

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**RÉDUCTION DE LA RÉPULSION INTERFIBRES DANS DES SUSPENSIONS DE FIBRES
PHOSPHORYLÉES**

**THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES**

**PAR
HAMID LAMOUDAN**

JUILLET 2023

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES (PH. D)

Direction de recherche :

François Brouillette Ph. D., chimiste

Université du Québec à Trois-Rivières

Directeur de recherche

Jury d'évaluation :

Dr Romain Lucas

Université de Limoges

Évaluateur externe

Samaneh Shahgaldi Ph. D.

Université du Québec à Trois-Rivières

Évaluatrice interne

Bruno Chabot Ph. D., Ing

Université du Québec à Trois-Rivières

Président de jury

François Brouillette Ph. D., chimiste

Université du Québec à Trois-Rivières

Directeur de recherche

Avant-propos

Cette thèse s'est déroulée au **Laboratoire de Modification et d'Analyse des Surfaces** au sein de l'**Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3)** de l'**Université du Québec à Trois-Rivières**. Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans la continuité de travaux précédemment menés par notre équipe de recherche depuis maintenant une dizaine d'années, visant le développement de nouvelles approches de modification chimique des fibres naturelles afin de leur conférer des propriétés qu'elles ne possèdent à priori. Le but majeur de cette thèse est de produire un prototype de feuilles de fibres phosphorylées fortement chargées qui satisfont les normes de formation et de force sèche.

Tant qu'il y a de la vie, il y a de l'espoir
Anne Frank

Remerciements

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Dieu Tout-puissant pour Son amour et Sa grâce infinie. Sans Sa guidance et Sa bénédiction, ce succès n'aurait pas été possible. Il m'a donné la force de surmonter les difficultés, la sagesse pour prendre les bonnes décisions et la persévérance pour continuer à avancer. Je Lui offre toutes les louanges et la gloire pour tout ce qu'Il a accompli dans ma vie.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Prof. François Brouillette pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de mener à bien ce projet de recherche. Avoir la possibilité de travailler sur ce sujet passionnant et de pouvoir faire des contributions significatives à ce domaine est une expérience inoubliable. Je suis reconnaissant pour cette opportunité et pour la confiance qu'il a placée en moi. Pour son soutien inconditionnel tout au long de ce projet de recherche. Sa guidance et son expertise ont été inestimables pour moi. Je suis très reconnaissant pour toutes les heures passées à discuter et à perfectionner les détails de ce travail. Je ne pourrais jamais remercier suffisamment mon encadrant pour son dévouement et son engagement envers moi et ce projet. Merci pour tout

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Mme Samaneh Shahgaldi (Évaluatrice interne), M. Romain Lucas (Évaluateur externe) et M. Bruno Chabot (Président de jury) d'avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers mes collègues de laboratoire, Lahbib, Quentin, Oulame, Sabrine, Dan, Fatou, Abdelhadi, Thomas, Eddy, pour les moments inoubliables que nous avons passés ensemble. Votre présence a non seulement été une source de soutien, mais elle a également ajouté une touche de joie et de convivialité à mes journées au laboratoire. Merci d'avoir rendu cette expérience professionnelle plus agréable. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers mes collègues des autres laboratoires, notamment Sabrina Grenier, Houssam-Eddine Nemamcha et Lauriane Thibault.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Isabelle Boulan, Céline Leduc, Agnès Lejeune, France Lemay, Kéziah Milette, Daniel Bégin et Amy Gignac pour leur aide

précieuse tout au long de mon parcours de recherche. Leurs conseils avisés, leur soutien et leur expertise ont été indispensables pour la réussite de ce projet. Je suis profondément reconnaissant pour leur dévouement.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance particulière envers mon frère jumeau Mohamed pour son incroyable soutien tout au long de mon parcours de doctorat. Il a toujours été là pour moi, pour m'encourager lorsque j'étais découragé, pour m'aider à reprendre courage lorsque j'étais sur le point de baisser les bras, et pour me rappeler de prendre du temps pour moi-même lorsque je travaillais trop dur. Il a été mon confident, mon soutien moral et ma source d'inspiration. Je ne pourrais pas avoir demandé un meilleur frère. Sa présence a rendu cette aventure plus facile et plus agréable. Sans son soutien constant et son amour inconditionnel, je n'aurais jamais pu arriver jusqu'ici. Merci infiniment, mon frère, tu es la meilleure chose qui me soit arrivée dans la vie. J'aimerais également saluer ta femme Salma et vous souhaiter tous les deux une vie heureuse et épanouissante ensemble. Vous formez un couple formidable, et je suis heureux de voir que vous êtes si heureux ensemble.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance sincère envers mes parents et ma petite sœur Ihsane pour leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours académique. Votre soutien moral et émotionnel a été une source d'encouragement et de motivation pour moi, tandis que votre présence, vos conseils et vos encouragements ont été un véritable pilier. Je vous suis reconnaissant de tout mon cœur pour votre amour, votre patience, votre compréhension et votre soutien indéfectible tout au long de mon parcours doctoral. Une fois de plus, je vous remercie infiniment pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je vous aime tous de tout mon cœur.

Finalement, j'exprime ma gratitude envers le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le programme de subventions de recherche et développement coopérative (RDC) ainsi que le Consortium de recherche et d'innovation en bioprocédés industriels du Québec (CRIBIQ) pour leur soutien financier durant ma période d'études doctorales.

Mars 2023

Résumé

Au fil des années récentes, de nombreuses études ont été réalisées pour apporter des modifications chimiques à la pâte à papier. Parmi ces modifications, l'une a attiré particulièrement notre attention : la phosphorylation avec des esters de phosphate qui présente un grand intérêt. Cette réaction de phosphorylation permet d'ajouter des groupements phosphate à la surface des fibres lignocellulosiques d'une manière limitant ainsi leur dégradation. La présence de ce type de groupements présente plusieurs avantages notamment l'augmentation de la résistance au feu des fibres, ce qui peut être important dans certaines applications où la résistance au feu est une préoccupation. L'ajout de ces groupements phosphate peut conduire à une augmentation de la charge anionique des fibres. Cela signifie que les fibres ont une charge négative plus élevée. En phase aqueuse, cela peut entraîner une forte répulsion entre les fibres. Cette répulsion peut empêcher les fibres de s'associer correctement, ce qui conduit à une mauvaise formation des feuilles de papier.

Ce projet de recherche se concentre sur deux problèmes majeurs dans l'industrie papetière : la répulsion électrostatique entre les fibres phosphorylées et leur forte affinité pour les surfaces métalliques. Afin de résoudre ces problèmes, deux objectifs ont été définis. Tout d'abord, il est nécessaire de trouver une voie de passage pour contrer la forte répulsion électrostatique entre les fibres phosphorylées, qui empêche la formation d'un matelas fibreux compact. Cette répulsion est due aux charges électriques présentes sur les fibres. Ensuite, le deuxième objectif consiste à contrôler la forte affinité des fibres phosphorylées pour les surfaces métalliques. En effet, les groupes phosphate présents sur les fibres réagissent avec les ions métalliques présents dans les pièces de la machine à papier, ce qui peut entraîner des problèmes d'adhésion de la feuille aux différentes pièces de la machine, causant des arrêts de production et des pertes économiques. Il n'existe actuellement aucun moyen connu de fabriquer des feuilles de fibres phosphorylées hautement chargées qui se forment bien. La raison en est simplement que personne n'a encore exploré ce domaine en raison de sa grande difficulté.

Cette thèse a utilisé trois types de supports de fibres lignocellulosiques : les fibres de pâte kraft (KF) qui sont principalement composées de cellulose, les fibres de pâte

thermomécaniques (TMP) et les fibres de pâte chimique-thermomécanique (CTMP) qui sont des sortes de fibres sulfonées.

Nous avons utilisé une méthode de synthèse pour créer des esters de phosphate avec des chaînes carbonées longues. Ces esters ont ensuite été greffés sur des fibres lignocellulosiques en utilisant une technique de couplage chimique avec de l'urée. Les propriétés des fibres de pâte kraft phosphorylées ont ensuite été évaluées à l'aide de caractérisations morphologiques et physico-chimiques. L'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a révélé la présence de 4% de phosphore atomique sur les fibres, indiquant le succès de la phosphorylation. Nous avons également utilisé la spectroscopie UV-visible pour déterminer le taux de phosphore greffé, qui était de 2.2% en poids. La charge totale obtenue par dosage conductimétrique est d'environ 2700 mmol/kg, ce qui est 11 fois supérieur à celle de la pâte kraft non modifiée (230 mmol/kg). Ces résultats confirment que les groupements phosphate ont été efficacement greffés sur les fibres lignocellulosiques, ce qui pourrait avoir des implications importantes pour le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées.

Afin d'atteindre les objectifs énoncés précédemment, nous avons étudié la faisabilité de la production de feuilles de fibres phosphorylées en utilisant un système de rétention classique à deux composants (cationique-cationique). Ce système combine un coagulant à base de polyDADMAC avec un flocculant cationique à base de polyacrylamide (c-PAM). Notre but n'était pas d'améliorer la rétention de charges minérales ou de fibres de petite taille, mais plutôt de surmonter la forte répulsion entre les fibres phosphorylées, qui est due à leur charge élevée. La qualité de la formation de la feuille est confirmée en déterminant un indice IFK (indice de formation Kaptra) à chiffre unique qui reflète l'uniformité globale de la feuille. L'ajout d'agents de rétention chargés positivement permet d'améliorer considérablement l'indice de formation de la feuille. Dans le cas présent, l'indice IFK est réduit de 133 à 17, ce qui constitue une excellente performance comparée aux fibres de pâte kraft non modifiées qui ont un indice de formation de 35.

Par la suite, nous avons appliqué la réaction de phosphorylation aux fibres de pâte thermomécanique (PTMP) afin d'évaluer l'influence de la pression à haute température sur les caractéristiques mécaniques des feuilles de papier de pâte contenant de la lignine (TMP,

PTMP et CTMP). En étudiant l'impact du pressage à haute température sur les propriétés de résistance physique, nous avons constaté que les feuilles de PTMP pressées à haute température (HP-PTMP) ont présenté des indices de traction et de rupture 30% plus élevés que les feuilles de PTMP non pressées à haute température. De même, pour les feuilles de TMP pressées à haute température (HP-TMP), l'indice de traction a augmenté de 30% par rapport au TMP non pressé à haute température, tandis que pour les feuilles de CTMP pressées à haute température (HP-CTMP), il était de 16.4%. En ce qui concerne l'indice d'éclatement, nous avons observé que la HP-TMP, la HP-PTMP et la HP-CTMP ont présenté des valeurs respectivement 42%, 15% et 5% plus élevées que les fibres non pressées à haute température. En somme, les résultats que nous avons obtenus démontrent clairement que les propriétés physiques des feuilles fabriquées à partir de fibres contenant des niveaux importants de la lignine s'améliorent considérablement lorsqu'elles sont pressées à haute température. Grâce à l'effet de ramollissement de la lignine et au fait que le pressage à chaud densifie la structure des fibres, le papier gagne considérablement en résistance.

Enfin, les résultats des analyses de la conductivité thermique ont démontré que les feuilles de fibres modifiées présentent une conductivité thermique faible, comparable à celle des feuilles de fibres non modifiées. Cela en fait un choix écologique supérieur pour l'isolation. Les résultats obtenus à partir des analyses thermogravimétriques mettent en évidence une nette amélioration de la stabilité thermique des feuilles de fibres phosphorylées par rapport aux feuilles non modifiées. En effet, les feuilles phosphorylées ont démontré une résistance accrue à la dégradation, pouvant résister à des températures allant jusqu'à 650°C, alors que les feuilles non modifiées n'ont pu supporter que des températures allant de 333°C à 372°C. En outre, selon les résultats du test d'inflammabilité, il a été constaté que les feuilles de fibres phosphorylées de faible poids peuvent satisfaire aux normes de la classe de feu européenne E, ce qui laisse supposer qu'elles pourraient être utilisées comme matériau d'isolation écologique dans la construction de bâtiments. Cette découverte ouvre ainsi la voie à une nouvelle génération de matériaux d'isolation plus efficaces et plus respectueux de l'environnement.

Mots Clés

Phosphorylation, esters de phosphate, fibres lignocellulosiques, feuilles phosphorylées.
Système de rétention à deux composants, conductivité thermique, matériaux d'isolation écologique, construction.

Table des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	v
Résumé.....	vii
Table des Matières	xi
Liste des Figures	xvi
Liste des Tableaux.....	xx
Liste des Abréviations.....	xxi
Chapitre 1 - Introduction.....	23
Chapitre 2 - Revue de la littérature	26
2.1 Connaissances générales sur les fibres lignocellulosiques	26
2.1.1 Compositions chimiques des fibres lignocellulosiques	27
2.1.1.1 Cellulose.....	27
2.1.1.2 Hémicelluloses	30
2.1.1.3 Lignine	31
2.1.2 Pâtes à papier	33
2.1.2.1 Pâtes mécaniques	33
2.1.2.2 Pâte thermomécanique	33
2.1.2.3 Pâtes chimiques.....	33
2.2 Préparation de pâtes à papier hautement chargées.....	34
2.2.1 Pâtes phosphorylées.....	34
2.2.1.1 Dérivés phosphoriques	35
2.2.1.2 Esters de phosphates	42
2.2.2 Pâte oxydée à teneur élevée en carboxylates.....	43
2.2.3 Pâtes sulfonées.....	47
2.3 Propriétés des fibres hautement chargées	48

2.4	Approches pour améliorer la formation d'une feuille composée de fibres fortement chargée	49
2.4.1	Agents de rétention polymériques	50
2.4.2	Cations métalliques.....	53
2.4.3	D'autres approches	54
2.5	Conclusion	55
Chapitre 3 - Problématique et objectifs de recherche		57
Chapitre 4 - Partie expérimentale.....		59
4.1	Matériaux	59
4.2	Méthodologie	59
4.3	Réactions chimiques	61
4.3.1	Synthèse du monoester de phosphate	61
4.3.2	Phosphorylation des fibres de pâte Kraft et des fibres de pâte thermomécanique.....	61
4.3.3	Oxydation aTEMPO des fibres de pâte kraft.....	62
4.3.4	Préparation de pâte et des feuilles	63
4.3.5	Préparation des agents de rétention	66
4.4	Analyses.....	66
4.4.1	Caractérisations thermiques.....	66
4.4.1.1	Calorimétrie différentielle à balayage-DSC	66
4.4.1.2	Analyse thermogravimétrique-ATG	67
4.4.1.3	Conductivité thermique.....	67
4.4.1.4	Indice limite d'oxygène-LOI	68
4.4.2	Caractérisations physico-chimiques	68
4.4.2.1	Détermination du taux de phosphore par UV-visible .	68
4.4.2.2	Détermination de la charge totale	69
4.4.2.3	Distribution de la longueur de fibre	70
4.4.2.4	Rayon X à dispersion d'énergie (EDX).....	70
4.4.2.5	Microscopie électronique à balayage	70
4.4.2.6	Microscope confocal à balayage	70

4.4.3	Caractérisations non destructives des feuilles	71
4.4.3.1	Opacité et blancheur :	71
4.4.3.2	Indice de formation	71
4.4.4	Caractérisations destructives des feuilles	72
Chapitre 5 - Article scientifique 1 : Amélioration de la formation et de la résistance		
mécanique des feuilles fabriquées à partir de fibres phosphorylées hautement		
chargées grâce à l'utilisation de polymères cationiques		
		73
5.1	Avant-propos	73
5.2	Résumé.....	74
5.3	Abstract.....	75
5.4	Introduction.....	76
5.5	Experimental.....	78
5.5.1	Materials	78
5.5.2	Handsheet preparation	78
5.5.3	Characterization of modified fibers.....	80
5.5.3.1	Electrostatic properties.....	80
5.5.3.2	Water retention value measurement.....	80
5.5.3.3	Elemental analysis.....	81
5.5.3.4	Scanning electron microscopy (SEM)/Energy dispersive X-ray (EDX)	81
5.5.3.5	Fiber length distribution.....	82
5.5.3.6	Sheet characterization	82
5.6	Results and discussion	82
5.6.1	Characterization of Modified Fibers.....	82
5.6.2	Characterization of handsheets	86
5.7	Conclusions.....	89
5.8	Highlights.....	89
5.9	Acknowledgements.....	90
5.10	References.....	90

Chapitre 6 - Article scientifique 2 : Fabrication des feuilles de haute résistance à partir de fibres phosphorylées fortement chargées en utilisant des agents de formation et des moyens de pressage à chaud.....	94
6.1 Avant-propos	94
6.2 Résumé.....	95
6.3 Abstract.....	96
6.4 Introduction.....	96
6.5 Experimental procedure.....	99
6.5.1 Materials	99
6.5.2 Preparation of carboxylated kraft fibers (OKF) by TEMPO-mediated oxidation.....	99
6.5.3 Preparation of phosphorylated TMP (PTMP) and kraft (PKF) fibers	100
6.5.4 Handsheet preparation	100
6.5.5 High temperature sheet pressing.....	101
6.5.6 Characterization of modified fibers	102
6.5.7 Sheet testing.....	102
6.6 Results and discussion	103
6.6.1 Characterization of modified fibers	103
6.6.2 Analysis of sheet structure.....	105
6.6.3 Analysis of sheet physical properties	109
6.7 Conclusion	112
6.8 Acknowledgements.....	112
6.9 References.....	112
Chapitre 7 - Article scientifique 3: Development of Eco-Friendly materials for thermal insulation purposes using phosphorylated fiber sheets.....	116
7.1 Avant-propos	116
7.2 Résumé.....	117

7.3	Abstract.....	118
7.4	Introduction.....	119
7.5	Experimental.....	120
7.5.1	Materials	120
7.5.2	Handsheet preparation	121
7.5.3	Thermal conductivity of sheets.....	122
7.5.4	Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses.....	123
7.5.5	Ignitability tests	124
7.6	Results and discussion	124
7.7	Conclusion	130
7.8	Acknowledgements.....	131
7.9	References cited.....	131
	Chapitre 8 - Conclusions et Perspectives	135
	Bibliographie.....	138

Liste des Figures

Figure 1.1	Itinéraire global de la thèse	24
Figure 2.1	Illustration schématique de la structure chimique et spatiale d'un matériau lignocellulosique [7].....	26
Figure 2.2	Structure de la cellulose.....	27
Figure 2.3	Structure hiérarchique des fibres de cellulose [13].....	28
Figure 2.4	Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.	28
Figure 2.5	Description simplifiée des principales étapes de synthèse de xanthate de cellulose [18]	29
Figure 2.6	Synthèse de nitrocellulose [21].....	29
Figure 2.7	Synthèse d'acétate de cellulose [24].....	30
Figure 2.8	Principaux constituants des hémicelluloses.....	31
Figure 2.9	Structure de différents monomères composant la lignine.....	32
Figure 2.10	Structure simplifiée d'un fragment de lignine de bois mou	32
Figure 2.11	Fonctionnalisation de l'amidon de blé (R) avec le phosphate d'ammonium monobasique	35
Figure 2.12	Schéma réactif des fibres phosphorylées et des éventuels produits obtenus	36
Figure 2.13	Phosphorylation de fibres de kapok par l'acide phytique	37
Figure 2.14	Schématique représentant les dérivés hypothétiques de l'acide phytique et de la cellulose : (A) ester de phytate, (B) carbamate (B), (C) phosphate d'ammonium, (D) liaison hydrogène forte et (E) pyrophosphate phytique.	38
Figure 2.15	Préparation de la cellulose phosphorylée.....	39
Figure 2.16	Stratégie de phosphorylation du tissu en coton	39

Figure 2.17	Mécanisme de phosphorylation de la lignine	41
Figure 2.18	Monoester de phosphate avec une chaîne de dix atomes de carbone	42
Figure 2.19	Mécanisme de l'oxydation médiée par TEMPO/ NaBr/NaClO pour la conversion des groupes hydroxy primaires en C ₆ de la cellulose en groupes carboxylate de sodium [59]	44
Figure 2.20	Oxydation sélective des groupes hydroxyle primaires en C ₆ de la cellulose en groupes carboxyle par le système TEMPO/NaClO/NaClO ₂ [61]	45
Figure 2.21	Schéma représentatif des réactions d'oxydation sélective de la cellulose. a) oxydation TEMPO/NaBr/NaClO (C ₆ uniquement) ; b) periodate (C ₂ et C ₃) et c) combinaison de ces réactions (C ₆ , C ₂ , C ₃) [62].....	46
Figure 2.22	Représentation graphique d'une unité de production de pâte CTMP.....	47
Figure 2.23	Mécanisme de floculation par un système à deux composantes (cationique-cationique)	52
Figure 4.1	Présentation synthétique du cadre méthodologique appliqué dans ce travail.....	60
Figure 4.2	Synthèse du monoester de phosphate	61
Figure 4.3	Schéma réactionnel de la phosphorylation de fibres lignocellulosiques par le système ester de phosphate/urée	61
Figure 4.4	a) Fibres de kraft non modifiées, b) fibres de kraft phosphorylées, c) fibres de TMP non modifiées et d) fibres de TMP phosphorylées	62
Figure 4.5	Schéma explicatif de la réaction d'oxydation de la cellulose avec le système a)TEMPO/NaBr/NaClO	62
Figure 4.6	a) Fibres de kraft non modifiées et b) fibres de kraft oxydées	63
Figure 4.7	Désintégrateur	64
Figure 4.8	Formette anglaise.....	64

Figure 4.9	Presse pneumatique.....	65
Figure 4.10	Courbe d'étalonnage du taux de phosphore	69
Figure 5.1	Modified handsheet machine	80
Figure 5.2.	SEM images of fibers: (A) Unmodified KF; KF modified with (B) 1 mol PE, PKF1; (C) 2 mol PE, PKF2; (D) 3 mol PE, PKF3	83
Figure 5.3	Conductimetric titration of (a) native kraft fibers and (b) phosphorylated kraft fibers (PKF1)	85
Figure 5.4	Visual aspect of 60 g/m ² handsheets prepared with (A) KF, (B) PKF1 without polymeric additives, and (C) PKF1 with polymeric additives	87
Figure 5.5	Reconstructed image and KFI value of (A) KF, (B) PKF1 without polymeric additives, and (C) PKF1 with polymeric additives.....	87
Figure 6.1	Reconstructed image and formation index of sheets obtained with unmodified and modified fibers	105
Figure 6.2	3D Confocal laser scanning microscope images for (A) KF, (B) PKF, (C) TMP and (D) PTMP	106
Figure 6.3	SEM images of the cross-sections for three different pulp (TMP, PTMP AND CTMP) (A) Unpressed TMP sheet, (B) Pressed TMP sheet at 197°C, (C) Unpressed CTMP sheet, (D) Pressed CTMP sheet at 197°C, (E) unpressed PTMP sheet and (F) pressed PTMP sheet at 160.....	108
Figure 6.4	Break index and TEA of sheets formed from different pulps.....	110
Figure 6.5	Burst and tear indices of sheets formed from different pulps.....	111
Figure 7.1	C-Therm thermal conductivity tester	123
Figure 7.2	Photographs of 60 g/m ² handsheets before and after flaming test for (a) untreated sheet, at 0 s (left), 4 s (middle) and 15 s (right), (b) phosphorylated sheet, at 0 s (left), 4 s (middle) and 15 s (right).....	125

Figure 7.3 DSC curves for unmodified kraft sheet (KF) and Phosphorylated kraft sheets (PKF) obtained in the heating 128

Figure 7.4 Thermogravimetric analysis of unmodified and phosphorylated fibers kraft sheets 129

Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Récapitulation des diverses techniques de mise en pâte [38]	34
Table 5.1	Experimental conditions	80
Table 5.2	Cationic polyelectrolytes injection sequence.....	80
Table 5.3	Charge density and dimensional properties of fibers before and after phosphorylation.....	83
Table 5.4	Water retention value, charge density and dimensional properties of fibers before and after phosphorylation	85
Table 5.5	Phosphorus content of fibers.....	86
Table 5.6	Physical and optical properties of sheets	88
Table 6.1	Experimental conditions	101
Table 6.2	Cationic polyelectrolytes injection sequence.....	101
Table 6.3	Charge density and dimensional properties of fibers before and after modification	103
Table 7.1	Conditions used in the experiment.....	122
Table 7.2	Sequence of injection for cationic polyelectrolytes.....	122
Table 7.3	Thermal conductivity of KF and PKF sheets.....	127
Table 7.4	Values of start and 50% of thermal decomposition temperature and non-volatized weight fraction at 600 °C (residue) for unmodified and phosphorylated fibers kraft sheets	130

Liste des Abréviations

ASTM	American Society for Testing and Materials (Société américaine pour les essais et les matériaux)
aTEMPO	4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxyl
ATG	analyse thermogravimétrique
BP	Biodegradable polymers (Polymères biodégradables)
CLSM	Confocal laser scanning microscopy (microscope confocal à balayage laser)
C-PVAm	Polyvinylamine cationique
C-PAM	Polyacrylamide cationique
CTMP	Chemithermomechanical pulp (pâte chimico-thermomécanique)
DDJ	Dynamic drainage jar (Réservoir à drainage dynamique)
DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Derivative thermogravimetric curve (Courbe thermogravimétrique dérivée)
EDX	Rayon X à dispersion d'énergie
HP-CTMP	Pâte chimique-thermomécanique pressée à haute température
HP-PTMP	Pâte thermomécanique phosphorylée pressée à haute température
HP-TMP	Pâte thermomécanique pressée à haute température
IFK	Indice de formation Kaptra
KF	kraft fibers (fibres de kraft)
KL	kraft lignin (lignine de kraft)
L.O.I	Limiting Oxygen Index (Indice limite d'oxygène)
LSCM	Microscope confocal à balayage laser
OKF	Pâte kraft oxydée
P-cell	Cellulose phosphorylée
P/N	Phosphore/Azote
PKF	Pâte kraft phosphorylée

PKF-H	Pâte kraft phosphorylée-H ⁺
PKL	Lignine de kraft phosphorylée
PolyDADMAC	Chlorure de poly(diallyldiméthylammonium)
ppm	Partie par million
PTMP	Pâte thermomécanique phosphorylée
PVAm	Polyvinylamine
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopie électronique à balayage)
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Association technique des industries des pâtes et papiers)
Tg	Température de transition vitreuse
TMP	(Thermomechanical Pulp) Pâte thermomécanique
UAG	Unité anhydroglucose

Chapitre 1 - Introduction

Au cours de la dernière décennie, l'industrie des pâtes à papier a cherché à se diversifier et à explorer de nouvelles opportunités pour la fabrication de produits à valeur ajoutée à base de papier. La modification chimique des fibres de bois est une voie prometteuse pour améliorer les propriétés des fibres lignocellulosiques et leur permettre de remplir de nouvelles fonctions. En effet, les propriétés physico-chimiques des fibres de bois peuvent être modifiées grâce à divers procédés de traitement, tels que la modification de la surface, la réticulation, la modification de la structure de la cellulose et la substitution de groupes fonctionnels. Ces modifications peuvent donner naissance à des matériaux qui possèdent des propriétés mécaniques améliorées, des fonctionnalités particulières telles que la conductivité électrique, l'hydrophobie, l'antimicrobien, et la résistance à la dégradation. Les matériaux modifiés peuvent ainsi trouver des applications dans divers secteurs tels que l'emballage, la construction, les textiles et la médecine. Dans ce contexte, la présente étude vise à explorer les différents procédés de modification chimique des fibres de bois pour leur application dans la fabrication de nouveaux matériaux à base de papier.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la phosphorylation des fibres de pâte kraft (KF) et de pâte thermomécanique (TMP), qui contiennent respectivement principalement de la cellulose et de la lignine et des hémicelluloses en quantité non négligeable [1, 2]. Nous explorons les effets de la phosphorylation sur la structure et les propriétés des fibres de bois, ainsi que les avantages potentiels de l'utilisation de ces fibres phosphorylées dans la production de matériaux de construction durables et résistants au feu. La phosphorylation des fibres naturelles, réalisée dans le cadre de ce projet, consiste en l'utilisation d'un ester de phosphate à longue chaîne carbonée dans l'urée fondue [3]. Cette réaction permet d'obtenir des fibres fortement chargées, avec une charge totale dépassant les 2700 mmol/kg [4]. Cette augmentation significative de la charge totale des fibres est due à la présence de deux groupements hydroxyyles ionisables, à savoir les groupes phosphates, présents sur le support naturel. Cette méthode de modification chimique des fibres naturelles présente de nombreux avantages, notamment la fabrication de fibres écologiques, biodégradables et ignifuges, qui peuvent être utilisées dans une variété de domaines, y compris l'industrie du

papier, l'industrie textile et la construction. Les propriétés de ces fibres hautement chargées seront étudiées en détail pour évaluer leur utilité potentielle dans ces différents domaines.

Le projet de cette thèse a été mis en place afin de trouver une méthode nous permettons de fabriquer des feuilles à partir de fibres phosphorylées hautement chargées, nous avons étudié les caractéristiques de ces fibres, ainsi que les différentes propriétés morphologique (composition chimique et longueur de fibre) et électriques (charge totale et de surface).

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de plusieurs chapitres (Figure 1.1). Après une introduction générale, la revue de la littérature est consacrée à l'étude des fibres phosphorylées, présente d'abord les différentes méthodes de phosphorylation existante et les différentes approches pour améliorer la formation des feuilles hautement chargées. Le premier article est le point de référence aux autres articles, qui présente une méthode pour fabriquer et améliorer les propriétés mécaniques des feuilles phosphorylées hautement chargées. Le deuxième article est consacré à une étude comparative entre différents types de fibres hautement chargées (oxydées, sulfonées et phosphorylées) ainsi que l'influence de pressage à haute température sur les propriétés mécaniques des feuilles contenant de la lignine. Le troisième article concerne l'utilisation des feuilles phosphorylées comme un nouveau matériau écologique pour l'isolation thermique.

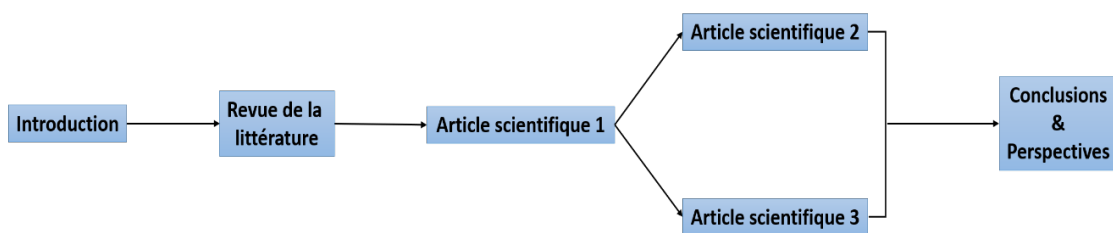


Figure 1.1 Itinéraire global de la thèse

Article 1: Improving the formation and mechanical strength of sheets made from highly charged phosphorylated fibers through the use of forming agents

Article 2: High strength paper from phosphorylated fibers highly charged by forming agents and means of hot pressing

Article 3: Development of Eco-Friendly materials for thermal insulation purposes using phosphorylated fiber sheets

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 Connaissances générales sur les fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Elles sont présentes dans les cellules végétales, notamment dans les cellules de l'écorce, de l'aubier et du bois, et constituent une importante source de matériaux pour l'industrie papetière et les autres industries du bois. Ces sont des matériaux polyvalents qui sont utilisés dans de nombreuses applications, y compris la production de papier, de carton, de panneaux de bois et de bioplastiques. Elles sont également utilisées dans l'industrie de la construction, de l'aménagement paysager et de la décoration intérieure. Les fibres lignocellulosiques sont également utilisées dans la production de biocarburants [5, 6] et de produits chimiques de base.

Les fibres lignocellulosiques sont composées principalement de trois polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine (Figure 2.1).

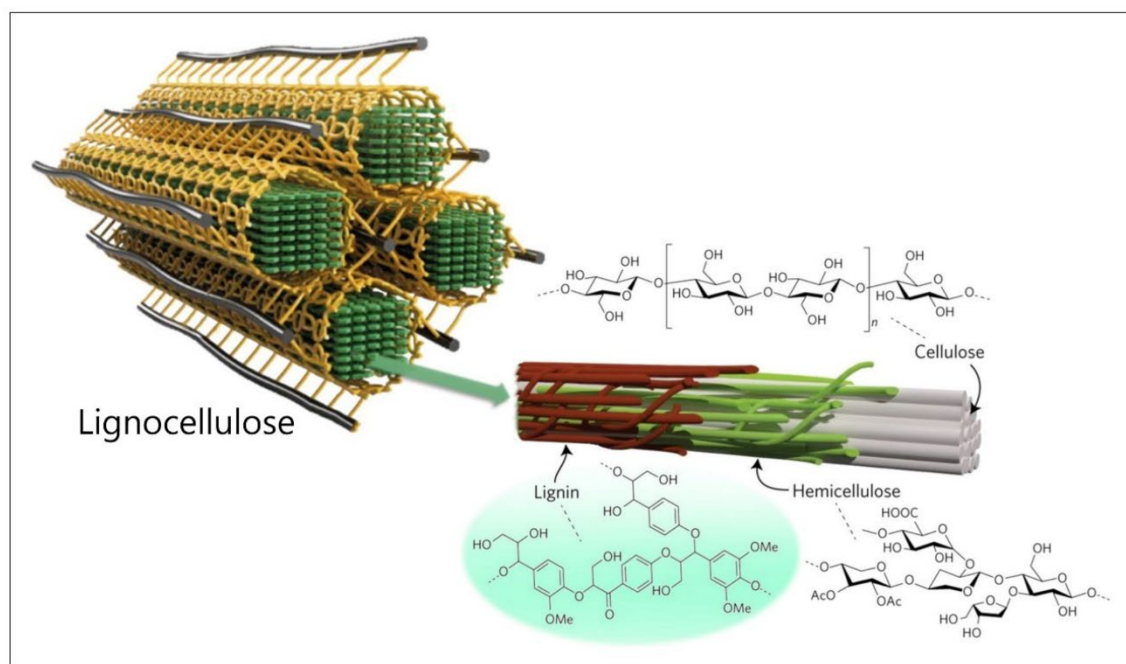


Figure 2.1 Illustration schématique de la structure chimique et spatiale d'un matériau lignocellulosique [7]

2.1.1 Compositions chimiques des fibres lignocellulosiques

2.1.1.1 Cellulose

La cellulose est le polymère biosourcé le plus abondant sur Terre, biodégradable renouvelable et biocompatible. Au niveau moléculaire, la cellulose est un polymère linéaire d'anhydro-D-glucose relié par des liaisons β -glycosidique. L'unité répétitive, composée de deux résidus de glucoses, est appelée cellobiose (Figure 2.2).

