COMPOSITE CENTRAL POUR 3 FACTEURS.

combinaisons	facteur A	facteur B	facteur C
-1	-1	-1	-1
a	1	-1	-1
b	-1	1	-1
ab	1	1	-1
c	-1	-1	1
ac	1	-1	1
bc	-1	1	1
abc	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0

CONCEPT DE SURFACE DE RÉPONSE:

Le concept de surface de réponse implique une variable dépendante (Y) appelée la variable de réponse, et plusieurs variables de contrôle (X_1, X_2, \dots, X_k). Dans le cas de 2 variables indépendantes, la réponse peut s'exprimer par:

$$Y = f(X_1, X_2)$$

Cette surface peut être tracée en 3 dimensions avec X_1 sur l'abscisse, X_2 sur l'ordonnée et Y tracé perpendiculairement au plan X_1X_2 . Si les valeurs de chaque variable qui donnent la même réponse sont connectées, nous obtenons une série de contours ou lignes de iso-réponse.

Le problème contemple la localisation de la région optimale, et la détermination de l'équation de la surface de réponse dans une région près du point optimal.

S'il y a 2 variables indépendants, le modèle le plus complet est une équation de deuxième ordre en 2 dimensions:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{12}X_1X_2 \quad \text{B.1}$$

Dans le cas de 4 variables indépendantes, la surface de réponse en 5 dimensions est impossible d'être représentée.

ANNEXE C : MODÈLE DE FEUILLE DE CALCUL DU FACTEUR H

REGISTRE DE TEMPERATURES

ESSAI 8

DATE: 21-NOV-96

TEMPS [min]	TEMPÉRATURE (°C)	K	H	ΣH
5,50	114,5	5,0	-	0
6,00	127,9	20,2	6,32	6,32
6,50	137,3	50,8	17,77	24,09
7,00	143,8	93,8	36,16	60,26
7,50	149,0	151,0	61,21	121,46
8,00	153,6	228,0	94,75	216,22
8,50	157,6	323,8	137,94	354,16
9,00	161,0	434,1	189,47	543,64
9,50	163,6	541,5	243,90	787,54
10,00	165,9	657,1	299,64	1 087,18
10,50	167,7	763,3	355,10	1 442,28
11,00	169,3	871,3	408,66	1 850,94
11,50	170,8	985,5	464,19	2 315,13
12,00	172,2	1 104,5	522,52	2 837,65
12,50	173,5	1 227,4	583,01	3 420,66
13,00	174,5	1 330,5	639,47	4 060,13
13,50	175,5	1 441,7	693,05	4 753,18
14,00	176,3	1 536,9	744,66	5 497,84
14,50	177,2	1 651,2	797,03	6 294,87
15,00	177,9	1 745,5	849,17	7 144,04
15,50	178,4	1 816,0	890,38	8 034,41
16,00	178,5	1 830,4	911,60	8 946,01
16,50	178,1	1 773,4	900,95	9 846,96
17,00	177,5	1 691,0	866,10	10 713,06
17,50	177,5	1 691,0	845,50	11 558,56
18,00	178,2	1 787,5	869,62	12 428,18
18,50	178,6	1 844,9	908,10	13 336,28
19,00	178,4	1 816,0	915,23	14 251,51

19,50	177,6	1 704,5	880,12	15 131,63
20,00	177,2	1 651,2	838,91	15 970,54
20,50	177,5	1 691,0	835,54	16 806,08
21,00	178,2	1 787,5	869,62	17 675,70
21,50	178,8	1 874,3	915,45	18 591,14
22,00	178,6	1 844,9	929,81	19 520,95
22,50	177,8	1 731,7	894,16	20 415,12
23,00	177,3	1 664,3	849,02	21 264,13
23,50	177,7	1 718,1	845,60	22 109,73
24,00	178,3	1 801,7	879,93	22 989,67
24,50	178,8	1 874,3	919,00	23 908,66
25,00	178,4	1 816,0	922,57	24 831,24
25,50	177,5	1 691,0	876,75	25 707,98
26,00	177,3	1 664,3	838,84	26 546,82
26,50	177,7	1 718,1	845,60	27 392,42
27,00	178,3	1 801,7	879,93	28 272,35
27,50	178,9	1 889,1	922,71	29 195,06
28,00	178,5	1 830,4	929,89	30 124,95
28,50	177,9	1 745,5	893,98	31 018,93
29,00	177,6	1 704,5	862,50	31 881,43
29,50	177,8	1 731,7	859,05	32 740,48
30,00	178,6	1 844,9	894,16	33 634,64
30,50	179,2	1 934,4	944,82	34 579,47
31,00	179,1	1 919,2	963,39	35 542,85
31,50	178,5	1 830,4	937,40	36 480,25
32,00	178,1	1 773,4	900,95	37 381,20
32,50	177,8	1 731,7	876,28	38 257,48
33,00	177,5	1 691,0	855,68	39 113,16
33,50	177,5	1 691,0	845,50	39 958,66
34,00	178,4	1 816,0	876,75	40 835,41
34,50	179	1 904,1	930,03	41 765,43
35,00	178,8	1 874,3	944,60	42 710,03
35,50	178,1	1 773,4	911,92	43 621,96
36,00	176,5	1 561,7	833,76	44 455,72
36,50	167,3	738,4	575,02	45 030,73
37,00	154	236,2	243,65	45 274,38
37,50	142,2	80,8	79,25	45 353,64
38,00	132	30,4	27,81	45 381,44