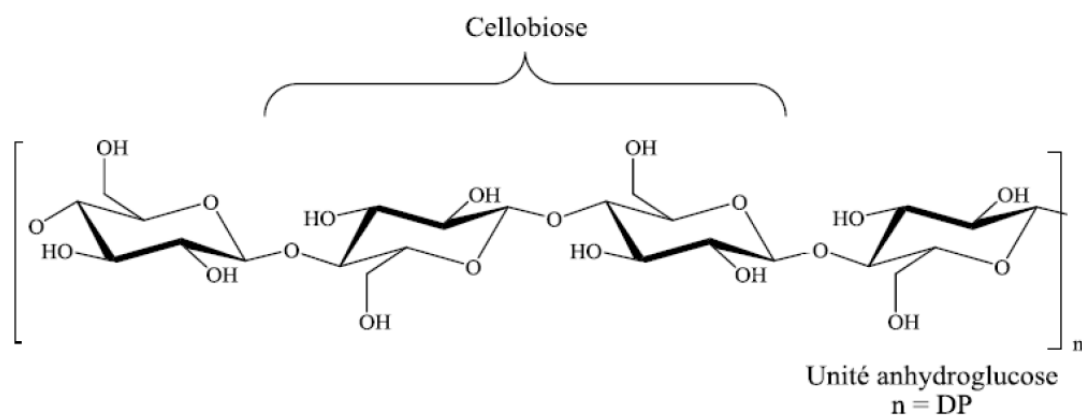


Figure 2.2 Structure de la cellulose

Le degré de polymérisation (DP) de ce polymère est supérieur à 10000 dans le bois non altéré [8], mais inférieur à 1000 dans les pâtes kraft hautement blanchies [9, 10]. Physiquement, la cellulose est un matériau solide blanc qui peut exister à l'état cristallin ou amorphe. La forme cristalline de la cellulose est particulièrement résistante à l'attaque chimique et à la dégradation [11]. La liaison hydrogène entre les molécules de cellulose entraîne la résistance élevée des fibres de cellulose [12]. Cette hiérarchie est illustrée dans la figure 2.3.

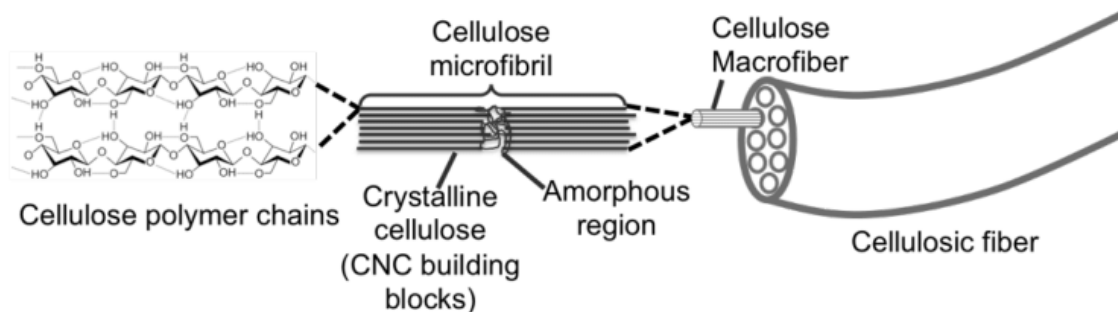


Figure 2.3 Structure hiérarchique des fibres de cellulose [13]

Les molécules de cellulose sont associées entre elles par un réseau de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaire et forment des fibrilles comme le montre la figure 2.4. La cellulose représente environ 40 à 50 % de la masse du bois sec [14].

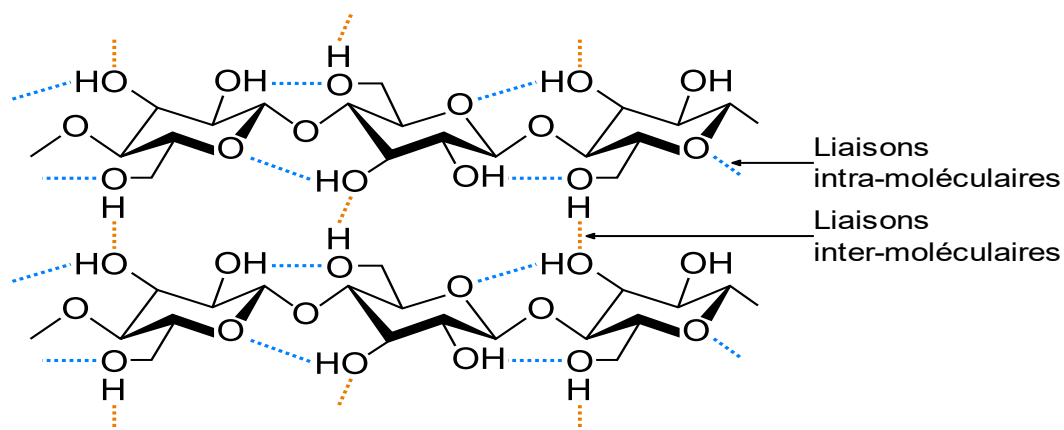


Figure 2.4 Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.

La principale utilisation de la cellulose réside dans l'élaboration de la pâte à papier, elle est également utilisée pour la conception de nombreux dérivés (esters de cellulose, éthers de cellulose, nitrates de cellulose, xanthate de cellulose, etc.) utilisés pour des applications très variées comme :

- ❖ Xanthates de cellulose : sont des dérivés de la cellulose qui sont obtenus par réaction de la cellulose avec du xanthate de sodium (Figure 2.5). Ils sont utilisés dans la production de produits chimiques de base et de matériaux de construction. Ils ont une grande affinité pour les minéraux et sont utilisés

comme agents flottants dans l'industrie minière pour séparer les minéraux valorisables des résidus minéraux [15-17].

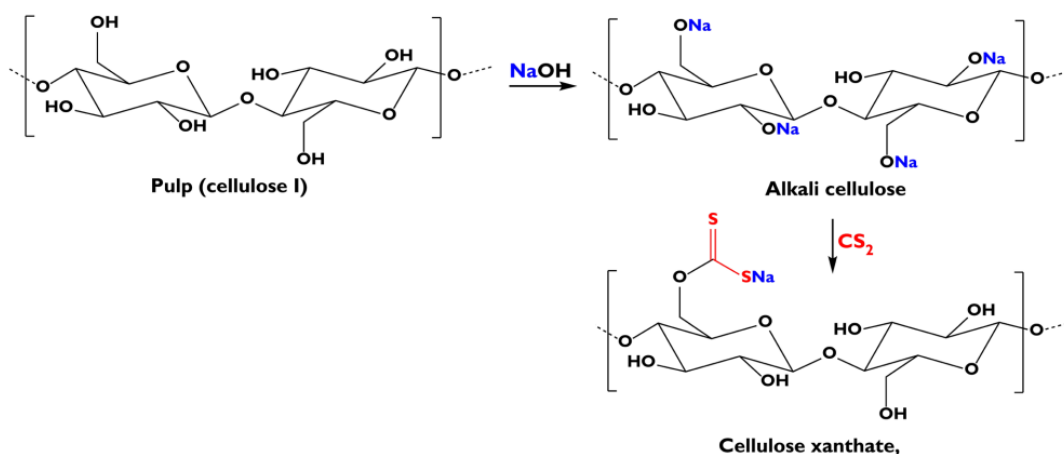


Figure 2.5 Description simplifiée des principales étapes de synthèse de xanthate de cellulose [18]

- ❖ Nitrates de cellulose : sont des dérivés de la cellulose qui sont obtenus par réaction de la cellulose avec de l'acide nitrique (Figure 2.6). Ils sont utilisés dans la production de poudre à canon, de films et de revêtements, de produits chimiques de base et de cosmétiques [19, 20].

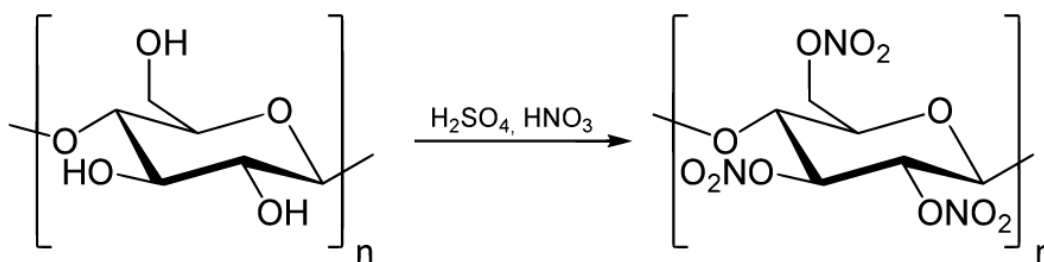


Figure 2.6 Synthèse de nitrocellulose [21]

- ❖ Acétates de cellulose : sont des matériaux transparents, résistants à l'humidité. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications, y compris la production de films pour emballage alimentaire, de films pour l'agriculture et de films pour l'industrie médicale (Figure 2.7). Ils sont également utilisés dans la production de revêtements pour sols et de revêtements pour meubles [22, 23].

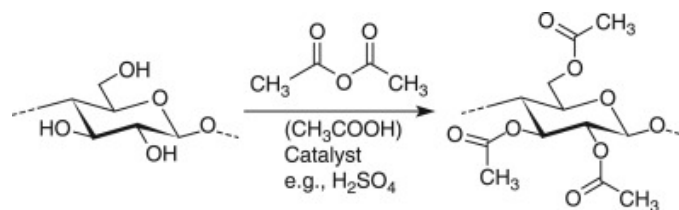


Figure 2.7 Synthèse d'acétate de cellulose [24]

- ❖ Esters de cellulose : sont des dérivés de la cellulose qui sont obtenus par réaction de la cellulose avec un acide gras ou un ester. Ils sont utilisés dans la production de films et de revêtements, de produits chimiques de base, de cosmétiques et de médicaments [25, 26].

2.1.1.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des matières solides blanches qui sont rarement de nature cristalline ou fibreuse. Les hémicelluloses augmentent la résistance du papier [27], en particulier en augmentant sa résistance à la traction, à l'éclatement et au pliage. En somme, les hémicelluloses contribuent à renforcer la qualité du papier.

Les hémicelluloses sont chimiquement une classe de polymères de sucre comprenant les sucres à six carbones mannose, galactose, glucose et acide 4-O-méthyl-D-glucuronique et les sucres à cinq carbones xylose et arabinose [28, 29] (Figure 2.8).

Les hémicelluloses sont des polymères de condensation qui se forment par la perte d'une molécule d'eau à chaque liaison. Ils sont constitués de monosaccharides ayant une configuration D et présentant des formes de pyranosides à six atomes de carbone, à l'exception de l'arabinose qui a une configuration L et une forme de furanoside à cinq atomes de carbone. Leur taille moyenne est d'environ 100 à 200 unités de sucre par molécule d'hémicellulose [30, 31]. Les hémicelluloses sont beaucoup plus solubles et réactives que la cellulose, ce qui les rend facilement dégradables chimiquement. Ils sont solubles dans une solution de NaOH à 18.5%. À faible poids moléculaire, les hémicelluloses peuvent être dissous dans des solutions alcalines diluées à des températures élevées.

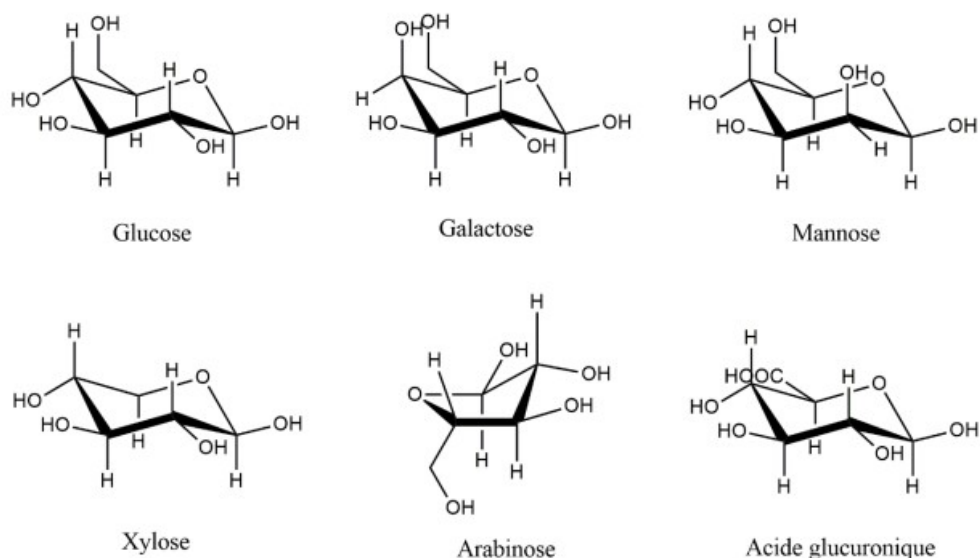


Figure 2.8 Principaux constituants des hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont ramifiées et représentent environ 10 à 30% du bois sec [32, 33]. Elles peuvent être utilisées comme additifs alimentaires, ou liants pour composites. Elles sont également utilisées après hydrolyse en sucre simple.

2.1.1.3 Lignine

La lignine est un polymère complexe constitué d'unités de phénylpropane et possède une structure tridimensionnelle non cristalline. Elle est présente dans les plantes et son poids moléculaire dans le bois est extrêmement élevé, ce qui la rend difficile à mesurer. La lignine est l'élément collant ou liant dans le bois qui maintient les fibres ensemble. Lors du processus de fabrication de la pâte chimique, l'élimination de la lignine permet une séparation plus facile des fibres. La température de transition vitreuse (température de ramollissement) de la lignine est d'environ 130-150°C [34, 35]. Les lignines contiennent trois monomères de base, l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [36] (Figure 2.9).

Les herbes et les pailles contiennent les trois monomères de lignine, les bois durs contiennent à la fois de l'alcool coniférylique (50-75%) et de l'alcool sinapylique (25-50%),

et les bois tendres ne contiennent que de l'alcool coniférylique. La lignine représente environ 20 à 30% du bois sec.

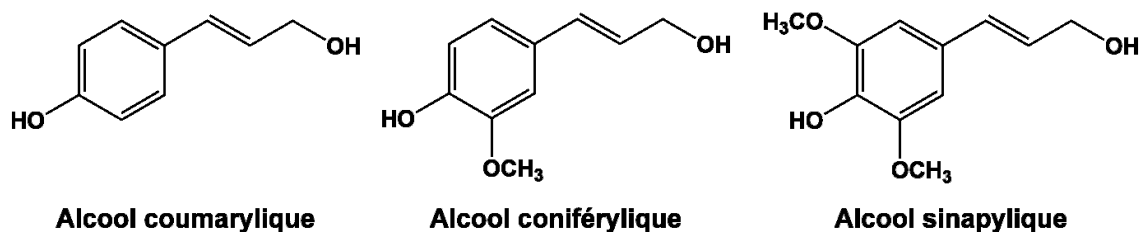


Figure 2.9 Structure de différents monomères composant la lignine

Plusieurs types de liens covalents peuvent se former dans la lignine, ce qui lui donne une structure extrêmement complexe. La figure 2.10 représente un modèle d'un segment de lignine de résineux proposé par Adler [37]

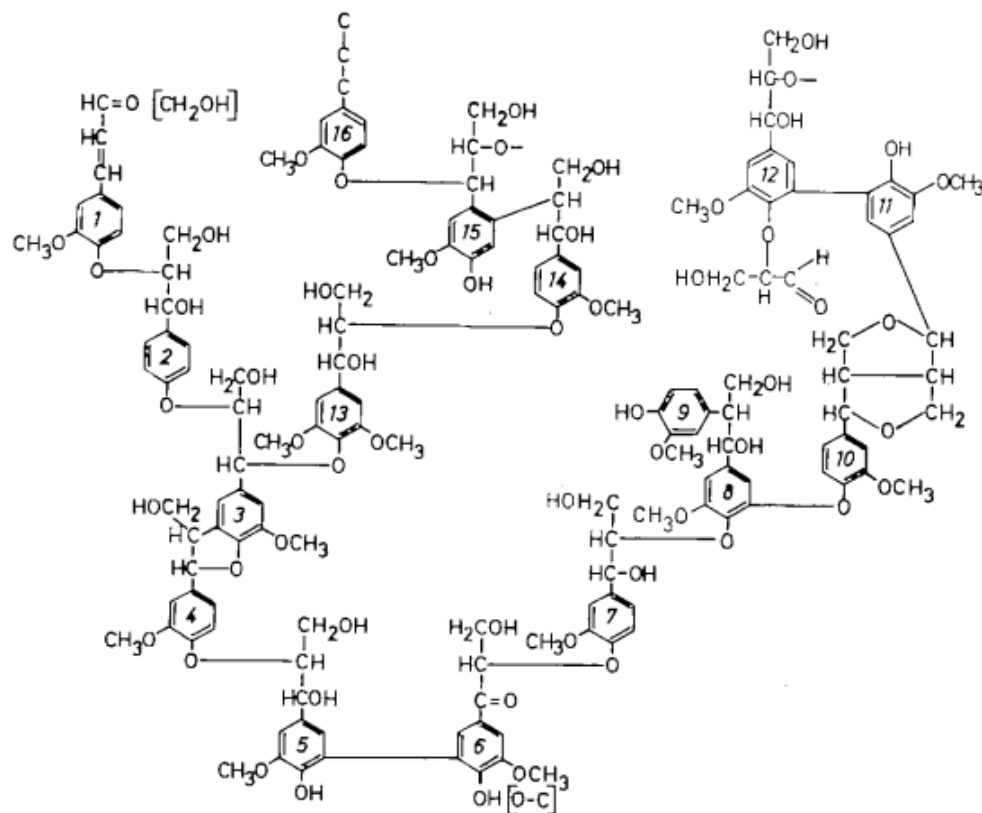


Figure 2.10 Structure simplifiée d'un fragment de lignine de bois mou

2.1.2 Pâtes à papier

La mise en œuvre de pâtes à papier consiste à libérer les fibres cellulosiques du bois. Pour ce faire, il existe deux voies de préparation : La voie mécanique et la voie chimique.

2.1.2.1 Pâtes mécaniques

Les pâtes mécaniques sont obtenues par raffinage ou broyage par une meule permettent de convertir le bois en pâte à papier avec des rendements pouvant aller jusqu'à 95% [6]. Ce procédé ne permet pas d'éliminer les lignines qui sont à l'origine du jaunissement du papier. Le procédé mécanique peut être accompagné d'un prétraitement à la vapeur conduisant à une pâte appelée thermomécanique (TMP). Il existe également un pré-traitement à la vapeur assisté par des agents chimiques conduisant à une pâte chimique-Thermomécanique (CTMP).

2.1.2.2 Pâte thermomécanique

Le TMP est obtenu avec des rendements relativement élevés et ne nécessitent pas de produits chimiques (ou en faible concentration dans certain cas) ce qui donne une pâte moins chère que les pâtes chimiques. Le procédé de mise en pâte thermomécanique n'élimine pas la lignine, cette dernière confère au papier une certaine rigidité mais elle est aussi une substance qui fait vieillir et jaunir le papier plus vite.

2.1.2.3 Pâtes chimiques

Les procédés chimiques consistent à fabriquer la pâte en faisant cuire le bois à haute température en présence de produits chimiques. Cela permet la dissolution de la lignine et la libération des fibres cellulosiques en conservant au mieux leurs propriétés. Parmi les pâtes chimiques les plus connues, on trouve la pâte " kraft ". Le procédé kraft implique le traitement de bois avec une solution de soude et de sulfure de sodium. Malgré les rendements faibles (50-55%) par rapport aux pâtes mécanique, le procédé kraft est utilisé dans la plupart des papeteries parce qu'il donne des pâtes avec une bonne résistance et qui supportent beaucoup mieux le passage du temps, puisqu'il n'y a pas ou peu de jaunissement dû à la lumière.

Tableau 2.1 Récapitulation des diverses techniques de mise en pâte [38]

Procédé de mise en pâte	Mécanisme de séparation des fibres	Rendement, %	Propriétés de la pâte à papier
La mise en pâte mécanique	Énergie mécanique	Lignine conservée à un taux élevé (85-95%)	Haute opacité, douceur, volume Faible résistance et blancheur. Bonne qualité d'impression
La mise en pâte chimique	Chimique et thermique	Plus faible (45-50% pour la pâte blanchie/blanchissable. 70% pour le papier brun)	Fibres longues, solides et stables
La mise en pâte semi-chimique	Combinaison d'un système chimique et d'un système mécanique	Intermédiaire (55-85%)	Propriétés de la pâte "intermédiaire"
La mise en pâte chimico-thermomécanique	Combinaison d'un système chimique, thermique et mécanique	88-95%	Résistance modérée

2.2 Préparation de pâtes à papier hautement chargées

2.2.1 Pâtes phosphorylées

La phosphorylation consiste à ajouter des groupes phosphates aux fibres naturelles, ce qui améliore leur résistance, leur stabilité thermique, leur hydrophilie et leur capacité d'adsorption. Il y a plusieurs méthodes permettant le greffage des groupements phosphates sur les matériaux lignocellulosiques, en utilisant des composés phosphorés pentavalents ou trivalents, mais le plus souvent ce sont les composés pentavalents qui sont utilisés tels que l'acide phosphorique, le pentoxyde de phosphore et le trichlorure de phosphore.

2.2.1.1 Dérivés phosphoriques

Les méthodes de phosphorylation des fibres naturelles utilisant des dérivés phosphoriques et de l'urée sont des techniques chimiques qui permettent de modifier les propriétés physiques et chimiques des fibres naturelles.

Dans une étude, [39] des chercheurs ont utilisé l'urée et un sel d'ammonium de l'acide phosphorique en tant qu'agent de phosphorylation pour transformer des fibres lignocellulosiques en nanofibres de cellulose ignifuges. Bien que les mesures de charge totale aient indiqué qu'il était impossible d'obtenir des charges supérieures à 1.84 mmol/g, le matériau préparé a démontré un comportement autoextinguible lors des tests d'inflammabilité. La réaction a duré 90 minutes à une température de 150°C, atteignant un degré de substitution de phosphate maximal de 0.41. Ainsi, cette étude montre que l'utilisation de la phosphorylation peut également conduire à des nanofibres de cellulose ignifuges, ce qui pourrait être utile dans les applications nécessitant une haute résistance au feu. D'après des travaux ayant porté sur le même sujet, Suflet et coll [40] ont examiné la réaction entre la cellulose microcristalline et l'acide phosphoreux en présence d'urée à 150°C pendant 4 heures, produisant un matériau phosphorylé présentant un taux de phosphore d'environ 8.6%. Les échantillons ont été analysés par thermogravimétrie, qui a démontré leur stabilité thermique jusqu'à 200°C. En conséquence, le phosphate de cellulose monobasique peut être utilisé dans des procédés à haute température. Dans une étude similaire, Gebke et coll [41] ont modifié l'amidon de blé par phosphorylation comme alternative aux retardateurs de flamme traditionnels. Ils ont utilisé un système composé de phosphate d'ammonium monobasique et de l'urée. La réaction est faite dans un pétrisseur à 160°C pendant 6h (Figure 2.11).

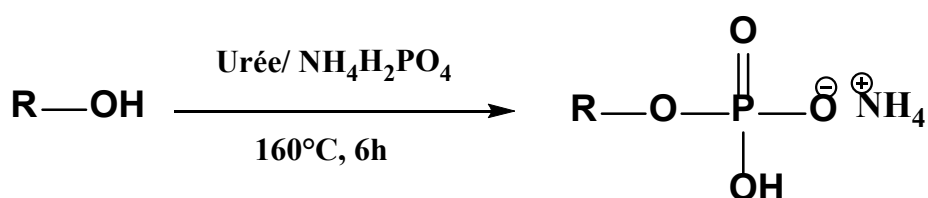


Figure 2.11 Fonctionnalisation de l'amidon de blé (R) avec le phosphate d'ammonium monobasique

La modification a entraîné l'incorporation de 38% en poids de groupement phosphate et jusqu'à 8.3% en poids de groupes azotés. Les résultats de cette étude ont montré que l'amidon modifié à partir de systèmes phosphate/urée peut être une alternative sérieuse aux retardateurs de flamme traditionnels. En effet, cette modification a permis d'augmenter la résistance au feu de l'amidon de blé sans compromettre ses propriétés physiques ou chimiques. De plus, cette approche présente l'avantage d'être plus respectueuse de l'environnement que les retardateurs de flamme traditionnels.

Ablouh et coll [42] ont développé une nouvelle voie de phosphorylation efficace et respectueuse de l'environnement, offrant une alternative aux méthodes existantes. Dans leur étude, les chercheurs ont modifié chimiquement des fibres de pâte kraft en utilisant la phosphorylation à l'état solide avec de l'acide phosphorique et de l'urée (Figure 2.12).

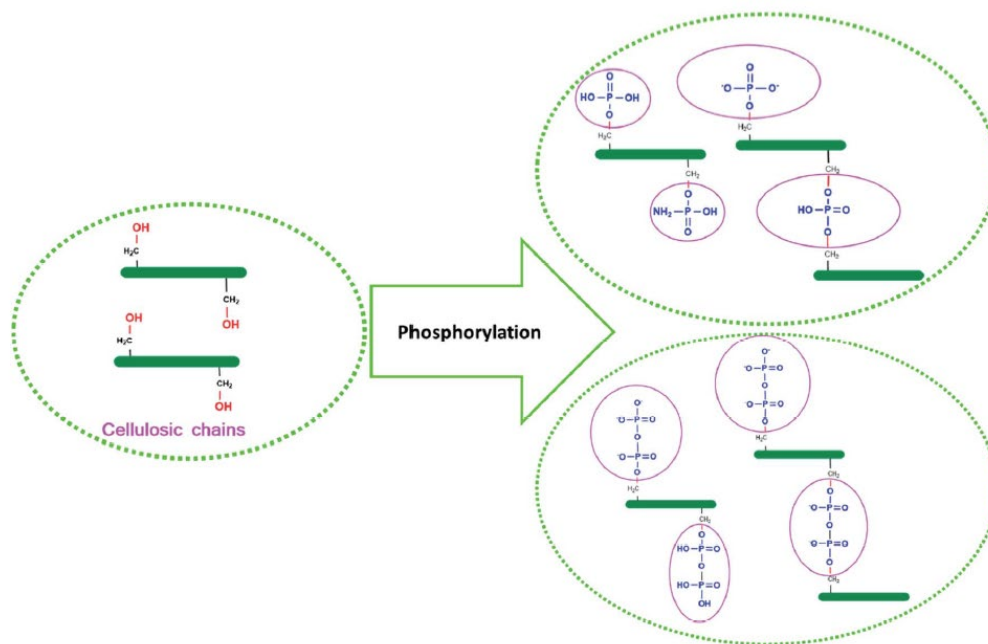


Figure 2.12 Schéma réactif des fibres phosphorylées et des éventuels produits obtenus

Cette réaction a été effectuée à une température de 120°C pendant 2 heures, et les fibres modifiées ont été obtenues avec une teneur en phosphate de 20% en poids. L'un des avantages majeurs de cette méthode est que les fibres sont modifiées sans subir de dommages importants, ce qui est important pour garantir que les propriétés structurales de

la fibre sont préservées. En outre, la teneur en charge totale après phosphorylation était élevée, atteignant une valeur de $6608 \text{ mmol.kg}^{-1}$. Cela signifie que les fibres sont capables d'adsorber des ions métalliques et de jouer un rôle dans le traitement des eaux usées. Les résultats de cette étude ont montré que la phosphorylation à l'état solide avec de l'acide phosphorique et de l'urée est une méthode prometteuse pour la modification des fibres cellulosiques afin d'obtenir des propriétés améliorées pour les matériaux ignifuges et échangeurs d'ions.

D'autres recherches ont également exploré l'utilisation de l'acide phytique comme un moyen de retarder les flammes. L'acide phytique est un composé phosphorylé renouvelable et abondant qui peut être extrait à partir de coproduits issus de l'industrie des oléagineux, ce qui en fait une option prometteuse du point de vue de la durabilité et de la disponibilité des matières premières. Ainsi, Lin Jiang et coll [43] ont utilisé cette ressource en modifiant la fibre de kapok (KF) par phosphorylation à l'aide de l'acide phytique et de l'urée à une température de 150°C pendant 90 min (Figure 2.13), ce qui a permis d'obtenir des fibres avec 6.23% de phosphore.

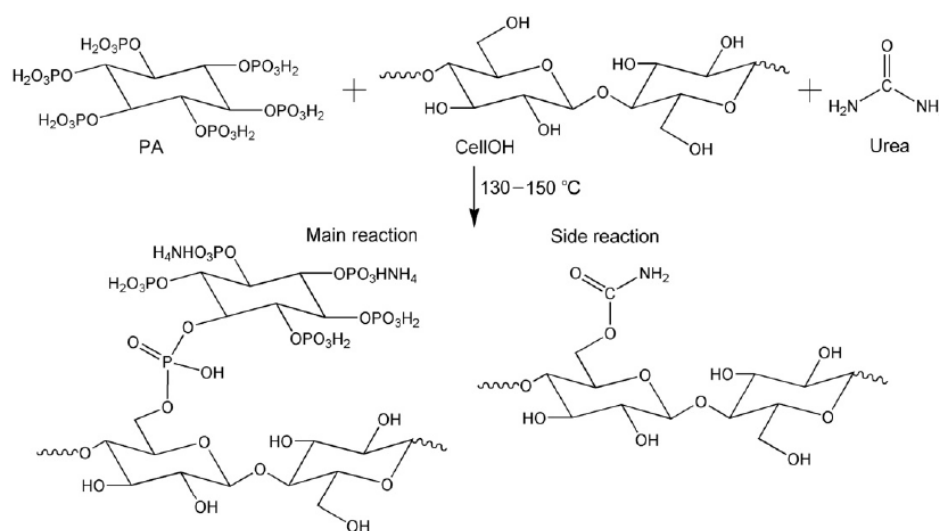


Figure 2.13 Phosphorylation de fibres de kapok par l'acide phytique

Selon les résultats des analyses thermogravimétriques, le KF phosphorylé est plus susceptible de se dégrader à basse température que le KF brut et a une capacité de libération

de chaleur faible lors de la combustion pyrolytique. Toutefois, lors de l'essai de combustion verticale, le KF phosphorylé s'est avéré difficile à enflammer et a montré une résistance exceptionnelle à la flamme, ce qui en fait un matériau ignifuge de qualité supérieure. De manière similaire, Antoun et coll [44] ont également développé une méthode de phosphorylation des fibres (Figure 2.14) pour augmenter leur résistance au feu. Dans leur étude, ils ont effectué un prétraitement des fibres de chanvre en les plongeant dans une solution de 8% de soude, puis ajouté de l'acide phytique et de l'urée avant de chauffer le mélange à 190°C pendant 4 min.

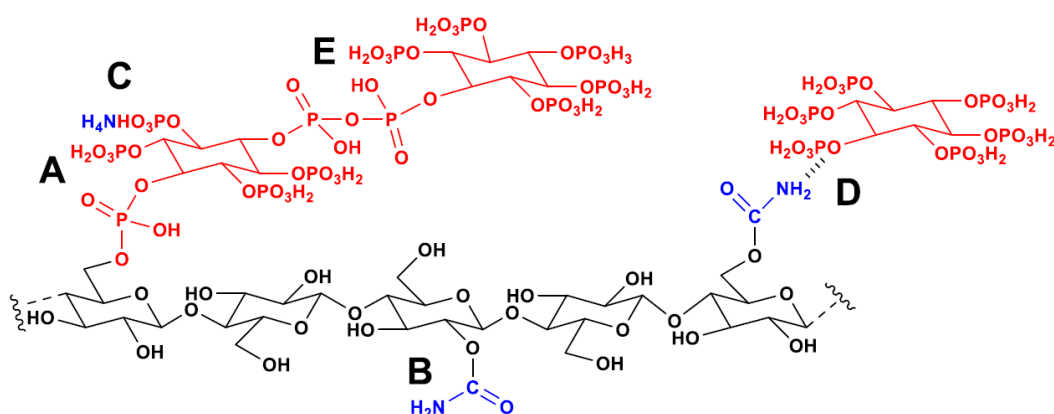


Figure 2.14 Schématique représentant les dérivés hypothétiques de l'acide phytique et de la cellulose : (A) ester de phytate, (B) carbamate (B), (C) phosphate d'ammonium, (D) liaison hydrogène forte et (E) pyrophosphate phytique.

Les résultats de l'étude ont démontré que la stabilité thermique et l'inflammabilité des fibres de chanvre sont principalement influencées par leur teneur en phosphore. Le processus de phosphorylation a également eu un impact significatif sur la structure de la cellulose. Cependant, les fibres contenant une grande quantité de phosphore ont subi une diminution importante de leur résistance mécanique, pouvant aller jusqu'à 80%, en raison d'une perte de cristallinité de la cellulose et de possibles dommages locaux. Par ailleurs, Zhang et coll [45] ont étudié la phosphorylation de la cellulose microcristalline (CMC-P). Ils ont utilisé deux agents de phosphorylation, l'acide phosphorique et le pentoxyde de phosphore (Figure 2.15).

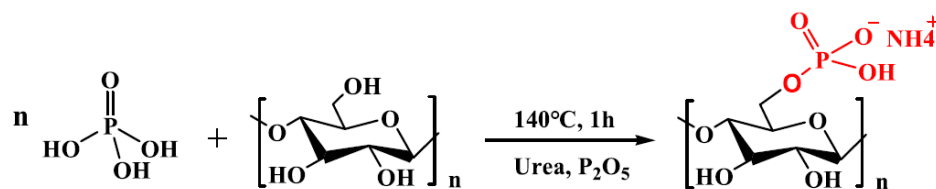


Figure 2.15 Préparation de la cellulose phosphorylée

Ils ont modifié la CMC-P en présence d'urée à une température de 140°C pendant une heure, ce qui a permis d'obtenir une CMC-P ayant un degré de substitution (DS) de 5.47%. Cette CMC-P a été utilisée pour produire des fibres de Lyocell résistantes au feu et thermiquement stables. Les fibres de Lyocell contenant 20% en poids de P-Cell ont présenté une stabilité thermique et une résistance au feu supérieures. En outre, les fibres de Lyocell résistantes au feu ont montré une amélioration de 118% de la quantité de résidus de charbon à une température de 700°C, tout en conservant une stabilité thermique favorable. Cette étude a permis de développer une nouvelle et simple stratégie pour le traitement continu de fibres de cellulose régénérées écologiques et résistantes au feu, en modifiant les matériaux de la matrice afin d'améliorer leur dispersion et leur compatibilité.

Luo et coll [46] ont développé une méthode novatrice pour rendre le tissu de coton ignifuge. Cette méthode utilise une combinaison de phosphate d'ammonium monobasique et de mélamine, qui est une source d'azote alternative à l'urée (Figure 2.16).

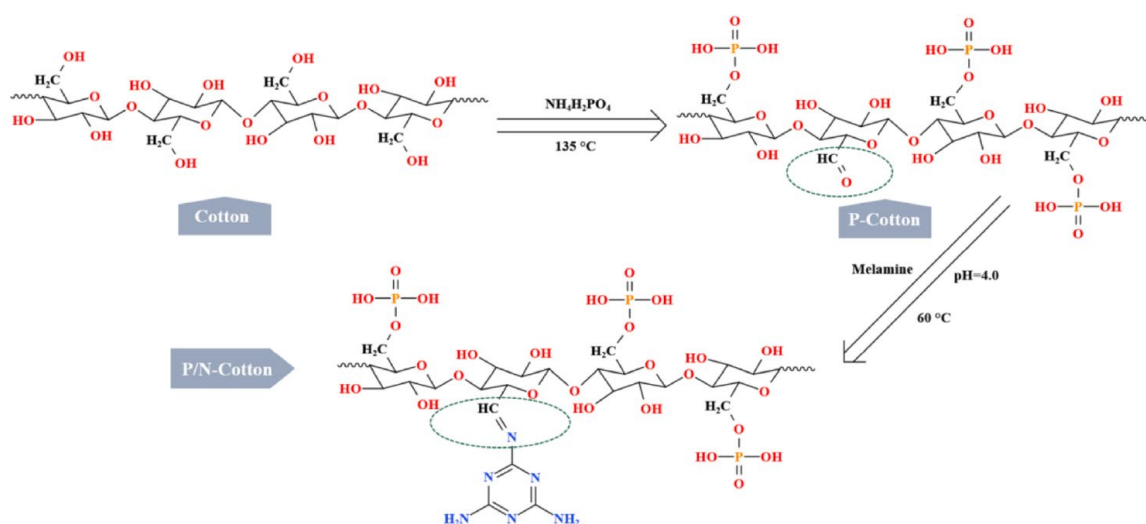


Figure 2.16 Stratégie de phosphorylation du tissu en coton

La méthode de phosphorylation utilisée a permis de greffer 5.29% de phosphore et 4.91% d'azote (en termes de pourcentage atomique) sur le tissu de coton, créant ainsi un matériau ignifuge durable et restaurable. Cette étude a introduit une approche pratique et universelle pour produire des tissus de coton ignifuges à long terme, tout en offrant des perspectives de développement pour restaurer les propriétés ignifuges affaiblies. L'effet synergique P/N, qui résulte de la combinaison de phosphate et de mélamine, a considérablement renforcé la résistance au feu et la durabilité du tissu de coton, ce qui représente une avancée majeure dans le domaine de l'ignifugation des textiles. Cette méthode permet la création d'un matériau ayant une capacité de résistance au feu réversible, durable et efficace. Leur étude a proposé une approche pratique et universelle pour produire un tissu de coton ignifuge durable et restaurable. Cette recherche a ouvert de nouvelles perspectives de développement pour des solutions pratiques en matière de tissus ignifuges, en particulier pour restaurer les propriétés ignifuges réduites. L'effet synergique P/N, c'est-à-dire la combinaison de phosphate et de mélamine, a renforcé la résistance au feu et la durabilité du tissu de coton, ce qui représente une avancée significative dans ce domaine.

À l'encontre de l'idée que l'urée est nécessaire pour la phosphorylation, d'autres méthodes sont possibles. Par exemple, Granja et coll [47] ont utilisé un système composé de trois agents de phosphorylation, l'acide phosphorique, le pentoxyde de phosphore et le phosphate de triéthyle ($H_3PO_4/P_2O_5/Et_3PO_4$) dans l'hexanol pour préparer un phosphate de cellulose pour des applications orthopédiques, obtenant un degré de substitution du groupement phosphate de 2.5 après 3 jours de réaction. Un matériau résistant à la flamme et non dégradé a été préparé. De même, Gao et coll [48] ont utilisé du phosphate d'ammonium monobasique comme agent de phosphorylation pour développer un matériau thermiquement stable et retardateur de flamme à partir de la phosphorylation de la lignine kraft, montrant que l'urée n'est pas nécessaire pour la phosphorylation. La réaction est menée à une température de 170°C pendant 2h (Figure 2.17).

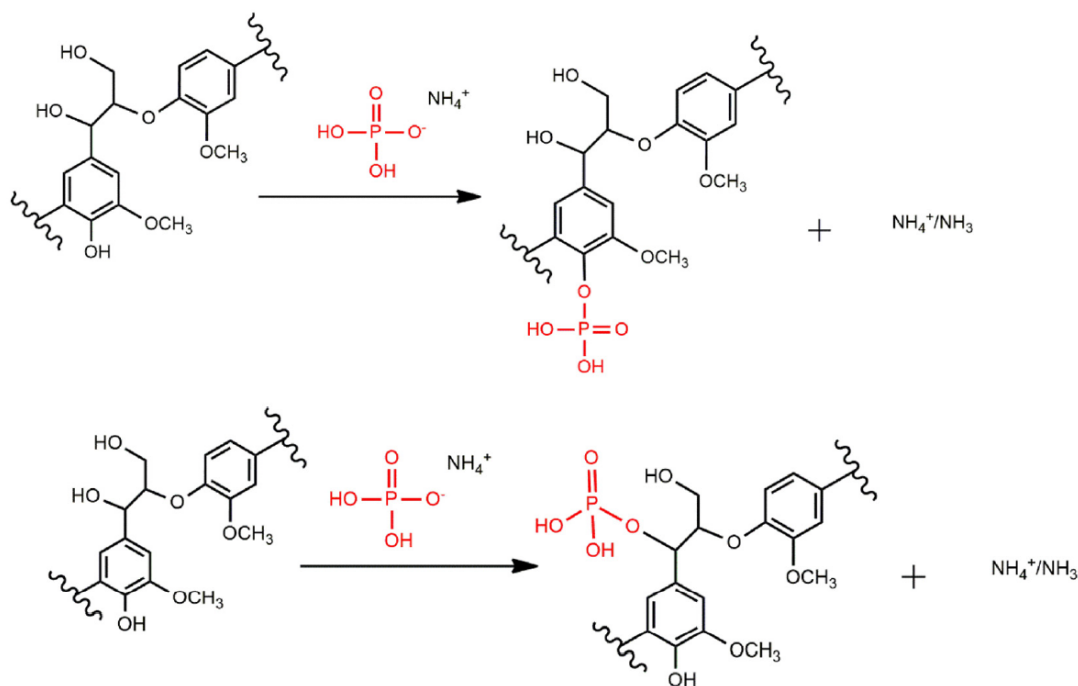


Figure 2.17 Mécanisme de phosphorylation de la lignine

La réaction est conduite au greffage d'une quantité faible de phosphore (0.95% en poids). Les résultats obtenus indiquent que la phosphorylation a modifié les propriétés thermiques et ignifuges de la lignine kraft (KL). La température de transition vitreuse (T_g) mesurée par DSC et la température maximale de décomposition (T_{max}) mesurée par ATG ont toutes deux augmenté après la phosphorylation, ce qui peut indiquer une meilleure stabilité thermique et une plus grande résistance à la dégradation thermique. En outre, la phosphorylation a également augmenté la température d'ignition (T_i), ce qui signifie que le polymère phosphorylé (PKL) est plus difficile à enflammer et plus résistant aux flammes que le polymère non phosphorylé (KL). Ces résultats suggèrent que la phosphorylation peut être une méthode efficace pour améliorer les propriétés thermiques et ignifuges des polymères, en particulier dans les applications nécessitant une haute résistance thermique et ignifuge, telles que les matériaux pour la construction et les équipements de protection contre les incendies.

2.2.1.2 Esters de phosphates

Les esters de phosphate (Figure 2.18) sont des molécules organiques composées d'une tête polaire (groupement phosphate) et d'une queue apolaire (longue chaîne carbonée) ce qui leur donne un caractère tensio-actif.

Les esters de phosphate sont des agents tensioactifs anioniques 100% actifs. Ils sont produits sous forme d'acide libre par l'une des deux voies chimiques. Les monoesters sont produits par la réaction d'alcool, d'éthoxylates d'alcool ou de phényléthoxylates avec l'acide polyphosphorique, tandis que les mélanges de mono et de diesters sont produits par la réaction de la même matière première avec le pentoxyde de phosphore.

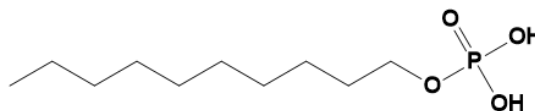


Figure 2.18 Monoester de phosphate avec une chaîne de dix atomes de carbone

Les esters de phosphates sont donc largement utilisés comme agents nettoyants, agents antistatiques ou comme émulsifiants. En plus d'avoir de très bonnes propriétés détergentes et moussantes, les sels de monoesters de phosphate sont non toxiques et non irritants pour la peau et ils sont beaucoup utilisés dans l'industrie des cosmétiques, pharmaceutiques et ils sont utilisés également comme retardateur de flammes dans l'industrie papetière.

La méthode de phosphorylation qui sera utilisée au cours de ce projet a été mise au point par l'équipe du professeur Brouillette. La réaction est assez proche de la méthode d'Inagaki et coll [49], mais l'agent de phosphorylation dans ce cas est un ester de phosphate à longue chaîne carbonée. Il est possible de synthétiser des esters de phosphate en utilisant des alcools gras de longueur de chaîne comprise entre 8 et 18 atomes de carbone. La réaction proposée suit une voie similaire à celle utilisée pour la phosphorylation de la cellulose classique, qui nécessite l'utilisation d'urée fondue pendant 3 heures à une température de 150°C. Les résultats montrent que la teneur en phosphore est de 7% pour les alcools gras

de 8 atomes de carbone et de 5% pour ceux de 18 atomes de carbone. Cette méthode permet d'obtenir des fibres presque intactes et à forte teneur en phosphore [3].

Dans le but d'explorer de nouveaux horizons de recherche, nous avons effectué une étude comparative entre deux catégories de fibres lignocellulosiques hautement chargées : les fibres oxydées et les fibres sulfonées.

2.2.2 Pâte oxydée à teneur élevée en carboxylates

Depuis les années 90, l'industrie du papier a identifié la production de groupements carboxyliques à la surface des fibres comme une méthode efficace pour augmenter la résistance mécanique du papier [50]. Plusieurs techniques d'oxydation de la pâte ont été mises au point pour atteindre cet objectif. Parmi ces techniques, on peut citer l'oxydation au periodate de sodium, l'oxydation avec du dioxyde et tétraoxyde d'azote, ainsi que l'utilisation des systèmes TEMPO/NaClO/NaClO₂ et aTEMPO/NaBr/NaClO [51]. Le système 2,2,6,6-tétraméthylpéridine-1-oxyl (TEMPO), hypochlorite de sodium (NaClO) et chlorite de sodium (NaClO₂) est utilisé pour effectuer une oxydation sélective du carbone 6 de la cellulose [52, 53], ce qui transforme les hydroxyles de cellulose en groupement carboxylique sans affecter le rendement final. Cette réaction, bien que relativement longue (plus de 5 heures), permet d'obtenir une cellulose oxydée modifiée. En utilisant le même système d'oxydation avec le TEMPO, le NaClO et le NaClO₂, Okita et coll [54] ont réussi à oxyder la pâte thermomécanique de bois de résineux. Cette oxydation a conduit à l'obtention d'une TMP oxydée avec une teneur en carboxylate d'environ 1.2 mmol/g, ce qui a été réalisé en environ 5 heures de réaction. Ce système d'oxydation a été utilisé pour effectuer une oxydation sélective du carbone 6 de la cellulose, ce qui transforme les hydroxyles de cellulose en groupement carboxylique.

D'autres travaux ont été faits, sur l'utilisation de bioxyde d'azote (N₂O₄) pour oxyder sélectivement l'alcool primaire de la cellulose en acide carboxylique, mais la réaction est conduite également à la formation des aldéhydes produits par le clivage de la liaison C₂-C₃ du cycle cellulosique et provoque aussi la fragilisation, la diminution du degré de polymérisation et la longueur de fibre [55].

Des récents travaux de recherche [56, 57] ont développé un système d'oxydation pour les fibres lignocellulosiques en utilisant le 4-Acetamido TEMPO avec du bromure de sodium et de l'hypochlorite de sodium pendant 60 minutes, pour produire des fibres oxydées avec une charge totale de 1.5 mmol/g. D'autres recherches ont examiné l'effet de deux systèmes d'oxydation différents sur les polysaccharides. Le premier système, appelé TEMPO/NaBr/NaClO, a été utilisé pour transformer les groupes hydroxyles primaires des polysaccharides en groupes carboxylate de sodium (Figure 2.19) [58]. Ce système a réussi à transformer tous les groupes hydroxyles primaires en groupes carboxylate de sodium. Cependant, les chercheurs ont proposé un autre système d'oxydation, utilisant le TEMPO/NaClO/NaClO₂ dans un tampon de pH 10 à 35-60°C, qui a produit des produits sans aldéhydes. Bien que cette réaction soit longue, elle permet de préserver la morphologie fibreuse originale de la cellulose du bois, tout en augmentant la teneur en carboxylate de la cellulose de 0.01 mmol/g à 1.7 mmol/g [59].

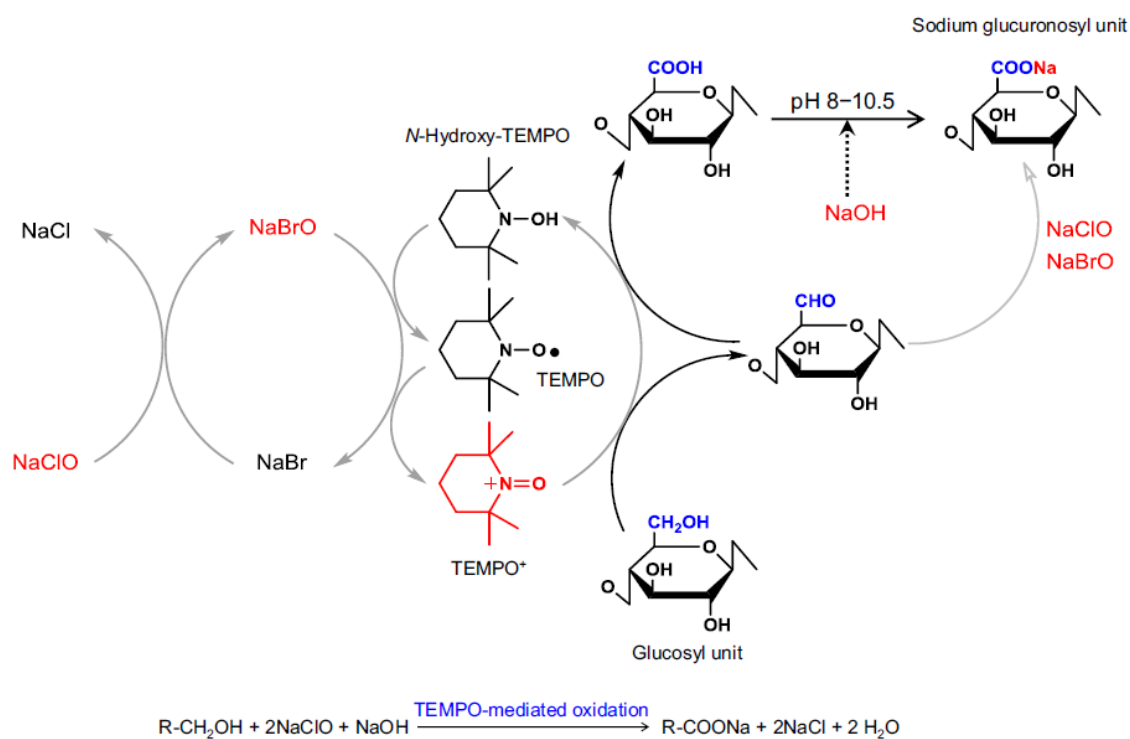


Figure 2.19 Mécanisme de l'oxydation médiée par TEMPO/ NaBr/NaClO pour la conversion des groupes hydroxy primaires en C₆ de la cellulose en groupes carboxylate de sodium [59]

En d'autres termes, ce système a réussi à convertir un grand nombre de groupes hydroxyles primaires en groupes carboxylate de sodium, ce qui peut être utile dans diverses applications.

L'étude de Li et coll [60] a impliqué l'utilisation de peroxyde d'hydrogène et de sulfate de fer(II) comme agents oxydants. Les effets de différentes conditions de réaction sur le rendement et les propriétés des nanofibrilles obtenus ont été étudiés. L'étude a révélé que la méthode d'oxydation de Fenton modifiée produisait des nanofibrilles de cellulose avec un rendement et un degré de polymérisation élevés, ainsi qu'une stabilité thermique et des propriétés d'absorption d'eau améliorées. L'étude aborde également les applications potentielles de ces nanofibrilles dans divers domaines, notamment l'emballage, les textiles et le génie biomédical.

Lin et coll [61] ont mis au point une méthode novatrice et écologique pour oxyder les perles d'hydrogel de cellulose, de petites sphères constituées de cellulose réticulée. Elles sont capables d'absorber et de retenir de grandes quantités d'eau ou de liquides, formant ainsi un gel. Cette technique utilise un système neutre composé de TEMPO/NaClO/NaClO₂ assisté par micro-ondes (Figure 2.20).

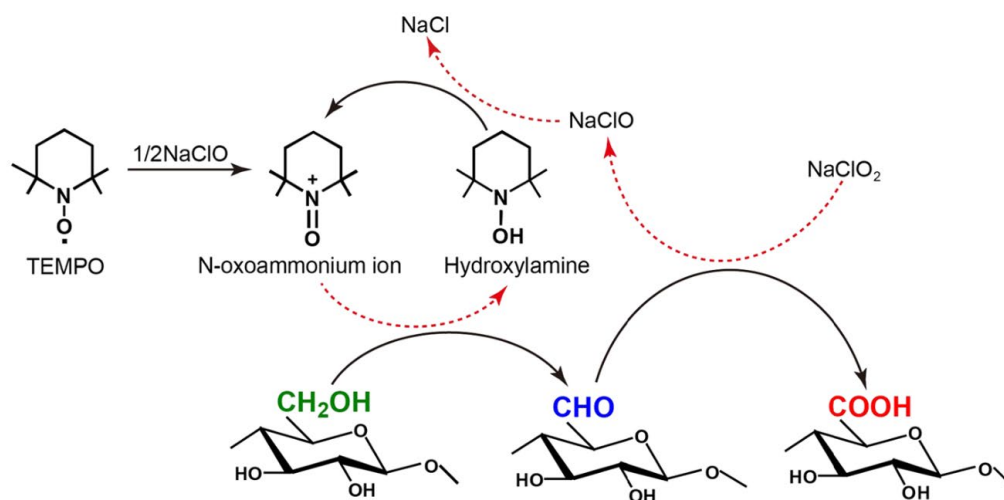


Figure 2.20 Oxydation sélective des groupes hydroxyle primaires en C₆ de la cellulose en groupes carboxyle par le système TEMPO/NaClO/NaClO₂ [61]

Les résultats de leur étude ont montré que l'oxydation s'est limitée au carbone hydroxyle primaire C₆, avec une augmentation des groupes carboxyle qui ont atteint 1.28 mmol/g dans les perles de cellulose. Le produit obtenu a présenté une structure très poreuse constituée de fibrilles de taille nanométrique, tout en conservant leur forme sphérique d'origine. En outre, les perles d'hydrogel de cellulose oxydées ont révélé une capacité d'adsorption maximale, ce qui en fait un choix judicieux pour éliminer les colorants organiques des eaux usées industrielles. Cette méthode peut être utilisée pour améliorer la qualité de l'eau dans les industries, ce qui est un enjeu important de santé publique et de protection de l'environnement. L'étude menée par Mendoza et coll [62] présente une méthode innovante pour oxyder la cellulose issue de pâte blanchie en une seule étape en utilisant des oxydants régiosélectifs tels que TEMPO/NaClO/NaBr et du périodate de sodium (Figure 2.21).

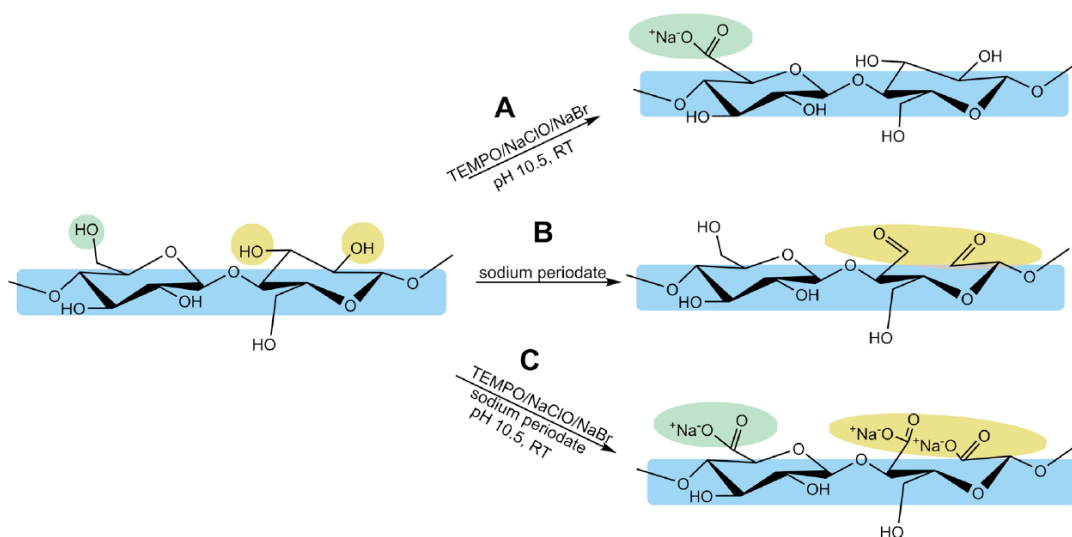


Figure 2.21 Schéma représentatif des réactions d'oxydation sélective de la cellulose. a) oxydation TEMPO/NaBr/NaClO (C₆ uniquement) ; b) periodate (C₂ et C₃) et c) combinaison de ces réactions (C₆, C₂, C₃) [62]

Les résultats ont montré que cette réaction a produit deux fractions de cellulose oxydée, l'une soluble dans l'eau et l'autre insoluble dans l'eau. La première fraction avait une carboxylation jusqu'à 4 mmol/g (DS = 1.1), tandis que la seconde avait une carboxylation

jusqu'à 1.9 mmol/g (DS = 0.39). Cette méthode a permis de produire une cellulose 2,3,6-tricarboxy entièrement oxydée. Les chercheurs ont également constaté que l'ajout de périodate a amélioré la cristallinité de la cellulose tout en préservant la taille des cristaux. En utilisant cette méthode combinant TEMPO/NaBr/NaClO et le périodate de sodium, les auteurs ont démontré la possibilité de produire une cellulose à faible coût avec un niveau de carboxylation contrôlé et des propriétés uniques.

2.2.3 Pâtes sulfonées

Le procédé chimico-thermomécanique (CTMP) est un processus qui permet de produire des fibres sulfonées chargées. Il combine des procédés chimiques, thermiques et mécaniques comme illustré dans la figure 2.22 pour obtenir des résultats optimaux.

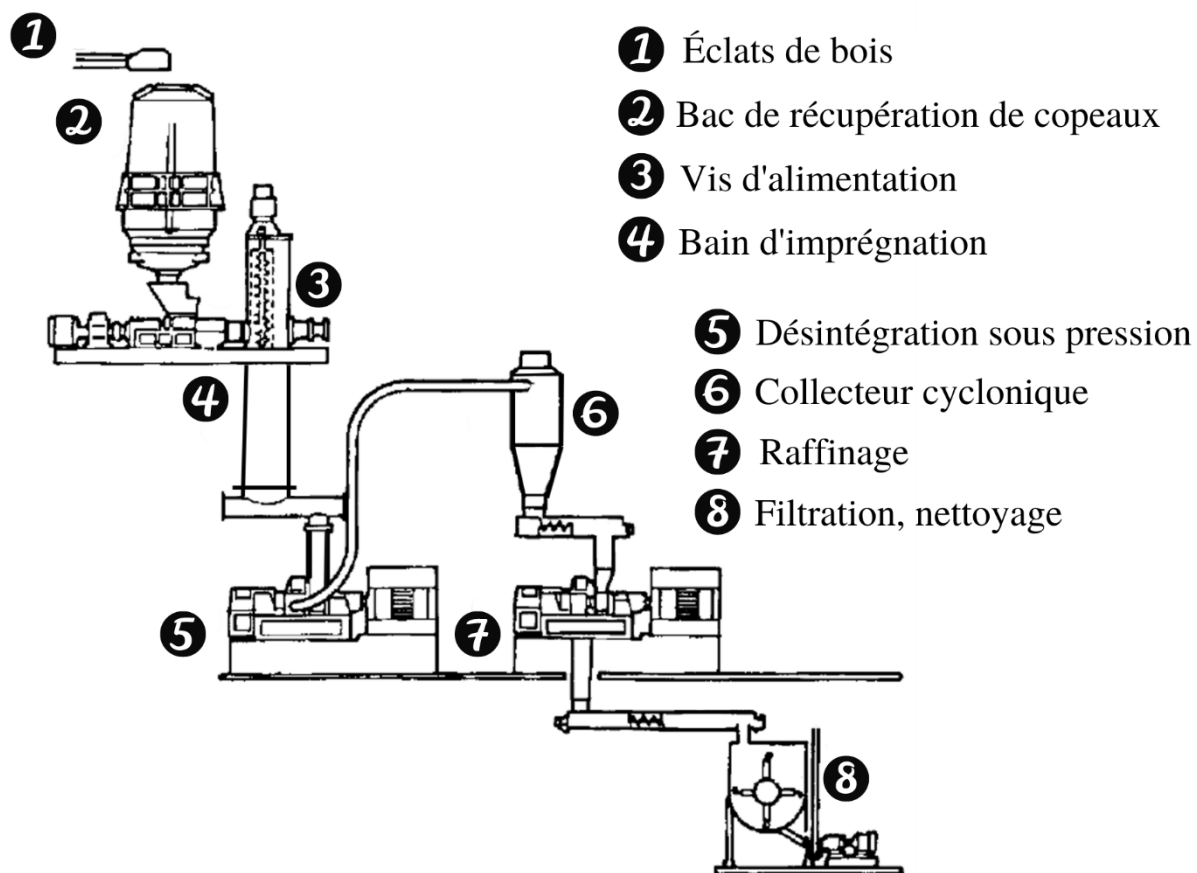


Figure 2.22 Représentation graphique d'une unité de production de pâte CTMP

Dans le procédé CTMP, les copeaux de bois sont traités chimiquement avec une solution de sulfite pour réduire la quantité de lignine et faciliter la séparation des fibres. Cela permet d'obtenir des fibres plus longues avec une teneur en fibres plus élevée et avec de meilleures caractéristiques mécaniques. Ensuite, les copeaux sont cuits à haute température (120-130°C) pendant 15 à 30 minutes et sous haute pression dans un digesteur pour libérer et adoucir les fibres. Le procédé CTMP offre un rendement élevé de fibres (88-95%) tout en améliorant leurs propriétés de charge [1]. En outre, les fibres produites par le procédé CTMP sont plus souples, avec une densité de feuille plus élevée, une résistance à l'éclatement et une résistance à la traction plus importantes, ainsi qu'une brillance de pâte accrue par rapport au procédé TMP.

2.3 Propriétés des fibres hautement chargées

Les fibres hautement chargées sont des fibres qui ont une charge élevée de charges électriques, qui peuvent être positives ou négatives. Les fibres hautement chargées peuvent être utilisées dans diverses applications, telles que la filtration, la séparation et la purification des fluides. Voici quelques-unes des propriétés des fibres lignocellulosiques hautement chargées :

Propriété de séparation : Les fibres fortement chargées présentent une capacité élevée à séparer les particules en fonction de leur charge électrique, ce qui les rend précieuses pour filtrer et purifier les fluides. Ce procédé cible efficacement les contaminants tels que Ni^{2+} (99,4 %), Cu^{2+} (99,6 %) et Cr^{3+} (99,9 %) [63].

Propriété de résistance : Les fibres hautement chargées ont une bonne résistance à la corrosion et à la détérioration, ce qui les rend utiles pour une utilisation à long terme dans des environnements corrosifs [64].

Grande résistance mécanique: Les fibres lignocellulosiques hautement chargées sont dotées d'une grande résistance mécanique grâce aux groupes chimiques chargés qui y sont attachés. Cette propriété les rend moins susceptibles de se rompre ou de se briser, offrant ainsi une meilleure résistance à la rupture et à l'éclatement [65, 66]. Toutefois, cela peut

également réduire la force intrinsèque des fibres, ce qui peut entraîner une diminution de la résistance du papier à la déchirure [67, 68].

Grande surface spécifique : Les fibres hautement chargées présentent une grande surface spécifique ainsi qu'une densité de charge élevée qui leur permet d'attirer et de retenir les particules chargées de manière électrostatique, ce qui les rend utiles pour la filtration et la purification des fluides. Des travaux antérieurs menés dans notre laboratoire, ont utilisé les fibres phosphorylées hautement chargées comme un matériau capable d'éliminer à la fois les métaux sous forme anionique et cationique dans l'environnement aquatique [69, 70].

Grande capacité de liaison : Les groupements chargés sur les fibres lignocellulosiques hautement chargées peuvent améliorer leur capacité de liaison avec d'autres matériaux. Cela peut améliorer les performances des composites à base de fibres lignocellulosiques [71].

L'augmentation de la charge dans le cas des fibres phosphorylées est due aux ions phosphates formés après la réaction de phosphorylation, ainsi qu'aux ions carboxylates et sulfonates présents naturellement ou introduits par le processus de mise en pâte sur la cellulose, les hémicelluloses ou la lignine dans les fibres lignocellulosiques.

Les fibres oxydées et sulfonées présentent un seul groupement ionisable par rapport aux fibres phosphorylées, l'ionisation du groupement carboxylique en carboxylate conduit à l'augmentation de la charge ionique. Dans le cas des fibres sulfonées, le groupement sulfonique (-SO₃H) est toujours dissocié en ion sulfonate peu importe le pH du milieu.

2.4 Approches pour améliorer la formation d'une feuille composée de fibres fortement chargée

Les additifs chimiques sont un élément clé de la production de papier moderne, représentant en moyenne environ 10% du coût total de fabrication [72]. Ces additifs sont utilisés pour améliorer les propriétés du papier telles que la résistance (résine de polyacrylamide (PAM), la capacité d'impression (carbonate de calcium ou kaolin), la brillance et la coloration (dioxyde de titane). Par exemple, les additifs de résistance aident à renforcer la structure du papier, ce qui le rend plus résistant aux déchirures et aux

déformations. Les additifs d'impression aident à assurer une qualité d'impression nette et précise, tandis que les additifs de brillance améliorent l'apparence visuelle du papier.

La formation des feuilles de papier est un processus complexe qui met en jeu l'interaction entre une suspension de fibres et plusieurs types d'additifs chimiques. Obtenir une feuille uniforme et cohérente lors de la production de papier à partir de fibres hautement chargées peut être un défi en raison de la forte répulsion entre les fibres, ainsi que de la difficulté à faire adhérer la feuille aux différentes pièces de la machine à papier.

Afin de remédier aux problèmes liés à la formation de feuilles uniformes et cohérentes lors de la production de papier à partir de fibres hautement chargées, des agents de rétention polymériques et des cations métalliques peuvent être utilisés. Ces additifs chimiques sont spécialement conçus pour améliorer la qualité du papier en augmentant la cohésion des fibres dans la suspension [73, 74].

2.4.1 Agents de rétention polymériques

Les agents de rétention polymériques sont utilisés pour attirer et retenir les particules en suspension, y compris les fibres de cellulose et les autres composants de la pâte à papier. Ils agissent en créant des ponts entre les particules, ce qui augmente leur cohésion et leur permet de rester en suspension dans l'eau pendant plus longtemps. Cela améliore la répartition des fibres dans la suspension, ce qui se traduit par une feuille plus uniforme et cohérente.

Les additifs chimiques utilisés pour améliorer la formation des feuilles de papier à partir de fibres hautement chargées se divisent en deux catégories principales: les coagulants et les floculants. Les coagulants sont des espèces chimiques minérales ou organiques ayant une forte charge cationique qui agissent en neutralisant les charges négatives des particules de la suspension fibreuse [75, 76]. Un exemple de coagulant couramment utilisé dans la production de papier est l'alun, qui est un sulfate d'aluminium hydraté. Les polyamines, les polyDADMAC et les polyéthylènes imine sont d'autres exemples d'additifs coagulants couramment utilisés dans la production de papier. Ces produits chimiques ont une forte charge cationique, ce qui leur permet de neutraliser les charges négatives présentes sur les particules de la suspension fibreuse, ce qui favorise l'agglomération des fibres. En

revanche, Les flocculants sont des additifs chimiques qui favorisent la formation de floccs en agglomérant les particules en suspension. Les flocculants n'ont pas pour fonction de neutraliser les charges négatives des particules, mais de créer des ponts entre les particules en suspension afin de les agglomérer en floccs. Cela permet d'améliorer la formation des feuilles en favorisant la cohésion des particules et la stabilité de la suspension. Les flocculants fréquemment utilisés dans la production de papier comprennent des polymères synthétiques tels que les polyacrylamides, les polyamines et les polysaccharides naturels comme l'amidon et la gélatine [77-79] [80].

Les polymères hautement ramifiés sont une option idéale pour être utilisés comme additifs dans la fabrication du papier. Cela est dû à leur capacité à équilibrer plusieurs facteurs critiques tels que le dosage du flocculant et le temps de drainage, qui sont tous des aspects importants dans la production de papier de qualité [81]. En effet, ces polymères offrent des performances exceptionnelles dans ces domaines, ce qui les rend très prometteurs comme additifs pour la fabrication du papier. En conséquence, l'utilisation de ces polymères peut améliorer la qualité du papier tout en offrant une alternative plus efficace et économique par rapport à d'autres additifs couramment utilisés dans l'industrie papetière. Une étude menée par Brouillette et coll [82] a porté sur l'efficacité d'un polymère ramifié de haut poids moléculaire, appelé C-PAM, en combinaison avec un système de microparticules, pour améliorer la rétention, le drainage et la formation de feuilles dans des conditions de turbulence élevées. Les résultats de cette étude ont montré que ce système d'aide à la rétention a amélioré considérablement la rétention de la charge par rapport aux systèmes conventionnels. En effet, l'ajout de C-PAM ramifié de haut poids moléculaire a permis de stabiliser les microparticules dans la suspension [83]. De plus, ce système a également amélioré l'efficacité du drainage, permettant une production de papier plus rapide et plus efficace [84]. En somme, ces résultats mettent en évidence les avantages significatifs d'utiliser un système de microparticules en combinaison avec un polymère ramifié de haut poids moléculaire pour améliorer la qualité et l'efficacité de la production de papier dans des conditions de turbulence élevées.

Le système à double composants associe habituellement un coagulant à un flocculant pour améliorer l'efficacité de la flocculation. En général, le coagulant est ajouté en premier pour

neutraliser partiellement la charge négative des fibres et le flocculant est ensuite utilisé pour reformer les floccs qui ont été fragmentés par une contrainte de cisaillement [85]. Ce processus se fait par l'intermédiaire d'un mécanisme de pontage (Figure 2.23).

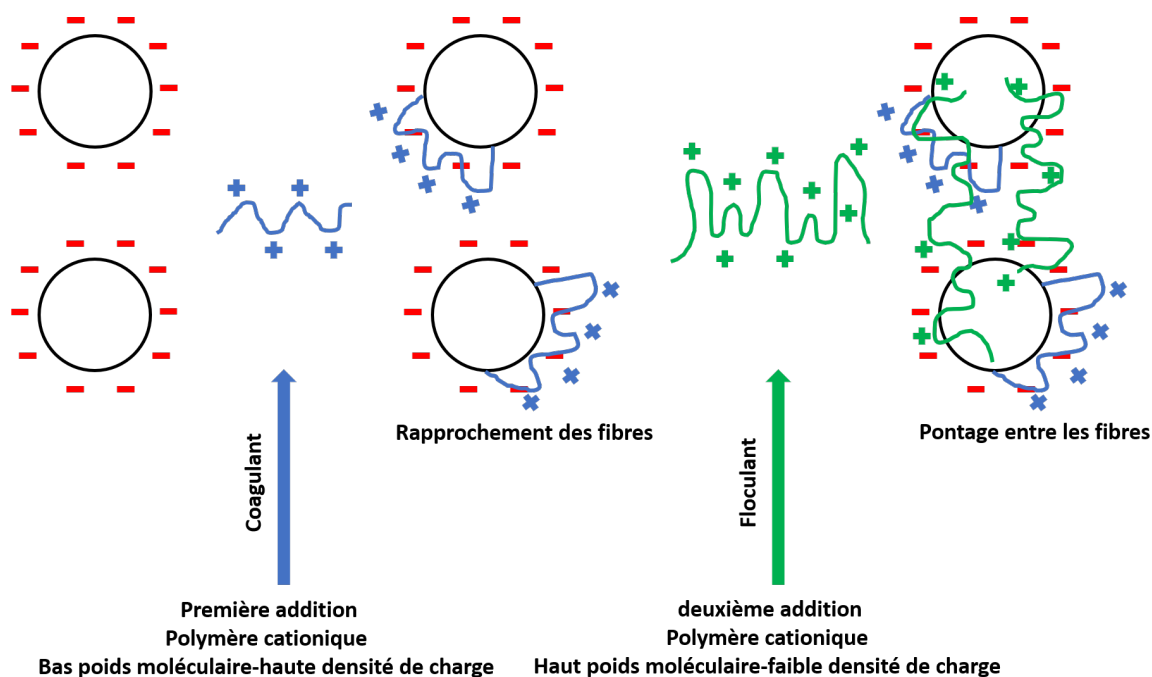


Figure 2.23 Mécanisme de flocculation par un système à deux composantes (cationique-cationique)

En utilisant des systèmes de rétention à deux composantes, il est possible d'améliorer la cohésion des floccs, tout en facilitant la reconstitution des floccs de manière plus efficace par rapport aux systèmes de rétention à base d'un seul polymère. Cette approche permet de produire des floccs plus robustes face aux forces de cisaillement, tout en assurant une formation de qualité. Le système de rétention examiné utilise le polyDADMAC comme coagulant et un polyacrylamide cationique (C-PAM) comme flocculant [86, 87]. Il s'agit d'un système très couramment utilisé, qui offre dans notre cas des avantages considérables pour la formation de feuilles à partir de fibres hautement chargées en phosphates.