38,50	123	12,3	10,68	45 392,12
39,00	115,3	5,5	4,45	45 396,58
39,50	109,8	3,0	2,13	45 398,71
40,00	104,8	1,7	1,19	45 399,90
40,50	101,1	1,1	0,72	45 400,61
				45 400,61
				25,85

Essai 8

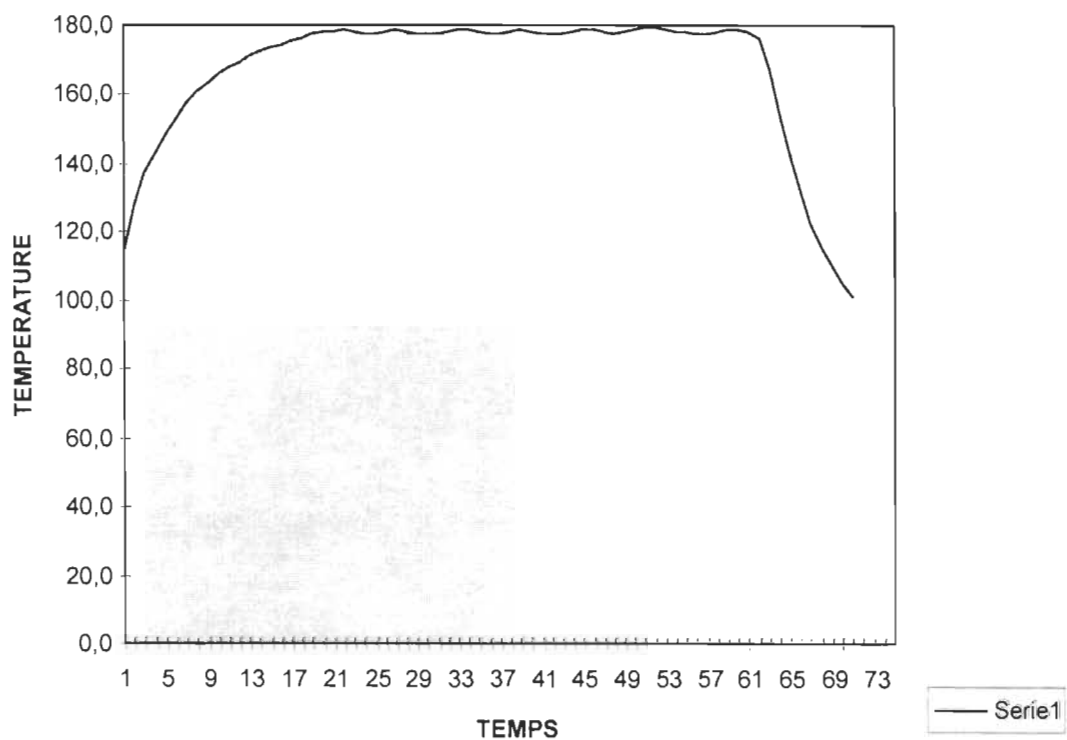
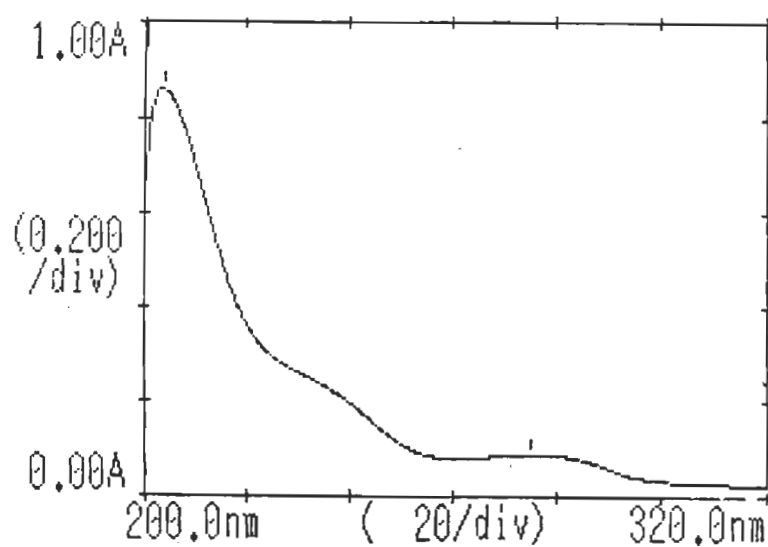
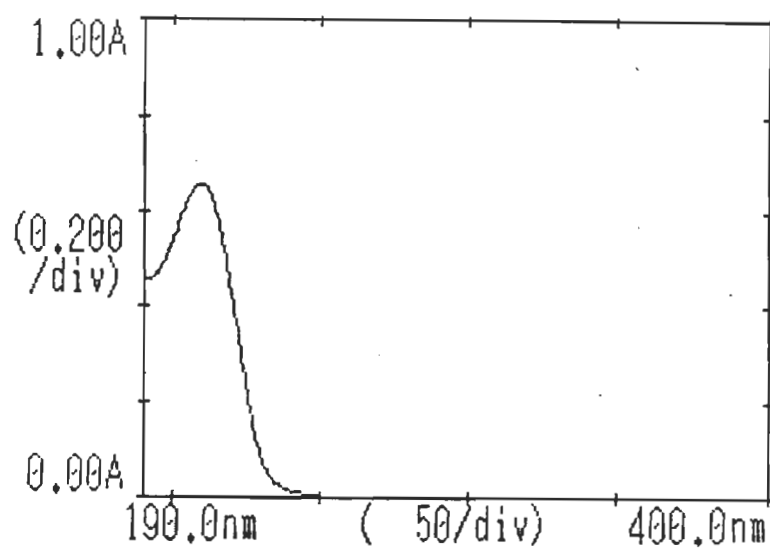