2.4.2 Cations métalliques

Les composés d'aluminium, sont largement utilisés dans l'industrie du papier et aussi sont considérés comme l'un des matériaux non fibreux les plus utilisés dans l'industrie papetière. Ils sont utilisés comme agents de fixation pour les déchets anioniques et également comme aides au drainage et à la rétention [88].

Les composés d'aluminiums les plus couramment utilisés sont énumérés ci-dessous:

- ❖ Chlorures de polyaluminium (AlCl_3) : sont utilisés comme agent de renforcement pour améliorer la résistance à la traction et au déchirement du papier.

Le chlorure de polyaluminium, est un polymère indispensable pour les chercheurs de l'environnement et de la fabrication du papier. En Europe et en Amérique du Nord et il est largement lié à tous les aspects de la chimie de la partie humide de la fabrication du papier.

- ❖ Sulfates d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) : sont utilisés comme agent de drainage pour améliorer la fluidité, la blancheur et la résistance du papier.

Le sulfate d'aluminium est appelé dans l'industrie du papier sous le nom d'alun. Il a été introduit pour la première fois dans la fabrication du papier pour améliorer la capacité de fonctionnement des machines à papier en fixant des substances collantes aux fibres et charges. Il est normalement utilisé dans des concentrations entre 0.5 et 3% par rapport à la pâte sèche. Il est également utilisé comme agent de fixation et de rétention pour fixer les additifs sur les fibres et améliorer la rétention [89].

- ❖ Nitrates d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) : sont utilisés comme agent de blanchiment pour les fibres de bois, en particulier pour les fibres de bois non blanchies [90, 91].

Le nitrate d'aluminium, est un produit chimique utilisé dans l'industrie de la pâte et du papier comme agent de rétention pour améliorer la qualité de la formation des feuilles de papier [92], il permet de retenir les fines et les additifs sur les fibres de bois, ce qui améliore la qualité de la feuille.

- ❖ Hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$): sont utilisés comme agent de clarification pour améliorer la transparence et la blancheur du papier [93].

Il est important de noter que l'utilisation de ces composés d'aluminium doit être surveillée et contrôlée en raison de ses conséquences sur l'environnement [94], et doit être géré avec précaution pour éviter la contamination des eaux de surface ou souterraines.

2.4.3 D'autres approches

La PVAm est un polymère cationique qui peut être utilisé comme agent de renforcement pour améliorer les propriétés mécaniques du papier. Il est généralement utilisé en combinaison avec d'autres agents de renforcement tels que les polysaccharides cationiques pour maximiser son effet sur les propriétés du papier. La PVAm est utilisée comme agent de renforcement car elle peut former des ponts hydrogène (liaisons hydrogène) entre les fibres de cellulose de la pulpe de bois. Cela peut renforcer la structure de papiers, en augmentant la résistance à la déchirure et à l'étirement. De plus, la PVAm est également hydrosoluble, ce qui en fait un choix populaire pour les applications impliquant la solubilité dans l'eau. L'ajout du PVAm à des feuilles qui sont composées de polymères biodégradables (BP) et de papier, conduit à une augmentation significative de la résistance à la traction de ces feuilles. En effet, l'ajout de PVAm conduit à une amélioration de la résistance à la traction de 27% par rapport aux feuilles qui ne contiennent pas de PVAm [95]. Le PVAm possède des propriétés qui lui permettent de se fixer de manière efficace aux fibres de papier et de polymères biodégradables, ce qui favorise l'adhérence entre les différentes parties de la feuille. Cette adhérence renforcée est principalement responsable de l'augmentation de la résistance à la traction des feuilles [96]. Sjöstrand et coll [97] ont étudié l'effet du PVAm sur les propriétés de résistance des feuilles de la pâte chimique-thermomécanique. Ils ont trouvé que l'ajout du PVAm à la partie humide du processus de fabrication du papier a le potentiel d'améliorer les propriétés du papier telles que la résistance à la traction et la perméance à l'air. Seo et coll [98], ont montré l'importance du C-PVAm comme agent de résistance pendant la fabrication de papier à faible grammage. L'étude a révélé que l'ajout de C-PVAm à un mélange de la TMP et de la pâte

kraft a donné de meilleurs résultats en termes de rétention des fines, d'indice de traction et de formation, avec une amélioration de l'indice de traction d'environ 10.6%.

En raison de sa charge positive nette, le PVAm est capable de se fixer presque de manière irréversible aux surfaces chargées négativement [99], ce qui permet d'améliorer la formation des feuilles hautement chargées en contrecarrant l'effet négatif de la charge anionique élevée de ces feuilles. Cette caractéristique du PVAm pourrait avoir des répercussions significatives dans l'industrie papetière, notamment pour les fabricants de papiers hautement chargés, qui pourraient tirer profit de cette amélioration de la formation des feuilles pour obtenir des produits de qualité supérieure et plus uniformes. En effet, le PVAm est déjà utilisé comme agent de renforcement dans le processus de fabrication du papier [100], mais il pourrait également être utilisé comme agent améliorant la formation des feuilles, offrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'optimisation de la production de papier.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné les références relatives à trois domaines de recherche liés à notre sujet de thèse. Nous avons divisé notre étude en trois sections pour couvrir chaque domaine de manière exhaustive. La première section s'est concentrée sur les méthodes de préparation de fibres de pâte à papier hautement chargées, qui ont été discutées dans la littérature. Nous avons présenté une description détaillée de ces différentes méthodes. Elles peuvent être classées en quatre grandes catégories : les méthodes de phosphorylation par les dérivés d'acide phosphoriques, les méthodes de phosphorylation par les esters de phosphates, les méthodes de préparation de fibres oxydées et les fibres sulfonées. Les avantages et les inconvénients des différentes catégories de méthodes sont détaillés.

Plusieurs propriétés de fibres hautement chargées ont été présentées dans la deuxième partie. Lors de notre recherche bibliographique, nous avons identifié trois propriétés principales qui englobent les différentes méthodes présentées dans la littérature. La première propriété repose sur leur capacité à résister à la corrosion. Tandis que la deuxième

propriété porte sur leur habileté pour séparer les particules chargées. Quant à la troisième propriété. Elles exploitent le fort effet de la charge électrique des fibres chargées ce qui crée une haute densité de charge.

Dans la partie finale de ce chapitre, nous avons examiné diverses approches visant à surmonter la forte répulsion qui se produit entre les fibres hautement chargées. Pour ce faire, nous avons commencé par récapituler quelques notions clés sur les agents de rétention polymériques et leurs propriétés afin de maximiser l'utilisation de leurs charges cationiques. Ensuite nous avons proposé une autre approche qui repose sur l'utilisation des cations métalliques à base d'aluminium, comme les sulfates d'aluminium et les chlorure de polyaluminium. Nous avons terminé cette partie par présenté une autre approche qui sert à utiliser la PVAm comme agent de renforcement pour améliorer les propriétés de résistance des feuilles de papier.

Chapitre 3 - Problématique et objectifs de recherche

L'industrie des matériaux de construction a manifesté un intérêt croissant pour des matériaux plus respectueux de l'environnement et plus durables pour remplacer les matériaux traditionnels polluants [101, 102]. Les matériaux de construction naturels, tels que les fibres de bois, sont de plus en plus populaires en raison de leur durabilité, de leur disponibilité et de leur faible impact environnemental. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ces matériaux est leur faible résistance au feu, ce qui peut les rendre moins sûrs et plus sujets à la dégradation. La réaction de phosphorylation des fibres naturelles est une méthode efficace pour produire des matériaux de construction ignifuges, écologiques et biodégradables. Cette méthode implique la modification des fibres de bois en ajoutant des groupes phosphate à leur surface, ce qui leur confère une résistance accrue au feu. En utilisant cette technique de modification de fibres de bois, les matériaux de construction peuvent être rendus plus résistants au feu sans compromettre leurs avantages environnementaux. Ces matériaux modifiés sont également biodégradables, ce qui signifie qu'ils ne contribuent pas à la pollution de l'environnement à long terme.

La modification de fibres lignocellulosiques par phosphorylation est une méthode efficace pour introduire des charges négatives à la surface des fibres. Cependant, l'utilisation de ces fibres pour la fabrication de papier peut poser des défis en raison de leur forte charge anionique. Dans la littérature, il n'existe pas d'études traitant spécifiquement de la fabrication de feuilles de fibres hautement chargées. Par conséquent, ce projet est très original. Il est important de noter que ce n'est pas par manque d'intérêt pour le sujet, mais plutôt parce que la complexité du domaine décourage les chercheurs.

L'utilisation de ces fibres pour la fabrication de feuilles et de cartons en utilisant les techniques traditionnelles est difficile en raison de plusieurs facteurs. Tout d'abord, les fibres ayant une forte charge négative se repoussent mutuellement, ce qui rend difficile la formation de feuilles de qualité. Ensuite, la forte adhérence des fibres modifiées à différentes parties de la machine à papier peut entraîner des problèmes de production, tels que le blocage des équipements et des problèmes de qualité de la feuille. De plus, la

modification des fibres peut entraîner une diminution de certaines propriétés mécaniques du papier, telles que la rigidité, ce qui peut affecter négativement la formation de la feuille.

Afin de surmonter ces défis, L'enjeu principal de la présente thèse est de fabriquer une feuille qui satisfait les normes de formation et de force sèche à partir des fibres phosphorylées hautement chargées. Pour y arriver, cinq objectifs spécifiques sont visés :

- Produire des fibres lignocellulosiques phosphorylées avec une dégradation réduite et une teneur en phosphore intéressante.
- Caractériser les fibres modifiées afin de connaître leurs différentes propriétés morphologiques et de surfaces.
- Utiliser des agents de rétention polymériques pour surmonter la forte répulsion électrostatique entre les fibres phosphorylées et améliorer la formation de la feuille.
- Évaluer les performances de formation de la feuille à l'aide de la détermination de l'indice de formation Kaptra.
- Évaluer les performances de résistance de la feuille par la détermination des différentes propriétés mécaniques.

L'atteinte de ces objectifs impliquera l'exploration des applications potentielles des feuilles produites en évaluant leurs performances thermiques. Cela pourrait être intégré dans le processus de développement de nouveaux matériaux qui répondent aux normes de sécurité incendie et d'isolation thermique requises, offrant ainsi de nouvelles options de matériaux plus performants et plus sûrs. En outre, cette recherche peut contribuer à faire progresser la compréhension scientifique des propriétés thermiques des matériaux, ouvrant ainsi la voie à de nouveaux développements dans le domaine des matériaux isolants. Dans le contexte d'applications telles que la construction, l'isolation et les membranes de filtration des contaminants, il est essentiel de disposer d'une feuille offrant une structure robuste et rigide.

Chapitre 4 - Partie expérimentale

4.1 Matériaux

Les supports lignocellulosiques utilisées est de : la pâte kraft blanchie de résineux fournie par l'usine de Kruger Wayagamack située à Trois-Rivières, Québec, Canada. La pâte thermomécanique non blanchie a été obtenue de Papier Masson Ltée. La pâte chimico-thermomécanique a été fournie par Innofibre. Des fibres de pâte kraft phosphorylées (2700 mmol/kg), de pâte thermomécanique phosphorylées (3300 mmol/kg) et de pâte kraft oxydée par voie 4-acétamido-TEMPO (1400 mmol/kg) ont été préparées dans nos laboratoires. Les deux agents de rétention polymériques (Alcofix 110 et Organopol 5032) été reçu de Ciba Specialty Chemicals. Le décan-1-ol (98%), le pentoxyde de phosphore (99%), l'heptamolybdate d'ammonium (99%), le sulfite de sodium (98%), l'hydroxyde de sodium (98%), l'hypochlorite de sodium (4%), acide polyphosphorique et le bromure de cétyltriméthylammonium (98%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. L'urée (98%) a été obtenue auprès d'Alfa Aesar. Le 4-acetamido-TEMPO (98%) a été acheté chez Chemos. Le bromure de sodium (99%) et le pentoxyde d'hydrogène (30%) ont été achetés chez Thermo Fisher.

4.2 Méthodologie

La méthodologie adoptée dans cette thèse est exposée de manière exhaustive en prenant en compte toutes les étapes nécessaires pour mener à bien cette recherche. La figure 4.1 Récapitule succinctement l'approche méthodologique utilisée dans cette thèse, mais pour une compréhension plus approfondie de cette dernière, il est recommandé de se référer aux chapitres 4 à 7 qui présentent une explication détaillée de chaque étape du processus de recherche, notamment la conceptualisation du cadre théorique, la méthodologie, les techniques d'analyse utilisées, ainsi que la présentation des résultats et leur interprétation.

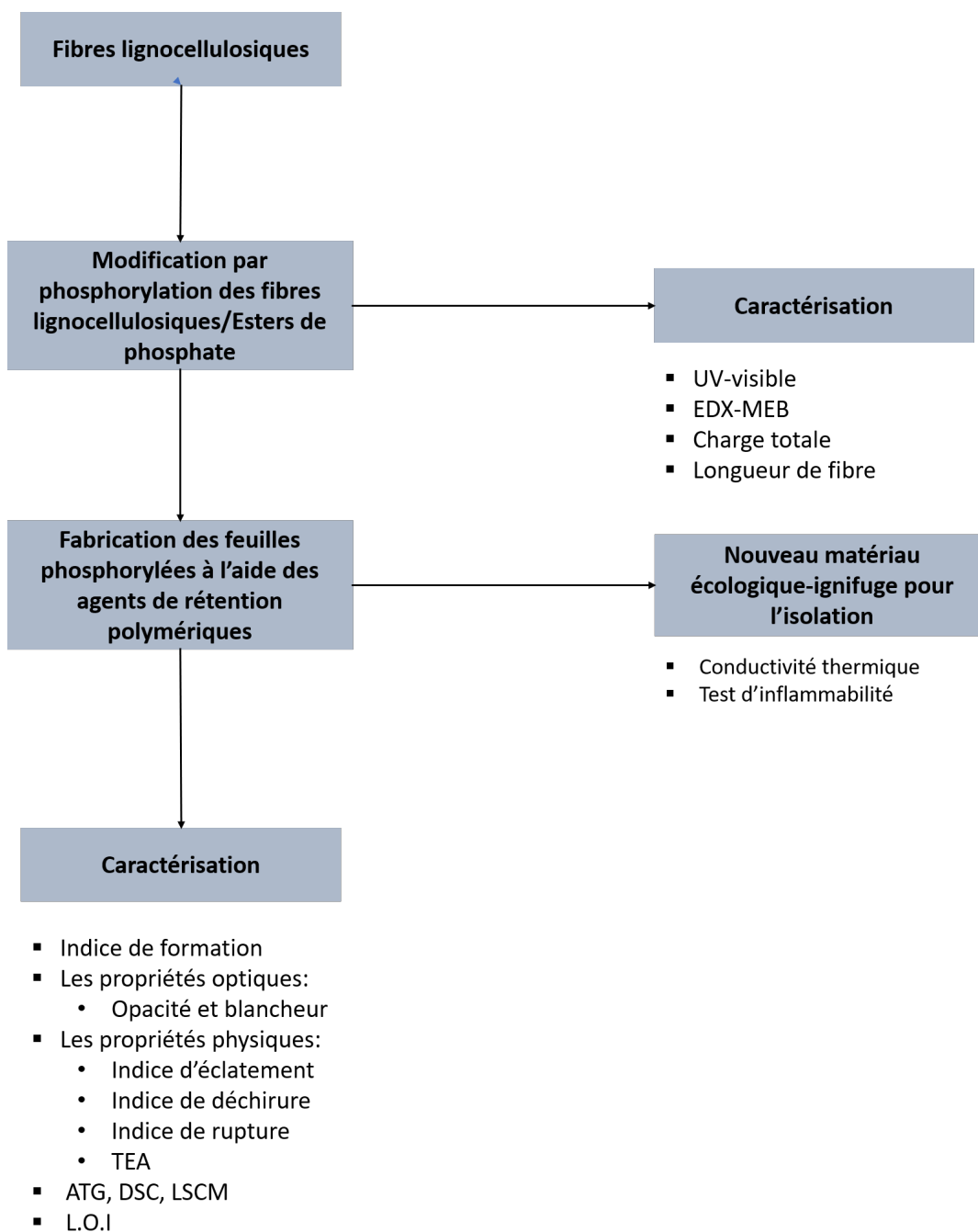


Figure 4.1 Présentation synthétique du cadre méthodologique appliqué dans ce travail.

4.3 Réactions chimiques

4.3.1 Synthèse du monoester de phosphate

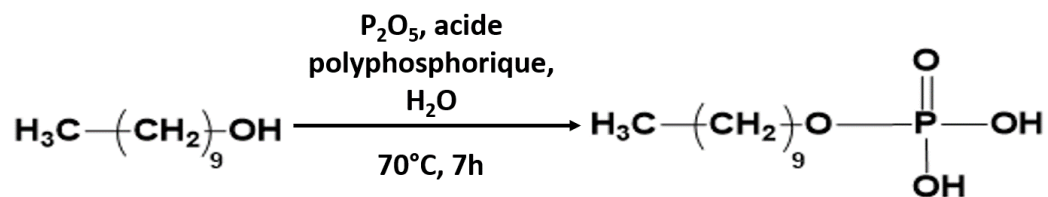


Figure 4.2 Synthèse du monoester de phosphate

Le processus consistait à synthétiser un monoester de phosphate à partir de 1-décanol, d'acide polyphosphorique et de pentoxyde de phosphore. Pour ce faire, une quantité de 100 g de décanol a été chauffée à 70°C pendant 15 minutes sous agitation, suivie de l'ajout par petites portions de 26.9 g d'acide polyphosphorique jusqu'à sa dissolution totale, puis de l'ajout de 26.9 g de pentoxyde de phosphore. Le mélange réactionnel a ensuite été agité pendant 7 heures à 70°C jusqu'à la formation d'un produit visqueux brun. Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée après la réaction.

4.3.2 Phosphorylation des fibres de pâte Kraft et des fibres de pâte thermomécanique

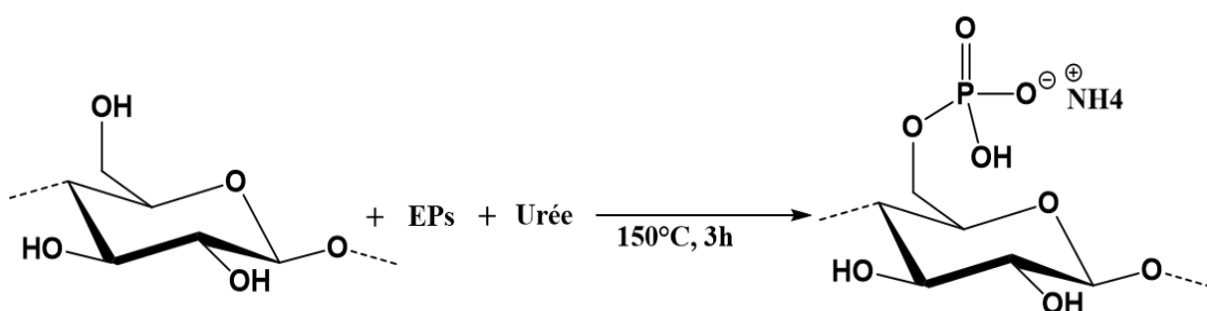


Figure 4.3 Schéma réactionnel de la phosphorylation de fibres lignocellulosiques par le système ester de phosphate/urée

Le procédé consiste à placer 44.03 g d'un ester de phosphate (0.185 mol, 1 équivalent par unité de poids atomique) et 189 g d'urée (3.145 mol, 17 équivalents par unité de poids atomique) dans un petit cristalliseur qui est ensuite chauffé à 150°C dans un four équipé d'un système d'évacuation et de piégeage de gaz. Une fois que l'urée a fondu, 30 g de fibres de pâte kraft broyées sont ajoutées au mélange réactionnel. Le mélange est laissé à 150°C pendant 3 heures et 30 minutes. Ensuite, la pâte fonctionnalisée est filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau tiède/chaude, puis à l'alcool dénaturé (deux fois 50 ml). Le produit obtenu est séché à l'étuve à 60°C (Figure 4.4).

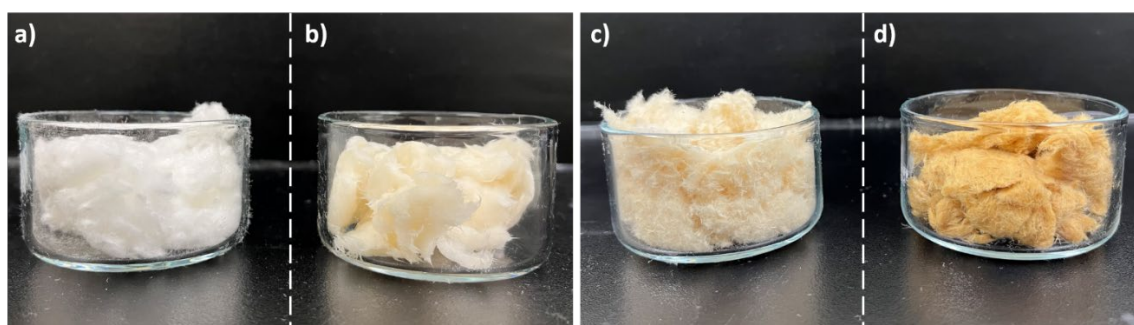


Figure 4.4 a) Fibres de kraft non modifiées, b) fibres de kraft phosphorylées, c) fibres de TMP non modifiées et d) fibres de TMP phosphorylées

4.3.3 Oxydation aTEMPO des fibres de pâte kraft

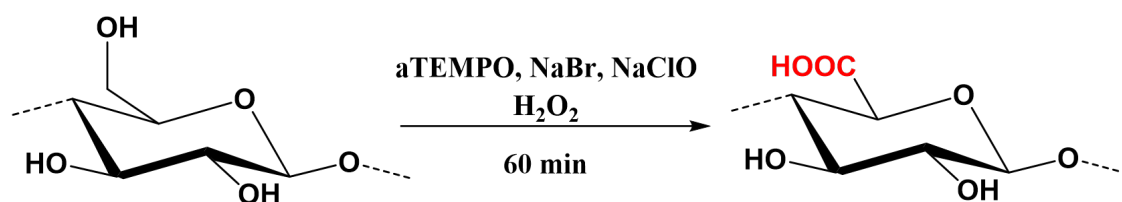


Figure 4.5 Schéma explicatif de la réaction d'oxydation de la cellulose avec le système aTEMPO/NaBr/NaClO

Le processus d'oxydation aTEMPO (Figure 4.5) est effectué sur 30 g de pâte kraft sèche, en suivant la procédure décrite par Myja et coll [56]. Tout d'abord, la pâte est dispersée dans de l'eau jusqu'à obtenir une consistance de 0.15%. Ensuite, aTEMPO (0.45 mmol/g de fibre sèche) et du bromure de sodium (3.158 mmol/g de fibre sèche) sont dissous dans

un minimum d'eau déminéralisée. Enfin, la pâte et les réactifs dissous sont introduits dans un réacteur de 5L, et la consistance finale est ajustée à 1%. Le temps de réaction démarre avec l'ajout de la première goutte d'hypochlorite de sodium (18 mmol/g). Après 60 minutes de réaction, une quantité de peroxyde d'oxygène à 1% est ajoutée pour neutraliser l'excès d'hypochlorite de sodium. La fibre oxydée obtenue après la filtration (Figure 4.6) est conservée à une température de 6°C dans une chambre froide.

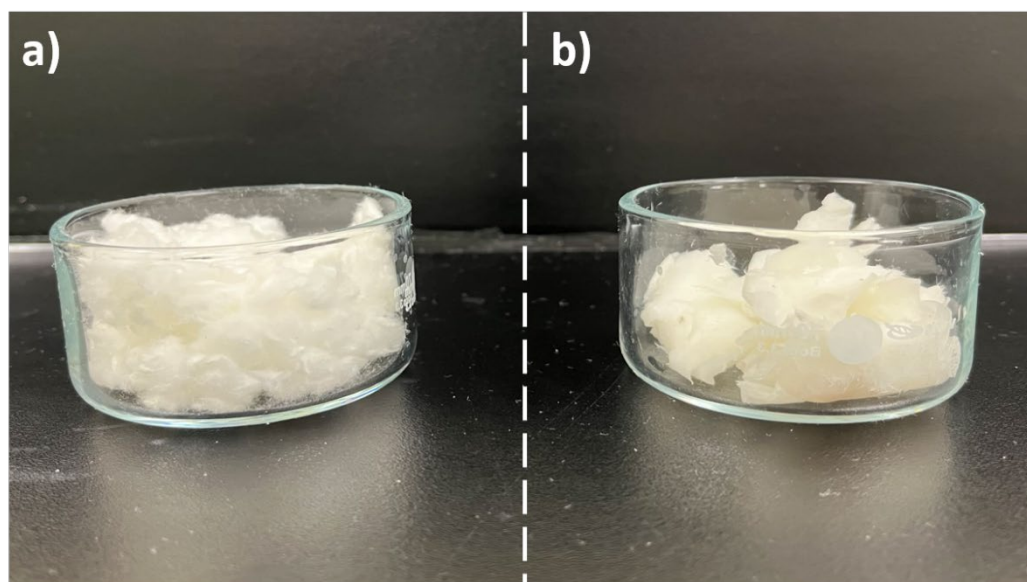


Figure 4.6 a) Fibres de kraft non modifiées et b) fibres de kraft oxydées

4.3.4 Préparation de pâte et des feuilles

La norme TAPPI T205 sp-02 [103] a été utilisée pour produire les feuilles de papier. Dans un premier temps, une quantité connue de 24 g de pâte sèche a été trempée dans de l'eau déminéralisée pendant une nuit. Ensuite, le mélange a été placé dans un désintégrateur (Figure 4.7) tournant à 3000 tours par minute pendant 11 minutes. Une suspension de 15 g de pâte sèche a été transférée dans une chaudière et diluée avec de l'eau pour obtenir une consistance de 0.15% de pâte.



Figure 4.7 Désintégrateur

La préparation de feuilles de papier avec une masse sèche de 1.2 g équivalent à un grammage de 60 g/m^2 a nécessité l'utilisation d'une formette anglaise. La formette anglaise (Figure 4.8) est un outil spécialement conçu pour la production de papier en laboratoire. Elle permet de former des feuilles de papier d'épaisseur et de densité régulières en appliquant une pression uniforme sur une suspension de pâte à papier.

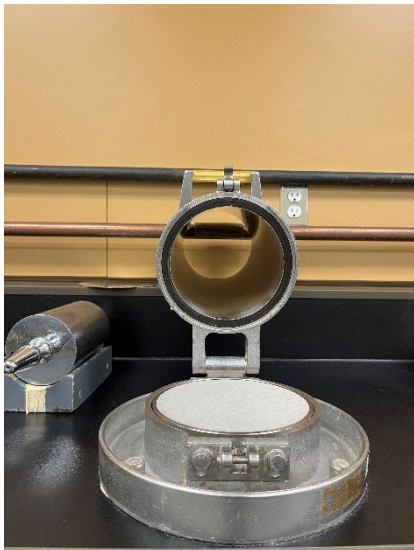


Figure 4.8 Formette anglaise

Une fois la série de feuilles préparée, les feuilles ont été envoyées à la presse (Figure 4.9) pour être pressées et séchées. La presse est une étape cruciale du processus de production de papier car elle permet de presser les feuilles pour en éliminer l'excès d'eau et d'obtenir une surface lisse et uniforme. Le processus de pressage s'est déroulé en deux étapes distinctes. Tout d'abord, un premier pressage a été effectué à une pression de 345 kPa pendant une durée de 5 minutes. Cette étape permet de réduire la teneur en eau des feuilles et de les rendre plus compactes. Ensuite, un second pressage a été effectué pendant 2 minutes pour finaliser le processus de pressage et donner aux feuilles leur forme finale.



Figure 4.9 Presse pneumatique

Une fois que les feuilles ont été pressées, elles sont envoyées à sécher dans une pièce spécialement conçue pour cela. Cette pièce est maintenue à une température de 23°C et à une humidité relative de 50%. Les feuilles sont laissées à sécher dans cette pièce pendant une journée entière afin d'assurer un séchage complet et uniforme. Après le séchage, les feuilles sont prêtes à être testées pour leur indice de formation et leurs propriétés optiques et mécaniques.

4.3.5 Préparation des agents de rétention

La préparation de polymères est une étape fondamentale dans la fabrication de feuilles de papier de haute qualité. Pour améliorer le processus de production, nous avons commencé à tester un système de rétention à deux composantes, qui est l'un des programmes les plus couramment utilisés dans l'industrie du papier. Ce système utilise une combinaison de coagulant et de flocculant. Tout d'abord, le coagulant à base de polyDADMAC (Alcofix 111) est ajouté à la suspension de fibres. Ce coagulant est préparé à une concentration de 1%, en prenant 500 μ l et en le mélangeant avec 50ml d'eau déminéralisée. Ensuite, le flocculant de type polyacrylamide (Organopol 5032) est ajouté à la suspension. Ce flocculant est préparé à une concentration de 0.25%, en ajoutant 0.125 g dans 50ml d'eau déminéralisée.

4.4 Analyses

4.4.1 Caractérisations thermiques

4.4.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage-DSC

DSC est l'abréviation de Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage), une technique utilisée pour mesurer le flux de chaleur et les propriétés thermiques des matériaux. Elle fonctionne en chauffant un échantillon et en mesurant le flux de chaleur entrant ou sortant de l'échantillon en fonction de la température. Environ 10 mg d'échantillon ont été scellés dans un creuset en aluminium et placés dans un instrument DSC (DSC 2500, TA Instruments) purgé avec de l'azote gazeux. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel Trios. Pour mesurer les propriétés thermiques, les échantillons ont été maintenus à 90°C pendant 5 minutes avant chaque test pour éliminer l'historique thermique. L'échantillon a été exposé à des températures allant de 20°C à 300°C. Les balayages de refroidissement et de chauffage DSC ont été effectués à la vitesse de 10°C/min.

Cette technique permet aux chercheurs d'étudier le comportement thermique des matériaux, notamment les transitions de phase, la fusion et la cristallisation, ainsi que les réactions entre différentes substances.

4.4.1.2 Analyse thermogravimétrique-ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique utilisée pour étudier les changements de poids d'un échantillon en fonction de la température. Elle est généralement utilisée pour déterminer la stabilité thermique et les propriétés de dégradations des matériaux.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'un analyseur Perkin-Elmer (USA) Diamond TG/DTA. Les échantillons ont été découpés en petits morceaux (10 mg) puis chauffés sous azote dans des plateaux en platine de 50°C à 105°C à une vitesse de 20°C/min. Ce type de profil de température est choisi pour éviter les déformations ou les dommages thermiques des échantillons et pour obtenir des résultats précis. La température a été maintenue à 105°C pendant 15 minutes afin d'éliminer toute l'humidité de l'échantillon. Toujours sous azote, l'éprouvette est chauffée de 40 à 600°C à une montée en température constante (10°C/min). Trois spécimens sont mesurés pour chaque composition.

4.4.1.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique est une propriété importante des matériaux qui mesure leur capacité à transférer la chaleur. L'un des moyens courants de mesurer la conductivité thermique des matériaux consiste à utiliser l'outil C-Therm qui se fonde sur la méthode de la source plane transitoire modifiée (MTPS). MTPS signifie "Méthode Transitoire de Plan Séquentiel", une technologie de mesure de la conductivité thermique des matériaux développée par C-Therm. Elle est basée sur l'analyse des variations temporelles de la température d'un matériau lorsqu'il est soumis à un flux de chaleur contrôlé

L'appareil de mesure C-Therm est conçu pour mesurer la conductivité thermique de manière non destructive en utilisant la méthode de la sonde à transfert de chaleur. Le

système est composé d'un capteur, d'un contrôleur de puissance et d'un logiciel. Au centre du capteur se trouve une source de chaleur en spirale qui permet à la chaleur de pénétrer les matériaux à travers le capteur. Pendant ce processus, une chute de tension rapide se produit au niveau de la source de chaleur, et les données associées à cette chute de tension sont utilisées pour calculer le coefficient de conductivité thermique des échantillons.

4.4.1.4 Indice limite d'oxygène-LOI

L'Indice Limite d'Oxygène (LOI) est la concentration minimale d'oxygène dans l'air respirable nécessaire pour maintenir une combustion adéquate et empêcher l'inflammation ou l'explosion dans un environnement confiné. Les mesures de l'indice d'oxygène ont été effectuées conformément à la méthode standard ASTM D2863-00.

4.4.2 Caractérisations physico-chimiques

4.4.2.1 Détermination du taux de phosphore par UV-visible

Le pourcentage de phosphore dans les fibres modifiées a été déterminé par une méthode en deux étapes. Dans un premier temps, la digestion de fibres dans l'acide sulfurique concentré et le peroxyde d'hydrogène permet de dissoudre la matière organique des fibres phosphorylées [104]. Dans un deuxième temps, une technique par analyse UV-visible a été mise en place pour quantifier les ions phosphates présents en solution. L'heptamolybdate d'ammonium réagit avec les ions phosphates en condition acide (présence d'acide sulfurique concentré) pour former un complexe d'une couleur bleue. Pour déterminer le taux de phosphore des fibres, un étalonnage a été réalisé en préparant des solutions ayant des concentrations connues en phosphore allant de 3 à 60 ppm, ces solutions sont préparées à partir d'un mélange de KH_2PO_4 de 150 ppm, puis d'acide sulfurique à 1N, d'heptamolybdate d'ammonium à 0.055M et enfin du sulfite de sodium à 10% $\frac{m}{v}$.

Une courbe d'étalonnage (Figure 4.10) a été tracée pour déterminer dans le futur les taux de phosphore des fibres modifiées.

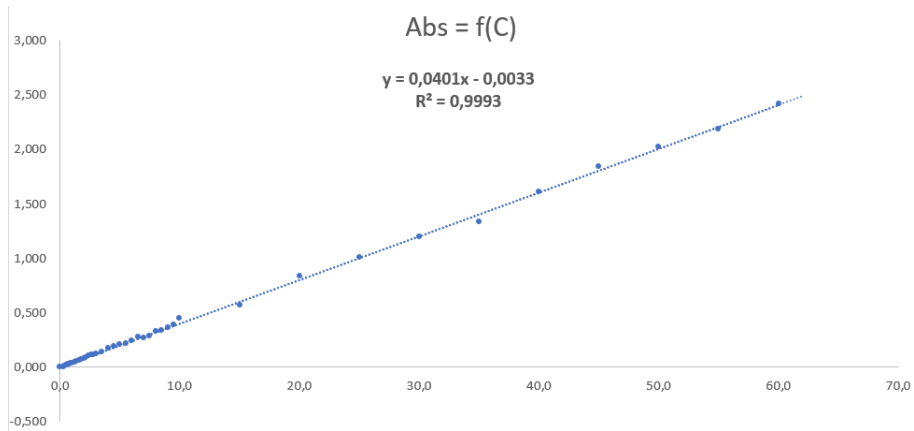


Figure 4.10 Courbe d'étalonnage du taux de phosphore

$$m_f = V_f \times \frac{m_d}{V_d}$$

m_f : masse de fibres dans la fiole UV-visible en mg

V_f (Volume de solution de fibres digérées) = 0.125 ml

m_d (Masse de fibres digérées) = 500 mg

V_d (Volume de la fiole) = 100 ml

$$m_p = \frac{[H_2PO_4^-] \times V_c \times M_p}{M(H_2PO_4^-)}$$

m_p : masse de phosphore dans la fiole l'analyse UV-visible en mg

$[H_2PO_4^-]$: concentration des ions $H_2PO_4^-$ en mg/L

V_c (Volume de la cuve en L) = 10 ml

M_p (Masse molaire du phosphore) = 30.97 g/mol

$M(H_2PO_4^-)$ = 97 g/mol

$$\text{Taux de phosphore} = \frac{m_p}{m_f} \times 100$$

4.4.2.2 Détermination de la charge totale

La charge totale de notre fibre modifiée a été déterminée par un dosage conductimétrique.

Tout d'abord, une acidification de notre pâte modifiée a été faite. La fibre sous la forme hybride a été lavée deux fois pendant 30 minutes avec une solution d'HCl (0.1N) puis a été

laissée sécher à température ambiante pendant 24 heures. Une fois la forme PKF-H est obtenue, 0.5 g de ces fibres ont été transférés dans un grand bécher contenant 500 ml d'eau et 1ml de NaCl (0.5M). Le titrage a été réalisé en utilisant un dosimètre (Dosage V2009 Omion 150) avec une solution de NaOH à une concentration de 0.1N.

4.4.2.3 Distribution de la longueur de fibre

La longueur des fibres est mesurée par l'appareil L&W Fiber Tester. L'analyseur permet de calculer la longueur arithmétique ainsi que le pourcentage des fines de chaque fibre pendant environ 3 minutes. Cet outil permet de déterminer si les fibres ont été dégradées pendant la phosphorylation, en comparant leur longueur avant et après la modification.

4.4.2.4 Rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS, abréviation de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») est une technique de l'analyse associée à la microscopie électronique basée sur la génération de rayons X caractéristiques qui révèlent la présence du phosphore, d'azote et du carbone présents dans les échantillons.

4.4.2.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (15 kV, pression variable) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM/EDX, Hitachi SU1510 avec Oxford X-max 20 mm²) a été utilisée pour évaluer la composition chimique de la surface des fibres phosphorylées alkylées. Les échantillons de fibres ont été directement montés sur un ruban double face conducteur, sans métallisation.

4.4.2.6 Microscope confocal à balayage

Un microscope confocal à balayage laser (CLSM) est une technique d'imagerie qui utilise la lumière laser pour produire des images tridimensionnelles haute résolution d'échantillons. Le microscope fonctionne en éclairant un petit point de l'échantillon avec un faisceau laser et en mesurant la lumière qui est réfléchié ou émise par l'échantillon. Le faisceau laser est balayé sur l'échantillon, et la lumière détectée est recueillie par un

détecteur et utilisée pour construire une image. Ce processus est répété à différentes profondeurs dans l'échantillon, produisant une pile d'images 2D qui peuvent être reconstruites en une image 3D. Un microscope confocal à balayage laser (CLSM) haute résolution (KEYENCE VK-X1000) a été utilisé pour observer la surface tridimensionnelle (3D) des échantillons.

4.4.3 Caractérisations non destructives des feuilles

Les principaux tests non destructifs sont l'opacité, la blancheur et l'indice de formation.

4.4.3.1 Opacité et blancheur :

Les mesures d'opacité et de blancheur ont été effectuées à l'aide de l'appareil Technibrite TB-IC, conformément aux méthodes standard TAPPI T452 om-02 et T425 om-08.

La blancheur est déterminée par le facteur de réflectance de la lumière bleue à une longueur d'onde de 457 nm, mesuré à l'aide d'un réflectomètre et exprimé en %ISO de blancheur. Quant à l'opacité, elle est définie comme la capacité d'un corps à bloquer le passage de la lumière, et elle est mesurée conformément à la norme T425 om-02.

4.4.3.2 Indice de formation

Le Kaptra Vision 9000 Formation Tester a été utilisé pour analyser la formation des feuilles. Le système fournit un indice de formation (IFK) qui indique l'uniformité de la feuille, les valeurs IFK plus petites étant préférables. L'instrument mesure également la distribution de la taille des zones de haute et de basse densité sur la feuille pour différentes catégories de taille. Pour évaluer l'uniformité de la feuille, il est important de prendre en compte non seulement le nombre de points de haute et de basse densité, mais aussi le rapport entre ces deux types de points (DLR). Un DLR proche de 100% signifie qu'il y a un équilibre entre les zones denses et les zones moins denses de même taille dans la feuille. En revanche, un DLR bien inférieur à 100% indique que la feuille présente de nombreux vides et une porosité plus élevée [82].

4.4.4 Caractérisations destructives des feuilles

Les tests mécaniques principaux comprennent le test de résistance à l'éclatement, le test de déchirure et le test de rupture. Le test de résistance à l'éclatement consiste à mesurer la pression maximale que le papier peut supporter sans se briser. Cette propriété est évaluée à l'aide d'un éclatomètre de type Mullen dans un environnement contrôlé à une température de 23°C et une humidité relative de 50%. L'indice d'éclatement est utilisé pour relier la résistance à l'éclatement au grammage de l'échantillon et les mesures sont effectuées selon la technique TAPPI T403 om-97.

Le test de déchirure est effectué à l'aide d'un déchiro-mètre Elmendorf Tearing tester Thwing-Albert, conformément à la méthode TAPPI T414 om-98. Il mesure la force requise pour déchirer un échantillon de papier sur une longueur déterminée. L'indice de déchirure est ensuite calculé en fonction du grammage et exprimé en $\text{mN.m}^2/\text{g}$.

Le test de résistance à la rupture est effectué à l'aide d'un appareil Insertion 4201, conformément à la norme TAPPI 494 om-01. Ce test permet de mesurer la force de traction du papier. Le résultat est exprimé en kilogrammes, qui correspond à la longueur maximale que peut supporter une bande de papier suspendue avant de se rompre sous son propre poids. L'indice de rupture, exprimé en N.m/g , reflète la force nécessaire pour rompre la feuille par unité de longueur de papier.

Chapitre 5 - Article scientifique 1 : Amélioration de la formation et de la résistance mécanique des feuilles fabriquées à partir de fibres phosphorylées hautement chargées grâce à l'utilisation de polymères cationiques

5.1 Avant-propos

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « Improving the formation and mechanical strength of sheets made from highly charged phosphorylated fibers through the use of forming agents ». Cet article a pour objectif de mettre en lumière l'importance capitale des agents de rétention polymériques, également appelés agents de formation, lors de la production de feuilles de qualité supérieure à partir de fibres phosphorylées hautement chargées. Cet article a été soumis à la revue scientifique « Journal of Natural Fibers »

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

Hamid Lamoudan

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : hamid.lamoudan@uqtr.ca

Lahbib Abenghal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : lahbib.abenghal@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : francois.brouillette@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Lamoudan est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences, a analysé les données et a préparé le manuscrit. M. Abenghal, a participé à la révision du manuscrit. M. Brouillette, directeur de la thèse, est participé à la correction du manuscrit et est responsable de toute la correspondance pendant le processus de soumission et de la re-soumission de l'article révisé.

5.2 Résumé

La fabrication de feuilles à partir des fibres phosphorylées hautement chargées (charge totale de l'ordre de 2700 mmol/kg) est une étape très difficile en raison de la forte répulsion électrostatique et à l'adhésion de la feuille aux surfaces métalliques de la machine à papier, ce qui conduit à la fabrication des feuilles avec une mauvaise formation. Dans ce premier article, Nous avons étudié la possibilité de former des feuilles en utilisant des agents de rétention classiques (coagulants et floculants cationiques) non pas pour améliorer la rétention de charges minérales ou de fibres de faibles dimensions, mais pour contrer la forte répulsion interfibrilles causée par la charge élevée des fibres phosphorylées. Le coagulant à base de polyDADMAC est utilisé comme agent neutralisant pour atténuer l'effet néfaste de la charge anionique très élevée des fibres phosphorylées, et le floculant à base de c-PAM est ajouté pour former des microflocs capable d'être agglomérés pour former une

feuille uniforme avec une meilleure distribution de fibre. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation des agents de rétention polymériques permet d'améliorer significativement l'indice de formation de la feuille (diminution de IFK=133 à 17), ce qui est une très bonne valeur par rapport aux fibres de pâte kraft non modifiée dont l'indice de formation est de 35. Les mesures des propriétés physiques ont démontré que la réaction de phosphorylation, en utilisant 1 éq d'ester de phosphate/éq unité anhydroglucose, conduisait à une amélioration importante par rapport à la fibre de pâte kraft, environ 112% et 67% pour les indices d'éclatement et de rupture, jusqu'à 59% pour l'allongement et 177% pour l'absorption de l'énergie de rupture (TEA). Par contre, une diminution de 68% de l'indice de déchirure a été observée. Les feuilles composées de fibres phosphorylées et d'agents de rétention apportent donc une excellente formation et une meilleure résistance, allant même jusqu'à surpasser les feuilles composées uniquement de pâte kraft et de pâte phosphorylée sans agents de rétention.

5.3 Abstract

The fabrication of paper or cardboard sheets with phosphorylated pulp fibers has proven to be a difficult task using traditional papermaking techniques. This problem is mainly attributed to the very high anionic charge of phosphorylated fibers. In the present work, we propose the use of cationic retention polymers as a neutralizing agent to attenuate the detrimental effect of the very high anionic charge of phosphorylated fibers and to promote the formation of microflocs that can be agglomerated into a uniform sheet with sufficient strength. The results obtained show that using positively charged retention agents significantly improves the sheet formation index. The quality of a phosphorylated fiber sheet, expressed by the Kaptra formation index (KFI), is reduced from 133 to 17, which is a very good value when compared to unmodified kraft pulp fibers, which have a formation index of 35. Physical property measurements revealed that the phosphorylation reaction, using 1 mol of phosphate ester per equivalent of anhydroglucose units, resulted in a significant improvement over unmodified kraft pulp fibers (about 112% and 67% for burst and tensile indices). This study demonstrates that the use of cationic retention agents reduces the impact of the charge of the phosphorylated fibers on the overall sheet quality.

Keywords: Coagulant, Flocculant, Formation, Kraft pulp fibers, Phosphorylation, Physical properties, Retention

5.4 Introduction

In recent decades, the substitution of fossil-based products with biomaterials such as natural fibers has attracted increasing interest due to their recyclability, biodegradability and renewability. However, their high flammability and low thermal stability pose serious problems for certain applications. Therefore, chemical or physical modifications are required to impart a flame-retardant character to fibers. Phosphorylation is one of the most known modifications conferring a flame-retardant character to lignocellulosic fibers. Phosphorylated fibers are produced by adding phosphorus-containing groups to reactive cellulose hydroxyls, as well as to hemicelluloses or even, to a lesser extent, lignin. Although these fibers have advantageous properties, such as their potential to be used as flame retardant materials (Fiss et al. 2019; Li et al. 2019; Rol et al. 2019), for ion exchange (Shi, Qian, and Jing 2020; Oshima et al. 2008) and for insulation (Ghanadpour et al. 2015, 2018), they are not yet widely commercialized. Phosphorylated fibers are capable of achieving high electrostatic charges, in excess of 2500 mmol/kg (Shi et al. 2015), making them particularly useful for insulation, where strong interfiber repulsion is required to make a resilient voluminous material. Nevertheless, the repulsion between fibers can be problematic when it comes to producing materials such as sheets. The use of phosphorylated fibers in the manufacture of sheets using traditional methods creates several challenges. First, the fibers bear a high negative charge causing a strong repulsion between them, making the formation of high-quality sheets a difficult task. Also, the modified fibers tend to stick to various metallic parts of the papermachine, leading to production issues such as equipment downtime and low sheet quality. Additionally, modifying the fibers can cause a reduction in certain mechanical properties of the paper, such as stiffness, which can have an adverse effect on the sheet formation process.

To overcome these problems, we propose to use cationic polymeric additives to neutralize PF anionic charge before sheet formation. These additives are widely used in papermaking, in particular to improve the retention of fines and charges in the wet-end of the paper

machine. In this work, the cationic polymeric additives will be added not to improve charge retention or fine retention, but to counter the strong interfiber repulsion occurring in the phosphorylated fibers suspension.

Retention aids act by several particle aggregation mechanisms (Hubbe, Nanko, and McNeal 2009). The destabilization of the suspension depends on the nature of the flocculant and can be achieved by charge neutralization, patching, or bridging (Csempesz 2000). One of the most important quality parameters of a paper sheet is formation, while retention (fine and charge) is an important issue in terms of productivity and stability of the paper machine wet end. Formation and retention are two parameters that are almost always required for high-quality papermaking (Hartley and Banerjee 2008; Yan, Lindström, and Christiernin 2006). According to some studies, multi-component retention systems improve dewaterability and flocs strength while also a higher reflocculation capacity than single polymer systems (Raj et al. 2017; Yoon and Deng 2004). Dual polymer flocculation produces more condensed flocs, higher settling velocity, and higher solid content in the sediment than single polymer flocculation, which improves some paper properties forming loops and tails between the fibers of the molecular units (Seo et al. 2020; Zhou, Li and Zhang 2021) Classical dual systems are frequently composed of a short-chain cationic polymer with a high charge followed by an anionic polymer with a high molecule weight. First, the short-chain cationic polymer creates a primary flocculation using the patch model, and then the anionic polymers connect the primary flocs using interparticle bridging (Mansri et al. 2019). Dual polymer systems provide greater control because one polymer can be added early in the papermaking process and another late in the process. This allows for optimal charge neutralisation before bridging with the second component.

Given the highly anionic charge of phosphorylated fibers, our study investigates the feasibility of manufacturing sheets using a cationic-cationic polymeric retention aid system comprising of a coagulant (polyDADMAC) and a flocculant (cationic polyacrylamide (cPAM)). To fully characterize the phosphorylated fibers, we employed a combination of techniques, including SEM-EDX, fiber length distribution analysis (FQA), thermogravimetric analysis (TGA), and zeta potential measurements. Additionally, we used conductometric titration to accurately quantify the total charge density of

phosphorylated fibers. The Kaptra Formation Index (KFI) and reconstructed images were used to evaluate the uniformity of sheet formation. Furthermore, the mechanical properties of phosphorylated sheets produced using the retention aid system were examined and compared to those of sheets made from untreated fibers.

5.5 Experimental

5.5.1 Materials

The pulp material used in this study was bleached softwood kraft pulp fibers (KF) provided by Kruger Wayagamack Inc. (Trois-Rivières, Canada). All chemical reagents were used as received from different suppliers: 1-decanol, polyphosphoric acid and phosphorous pentoxide (Sigma-Aldrich), and urea (Alfa Aesar).

The typical cationic polyelectrolytes used in this study were provided by Ciba. The coagulant is a poly (diallyldimethylammonium chloride) (polyDADMAC, Alcofix 111) with a molecular weight of 600kDa and a very high charge density. The flocculant is a cationic polyacrylamide (Organopol 5032) with a high molecular weight and a charge density of 1.2 mmol/g.

A phosphate ester (PE) was used to phosphorylate KF. It was synthesized using 1-decanol, polyphosphoric acid and phosphorus pentoxide. Decanol (100 g) was heated to 70°C under stirring for 15 min. Polyphosphoric acid (26.9 g) was added in small portions until total dissolution, followed by phosphorus pentoxide (26.9 g). The reaction mixture was stirred for 7 hours at 70°C until a brown viscous product was obtained. No further purification has been made.

5.5.2 Handsheet preparation

KF were phosphorylated using the previously synthesized phosphate monoester. The modification was carried out in molten urea according to the method described by Shi et al (2014). The molar ratio of urea:anhydroglucose units was set at 17:1. Three different molar equivalents of PE: anhydroglucose units were used: 3, 2 and 1:1. Modified fibers were

identified as PKF1, PKF2 and PKF3 according to the molar ratio of PE. To simplify the calculation of the AGU content of the fibers, KF were assumed to contain only cellulose.

Handsheets with a target basis weight of 60 g/m^2 were prepared according to a slightly modified version of standard method TAPPI/ANSI T 205 sp-18. First, 24 g of dry pulp were soaked overnight in deionized water. The pulp suspension was disintegrated in the standard disintegrator at 3000 rpm until all fiber bundles were dispersed. In order to accurately control the contact time between fibers and polymers, the original tank of the handsheet machine was replaced with a 14 cm deep plastic tank, and a dynamic drainage jar (DDJ) was installed on top of it (Figure 5.1). The sheets were prepared by adding first 800 ml of fiber suspension (0.15% consistency) into the DDJ and stirring for 20 seconds. Next, the coagulant was prepared according to the dosages given in Table 1 and poured into the DDJ tank while stirring for 60 seconds. The flocculant solution, prepared according to the dosages given in Table 5.1, was injected into the DDJ tank while stirring for 3 minutes. The valve was opened to drain the suspension at the end of the mixing step. The injection sequence of the polymers is very important. Indeed, the two-component system requires a certain contact time between the different components and the fibers. The injection sequence is summarized in Table 5.2.

The prepared sheets were stored in an air-conditioned environment (temperature of $23 \pm 1^\circ\text{C}$ and relative humidity of $50 \pm 1\%$) according to standard method TAPPI/ANSI T 402 sp-21 for further optical and mechanical tests.

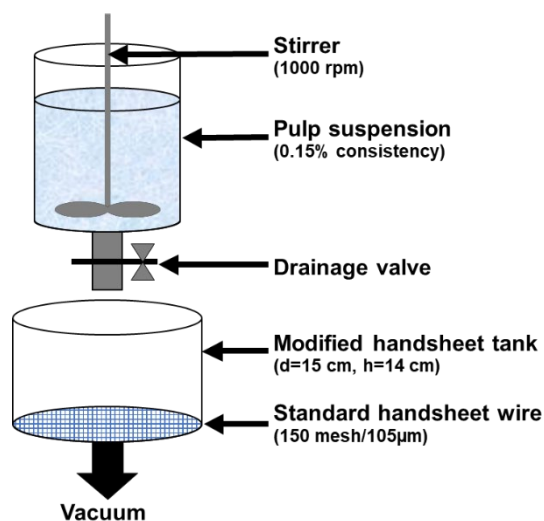


Figure 5.1 Modified handsheet machine**Table 5.1 Experimental conditions**

Coagulant, polyDADMAC (mg/g fibers)	1.14
Flocculant, C-PAM) (mg/g fibers)	6.25
Consistency (%)	0.15
pH of suspension	9
Rotational speed (rpm)	1000

Table 5.2 Cationic polyelectrolytes injection sequence

Time (s)	Task
0	Introduction of the suspension in the Dynamic Drainage Jar
20	Injection of coagulant
60	Injection of flocculant
180	Stop agitation

5.5.3 Characterization of modified fibers

5.5.3.1 Electrostatic properties

The total charge of phosphorylated fibers was measured by conductimetric titration according to the SCAN-CM 65:02 method using a Thermo (USA) Orion conductometer (Model 150) and a Metrohm Brinkmann (USA) automated titrator (Dosimat 765) under an inert nitrogen atmosphere.

5.5.3.2 Water retention value measurement

Water retention value measurement (WRV) is an analytical technique that uses centrifugation to determine the amount of water retained in a fiber pad under conditions well defined in the norms. According to the TAPPI UM 256 (2015) method, the procedure

is carried out by dispersing 1g of fibers in 30 ml of deionized water for 24 h at room temperature. Then, the wet fibers are centrifuged with a relative centrifugal force of 3000 g for 15 min to remove excess water. After centrifugation, the samples are measured and dried at 105 °C for 12 hours to determine the dry mass. The water retention value is calculated according to equation 1.

$$\text{WRV} = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (1)$$

5.5.3.3 Elemental analysis

The determination of the phosphorus content of modified fibers was carried out by a two-step method. In the first step, fibers are digested in concentrated sulfuric acid and hydrogen peroxide. In the second step, the phosphate ions present in solution are quantified by UV-Visible spectrophotometry. To determine the phosphorus content of the fibers, a calibration curve was obtained by preparing solutions with known phosphorus concentrations from 3 to 60 ppm. These solutions are prepared from mixtures of KH_2PO_4 (150 ppm), 1 N sulfuric acid, 0.055M ammonium heptamolybdate, and 10% w/v sodium sulfite (Mahadevaiah Kumar et al. 2007). The absorbance of solutions was measured at a wavelength of 715 nm with a Hach FN 1280x spectrophotometer.

5.5.3.4 Scanning electron microscopy (SEM)/Energy dispersive X-ray (EDX)

Scanning electron microscopy (15 kV, variable pressure) coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX, Hitachi SU1510 with Oxford X-max 20 mm²) was used to track structural changes occurring at fiber surface during the phosphorylation reaction, and to evaluate the phosphorus content and its distribution on the surface of treated fibers. Samples were directly mounted on a conductive double-sided tape, without metallization. The phosphorus degree of substitution (DS_p) was calculated with the following equation:

$$\text{DS}_p = \frac{162 \times \text{P}(\%)}{3100 - 80\text{P}(\%)}$$

5.5.3.5 Fiber length distribution

A Lorentzen & Wettre Fiber Tester Plus fiber quality analyzer (FQA) was used to determine the mean arithmetic fibre length, length weighted percentage of fines, and fibre width. The analyzer takes the sample and calculates the length of each fibre for about 3 minutes. By comparing unmodified and modified fibers, the extent of fiber degradation occurring during phosphorylation can be evaluated.

5.5.3.6 Sheet characterization

The Kaptra Vision 9000 Formation Tester was used to evaluate sheet formation. The system determines the intensity of light transmitted through the sheet and produce a reconstructed image of showing low- and high-density areas and calculates a formation index (KFI) that reflects sheet uniformity. Lower KFI values indicate a better formation.

The physical properties of the sheets were measured according to TAPPI standard methods: the tensile index was measured with an Instron 4201 (TAPPI/ANSI T 494 om-22), the tear index was evaluated using an Elmendorf tearing tester (TAPPI/ANSI T 414 om-21), and the burst index was measured according to TAPPI/ANSI T 403 om-22.

Finally, brightness was determined with standard method TAPPI T 452 om-18 using a Technibrite TB-IC.

5.6 Results and discussion

5.6.1 Characterization of Modified Fibers

Figure 5.2 shows SEM images of KF and PKF obtained with different PE molar ratios. The FQA results clearly show that the phosphorylation reaction slightly affects fiber length with three moles of PE (PKF3). The SEM results confirm the mild reaction conditions used lead to a very limited fiber cleavage while also preserving their surface aspect. Table 5.3 gives the average fiber length, surface charge and total charge, measured before and after phosphorylation. As expected, after phosphorylation with 3 moles of PE, the small amount of microfibrils present on the surface of the unbeaten kraft pulp fibers disappeared. This

can be attributed to an increase in the acidic character of the reaction environment (acidolysis), which affects exposed microfibrils.

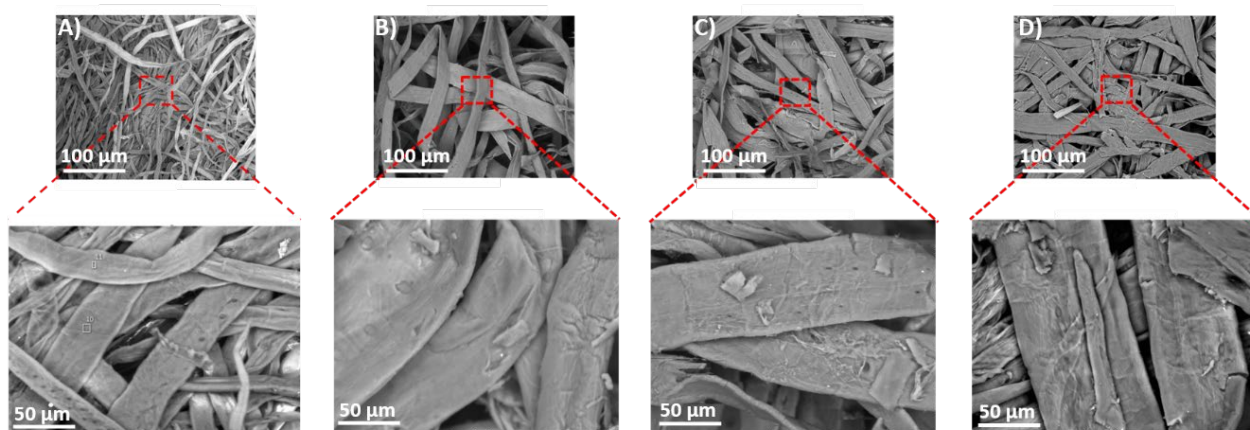


Figure 5.2. SEM images of fibers: (A) Unmodified KF; KF modified with (B) 1 mol PE, PKF1; (C) 2 mol PE, PKF2; (D) 3 mol PE, PKF3

Table 5.3 Charge density and dimensional properties of fibers before and after phosphorylation

Sample	Molar ratio PE: KF	Charge content (mmol/kg)	Surface charge (mmol/kg)	Average fiber length (mm)	Average fiber diameter (μm)
KF	-	230 \pm 15	30 \pm 5	2.041 \pm 0.03	25.7 \pm 0.2
PKF1	(1 :1)	2700 \pm 20	350 \pm 15	1.99 \pm 0.01	31.9 \pm 0.1
PKF2	(1 :2)	3618.8 \pm 40	470 \pm 10	1.75 \pm 0.02	32.4 \pm 0.3
PKF3	(1 :3)	3719.7 \pm 30	477 \pm 10	1.61 \pm 0.01	32.8 \pm 0.1

A conductimetric titration with a 0.1 N NaOH solution was used to estimate the total charge of KF and PKF. There are generally very few sulfonate or carboxylate groups in kraft pulp fibers. The V-shaped curve in Figure 5.3a of the native kraft fibers (KF) clearly indicates

a low presence of acid groups such as sulfonate and carboxyl. The negative charge of approximately 230 $\mu\text{eq/g}$ observed during the conductimetric titration of the unmodified fibers is a result of the pulping procedure used in the production of kraft pulp fibers (Shi et al. 2015; Ablouh 2021). In the case of PKF1 (Figure 5.3b), the total charge value was found to be 2833 mmol/kg, which is 11 times higher than that of the unmodified fibers. Typically, phosphorylation with 3 equivalents of phosphate ester (PKF3) results in a significant increase in the total charge, reaching an optimal value of around 3719 mmol/kg. We can assume that the increased anionic charge in PKF is essentially due to the addition of phosphates. In consequence, the different parts of the titration curve of PFK represent the neutralization of both protons of the cellulose phosphate monoester. The titration curve for PKF1 is shown in Figure 5.3b. Diluted HCl (20 mL, 0.1M) was added to the pulp suspension to facilitate the detection of the first endpoint. In this first section of the curve (Zone 1), strong acidic groups are neutralized and a strong decrease of the conductivity is observed. For PKF1, the first endpoint is found at 21.28 mL of added 0.1M NaOH, indicating a very low amount of strong acid groups. We can assume that the neutralization of both protons of the phosphate groups occurs in the second part of the curve (Zone 2) (from 21.28 to 36.02 mL). The total amount of anionic charge detected (in mmol/kg fibers) should correspond to twice the amount of phosphorus found in PKF (also in mmol P/g fibers) since each phosphate groups bears two protons. Finally, after the second endpoint (Zone 3), the conductivity rises sharply due to the presence of excess hydroxide ions.

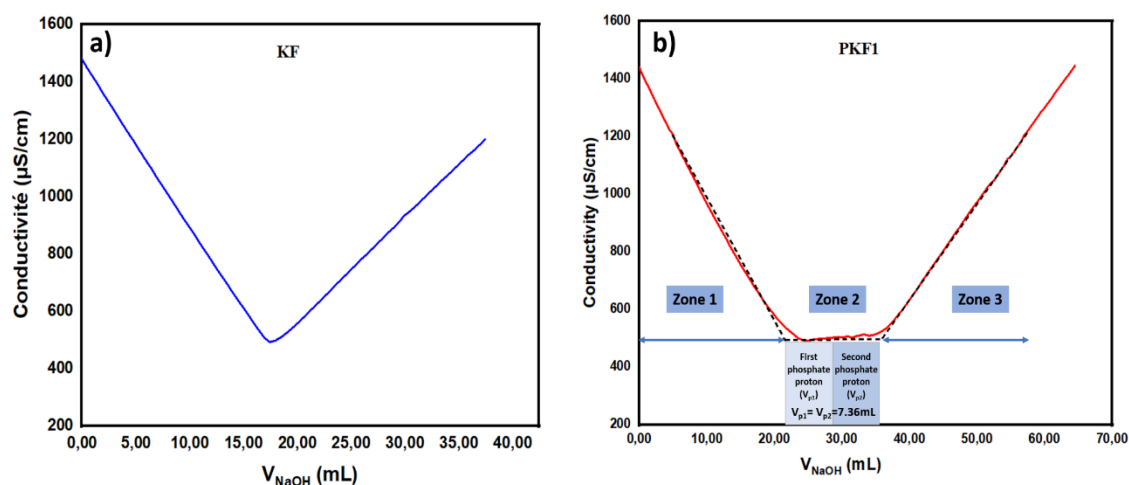


Figure 5.3 Conductimetric titration of (a) native kraft fibers and (b) phosphorylated kraft fibers (PKF1)

Table 5.4 shows the average fiber length, water retention value, and charge content, measured before and after phosphorylation. The water retention value for the studied samples is 1.01 for kraft pulp and 1.07, 1.68 and 1.88 for PKF1, PKF2 and PKF3 respectively. PKF3 exhibited the highest WRV among the three phosphorylated fiber types with an average. This can be explained by its higher degree of substitution compared to the other samples. Furthermore, the presence of phosphate groups on the surface of cellulosic fibers increases the hydrophilicity of the fibers and their counter-ion is able to break the hydrogen bonds, which promotes the penetration of water into fiber pores.

The increase in diameter of PKF compared to unmodified KF (an increase from 25.7 to 32.8 μm) can be explained by the increase of the internal repulsive effect in the structure of the fibers which leads to their swelling.

Table 5.4 Water retention value, charge density and dimensional properties of fibers before and after phosphorylation

Sample	Molar ratio KF: PE	Charge content (mmol/kg)	Surface charge (mmol/kg)	Average fiber length (mm)	Average fiber diameter (μm)	WRV (g water/g fibers)
KF	-	230 \pm 15	30 \pm 5	2.041 \pm 0.03	25.7 \pm 0.2	1.01 \pm 0.01
PKF1	(1 :1)	2833 \pm 20	350 \pm 15	1.99 \pm 0.01	31.9 \pm 0.1	1.07 \pm 0.01
PKF2	(1 :2)	3618.8 \pm 40	470 \pm 10	1.75 \pm 0.02	32.4 \pm 0.3	1.68 \pm 0.01
PKF3	(1 :3)	3719.7 \pm 30	477 \pm 10	1.61 \pm 0.01	32.8 \pm 0.1	1.88 \pm 0.01

Table 5.5 shows the results of the analyses performed to determine the phosphorus content of the fibers, using EDX and UV-visible spectroscopy, on the different samples prepared. The DS_p was calculated using two different methods to establish a comparison between the relative amount of phosphate found on the surface and in the whole fibers. The DS_p calculated by elemental analysis ranged from 0.23 to 0.3 and the DS_p obtained by UV-

visible spectroscopy titration varied from 0.11 to 0.14. The two methods of analysis give values that agree with the molar ratio used. The difference between the two methods is that the elemental analysis gives the percentage of phosphorus present on the surface of the fibers, while the UV-visible spectroscopic titration gives the percentage of phosphorus by mass (the fibers are digested in a concentrated acid).

Table 5.5 Phosphorus content of fibers

Sample	Phosphorus			
	EDX (Surface)		UV-visible spectroscopy (Total)	
	P (%)	DS _P	P (%)	DS _P
KF	-	-	-	-
PKF1	4.1±0.1	0.23±0.02	2.2±0.1	0.11±0.01
PKF2	4.4±0.1	0.26±0.02	2.5±0.1	0.14±0.01
PKF3	4.9±0.1	0.3±0.1	2.6±0.1	0.14±0.02

5.6.2 Characterization of handsheets

The formation quality of a paper sheet can be assessed visually by looking through it. Figure 5.4 illustrates the visual aspect of 60 g/m² handsheets prepared with KF, PKF1 without polymeric additives, and PKF1 with polymeric additives. Several light and dark spots of varying sizes are visible, where the black spots are areas with many agglomerated fibres and the light areas are zones with fewer fibres or even holes. The quality of the formation is expressed by a single number, the KFI index, reflecting the overall uniformity of the sheet. Using positively charged retention agents improves the sheet formation index significantly. KFI is reduced from 133 to 17 (Figure 5.5), which is an excellent value compared to unmodified kraft pulp fibres, which have a KFI of 35. As mentioned before, cationic coagulants and flocculants were not used to increase the retention of fines or mineral fillers, but to promote the formation of microflocs that can be agglomerated and

thus obtain a good uniformity of sheet formation. When manufacturing sheets from phosphorylated fibers without the addition of retention agents, their formation is poor and the sheet adheres strongly to the metal plate upon drying, as it is clearly shown in Figure 5.4B.