FIGURE C1: FACTEUR H DE L'ESSAI 8.

ANNEXE D : MODÈLE DE SPECTROGRAMMES**FIGURE D1 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE LIGNOSULFONATE NSSC.****FIGURE D2 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE MONOMÈRE B.**

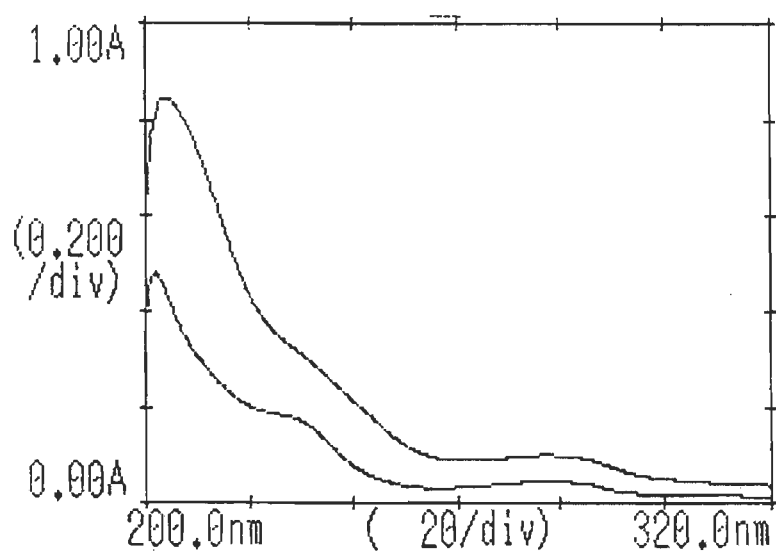


FIGURE D3 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE COPOLYMÈRE 1-B.

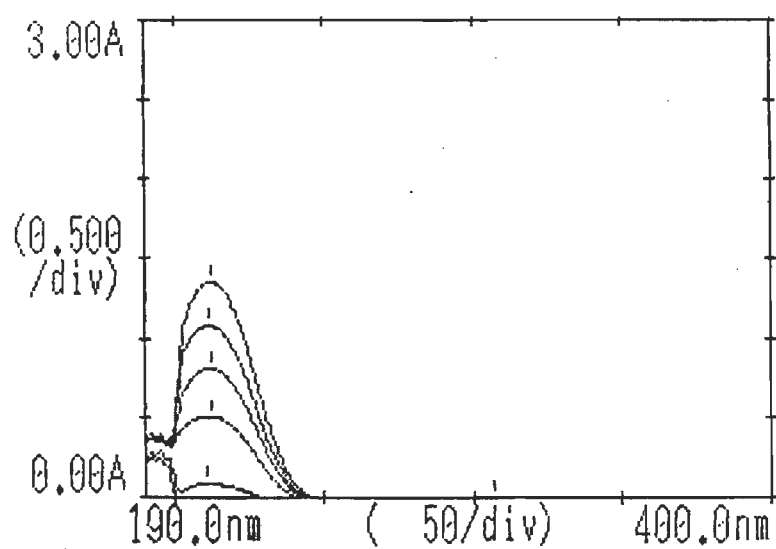


FIGURE D4 : MODÈLE DE SPECTROGRAMME DE HOMOPOLYMÈRE B.