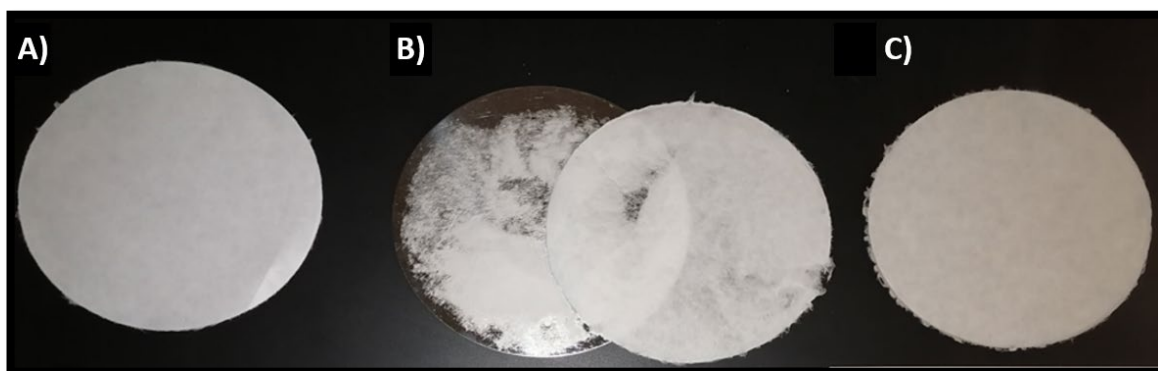


Figure 5.4 Visual aspect of 60 g/m² handsheets prepared with (A) KF, (B) PKF1 without polymeric additives, and (C) PKF1 with polymeric additives

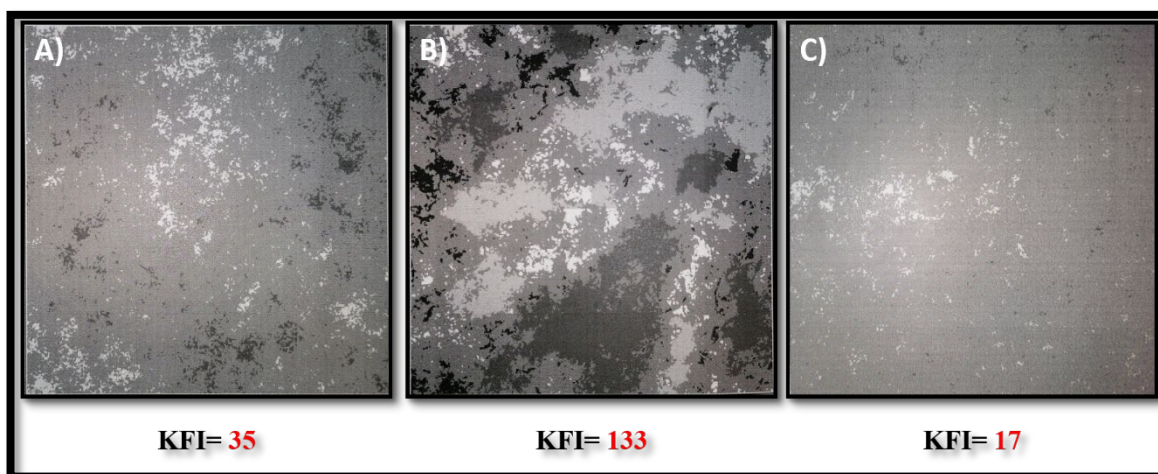


Figure 5.5 Reconstructed image and KFI value of (A) KF, (B) PKF1 without polymeric additives, and (C) PKF1 with polymeric additives.

Sheets made from phosphorylated fibers without the addition of retention agents have such poor properties that it is almost impossible to compare them to KF sheets. In consequence,

the optical and mechanical properties of only PK sheets with additives were measured and compared to the unmodified pulp control KF handsheets. Results are shown in Table 5.5 for samples obtained with 1 to 3 moles of PE. The mechanical properties of formed sheets are dramatically improved when phosphorylated kraft pulp fibers are treated with 1 or 2 moles of PE. This is expected because increasing the number of PE moles causes an increase in the acidity of the reaction medium, which primarily affects the exposed microfibrils, resulting in a slight decrease in fibre length (see Table 5.3). The polymeric retention agents provide better strength to sheets prepared from PKF1 and PKF2, even outperforming sheets made from unmodified KF. On the other hand, the tear index decreased by almost 70%. However, it is important to note that is the only tested property that depends on the intrinsic strength of fibers rather than interfiber bonds. It was not possible to measure all mechanical properties for PKF3. TEA, break index, and elongation were not determined because of the brittleness of the sheet, which is due to a significant reduction in the average size of the fibres, making them unsuitable for paper or cardboard manufacturing.

The addition of polymeric retention agents improves the mechanical properties of the paper. It holds the fibres together, resulting in a more interconnected network and a more mechanically stable structure. This, in turn, improves sheet formation.

Finally, the increase in PE molar ratio during phosphorylation significantly reduces sheet brightness. The effect is a typical effect of phosphorylation that could represent a drawback for standard paper products, but should have limited impact on other applications such as insulation.

Table 5.6 Physical and optical properties of sheets

Sample	Thickness (mm)	ISO brightness (%)	Burst index (kPa m ² /g)	Tear index (mN m ² /g)	Break index (N.m/g)	TEA (J/m ²)	Elongation (%)
--------	-------------------	--------------------------	--	--------------------------------------	------------------------	-------------------------	-------------------

KF	0.175	86.8	1.42	3.2	22.14	14.88	1.49
PKF1	0.18	77.08	3.02	0.96	37.8	41.3	2.375
PKF2	0.175	72.05	2.38	0.97	30.88	30.33	1.772
PKF3	0.27	63.29	0.58	0.68	n.a.*	n.a.*	n.a.*

n.a.* = not analyzed

5.7 Conclusions

This work presents a technique for producing sheets from highly charged phosphorylated fibers, a subject that has not been previously explored. This approach offers an environmentally friendly alternative to certain products. The use of cationic polymers, acting as a coagulant and flocculant, during the manufacturing process, has been found to be an effective method for improving the formation process and ensuring the uniformity of the sheets. The inclusion of these polymers in the pulp suspension during sheet preparation has shown to decrease the KFI value from 133 to 17. Additionally, forming agents can enhance the mechanical properties of the phosphorylated sheets, increasing elongation by 60% and tensile energy absorption (TEA) by 180%. As a result, the proposed method in this study provides an efficient means of creating sheets from phosphorylated fibers that exhibit favorable physical, mechanical, and optical properties.

5.8 Highlights

The use of retention agents overcomes the strong repulsion between phosphorylated fibers due to their high charge.

The addition of polymeric retention agents allows a significant improvement in the formation index of phosphorylated sheets.

The polymeric retention agents yield higher strength to the sheets prepared from PKF1 and PKF2, even outperforming sheets made from kraft pulp only.

5.9 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Collaborative Research and Development (CRD) grant program and the Consortium for Research and Innovation in Industrial Bioprocesses in Quebec (CRIBIQ).

5.10 References

Ablouh, E. H., F. Brouillette, M. Taourirte, H. Sehaqui, M. El Achaby, and A. Belfkira. 2021. A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules. *RSC Advances*, 11(39), 24206–24216. <https://doi.org/10.1039/d1ra02713a>

Csempez, F. 2000. Enhanced flocculation of colloidal dispersions by polymer mixtures. *Chemical Engineering Journal* 80(1-3):43-49. doi: 10.1016/S1383-5866(00)00076-9.

Fiss, B.G., L. Hatherly, R.S. Stein, T. Friščić, and A. Moores. 2019. Mechanochemical Phosphorylation of Polymers and Synthesis of Flame-Retardant Cellulose Nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7:7951-7959. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00764.

Ghanadpour, M., F. Carosio, P.T. Larsson, and L. Wågberg. 2015. Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials. *Biomacromolecules* 16:3399-3410. doi: 10.1021/acs.biomac.5b01117.

Ghanadpour, M., B. Wicklein, F. Carosio, and L. Wågberg. 2018. All-natural and highly flame-resistant freeze-cast foams based on phosphorylated cellulose nanofibrils. *Nanoscale* 10:4085-4095. doi: 10.1039/c7nr09243a.

Hartley, W.H. and S. Banerjee. 2008. Imaging c-PAM-induced flocculation of paper fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 320:159-162. doi: 10.1016/j.jcis.2007.12.036.

Hubbe, M., H. Nanko, and M. McNeal. 2009. Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: A review. *BioResources* 4:850-906. doi: 10.15376/biores.4.2.850-906.

Li, N., J. Ming, R. Yuan, S. Fan, L. Liu, F. Li, X. Wang, J. Yu, and D. Wu. 2019. Novel Eco-Friendly Flame Retardants Based on Nitrogen–Silicone Schiff Base and Application in Cellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8:290-301. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b05338.

Mahadevaiah Kumar, M.S.Y., M.S.A. Galil, M.S. Suresha, M.A. Sathish, and G. Nagendrappa. 2007. A Simple Spectrophotometric Determination of Phosphate in Sugarcane Juices, Water and Detergent Samples. *E-Journal of Chemistry* 4:467-473. doi: 10.1155/2007/576560.

Mansri, A., T. Hocine, B. Bouras, and K. Ben-Habib. 2019. Synthesis of a new flocculant based on poly (acrylamide-co-(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide)) [AM5/VP5C8Br]- Application for the turbidity removal from clay suspension. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 56:96-103. doi: 10.1080/10601325.2018.1549947.

Oshima, T., K. Kondo, K. Ohto, K. Inoue, and Y. Baba. 2008. Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions. *Reactive and Functional Polymers* 68:376-383. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.046.

Raj, P., A. Blanco, E. De la Fuente, W. Batchelor, C. Negro, and G. Garnier. 2017. Microfibrilated cellulose as a model for soft colloid flocculation with polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 516:325-335. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.055.

Rol, F., N. Belgacem, V. Meyer, M. Petit-Conil, and J. Bras. 2019. Production of fire-retardant phosphorylated cellulose fibrils by twin-screw extrusion with low energy consumption. *Cellulose* 26:5635-5651. doi: 10.1007/s10570-019-02447-4.

SCAN-CM 65:02. 2002. Total acidic group content. Scandinavian pulp, paper and board testing committee, Stockholm, Sweden.

Seo, J.H., K.S. Lee, T.J. Lee, and J.Y. Ryu. 2020. Selective addition of C-PVAm to improve dry strength of TMP mixed tissue paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 36:75-81. doi: 10.1515/npprj-2020-0074.

Shi, C., X. Qian, and J. Jing. 2020. Phosphorylated cellulose/Fe³⁺ complex: A novel flame retardant for epoxy resins. *Polymers Advanced Technologies* 32:183-189. doi: 10.1002/pat.5073.

Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot. 2014. Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. *Carbohydrate Polymers* 106:121-127. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.01.070.

Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot. 2015. The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers. *BioResources* 10:4375-4390. doi: 10.15376/biores.10.3.4375-4390.

TAPPI/ANSI T 205. 2018. Forming handsheets for physical tests of pulp, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

TAPPI/ANSI T 402. 2021. Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

TAPPI/ANSI T 403. 2022. Bursting strength of paper, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

TAPPI/ANSI T 414. 2021. Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method), TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

TAPPI/ANSI T 494. 2022. Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus), TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

TAPPI T 452. 2018. Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm), TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

Yan, H., T. Lindström, and M. Christiernin. 2006. Some ways to decrease fiber suspension flocculation and improve sheet formation. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 2136-43. doi: 10.3183/npprj-2006-21-01-p036-043.

Yoon, S.-Y. and Y. Deng. 2004. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 278:139-145. doi: 10.1016/j.jcis.2004.05.011.

Zhou, J., H. Li, and X. Zhang. 2021. Synergy between Dual Polymers and Sand-to-Fines Ratio for Enhanced Flocculation of Oil Sand Mature Fine Tailings. *Energy & Fuels* 35:8884-8894. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00620.

Chapitre 6 - Article scientifique 2 : Fabrication des feuilles de haute résistance à partir de fibres phosphorylées fortement chargées en utilisant des agents de formation et des moyens de pressage à chaud.

6.1 Avant-propos

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre «High strength paper from phosphorylated fibers highly charged by forming agents and means of hot pressing ». Les travaux de recherche de notre deuxième article, sont une succession logique du résultat du premier article. C'est une étude comparative entre les fibres de pâte kraft phosphorylée et les autres types de pâte hautement chargées (pâte thermomécanique phosphorylée, pâte kraft oxydée, et pâte chimique-Thermomécanique). Dans cette recherche nous avons également étudié l'effet de pressage à haute température sur l'amélioration des propriétés mécaniques des fibres contenant de la lignine (TMP et CTMP). Cet article a été soumis à la revue scientifique « Cellulose Chemistry and Technologie ».

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont :

Hamid Lamoudan

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : hamid.lamoudan@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,
Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,
G9A 5H7

Courriel : francois.brouillette@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Lamoudan est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences, a analysé les données et a préparé le manuscrit. M. Brouillette, directeur de la thèse, est participé à la correction du manuscrit et est responsable de toute la correspondance pendant le processus de soumission et de la re-soumission de l'article révisé.

6.2 Résumé

Il est bien connu que la phosphorylation des fibres lignocellulosiques permet de les rendre totalement ignifuges. Par contre, la transformation de groupements hydroxyles de la cellulose en groupements phosphates diminue le potentiel de liaison entre les fibres, ce qui réduit considérablement les propriétés mécaniques du papier. La fabrication des feuilles à partir des fibres hautement chargées en utilisant les techniques traditionnelles est rendue difficile à cause de la formation des feuilles avec une mauvaise distribution de fibres. La forte charge anionique a été confirmée par la détermination de la charge totale par dosage conductimétrique. La charge totale obtenue dans le cas de la pâte kraft phosphorylée est 11 fois plus grande que celle de la pâte kraft non modifiée qui sont pratiquement non chargée (2770 contre 230 méq/kg), dans le cas de la pâte thermomécanique phosphorylée la charge totale obtenue est de l'ordre de 3310 méq/kg. L'augmentation de la charge totale de la TMPP par rapport à la PKP est expliquée par la phosphorylation des hydroxyles de la lignine qui sont plus abondant dans le cas de la TMP que dans la PK. Les fibres kraft phosphorylées (PKF) ont montré une augmentation de 2.12 fois, 1.7 fois et 2.77 fois pour les indices d'éclatement, de rupture et d'absorption d'énergie à la traction, respectivement, par rapport aux feuilles de fibres kraft non modifiées. De même, les fibres TMP phosphorylées (PTMP) ont présenté une augmentation de 1.42 fois, 133 fois et 1.82 fois

pour ces mêmes indices par rapport aux feuilles de TMP non modifiées. En ce qui concerne les feuilles pressées à chaud (HP-TMP, H-PTMP et HP-CTMP), elles ont montré des valeurs supérieures pour les indices TEA, d'éclatement, de rupture et de déchirure par rapport aux papiers de contrôle correspondants en TMP, PTMP et CTMP, respectivement.

6.3 Abstract

Phosphorylated fibers can be used more widely in several applications such as in the construction market as thermal insulation (ecological insulation) based on wood fibers if they present better mechanical properties. The fabrication of paper or cardboards sheets with phosphorylated pulp fibers has proven to be a difficult task using traditional papermaking techniques. This problem is mainly attributed to the very high anionic charge of phosphorylated fibers causing a strong inter-fiber repulsion leading to weak inter-fiber bonds and poor formation. The results indicated that modified fibers by phosphorylation reaction showed higher roughness. Besides, compared with the unmodified kraft paper (KF) and thermomechanical pulp paper (TMP), it turned out that the burst index, break index and tensile energy absorption increased in the case of phosphorylated kraft fibers (PKF) by 2.12 times, 1.7 times and 2.77 times respectively, and in the case of phosphorylated TMP (PTMP) by 1.42 times, 1.33 times and 1.82 times respectively. This study demonstrates that the use of cationic retention agents reduces the impact of the charge of the phosphorylated fibers on the overall sheet quality also the hot-pressing of lignin-containing paper have an obvious effect on all physical properties determined.

Keywords: Phosphorylated fibers, Physical properties, Cationic retention agents, Hot pressing, Thermomechanical pulp paper

6.4 Introduction

The pulp and paper industry is always looking for new opportunities to diversify into value-added products based on wood fibers. In this regard, the growing interest for fiber modification have led researchers to explore chemical treatments to impart new properties to lignocellulosic fibers. One objective of these treatments consists in adding anionic

chemical functions to cellulose, through the formation of carboxylate, sulfonate or phosphate groups.

Carboxylated cellulose is readily obtained by the oxidation of primary and secondary alcohols functions of cellulose. This reaction is considered as an interesting method to improve the strength properties of lignocellulosic fibers, and also to prepare cellulose nanofibers by decreasing the mechanical energy required for the process.¹ It also weakens the cellulose structure, which also facilitates the mechanical disintegration of fibers into fibrils.² TEMPO mediated oxidation is a convenient way to oxidize primary alcohols into carboxylate groups.^{3,4} This oxidation allows the addition of carboxylate groups to the surface of pulp fibers in a selective way, thus limiting the degradation of the fibers.⁵⁻⁷ This reaction can be used to prepare fibers with a charge of up to 1500 mmol/kg, thus create anionic charges which are then transformed into repulsive forces in the internal structure of the fibers in the water phase.

Sulfonated fibers are another type of highly charged fibers. They are obtained by the chemical-thermomechanical process (CTMP), which is a high yield (82-89%) pulping process based on the sulfonation of lignin.⁸ This type of pulp is used for the production of newsprint and printing paper, where high opacity and light diffusion are more important than brightness or strength.⁹

Finally, phosphorylated fibers are obtained by reaction between lignocellulosic fibers and mono-decylphosphate (PE-C10) in molten urea at 150°C for 3 hours. They have many advantageous properties making them very promising in many applications, such as composite materials,¹⁰ flame-retardant materials,¹¹⁻¹⁴ ion exchange^{15,16} and thermal insulation.^{17,18}

It is well known that the phosphorylation of lignocellulosic fibers makes them flame retardant on the other hand, this transformation decreases the bonding potential between fibers which considerably reduces the mechanical properties of the paper. In this perspective, we have recently shown that the use of a combination of cationic polymers improves both the sheet formation index and the mechanical properties of sheets made from phosphorylated kraft pulp fibers. Other studies have shown that hot pressing of lignin-rich

paper sheets could provide a solution to the problem of paper strength.¹⁹ Joelsson et al,²⁰ showed that the strength properties of high yield pulp -based paper sheets can be significantly improved when the lignin is softened and the fiber structure is densified by hot pressing. Norgren et al,²¹ studied the effect of temperature on the density of manufactured materials and found that higher temperature increases the density of the product which leads to the significant improvement in tensile strength. Joelsson et al,²² showed that the tensile strength of chemical-thermomechanical pulp (CTMP) paper could even be improved by 100% by running the paper through a hot clamp (200°C, 6 MPa) with a press time of 1.5 s and 70 s after holding. Hot wet pressing of phosphorylated fibers resulted in improved sheet consolidation and also increased creep and deformation but thickness recovery after pressing is not affected by phosphorylation.²³

Phosphorylation of wood fibers to make them fire retardant has already been done on different chemical pulps but very little on thermomechanical pulps. For these reasons, phosphorylation reaction was applied on TMP to obtain high phosphorus contents by extending the phosphorylation to lignin.²⁴ Then, a thermal treatment was applied to lignin-containing pulps by pressing at temperatures close to or above the glass transition temperature of lignin in order to improve their mechanical properties.

The objective of this study is to determine the morphological formation and mechanical properties of highly charged fibers obtained from kraft and TMP pulps. Fiber morphology was measured using a fiber quality analyzer (FQA). Mechanical properties were quantified according to TAPPI standard methods. SEM and EDX were used to characterize surface changes (morphology and chemical composition) occurring during fiber modification.. The sheet formation was determined by measuring the formation index (IFK), we also examined the effect of high temperature pressing on the mechanical properties of lignin-containing papers (TMP, PTMP and CTMP).

6.5 Experimental procedure

6.5.1 Materials

Pulp samples were collected from three different suppliers: bleached softwood kraft pulp (KF, Kruger Wayagamack, Trois-Rivières, Canada), bleached hardwood Chemithermomechanical pulp (BCTMP, Innofibre, Trois-Rivières, Canada), and unbleached thermomechanical pulp (Papier Masson Ltée, Gatineau, Canada).

All chemical reagents were used as received from suppliers. 1-decanol (98%), sodium hypochlorite, phosphorous pentoxide (99%) and cetyltrimethylammonium bromide (98%) from Sigma-Aldrich (Oakville, Canada), urea (98%) from Alfa Aesar (Tewksbury, MA, USA), 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (4-acetamido-TEMPO free radical 98%) from Chemos (Regenstauf, Germany), sodium bromide (99%) and hydrogen peroxide (30%) from Thermo Fisher (Waltham, MA, USA).

Two cationic polyelectrolytes, a coagulant and a flocculant, were received from Ciba Specialty Chemicals (Mississauga, Canada) : poly(diallyldimethylammonium chloride) (PolyDADMAC, Alcofix 111) with a molecular weight of 600 kDa, and a polyacrylamide (Organopol 5032) with a molecular weight of 8 to 10 MDa and a charge density of 1.2 mmol/g. Aqueous solutions of both coagulant and flocculant were prepared prior to their use by dissolving the solid powder in deionized water for 20 minutes under magnetic stirring. The final charge density of the solutions ranged between 0.5 $\mu\text{mol/ml}$ and 470 $\mu\text{mol/ml}$.

6.5.2 Preparation of carboxylated kraft fibers (OKF) by TEMPO-mediated oxidation

Carboxylated kraft pulp fibers were prepared through TEMPO-mediated oxidation following the procedure described by Myja *et al*,⁷ The primary alcohol of cellulose is preferentially oxidized by adding to an aqueous fiber dispersion a system comprising NaBr, NaOCl, and 4-acetamido TEMPO. The reaction is carried out at room temperature, at pH 10 to 11 for 90 minutes.

6.5.3 Preparation of phosphorylated TMP (PTMP) and kraft (PKF) fibers

The phosphorylation of kraft and thermomechanical pulp fibers with an ester phosphate ester (PE) was carried out in molten urea according to the method described by Shi *et al.*,²⁵ The molar ratio of PE:urea:anhydroglucose units was set at 1:17:1.

6.5.4 Handsheet preparation

Handsheets with a target basis weight of 60 g/m² were prepared according to a modified version of TAPPI T 205. First, 24 g of dry pulp were soaked overnight in deionized water. The pulp suspension was then put in a standard disintegrator at 3000 rpm until all fiber bundles are dispersed.

The original tank of the handsheet machine was replaced with a 14 cm deep plastic tank, and a dynamic drainage jar (DDJ) was installed on top of it. First, 800 ml of pulp suspension (0.15% consistency) was introduced into the DDJ with cetyltrimethylammonium bromide and stirred for 5 min until the foam disappears. Next, the coagulant was prepared according to the dosages given in Table 6.1 and poured into the addition tank while stirring for 60 seconds. Finally, the flocculant solution was prepared according to the dosages given in Table 6.1 and injected into the DDJ tank while stirring for 3 minutes. The valve was opened to drain the suspension at the end of the mixing step. The injection sequence of the polymers is very important. Indeed, the two-component system requires a certain contact time between the different components and the fibers. The injection sequence is summarized in Table 6.2.

The prepared sheets were stored in an air-conditioned environment (temperature of 23±1°C and RH of 50±1%) according to TAPPI/ANSI T 402 sp-21 for further testing.

Table 6.1 Experimental conditions

	PKF	PTMP	OKF
Cetyltrimethylammonium bromide (%)	-	0.6	-
Coagulant	1	4	0.5
Flocculant	0.25	0.25	0.14
pH of suspension	9	9	10-11
Rotational speed (rpm)	1000	1500	1000

Table 6.2 Cationic polyelectrolytes injection sequence

Time interval	Task
0 s	Introduction of the pulp suspension in the DDJ
5 min	Injection of cetyltrimethylammonium bromide (for PTMP only)
0.33 min	Coagulant injection
1 min	Flocculant injection
3 min	Stop agitation

6.5.5 High temperature sheet pressing

A thermal method was applied to the lignin containing pulp types (TMP and CTMP) by pressing at temperatures close to or above the lignin's glass transition. Using a T-shirt press (PowerPress, Amazon, Canada) capable of reaching 230°C, sheets formed from the lignin-containing fibers were pressure dried at different temperatures between 20 and 200°C.

Higher temperature were not tested to prevent the activation of the heat-induced fiber protection mechanism with phosphorylated fibers.

6.5.6 Characterization of modified fibers

The total charge of the of unmodified and modified fibers was measured by conductimetric titration. The total charge of unmodified and modified fibers was measured by conductimetric titration according to the SCAN-CM 65:02 method using a Thermo (USA) Orion conductometer (Model 150) and a Metrohm Brinkmann (USA) automated titrator (Dosimat 765) under an inert nitrogen atmosphere. Approximately 1g of protonated pulp was added to 500 ml of 1 mM NaCl solution. Before the start of each titration with sodium hydroxide (0,1M), 20 ml of 0.1 M HCl was added to improve endpoint detection. The total amount of carboxylic, sulfonic or phosphoric groups could then be determined.

Scanning electron microscopy (15 kV, variable pressure) coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX, Hitachi SU1510 with Oxford X-max 20mm²) was used to track structural changes occurring at fiber surface during the phosphorylation reaction, and to evaluate the phosphorus content and its distribution on the surface of treated fibers. Samples were directly mounted on a conductive double-sided tape, without metallization.

The mean arithmetic fiber length, length weighted percentage of fines and fiber width were analyzed with a Lorentzen & Wettre Fiber Tester Plus fiber quality analyzer (FQA). The analyzer calculates the length of each fiber for about 3 minutes. By comparing the properties of unmodified and modified fibers, this tool can determine the extent of fiber degradation occurring during oxidation or phosphorylation reactions.

6.5.7 Sheet testing

The Kaptra Vision 9000 Formation Tester was used to examine sheet formation. The system generates a Formation Index (KFI) that reflects the sheet's uniformity. Lower KFI values indicate better formation.

A high-resolution laser scanning confocal microscope (Keyence VK-X1000, Keyence, Mississauga, Canada) was used to observe the three-dimensional surface of sheets. A violet laser of 404 nm was used and a 5 nm resolution was achieved of the z-axis.

The physical properties of sheets were measured according to TAPPI standard methods: tensile index (TAPPI/ANSI T 494 om-22), tear index (TAPPI/ANSI T 414 om-21), and burst index (TAPPI/ANSI T 403 om-22).

6.6 Results and discussion

6.6.1 Characterization of modified fibers

Table 6.3 summarizes the results of phosphorus content, average fiber length, surface charge and total charge measured before and after phosphorylation reaction.

Table 6.3 Charge density and dimensional properties of fibers before and after modification

Fiber type	Anionic charge		Fiber dimensions (average)	
	Total (mmol/kg)	Surface (mmol/kg)	Length (mm)	Diameter (μm)
Kraft pulp fibers				
Unmodified (KF)	230 \pm 1	30 \pm 5	2.04 \pm 0.03	25.7 \pm 0.2
Phosphorylated (PKF)	2700 \pm 20	350 \pm 15	1.99 \pm 0.01	31.9 \pm 0.1
Carboxylated (OKF)	1400 \pm 30	200 \pm 10	1.62 \pm 0.02	34 \pm 1
Thermomechanical pulp fibers				
Unmodified (TMP)	355 \pm 20	40 \pm 15	1.92 \pm 0.03	35.7 \pm 0.2
Phosphorylated (PTMP)	3310 \pm 30	477 \pm 13	1.14 \pm 0.01	44 \pm 1

Both phosphorylation and oxidation reactions lead to a significant increase in the total charge from 230 to 2700 mmol/kg in the case of PKF and from 355 to 3310 mmol/kg in the case of PTMP. It was found that the total charge obtained in the case of PTMP was greater than that obtained with KF when the same phosphorylation conditions were applied. This effect is confirmed by the analysis of total and surface phosphorus by spectrophotometry and EDX measurements. While KF and TMP pulps did not contain any detectable phosphorus, PTMP increased phosphorus content in the case of PTMP compared to PKF) (Table 6.3). The larger increase for PTMP over PKF can be explained by the phosphorylation of lignin hydroxyls that are abundant in TMP.^{26,27} The oxidation of KF brings about 1400 mmol/kg of additional charge in the form of carboxylate groups. This is less than, but the fact that each phosphate group bears two ionizable protons whereas carboxylate groups have only one, must be considered. Nevertheless, the phosphorylation reaction yield is higher than carboxylation.

When KF and TMP are phosphorylated with the same molar ratio of PE, TMP shows a higher percentage of phosphorus than KF. It is possible to explain this increase by the presence of lignin in large quantities in TMP, so the hydroxyls are also phosphorylated (by interaction of free hydroxyl groups of lignin with PE).²⁴ This confirms the total charge results.

The results of fiber quality analysis show that phosphorylation has not significant effect on the average fiber length for kraft fiber. This is one of the main advantages of using PEs instead of traditional phosphorylating agents such as phosphoric acid which produce fiber degradation. However, PTMP and OKF fibers show a different behavior. Table 6.3 indicates an important reduction of their average length by 21% for OKF and 41% for PTMP. The increase in diameter of PTMP and PKF compared to unmodified KF and TMP is explained by the increase of the internal repulsive effect in the structure of the fibers which leads to their swelling.

It is found that the fiber length of thermomechanical pulp is more affected by phosphorylation than the length of kraft pulp. This can be explained by the fact that thermomechanical pulp is subjected to more extreme processing conditions than kraft pulp.

Thermomechanical pulp is produced by a mechanical reduction process that involves a combination of heat, pressure and motion, which may result in increased fiber fragmentation compared to kraft pulp. It is possible to explain this difference in fiber length by the fact that TMP fibers are naturally shorter. Thus, during processing, it is possible to cut these fibers and save them for later use. However, when processing kraft pulp fibers, there is a tendency to pull fragments from the ends of these fibers. These fragments will be lost during washing, resulting in a modification of the length of the polar fibers.

6.6.2 Analysis of sheet structure

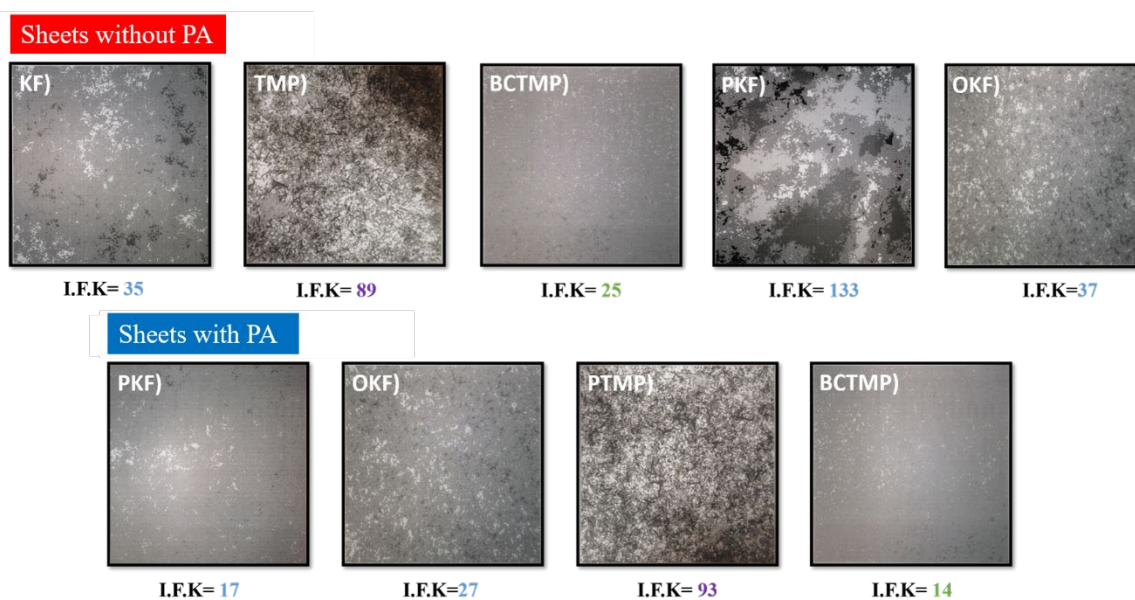


Figure 6.1 Reconstructed image and formation index of sheets obtained with unmodified and modified fibers

Figure 6.1 illustrates the visual aspect of 60 g/m² handsheets prepared with all tested pulp types: KF, PKF, OKF, TMP and PTMP. Phosphorylated fiber sheets were also produced with cationic polymers. Several light and dark spots of varying sizes are visible, where the black spots are areas with many agglomerated fibers and the light areas are zones with fewer fibers or even holes. The quality of the formation is confirmed by the determination of a single number KFI index reflecting the overall uniformity of the sheet. Using positively charged polymeric agents improves the sheet formation index significantly. As shown in Figure 1, the KFI of phosphorylated kraft fiber is reduced from 133 to 17, which is an

excellent value compared to unmodified kraft pulp fibers, which have a KFI of 35. In the case of the PTMP we were unable to make compact sheets without cationic polymers. Cationic coagulants and flocculants were expected not to increase the retention of fines, but to promote the formation of microflocs that can be agglomerated and thus obtain a good uniformity of sheet formation.

Confocal laser scanning microscopy (CLSM) was used to evaluate the surface morphology of sheets. Figure 6.2 show CLSM phase images of the KF, PKF, TMP and PTMP.

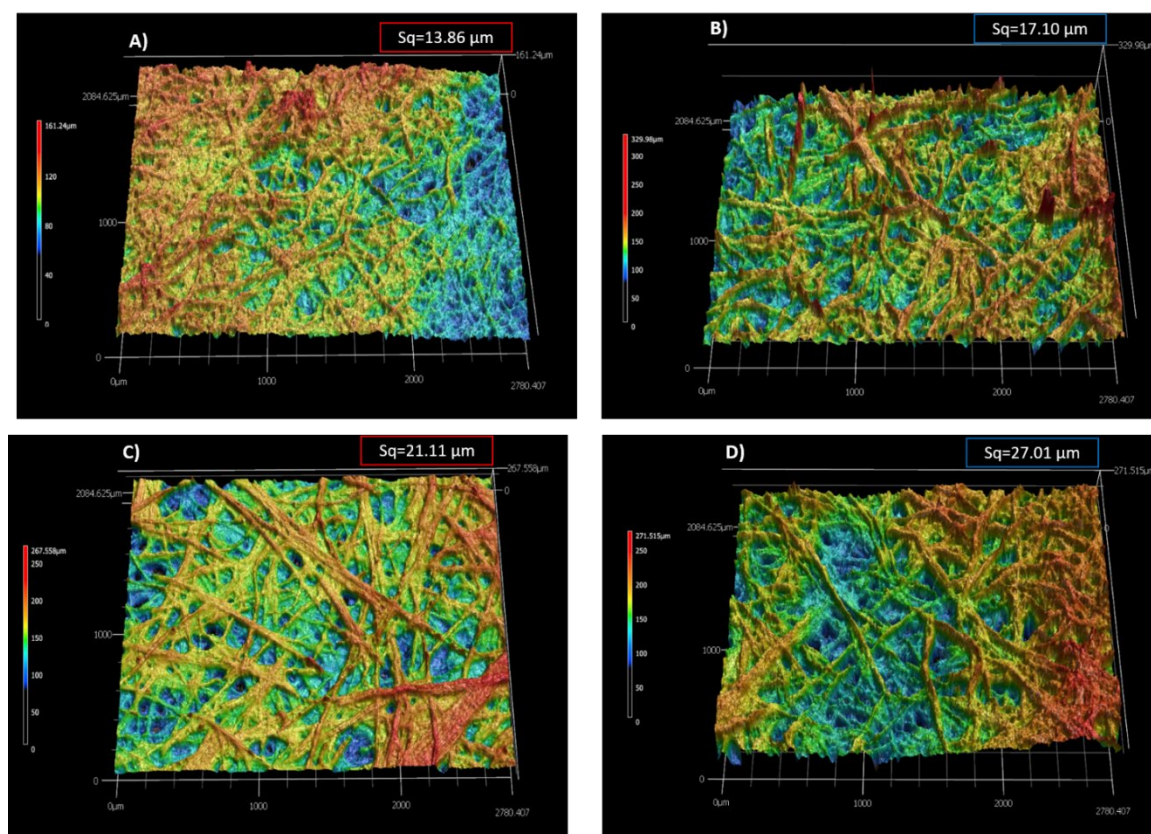


Figure 6.2 3D Confocal laser scanning microscope images for (A) KF, (B) PKF, (C) TMP and (D) PTMP

The results of the roughness measurements conducted using CLSM are presented in Figure 6.2. It is evident from the figure that the Sq value of fibers exhibited a noticeable increase. For sheets made from kraft pulp, the range was found to be between 13.86 and 21.11, whereas for sheets made from thermomechanical pulp, the range was observed to be

between 17 and 27. It is generally known that increased surface roughness can lead to greater mechanical interlocking and stronger interfacial bond strength between fibers..^{28,29} In this study, the increase in surface roughness of the thermomechanical pulp sheets can be explained by the shorter fiber length and the lower degree of fibrillation. This leads to a higher number of protruding fibers and fiber ends on the surface, resulting in a rougher surface. In contrast, kraft pulp fibers have a longer length and are more extensively fibrillated, resulting in a smoother surface. The increased surface roughness can contribute to enhanced mechanical interlocking between fibers, which leads to better sheet formation and strength. Additionally, the higher interfacial bond strength between fibers can also contribute to improved sheet properties, such as tensile strength and tear resistance. Therefore, the observed increase in surface roughness of the thermomechanical pulp sheets can be beneficial for improving the overall properties of the paper sheets.

The purpose of this study was to investigate the effect of high temperature pressing on the cross-section of various types of sheets. To accomplish this, the researchers utilized scanning electron microscopy (SEM) to analyze the micrographs of the cross sections of unpressed and high temperature pressed TMP, CTMP, and PTMP sheets. The results of this analysis are presented in Figure 6.3.

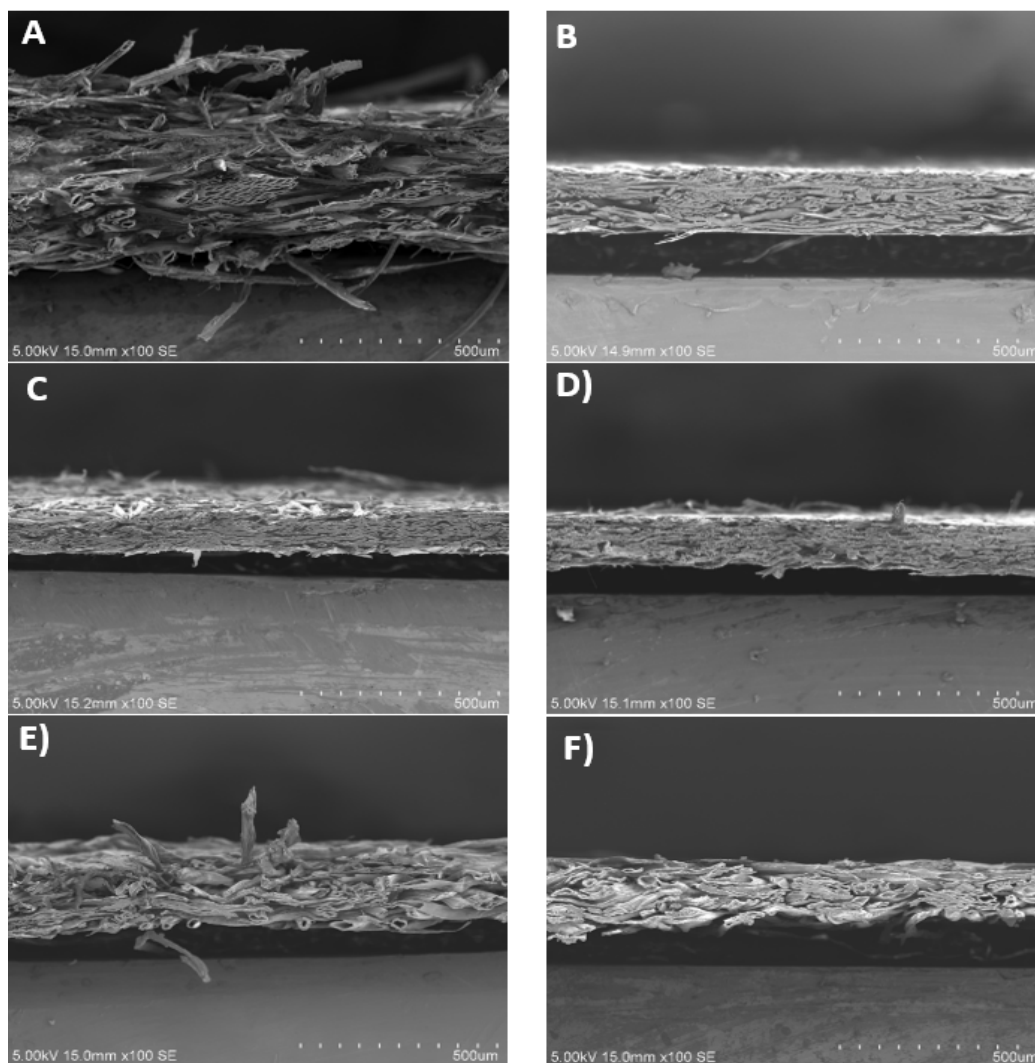


Figure 6.3 SEM images of the cross-sections for three different pulp (TMP, PTMP AND CTMP) (A) Unpressed TMP sheet, (B) Pressed TMP sheet at 197°C, (C) Unpressed CTMP sheet, (D) Pressed CTMP sheet at 197°C, (E) unpressed PTMP sheet and (F) pressed PTMP sheet at 160

The SEM analysis of the TMP, CTMP and PTMP sheets surface demonstrated how the fiber collapsed when pressed at high temperature (Figure 6.3B, D and F). The unpressed samples (Figure 6.3A, C and E) have a porous structure. For the sheets pressed at high temperatures 197°C (Figure 6.3B, D and F), a strong consolidation of fibers in a ribbon-like structure is observed. The TMP and CTMP pressed at 197°C is treated for a much

longer time 180 s compared to the PTMP treated 140 s at 160°C, when this temperature is exceeded, the protective layer of the phosphorylated fibers activates, causing the sheets become dark brown in color. It can be observed that the unpressed PTMP sheet (Figure 6.3E) is more compressed than that of TMP (Figure 6.3A). This difference can be explained by the effect of the surfactant that we added, which led to a decrease in the surface charge of PTMP fibers. The long-chain ammonium presents in the surfactant acted by masking the charges on the surface of PTMP fibers, thus resulting in a reduction of the surface energy of these fibers. This modification of the surface of PTMP fibers can explain their different behavior from that of TMP fibers during pressing. Indeed, PTMP fibers being less charged on the surface have a greater affinity for water molecules and are thus more easily compressible than TMP fibers.

A SEM cross-section of sheet structures (Figure 6.3B, D and F) illustrates the differences in porosity between different samples. One of the main effects of the collapse of the lumen and the softening of fibers during hot-pressing is a considerable reduction in porosity, which may lead to a decrease of up to 50%.³⁰

6.6.3 Analysis of sheet physical properties

Six samples were prepared and the data are summarized in Figure 6.4 and Figure 6.5. By comparing the results of handsheets dried at 23°C (samples TMP, PTMP and CTMP) with those pressed at 200°C (samples HP-TMP, HP-PTMP and HP-CTMP)

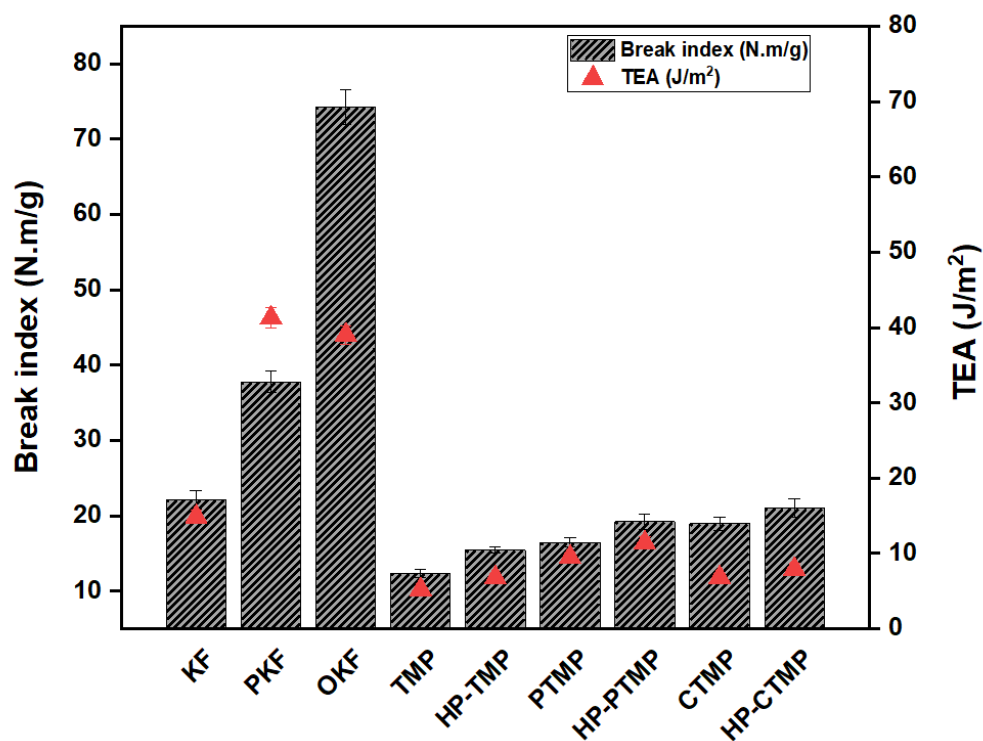


Figure 6.4 Break index and TEA of sheets formed from different pulps

It can be seen that pressing at high temperature have an obvious effect on all physical properties determined (TEA, burst, break and tear indices). In terms of the effect of the pressing at high temperature on physical strength properties, the tensile and the break indices of HP-PTMP were 30% higher than those of PTMP non-pressed at high temperature. The tensile index of HP-TMP increased 30% compared to that of TMP, in the case of HP-CTMP it was 16.4%.

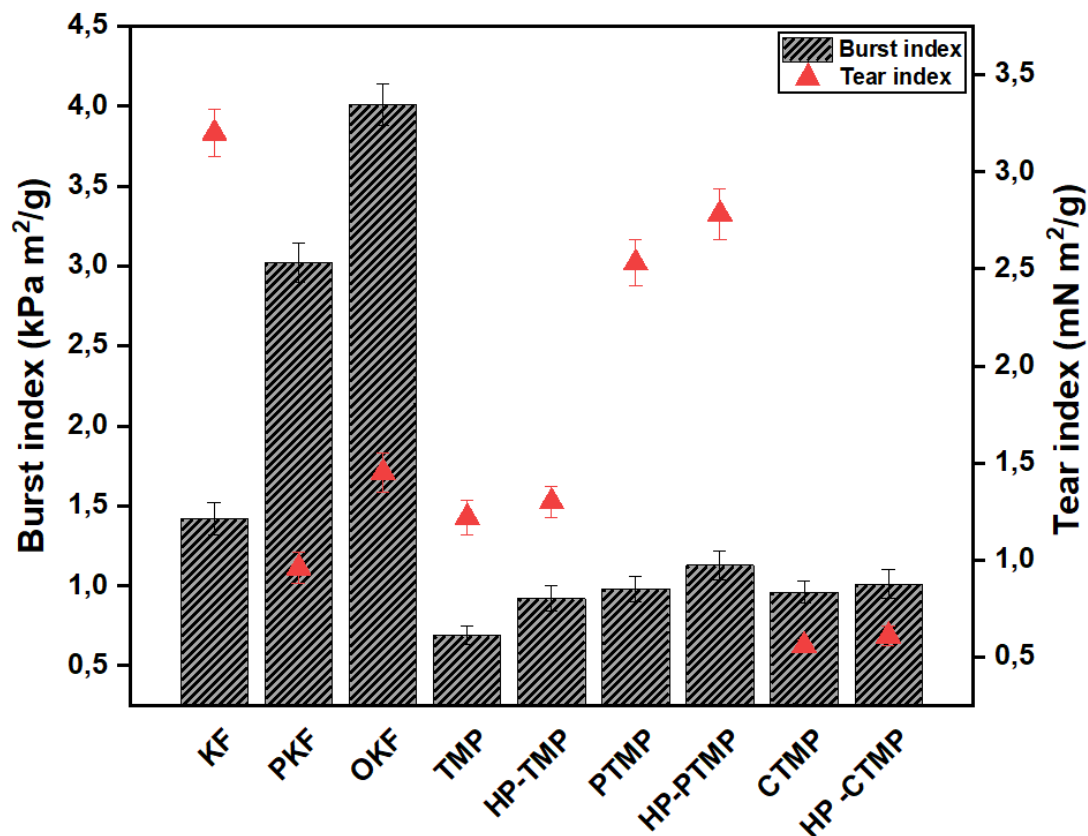


Figure 6.5 Burst and tear indices of sheets formed from different pulps

The results in Figure 6.5 indicate that the burst index of HP-TMP, HP-PTMP and HP-CTMP were respectively 42%, 15% and 5% higher than those of non-pressed fiber at high temperature. Phosphorylated kraft fibers with polymeric agents showed significant improvement over unmodified kraft pulp fibers (about 112% and 67% for burst and tensile indices) On the other hand, the tear index decreased by 68% and is the only tested property that depends on the intrinsic strength of the fibers rather than interfiber bonds. The addition of polymeric retention agents improves the mechanical properties of the paper. It holds the fibers together, resulting in a more interconnected network and a more mechanically stable structure.

The physical characteristics of sheets made from fibers containing significant levels of lignin significantly improved when pressed at high temperature. Due to the softening effect

of the lignin and the fact that hot pressing densifies the fiber structure, the paper gains considerable strength.

6.7 Conclusion

Sheets produced using phosphorylated fibers and cationic polymers exhibit exceptional formation and strength, surpassing even those sheets produced using either kraft pulp alone or phosphorylated pulp without any polymeric retention agents. This observation confirms the significant impact of using positively charged polymeric agents. Furthermore, hot-pressing can serve to enhance the mechanical properties of papers containing lignin. In this regard, within the observed range, the hot-pressed sheets made of HP-TMP, H-PTMP, and HP-CTMP exhibit superior values for TEA, burst, break, and tear indices compared to those of the corresponding control papers made of TMP, PTMP, and CTMP, respectively.

6.8 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Collaborative Research and Development (CRD) grant program and the Consortium for Research and Innovation in Industrial Bioprocesses in Quebec (CRIBIQ).

6.9 References

- ¹ L. C. Malucelli, M. Matos, C. Jordão, D. Lomonaco, L. G. Lacerda *et al.*, *Cellulose*, **26**, 1667 (2018), <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2161-0>
- ² S. R. Djafari Petroudy, B. Chabot, E. Loranger, M. Naebe, J. Shojaeiarani *et al.*, *Energies*, **14**, 6792 (2021), <https://doi.org/10.3390/en14206792>
- ³ A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, *Nanoscale*, **3**, 71 (2011), <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- ⁴ Y. Okita, T. Saito, and A. Isogai, *Holzforschung*, **63**, 529 (2009), <https://doi.org/10.1515/HF.2009.096>

- ⁵ P. Ma and H. Zhai, *BioResources*, **8** (2013), <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4396-4405>
- ⁶ D. Myja, É. Loranger, and R. Lanouette, *BioResources*, **13**, (2018), <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.4075-4092>
- ⁷ D. Myja, E. Loranger, and R. Lanouette, *Cellulose*, **26**, 5653 (2019), <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02453-6>
- ⁸ W. Liu, Z. Yuan, C. Mao, Q. Hou, and K. Li, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 322 (2012), <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.050>
- ⁹ C. Dislaire, Y. Grohens, B. Seantier, and M. Muzy, *Funct. Compos. Mater.*, **2**, (2021), <https://doi.org/10.1186/s42252-021-00023-3>
- ¹⁰ L. Abenghal, H. Lamoudan, and F. Brouillette, *BioResources*, **18**, 2172 (2023), <https://doi.org/10.15376/biores.18.1.2172-2186>
- ¹¹ E.-H. Ablouh, F. Brouillette, M. Taourirte, H. Sehaqui, M. El Achaby *et al*, *RSC Adv*, **11**, 24206 (2021), <https://doi.org/10.1039/D1RA02713A>
- ¹² B. G. Fiss, L. Hatherly, R. S. Stein, T. Frišćić, and A. Moores, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 7951 (2019), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00764>
- ¹³ N. Li, J. Ming, R. Yuan, S. Fan, L. Liu, *et al*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 290 (2019), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05338>
- ¹⁴ F. Rol, N. Belgacem, V. Meyer, M. Petit-Conil, and J. Bras, *Cellulose*, **26**, 5635 (2019), <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02447-4>
- ¹⁵ C. Shi, X. Qian, and J. Jing, *Polym Adv Technol*, **32**, 183 (2020), <https://doi.org/10.1002/pat.5073>
- ¹⁶ T. Oshima, K. Kondo, K. Ohto, K. Inoue, and Y. Baba, *React Funct Polym*, **68**, 376 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.046>

- ¹⁷ M. Ghanadpour, F. Carosio, P. T. Larsson, and L. Wågberg, *Biomacromolecules*, **16**, 3399 (2015), <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01117>
- ¹⁸ M. Ghanadpour, B. Wicklein, F. Carosio, and L. Wågberg, *Nanoscale*, **10**, 4085 (2018), <https://doi.org/10.1039/C7NR09243A>
- ¹⁹ P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry*, **15** (2016), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803411-8.00003-2>
- ²⁰ T. Joelsson, E. Persson, G. Pettersson, S. Norgren, A. Svedberg *et al.*, *Holzforschung*, **76**, 463 (2022), <https://doi.org/10.1515/hf-2021-0109>
- ²¹ S. Norgren, G. Pettersson, and H. Höglund, *Nord Pulp Paper Res J*, **33**, 142 (2018), <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-3009>
- ²² T. Joelsson, G. Pettersson, S. Norgren, A. Svedberg, H. Höglund *et al.*, *Nord Pulp Paper Res J*, **35**, 195 (2020), <https://doi.org/10.1515/npprj-2019-0087>
- ²³ R. S. Mbakop, F. Brouillette, and G. Lebrun, *Can. J. Chem. Eng*, **100**, 851 (2021), <https://doi.org/10.1002/cjce.24200>
- ²⁴ B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer *et al.*, *RSC Adv*, **7**, 16866 (2017), <https://doi.org/10.1039/C7RA00295E>
- ²⁵ Y. Shi, D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot, *Carbohydr. Polym*, **106**, 121 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.070>
- ²⁶ C. Gao, L. Zhou, S. Yao, C. Qin, and P. Fatehi, *Int. J. Biol. Macromol*, **162**, 1642 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.088>
- ²⁷ B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer *et al.*, *Polym. Degrad. Stab*, **127**, 32 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.015>
- ²⁸ Z. Lu, W. Hu, F. Xie, and Y. Hao, *Cellulose*, **24**, 2827 (2017), <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1315-9>

²⁹ G. Yuan, Y. Bai, Z. Jia, D. Hui, and K. Lau, *Compos. B. Eng*, **106**, 99 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.033>

³⁰ A. Mattsson, T. Joelsson, A. Miettinen, J. A. Ketoja, G. Pettersson *et al.*, *Polymers*, **13**, 2485 (2021), <https://doi.org/10.3390/polym13152485>

Chapitre 7 - Article scientifique 3: Development of Eco-Friendly materials for thermal insulation purposes using phosphorylated fiber sheets

7.1 Avant-propos

L'article scientifique présenté dans ce chapitre a pour titre « Development of Eco-Friendly materials for thermal insulation purposes using phosphorylated fiber sheets » Dans le troisième article, nous avons utilisé les connaissances acquises dans les deux premiers articles pour le développement de nouveaux matériaux d'isolation thermique et ignifuges durables et respectueux de l'environnement à partir des feuilles de fibres phosphorylées.

Les auteurs de l'article avec leurs coordonnées sont:

Hamid Lamoudan

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : hamid.lamoudan@uqtr.ca

Lahbib Abenghal

Étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques à l'UQTR

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : lahbib.abenghal@uqtr.ca

François Brouillette, Ph.D.

Directeur de thèse et auteur pour la correspondance.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse,

Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec, Canada,

G9A 5H7

Courriel : francois.brouillette@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Lamoudan est le principal auteur de cet article, a réalisé les expériences, a analysé les données et a préparé le manuscrit. M. Abenghal, est participé à la révision de l'article. M. Brouillette, directeur de la thèse, est participé à la correction du manuscrit et est responsable de toute la correspondance pendant le processus de soumission et de la re-soumission de l'article révisé.

7.2 Résumé

L'objectif de cette étude était de développer un nouveau matériau écologique pour l'isolation ignifuge. Les matériaux d'isolation existants sont hautement inflammables et peuvent facilement propager un incendie en l'absence d'une barrière de feu. Nous avons présenté un nouveau matériau respectueux de l'environnement à base de fibres phosphorylées ayant une conductivité thermique très faible et une excellente résistance au feu. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et des courbes de calorimétrie différentielle à balayage montrent des changements dans les profils thermiques des feuilles de fibres de kraft phosphorylées par rapport aux feuilles non modifiées. Les résultats thermogravimétriques montrent une amélioration de la stabilité thermique des feuilles de fibres phosphorylées et leur résistance à la dégradation jusqu'à des températures de 650°C, contre 333°C-372°C pour les feuilles non modifiées. La courbe de DSC montre que la feuille de fibres de kraft phosphorylée a augmenté l'enthalpie (ΔH) de 142.54% par rapport

aux feuilles non modifiées. Les feuilles de fibres phosphorylées ont montré une conductivité thermique très faible d'environ 0.0472 W/m.K. Selon le test d'inflammabilité, les feuilles de fibres phosphorylées de faible poids peuvent répondre aux exigences de la classe de feu européenne E, ce qui les rend potentiellement adaptées à une utilisation dans la construction de bâtiments en tant qu'isolant écologique. Dans l'ensemble, les résultats de cette étude indiquent que les feuilles de fibres phosphorylées peuvent être utilisées dans une variété d'applications où la résistance au feu et l'isolation thermique sont cruciales. L'étude jette les bases d'une recherche plus approfondie sur les propriétés et les applications potentielles de ces matériaux dans diverses industries.

7.3 Abstract

The aim of the study was to develop a new ecological material for fireproof insulation. The existing insulation materials are highly flammable and can easily propagate a fire in the absence of a fire barrier. Here we present a new environmentally friendly material based on phosphorylated fibers with very low thermal conductivity and excellent fire resistance. Based on thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves for both phosphorylated and unmodified kraft fiber sheets, changes were verified in its thermal profiles. Thermogravimetric results show improved thermal stability of the phosphorylated fiber sheets and have resistance to degradation up to temperatures of 650°C compared to unmodified fiber sheets 333°C-372°C. The DSC curve shows that the phosphorylated kraft fiber sheet increased the enthalpy (ΔH) by 142.54% compared to the unmodified sheets. According to the flammability test, the performance of the recently prepared low-weight phosphorylated fiber sheets can meet the requirements of European fire class E, which makes them potentially suitable for use in building construction as ecological insulation.

Keywords: Insulation materials; Ecological insulation; Phosphorylated fiber sheets; Thermal conductivity; Building construction;

7.4 Introduction

Natural fiber sheets are a kind of renewable, environmentally friendly (Molaba, Chapple and John, 2016) and biodegradable resources (Yang et al., 2020), consisting of the most abundant biopolymers on earth. These materials based on natural fibres have excellent sound and thermal insulation properties, which make them more advantageous than synthetic fibers (Zach et al., 2013). However, the sheets made from pure cellulose fibers suffer from low thermal stability, high flammability and high ignition and combustion, which limits their fields of application (Ghanadpour et al. 2015, 2018).

Traditional insulating materials such as polyurethane and polystyrene foams are very unfavorable (Stec and Hull, 2011). They are produced from non-renewable materials and through energy-intensive processes, using chlorine and petroleum chemistry. These materials have thermal conductivities that are too high to be used in the construction of new energy-efficient passive houses (Wicklein et al. 2014). Traditional organic insulation materials are limited by low fire resistance and inorganic insulation materials have high thermal conductivity (Yu et al. 2018). Recent work has shown that the phosphorylation reaction can improve the thermal stability of materials, reduce their combustibility as well as its flame-retardant properties (Gebke et al. 2020; Prieur et al. 2017). Recently, Gao et al (Gao et al. 2020). reported that the flame retardant properties and thermal stability of lignin phosphorylated with ammonium dihydrogen phosphate are significantly improved.

Thermal insulation materials must also be fire retardant and mechanically resistant. According to recent research, better insulating materials need to be developed and proposed that have excellent properties but are also environmentally friendly and relatively inexpensive (Abu-Jdayil et al., 2019). Thermal insulation has historically been performed with renewable biopolymer materials, such as recycled wood fiber and paper, but their insulation performance with thermal conductivities of $40\text{-}50\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ is relative to that of fossil fuel-based materials (Jelle, 2011). Existing insulation materials ignite easily and can sustain and propagate a fire quickly in the absence of a fire barrier (McKenna et al., 2019). The phosphorylated fiber sheets we have developed have shown high fire resistance

and also possess low thermal conductivity which makes them a better ecological insulation to substitute the existing materials.

In the present work, the thermal stability of phosphorylated fiber sheets as a flame retardant and thermo-ecological insulator was evaluated. The main results of this work are the evaluation of (1) the performance of phosphorylated sheets to limit fire propagation, (2) the thermal behavior of phosphorylated sheets, (3) the resistance to degradation of phosphorylated sheets at very high temperatures.

7.5 Experimental

7.5.1 Materials

The pulp material used in this study was bleached softwood kraft pulp fibers (KF) provided by Kruger Wayagamack Inc. (Trois-Rivières, Canada). All chemical reagents were used as received from different suppliers: 1-decanol, polyphosphoric acid and phosphorous pentoxide (Sigma-Aldrich), and urea (Alfa Aesar).

The typical cationic polyelectrolytes used in this study were provided by Ciba. The coagulant is a poly (diallyldimethylammonium chloride) (polyDADMAC, Alcofix 111) with a molecular weight of 600kDa and a very high charge density. The flocculant is a cationic polyacrylamide (Organopol 5032) with a high molecular weight and a charge density of 1.2 mmol/g.

A phosphate monoester was used to phosphorylate KF. It was synthesized using 1-decanol, polyphosphoric acid and phosphorus pentoxide. Decanol (100 g) was heated to 70°C under stirring for 15 min. Polyphosphoric acid (26.9 g) was added in small portions until total dissolution, followed by phosphorus pentoxide (26.9 g). The reaction mixture was stirred for 7 hours at 70°C until a brown viscous product was obtained. No further purification has been made.

7.5.2 Handsheet preparation

The process of phosphorylating kraft fibers (KFs) was carried out following the method described by Shi et al. (2014), using a phosphate ester in molten urea. The phosphorylation reaction was conducted using 17 equivalents of urea, 1 equivalent of mono-decylphosphate (PE-C10), and 1 equivalent of anhydroglucose units. The urea and phosphate ester were mixed and placed in a crystallizer, which was heated to 150°C and equipped with a gas evacuation and trapping system. After the mixture formed a white foam, kraft fibers were added to the crystallizer and allowed to react for 3 hours inside the oven.

Handsheets with a target basis weight of 60 g/m², 0.1±0.03 mm average thickness, and 159±0.1 mm diameter were prepared according to a slightly modified version of standard method TAPPI/ANSI T 205 sp-18. First, 24 g of dry pulp were soaked overnight in deionized water. The pulp suspension was disintegrated in the standard disintegrator at 3000 rpm until all fiber bundles were dispersed. In order to accurately control the contact time between fibers and polymers, the original tank of the handsheet machine was replaced with a 14 cm deep plastic tank, and a dynamic drainage jar (DDJ) was installed on top of it. The sheets were prepared by adding first 800 mL of fiber suspension (0.15% consistency) into the DDJ and stirring for 20 seconds. Next, the coagulant was prepared according to the dosages given in Table 1 and poured into the DDJ tank while stirring for 60 seconds. The flocculant solution, prepared according to the dosages given in Table 7.1, was injected into the DDJ tank while stirring for 3 minutes. The valve was opened to drain the suspension at the end of the mixing step. The injection sequence of the polymers is very important. Indeed, the two-component system requires a certain contact time between the different components and the fibers. The injection sequence is summarized in Table 7.2.

The prepared sheets were stored in an air-conditioned environment (temperature of 23±1°C and relative humidity of 50±1%) according to standard method TAPPI/ANSI T 402 sp-21 for further optical and mechanical tests.

Table 7.1 Conditions used in the experiment

	PKF
Coagulant (%)	1
Flocculant (%)	0.25
pH of suspension	9
Rotational speed (rpm)	1000

Table 7.2 Sequence of injection for cationic polyelectrolytes

Time (s)	Task
0	Introduction of the suspension in the Dynamic Drainage Jar
20	Injection of coagulant
60	Injection of flocculant
180	Stop agitation

7.5.3 Thermal conductivity of sheets

The thermal conductivity of the paper samples was determined using a C-Therm MTPS sensor (TCi-3-A, Canada) (Figure 7.1) following the ASTM D7984-21 standard test method (ASTM D7984, 2021).

The specimens were conditioned at 20°C and 65% RH for at least 24 hours. The tests were conducted under the same environmental conditions. The paper specimen was mounted over the MTPS sensor either as a single layer (i.e., for KF and PKF) or multiple layers (i.e., stack of five layers for KF (1-5) and PKF (1-5)). It is to be noted that the ASTM D7984-21 suggests a 1 mm stack height for conducting the test, because the MTPS sensor releases a pulse for the measurement of the thermal conductivity of specimens which has a height of 1 mm. During the test, a 10 kPa pressure, which is the lowest value in the ATSM D7984-21 test method, was applied to the specimens using the pressure foot. Three specimens were prepared from each

type of paper sample, and three consecutive measurements were taken for each specimen and the results averaged. The final thermal conductivity value was calculated as the mean of the means for each specimen.



Figure 7.1 C-Therm thermal conductivity tester

The thermal properties of lignocellulosic fiber sheets were examined through two types of analyses: Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

7.5.4 Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to measure the amount of heat absorbed or released by the sample as a function of temperature, providing information about its thermal behavior, such as melting points, glass transition temperatures, and enthalpy changes. About 10 mg of sample sealed in an aluminum pan and placed in a DSC instrument (DSC 2500, TA Instruments) purged with nitrogen gas. The DSC data were analyzed using Trios software. To measure the thermal properties, Samples were held at 90°C for 5 min before each test to remove thermal history. The sample was exposed to

temperatures ranging from 20°C to 300°C. DSC cooling and heating scans were performed at the rate of 10°C/min.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a Perking-Elmer (USA) Diamond TG/DTA analyzer. For TGA measurement, specimens were cut from the samples as small pieces (10 mg) then were heated under nitrogen in platinum pans from 50°C to 105°C at a rate of 20°C/min. The temperature was held at 105°C for 15 minutes in order to remove all sample moisture. Still under nitrogen, the specimen is heated from 40 to 600°C at a constant rise of temperature (10°C/min). Three specimens are measured for each composition. In addition to the thermogravimetric analysis (TGA) curve, the derivative thermogravimetric (DTG) curve was calculated.

7.5.5 Ignitability tests

Flammability was tested on phosphorylated fiber sheet in a small burner test based on EN ISO 11952-2 (CEN ISO 2010). The ignition source consists of a small flame tilted at an angle of 45 to the specimen. The flame is applied to the surface of the test specimen for 15 s. the sheets are observed after removal of the flame to determine whether is any flame spread to a distance of 150 mm, above the point of the flame application, within a specified time period. A fire classification was evaluated according to EN 13501-1 (CEN, 2007) (if the flame tip is less than 150 mm, it is classified as class E).

7.6 Results and discussion

The flammability test allows us to visually observe two characteristics when approaching a flame on our fibers: the propagation of the flame and the maintenance of the structure of the sheets.

The flammability test conducted in this study (Figure 7.2) enabled the researchers to visually observe two crucial characteristics when exposing the fibers to a flame: the flame's propagation and the ability of the sheets to maintain their structural integrity. The flame propagation refers to the extent to which the flame spreads over the surface of the sheets, while the maintenance of the structure relates to the sheet's ability to withstand the heat

without breaking down or collapsing. These two characteristics are crucial in determining the fire-resistant properties of the fibers and evaluating their potential use as flame retardants in various applications. By visually observing the performance of the fibers under the influence of a flame, this study provides valuable insights into the effectiveness of the fibers as a flame retardant material and the degree of protection they can offer in different fire scenarios.

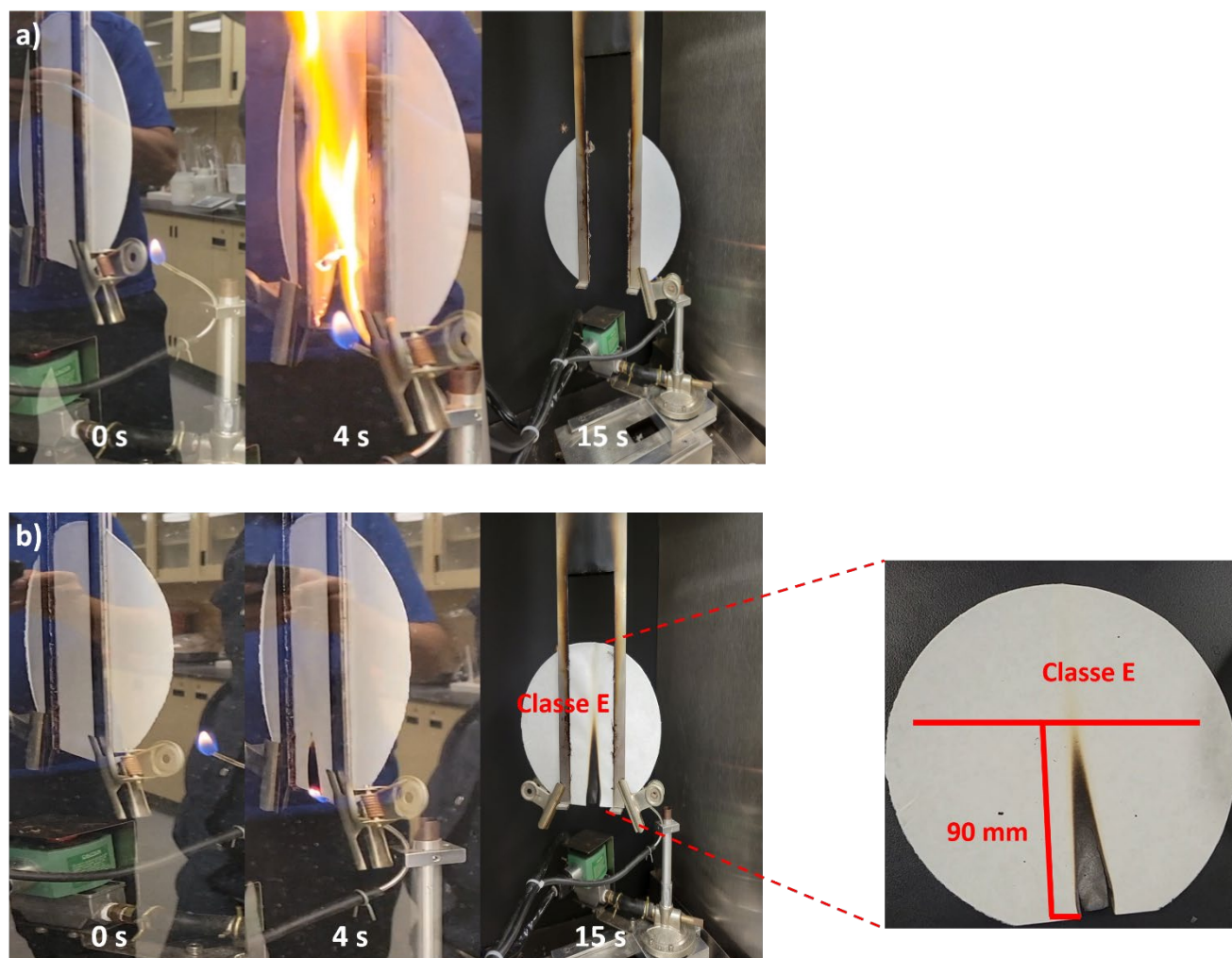


Figure 7.2 Photographs of 60 g/m² handsheets before and after flaming test for (a) untreated sheet, at 0 s (left), 4 s (middle) and 15 s (right), (b) phosphorylated sheet, at 0 s (left), 4 s (middle) and 15 s (right)

The experimental results showed that the unmodified kraft sheet was highly susceptible to flame propagation when exposed to fire. When the flame was brought near the sheet, it ignited quickly, burning out completely in just 6 seconds (as shown in Figure 7.2a). The flame rapidly spread across the surface of the sheet, indicating a lack of resistance from the fiber structure. The results of the flammability test indicate that the phosphorylated kraft sheet (as shown in Figure 7.2b) is highly resistant to flame spread. When the flame was brought near the sheet, it did not spread but was instead extinguished, despite holding the flame against the sheet. Even after the test, the structure of the sheet remained unchanged, as shown in Figure 7.2b. The flame spread was found to be only 90 mm, which is significantly less than the limit of 150 mm. Based on these findings, it can be concluded that low-weight phosphorylated fiber sheets have the potential to serve as efficient flame retardant materials and are classified as class E. These findings demonstrate the potency of phosphorylation in improving the fire-resistant qualities of kraft fibres sheets, which can have important ramifications in a variety of industrial and commercial applications. In addition, these findings imply that using phosphorylated fibers sheets could be a practical and environmentally responsible way to avoid and lessen the damage that fires do.

Thermal conductivity of the unmodified kraft sheets and phosphorylated kraft sheets is reported in Table 7.3.

Thermal conductivity of phosphorylated sheets (0.0472 W/mK) is comparable to that of untreated sheets (0.0509 W/mK). As sheets are stacked, their thermal insulation capacity significantly rises. A stack of 5 sheets is actually five times more insulating than a single sheet. This is due to the stacked sheets providing an extra barrier to heat transfer.

Table 7.3 Thermal conductivity of KF and PKF sheets

Sample	Thickness (mm)	Thermal conductivity (W/mK)
KF	0.2±0.1	0.0509 ±0.0007
Stacks of 5 sheets of KF	1	0.052 ± 0.001
PKF	0.2±0.1	0.0472±0.0009
Stacks of 5 sheets of PKF	1	0.0504 ±0.0005

The thermograms obtained from DSC analysis provide valuable insights into the thermal behavior of materials. As shown in Figure 7.3, we conducted DSC analysis on both phosphorylated and unmodified fiber sheets, using a heating rate of 10°C/min, from 20°C up to 300 °C. The DSC curve of the unmodified kraft fiber sheet shows an endothermic effect at 27.13-135.70°C (E=152.74 J/g) and similar effect at 26.57-158.13°C (E=370.46 J/g) for the phosphorylated kraft fiber sheet. The DSC plots for the phosphorylated fiber sheets and the unmodified kraft fiber sheets respectively showed the endothermic peaks at the temperature of 97.40 °C and 88.30 °C. These endothermic peaks are associated with the evaporation of water (Cichosz et al. 2018; Moshiul Alam et al. 2014; Picker and Hoag. 2002). As compared with the unmodified kraft fiber sheet, the phosphorylated kraft fiber sheet increased the enthalpy (ΔH) by 142.54%. The fact that the phosphorylated fibers absorbed a significant amount of water due to the increase in their hydrophilic properties (phosphate group) (Ablouh et al. 2021; Shi et al. 2015) can be explained by the fact that they have a significantly higher endothermic peak (8.58°C) than the unmodified fiber sheets. This is confirmed by the higher enthalpy value for the phosphorylated fiber sheets. The phosphorylation procedure improved the heat-absorbing capacity of the kraft fiber sheet, which presumably implies a higher thermal stability of the material.

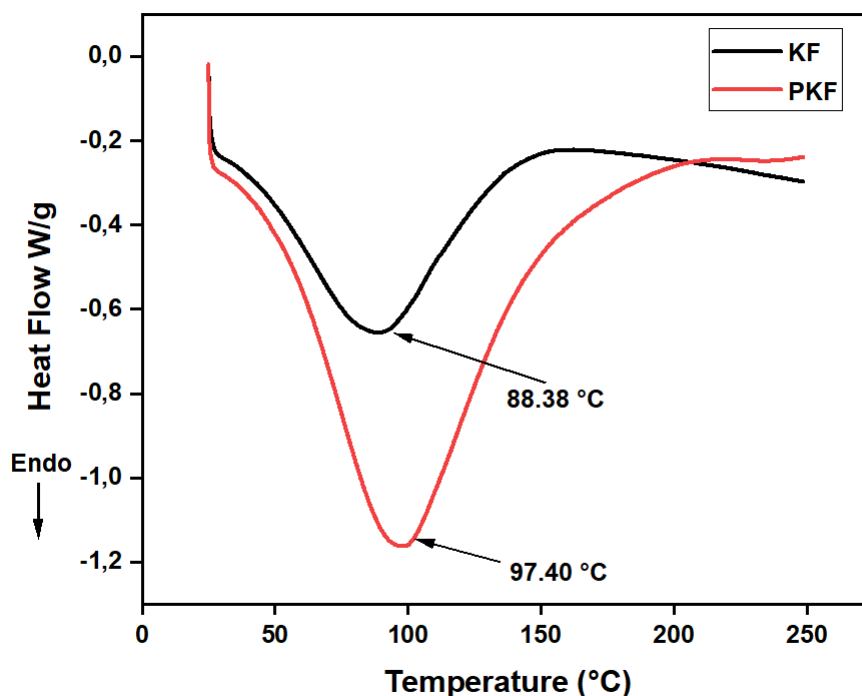


Figure 7.3 DSC curves for unmodified kraft sheet (KF) and Phosphorylated kraft sheets (PKF) obtained in the heating

Overall, the increase in enthalpy observed in the DSC curve of the phosphorylated kraft fiber sheet compared to the unmodified sheet clearly indicates that the phosphorylation process induced a significant change in the thermal behavior of the material. Further studies may be needed to elucidate the underlying mechanism of this change and to explore the potential applications of phosphorylated kraft fiber sheets in various fields such as insulation.

The thermogravimetric analysis curves of the phosphorylated fiber sheets and the unmodified fiber sheet are shown in Figure 7.4. The curves provide information about the weight loss of the samples as a function of temperature. The numerical results are presented in Table 7.3, which lists the weight loss percentages at different temperatures.

The weight of the untreated fiber sheet remains unchanged up to 250°C and suddenly decreased at around 330°C. The decomposition of the unmodified fiber sheet occurred

between 333 °C and 372°C, and the weight loss reached almost 85.2%. in the case of phosphorylated fibers sheets, it can be noted that the first thermal degradation of the phosphorylated fibers sheets occurs well before that of the unmodified cellulosic fibers sheets ($\Delta T_d \sim 20^\circ\text{C}$) (Nourry et al. 2016) and leads to the formation of more char mass (24.44%) between 310 and 650 °C. The unmodified sheet's thermal stability decreases, resulting in rapid thermal decomposition at a lower temperature, which facilitates the formation of char. Phosphorylated fiber sheets have degradation resistance up to temperatures of 650°C. Such a TGA curve profile clearly shows the ability of the phosphorylation reaction to induce flame retardant behavior in cellulosic fibers. The increase in residue (24%) in flame retardant phosphorylated sheet acts as a thermal barrier to protect the material from external heat and prevent further combustion. TG analysis and DSC showed an improvement in the thermal stability of the phosphorylated sheets compared to the unmodified sheets.

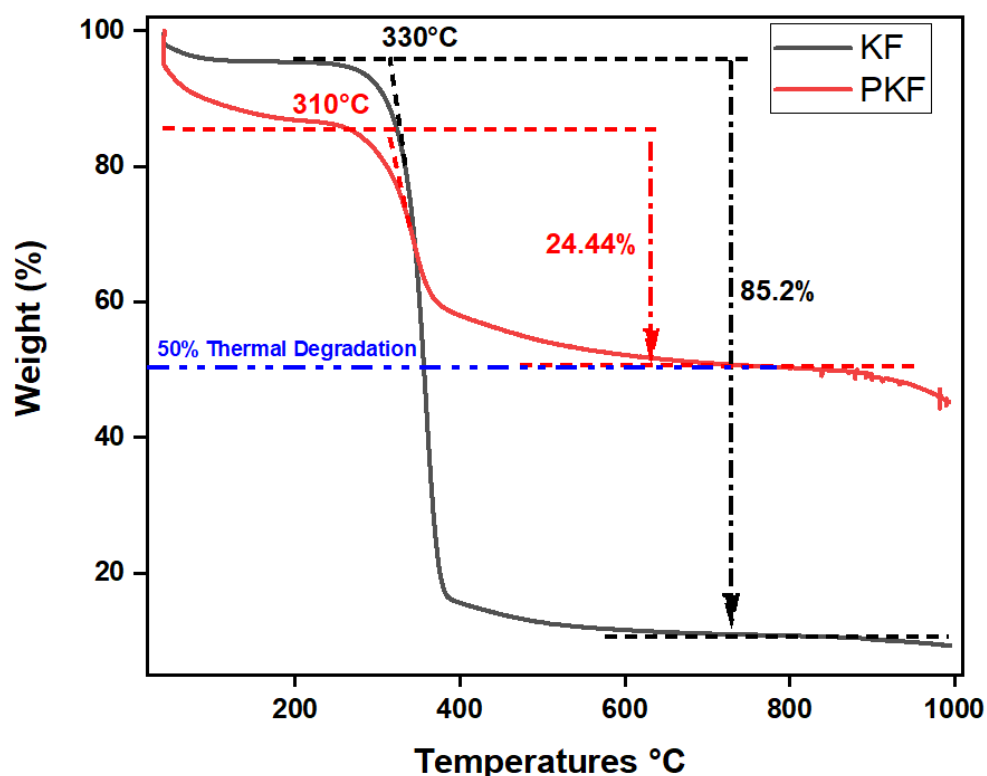


Figure 7.4 Thermogravimetric analysis of unmodified and phosphorylated fibers kraft sheets

The TGA curves and Table 7.4 show that phosphorylated fiber sheets have greater thermal stability than untreated fiber sheets. The weight loss of phosphorylated fiber sheets begins at a higher temperature and progresses more slowly. This indicates that the phosphorylation treatment has improved the thermal stability of the fiber sheets. The numerical results in Table 7.4 also show that the phosphorylated fiber sheets have a larger residual weight at the end of the TGA examination than the unmodified fiber sheets. This means that the phosphorylated fiber sheets have a larger char yield, which means they are more resistant to thermal degradation and can provide better fire resistance.

Table 7.4 Values of start and 50% of thermal decomposition temperature and non-volatized weight fraction at 600 °C (residue) for unmodified and phosphorylated fibers kraft sheets

Sample	Degradation Onset Temperatures (°C)	50% Thermal Degradation Temperatures (°C)	Residue (%) at 600°C	Char formation (%) at 900°C
KF	330	356	10.57	9.58
PKF	310	630	50	48.61

Overall, the TGA analysis of the phosphorylated fiber sheets shows that the phosphorylation treatment has improved the thermal stability and fire resistance properties of the fiber sheets.

7.7 Conclusion

The use of low grammage phosphorylated fiber sheets has significant advantages as an ecological insulation material. Due to their low thermal conductivity and excellent fire-retardant properties, they are a sustainable alternative to traditional insulation materials. These sheets not only provide excellent insulation but also have a lower environmental impact. The flammability test results show that the phosphorylated fiber sheets meet the requirements of the European fire class E. This makes them an ideal material for applications where fire safety is a critical consideration. Thermal analyses such as TGA

and DSC have shown that the phosphorylation reaction can significantly enhance the flame retardant behavior of cellulosic fiber sheets. This process also improves the thermal stability of the sheets, enabling them to resist degradation at high temperatures of up to 650°C. This makes phosphorylated fiber sheets ideal for use in applications where high temperatures are encountered, such as in the aerospace industry.

7.8 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through the Collaborative Research and Development (CRD) grant program and the Consortium for Research and Innovation in Industrial Bioprocesses in Quebec (CRIBIQ) and Prof. Patricia Dolez (University of Alberta, Alberta, Canada) for performing the thermal conductivity measurement.

7.9 References cited

Ablouh, E.-H., Brouillette, F., Taourirte, M., Sehaqui, H., El Achaby, M. and Belfkira, A., 2021. "A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules." *RSC Advances*, 11(39), pp.24206-24216. DOI: 10.1039/D1RA02713A

Abu-Jdayil, B., Mourad, A.-H., Hittini, W., Hassan, M. and Hameedi, S., 2019. "Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview." *Construction and Building Materials*, 214, pp.709-735. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.102

ASTM E1530, "Standard Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique" (ASTM, West Conshohocken, PA, 2011)

CEN (2007) "Fire classification of construction products and building elements. Classification using test data from reaction to fire tests." Standard 13501-1 European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

CEN ISO (2010) “Reaction to fire tests. Ignitability of products subjected to direct impingement of flame. Single-flame source test.” Standard 11925-2 European Committee for Standardization and International Organization for Standardization, Belgium and Switzerland.

Cichosz, S., Masek, A., Wolski, K. and Zaborski, M., 2018. “Universal approach of cellulose fibres chemical modification result analysis via commonly used techniques.” *Polymer Bulletin*, 76(5), pp.2147-2162. DOI: 10.1007/s00289-018-2487-7

Gao, C., Zhou, L., Yao, S., Qin, C. and Fatehi, P., 2020. “Phosphorylated kraft lignin with improved thermal stability.” *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, pp.1642-1652. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.088

Gebke, S., Thümmeler, K., Sonnier, R., Tech, S., Wagenführ, A. and Fischer, S., 2020. “Flame Retardancy of Wood Fiber Materials Using Phosphorus-Modified Wheat Starch.” *Molecules*, 25(2), p.335. DOI: 10.3390/molecules25020335

Ghanadpour, M., Carosio, F., Larsson, P.T. and Wågberg, L. (2015). “Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials.” *Biomacromolecules*, 16:3399-3410. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b01117

Ghanadpour, M., Wicklein, B., Carosio, F. and Wågberg, L. (2018). “All-natural and highly flame-resistant freeze-cast foams based on phosphorylated cellulose nanofibrils.” *Nanoscale*, 10:4085-4095. DOI: 10.1039/c7nr09243a

Jelle, B.P., 2011. “Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities.” *Energy and Buildings*, 43(10), pp.2549-2563. DOI: 10.1016/j.enbuild.2011.05.015

McKenna, S.T., Jones, N., Peck, G., Dickens, K., Pawelec, W., Oradei, S., Harris, S., Stec, A.A. and Hull, T.R., 2019. “Fire behaviour of modern façade materials – Understanding the Grenfell Tower fire.” *Journal of Hazardous Materials*, 368, pp.115-123. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.077

Molaba, T.P., Chapple, S. and John, M.J., 2016. "Aging studies on flame retardant treated lignocellulosic fibers." *Journal of Applied Polymer Science*, 133(44), pp.1-10. DOI: 10.1002/app.44175

Moshiul Alam, A., Beg, M., Mina, M., Mamun, A. and Bledzki, A., 2014. "Degradation and stability of green composites fabricated from oil palm empty fruit bunch fiber and polylactic acid: Effect of fiber length." *Journal of Composite Materials*, 49(25), pp.3103-3114. DOI: 10.1177/00219983145602

Nourry, G., Belosinschi, D., Boutin, M.P., Brouillette, F. and Zerrouki, R., 2016. "Hydrophobization of phosphorylated cellulosic fibers. *Cellulose*," 23(6), pp.3511-3520. DOI: 10.1007/s10570-016-1071-2

Picker, K.M. and Hoag, S.W., 2002. "Characterization of the thermal properties of microcrystalline cellulose by modulated temperature differential scanning calorimetry." *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91(2), pp.342-349. DOI: 10.1002/jps.10018

Prieur, B., Meub, M., Wittemann, M., Klein, R., Bellayer, S., Fontaine, G. and Bourbigot, S., 2017. "Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition." *RSC Advances*, 7(27), pp.16866-16877. DOI: 10.1039/c7ra00295e

Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfkira, A. and Chabot, B. (2015). "The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers." *BioResources*, 10:4375-4390. DOI: 10.15376/biores.10.3.4375-4390

Stec, A.A. and Hull, T.R., 2011. "Assessment of the fire toxicity of building insulation materials." *Energy and Buildings*, 43(2), pp.498-506. DOI: 10.1016/j.enbuild.2010.10.015

Wicklein, B., Kocjan, A., Salazar-Alvarez, G., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M. and Bergström, L., 2014. "Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide." *Nature Nanotechnology*, 10(3), pp.277-283. DOI: 10.1038/nnano.2014.248

Yang, Y., Lu, Y., Zeng, K., Heinze, T., Groth, T. and Zhang, K., 2020. "Recent Progress on Cellulose-Based Ionic Compounds for Biomaterials." *Advanced Materials*, 33(28), p.2000717. DOI: 10.1002/adma.202000717

Yu, Z., Yang, N., Apostolopoulou-Kalkavoura, V., Qin, B., Ma, Z., Xing, W., Qiao, C., Bergström, L., Antonietti, M. and Yu, S., 2018. "Fire-Retardant and Thermally Insulating Phenolic-Silica Aerogels." *Angewandte Chemie International Edition*, 57(17), pp.4538-4542. DOI: 10.1002/anie.201711717

Zach, J., Hroudová, J., Brožovský, J., Krejza, Z. and Gailius, A., 2013. "Development of Thermal Insulating Materials on Natural Base for Thermal Insulation Systems." *Procedia Engineering*, 57, pp.1288-1294. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.162

Chapitre 8 - Conclusions et Perspectives

Cette thèse de doctorat portait sur la fabrication des feuilles à partir des fibres hautement chargées, dans le but de les utiliser comme un nouveau matériau écologique-ignifuge pour l'isolation.

Les objectifs principaux de ce projet de recherche consistaient tout d'abord à trouver une voie de passage qui va nous permettre de contrer la forte répulsion électrostatique qui existe entre les fibres hautement chargées. Ensuite de contrôler la forte affinité des fibres phosphorylées pour les surfaces métalliques ce qui cause des problèmes d'adhésion de la feuille aux différentes pièces de la machine à papier.

Nous nous sommes intéressés, dans une première partie à la préparation des fibres phosphorylées. Pour cela, il a tout d'abord nécessaire de préparer les esters de phosphate à partir d'un alcool de 10 atomes de carbones, d'acide polyphosphorique et de pentoxyde de phosphore afin de permettre son greffage sur la pâte kraft par réaction d'estérification. Des pourcentages atomiques de phosphore allant de 4.1% à 4.9%, ainsi que des charges totales surpassent 2700 mmol/kg ont été obtenus.

Les fibres kraft hautement chargées obtenues ont été utilisées pour fabriquer des feuilles phosphorylées. Pour ce faire, nous avons tout d'abord choisis un système d'aide à la rétention afin d'améliorer la formation des feuilles. Le système que nous avons utilisé est un système à deux composants. Ce système utilise une combinaison de coagulant et flocculant, le coagulant à base de polyDADMAC est introduit à la suspension de fibres phosphorylées pour neutraliser les charges anioniques et donc diminuer l'effet de la répulsion entre les fibres, ensuite le flocculant que nous avons choisis à base de polyacrylamide est ajouté à la suspension pour créer des liaisons entre les fibres en formant un réseau stable, ce qui conduit à la fabrication d'une manière parfaitement reproductible une feuille prototype à base des fibres phosphorylées hautement chargée. La qualité de la formation de la feuille est exprimée par la détermination de l'indice de formation IFK. Plus il est bas une meilleure est la formation de la feuille. Les résultats ont montré que l'utilisation des aides à la formation permet d'améliorer significativement l'indice de

formation de la feuille (diminution de IFK=133 à 17) qui est une excellente valeur par rapport à celle de la feuille de la pâte kraft non modifiée (IFK=35). Les différents tests physiques effectués sur les feuilles phosphorylées ont montré une amélioration importante par rapport aux feuilles de pâtes kraft non modifiées, environ 112%, 67% et 177% pour les deux indices d'éclatement, de rupture et l'absorption d'énergie de traction. Par contre une diminution de 68% de l'indice de déchirure a été observée.

Ces résultats nous ont amené à transférer le procédé de phosphorylation sur la pâte thermomécanique. La bonne formation des feuilles de PTMP a été confirmée par la détermination de l'IFK, une valeur de IFK très proche à celle des feuilles de TMP non modifiées a été obtenue. Les propriétés mécaniques des feuilles de PTMP ont montré une amélioration intéressante par rapport aux celles de PTM, de améliorations de 1.42 fois de l'indice d'éclatement, 1.33 fois de l'indice de rupture et 1.82 fois de l'absorption d'énergie de traction ont été obtenues. Nous avons également étudié l'effet du pressage à haute température sur les propriétés mécaniques dans le cas des feuilles contenant beaucoup de la lignine (TMP et PTMP). Les deux indices de traction et de rupture du HT-PTMP et du HT-TMP étaient 30% plus élevés que ceux de PTMP et TMP.

Dans une deuxième partie nous avons évalué la stabilité thermique des feuilles de fibres phosphorylées de faible grammage comme un matériau isolant, ignifuge et thermo-écologique. Les résultats des analyses thermogravimétriques ont montré une meilleure stabilité thermique des feuilles de fibres phosphorylées (résistance à la dégradation jusqu'à des températures de 650°C) par rapport aux feuilles de fibres non modifiées. Les tests d'inflammabilités obtenus, ont montré la capacité de la feuille phosphorylée à ne pas propager la flamme, ainsi que sa structure reste inchangée à la fin ce qui les rend répondre aux exigences de la classe de feu européenne E.

Cette thèse vise à apporter une contribution significative à la recherche sur les matériaux de construction durables et respectueux de l'environnement en utilisant des fibres phosphorylées hautement chargées pour produire des matériaux de construction à la fois ignifuges et isolants, ce qui en fait un choix idéal pour les matériaux de construction durables et sûrs. Elle permettra également de sensibiliser davantage les acteurs du secteur

de la construction sur l'importance de l'utilisation de matériaux respectueux de l'environnement pour préserver la santé et l'environnement.

Il est en particulier envisagé d'étudier d'autres types d'agents de rétention polymériques, notamment les polymères hautement ramifiés. Ces derniers ont la capacité de libérer beaucoup de charges cationiques présentes à l'intérieur des chaînes ramifiées, ce qui va conduire à une refloculation avec des floccs de très petite taille puis une belle formation de la feuille.

Il pourrait être avantageux d'explorer des méthodes pour améliorer le procédé de production des feuilles phosphorylées, afin de pouvoir l'adapter à une échelle plus importante, tant au niveau pilote qu'industriel.

Nous sommes conscients qu'il est actuellement impossible d'évaluer le coût réel du procédé que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse. Des essais ont déjà été réalisés dans des usines, et l'implantation du procédé ne nécessite pas de modifications majeures. Le coût principal restant serait celui des réactifs, notamment l'ester de phosphate. Deux options sont envisageables à cet égard. La première option consiste à se procurer l'ester de phosphate auprès d'une société spécialisée dans sa fabrication. Dans ce cas, le coût serait considérablement moins élevé que si nous devions acquérir un ester de phosphate produit en laboratoire. La deuxième option envisageable serait de produire directement l'ester de phosphate sur place, à l'usine, en suivant la même méthode que celle utilisée en laboratoire. Pour cela, nous utiliserions un alcool gras, du pentoxyde de phosphore et de l'acide polyphosphorique. Cette approche ne nécessite aucun équipement supplémentaire, car la réaction se produit simplement par la combinaison des ingrédients et leur chauffage. De plus, cette solution offrirait des économies significatives en éliminant le besoin de chauffage supplémentaire. Étant donné que les usines de pâte et de papier utilisent déjà ce procédé pour chauffer leurs installations, il serait inutile de générer davantage de vapeur.

Bibliographie

- [1] Biermann, C. J., Handbook of Pulping and Papermaking, 2e edition, Academic Press 1996,783.
- [2] Lonnerberg, B., Mechanical Pulping, Livre 5 de Papermaking science and technology, Paper Engineers' Association / Paperi ja Puu Oy, Finland, 2009
- [3] Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot. "Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters". Carbohydrate Polymers 2014, 106:121-127.
- [4] Shi, Y., D. Belosinschi, F. Brouillette, A. Belfkira, and B. Chabot. "The Properties of Phosphorylated Kraft Fibers", BioResources 2015, 10:4375-4390.
- [5] Nagarajan, V., Mohanty, A.K. and Misra, M, "Biocomposites with Size-Fractionated Biocarbon: Influence of the Microstructure on Macroscopic Properties", ACS Omega 2016, 1(4): 636–647.
- [6] Chen, N. and Pilla, S, "A comprehensive review on transforming lignocellulosic materials into biocarbon and its utilization for composites applications", Composites Part C 2022, 7: 100225.
- [7] Jung, H.Y., Lee, J.S., Han, H.T., Jung, J., Eom, K. and Lee, J.T, "Lignin-Based Materials for Sustainable Rechargeable Batteries", Polymers 2022, 14(4): 673.
- [8] Pettersen, R.C, "The Chemical Composition of Wood", Advances in Chemistry 1984, 57-126
- [9] Arnoul-Jarriault, B., Lachenal, D., Chirat, C. and Heux, L, "Upgrading softwood bleached kraft pulp to dissolving pulp by cold caustic treatment and acid-hot caustic treatment", Industrial Crops and Products 2015, 65: 565–571.

- [10] Hallac, B.B. and Ragauskas, A.J, “Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2011, 5(2): 215–225.
- [11] Melo, E. and Kennedy, J.F., “Cellulose hydrolysis (biotechnology monographs, Vol. 3)” edited by L.-T. Fan, M. M. Gharpuray and Y.-H. Lee, *British Polymer Journal* 1988, 20(6): 532-532.
- [12] Ray, U., Zhu, S., Pang, Z. and Li, T, “Mechanics Design in Cellulose-Enabled High-Performance Functional Materials”, *Advanced Materials* 2021, 33(28): 2002504.
- [13] Gumrah Dumanli, A, “Nanocellulose and its Composites for Biomedical Applications”, *Current Medicinal Chemistry* 2016, 24(5): 512–528.
- [14] Antunes, F., Rocha, T., Philippini, R., Martiniano, S., Prado, C., Mier-Alba, E., Hernandez-Perez, A., Jofre, F., Abdeshahian, P., Ribeaux, D., Castro-Alonso, M., Balbino, T., Dussán, K., Da Silva, D., De Souza, J., Sanchez-Muñoz, S., Reyes-Guzman, R., Ingle, A., Felipe, M., Santos, J. and Da Silva, S, “The Potential of Vegetal Biomass for Biomolecules Production”, *Comprehensive Renewable Energy* 2022, 139–164.
- [15] López, R., Jordão, H., Hartmann, R., Ämmälä, A. and Carvalho, M.T, “Study of butyl-amine nanocrystal cellulose in the flotation of complex sulphide ores”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2019, 579: 123655.
- [16] Asadi, M., Soltani, F., Mohammadi, M.R., Khodadadi, A., and Abdollahy, M, “A successful operational initiative in copper oxide flotation: Sequential sulphidisation-flotation technique”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2018, 55(2): 356–369.

- [17] Bediako, J.K., Wei, W., Kim, S. and Yun, Y.-S, “Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber”, *Journal of Hazardous Materials* 2015, 299: 550–561.
- [18] Weißl, M., Kraft, G., Innerlohinger, J., Nypelö, T. and Spirk, S, “Chemical Engineering Laboratory Projects in Student Teams in Real Life and Transformed Online: Viscose Fiber Spinning and Characterization,” *Journal of Chemical Education* 2021, 98(5): 1776–1782.
- [19] olubev, A.E., Kuvshinova, S.A., Burmistrov, V.A, “Modern Advances in the Preparation and Modification of Cellulose Nitrates”, *Russ J Gen Chem* 2018, 88(2): 98–112.
- [20] Noake, E., Lau, D. and Nel, P, “Identification of cellulose nitrate based adhesive repairs in archaeological pottery of the University of Melbourne’s Middle Eastern archaeological pottery collection using portable FTIR-ATR spectroscopy and PCA,” *Heritage Science* 2017, 5: 3.
- [21] Sullivan, F., Simon, L., Ioannidis, N., Patel, S., Ophir, Z., Gogos, C., Jaffe, M., Tirmizi, S., Bonnett, P. and Abbate, P, “Nitration Kinetics of Cellulose Fibers Derived from Wood Pulp in Mixed Acids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018, 57(6): 1883–1893.
- [22] D. N.-S. Hon, “Cellulose and Its Derivatives: Structures, Reactions, and Medical Uses,” *Polysaccharides in Medicinal Applications* 2017, 87–105.
- [23] Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khan, S.B. and Asiri, A.M, “Fabrication and investigation of cellulose acetate-copper oxide nano-composite based humidity sensors,” *Sensors and Actuators A: Physical* 2016, 246: 58–65.
- [24] Khoshnevisan, K., Maleki, H., Samadian, H., Shahsavari, S., Sarrafzadeh, M.H., Larijani, B., Dorkoosh, F.A., Haghpanah, V. and Khorramizadeh, M.R, “Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances”, *Carbohydrate Polymers* 2018, 198: 131–141.

- [25] Khanjani, P., King, A.W.T., Partl, G.J., Johansson, L.-S., Kostianen, M.A. and Ras, R.H.A, "Superhydrophobic Paper from Nanostructured Fluorinated Cellulose Esters", *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, 10(13): 11280–11288.
- [26] Fox, S.C., Li, B., Xu, D. and Edgar, K.J, "Regioselective esterification and etherification of cellulose: A review," *Biomacromolecules* 2011, 12(6): 1956–1972.
- [27] Molin, U. and Teder, A, "Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength", *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 2002, 17(1): 14–19.
- [28] Moore, K.J. and Hatfield, R.D, "Carbohydrates and Forage Quality", *Forage Quality, Evaluation, and Utilization* 2015, 229–280.
- [29] Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H. and Dale, B.E., "Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass: Characterization of pretreated corn stover", *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology* 2005, 124(1): 1081–1099.
- [30] Almkvist, G. and Persson, I, "Degradation of polyethylene glycol and hemicellulose in the Vasa", *Holzforschung* 2008, 62(1): 64–70.
- [31] Roger M. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 1st Edition 2005.
- [32] Theander, O, "Cellulose, Hemicellulose and Extractives", *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion* 1985, 35–60.
- [33] Al Manasrah, M., Kallioinen, M., Ilvesniemi, H. and Mänttari, M, "Recovery of galactoglucomannan from wood hydrolysate using regenerated cellulose ultrafiltration membranes", *Bioresource Technology* 2012, 114: 375–381.
- [34] Wang, X., Xia, Q., Jing, S., Li, C., Chen, Q., Chen, B., Pang, Z., Jiang, B., Gan, W., Chen, G., Cui, M., Hu, L. and Li, T, "Strong, Hydrostable, and Degradable Straws Based on Cellulose-Lignin Reinforced Composites", *Small* 2021, 17(18): 2008011.

- [35] Li, W., Sun, N., Stoner, B., Jiang, X., Lu, X. and Rogers, R.D, “Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of lignin,” *Green Chemistry* 2011, 13(8): 2038–2047.
- [36] Del Río, J.C., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Elder, T., Kim, H. and Ralph, J, “Lignin Monomers from beyond the Canonical Monolignol Biosynthetic Pathway: Another Brick in the Wall”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020, 8(13): 4997–5012.
- [37] Adler, E, “Lignin chemistry-past, present and future”, *Wood Science and Technology* 1977, vol. 11(3): 169–218.
- [38] Kowalska, M., Donatello, S. and Wolf, O, “EU ecolabel criteria for graphic paper, tissue paper and tissue products”, *EU Science Hub* 2019, 1–97.
- [39] Ghanadpour, M., Carosio, F., Larsson, P.T. and Wågberg, L, “Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials”, *Biomacromolecules* 2015, 16(10): 3399–3410.
- [40] Suflet, D.M., Chitanu, G.C. and Popa, V.I, “Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose”, *Reactive and Functional Polymers* 2006, 66(11): 1240–1249.
- [41] Gebke, S., Thümmeler, K., Sonnier, R., Tech, S., Wagenführ, A. and Fischer, S, “Flame Retardancy of Wood Fiber Materials Using Phosphorus-Modified Wheat Starch”, *Molecules* 2020, Vol. 25(2): 335.
- [42] Ablouh, E.-H., Brouillette, F., Taourirte, M., Sehaqui, H., El Achaby, M. and Belfkira, A, “A highly efficient chemical approach to producing green phosphorylated cellulosic macromolecules”, *RSC Advances* 2021, 11(39): 24206–24216.

- [43] Jiang, X.-L. and Tang, R.-C, “Phosphorylation of Kapok Fiber with Phytic Acid for Enhanced Flame Retardancy”, *International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23(23): 14950.
- [44] Antoun, K., Ayadi, M., El Hage, R., Nakhl, M., Sonnier, R., Gardiennet, C., Le Moigne, N., Besserer, A. and Brosse, N, “Renewable phosphorous-based flame retardant for lignocellulosic fibers”, *Industrial Crops and Products* 2022, 186: 115265.
- [45] Zhang, Q., Liu, X., Ren, Y. and Li, Y, “Phosphorated cellulose as a cellulose-based filler for developing continuous fire resistant lyocell fibers”, *Journal of Cleaner Production* 2022, 368: 133242.
- [46] Luo, X., Li, Z., Shen, J., Liu, L., Chen, H., Hu, Z., Krucinska, I. and Yao, J, “A facile strategy to achieve efficient flame-retardant cotton fabric with durable and restorable fire resistance”, *Chemical Engineering Journal* 2022, 430: 132854.
- [47] Granja, P.L., Pouységu, L., Pétraud, M., De Jéso, B., Baquey, C. and Barbosa, M.A, “Cellulose phosphates as biomaterials. I. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels”, *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 82(13): 3341–3353.
- [48] Gao, C., Zhou, L., Yao, S., Qin, C. and Fatehi, “Phosphorylated kraft lignin with improved thermal stability”, *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 162: 1642–1652.
- [49] Inagaki, N., Nakamura, S., Asai, H. and Katsuura, K, “Phosphorylation of cellulose with phosphorous acid and thermal degradation of the product”, *Journal of Applied Polymer Science* 1976, 20(10): 2829–2836.
- [50] Thèse Josée Rodrigue, “Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH)”, Université du Québec à Trois-Rivières 2008.

- [51] Thèse David. Myja, “Étude de l’oxydation de la mise en pâte thermomécanique à l’échelle semi-industrielle”, Université du Québec à Trois-Rivières 2019.
- [52] Saito, T., Hirota, M., Tamura, N. and Isogai, A, “Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaClO/NaClO₂ system: Effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization”, *Journal of Wood Science* 2010, 56(3): 227–232.
- [53] Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L. and Isogai, A, “Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions”, *Biomacromolecules* 2009, 10(7): 1992-1996.
- [54] Okita, Y., Saito, T. and Isogai, A, “TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp”, *Holzforschung* 2009, 63(5): 529-535.
- [55] Painter, T.J, “Preparation and periodate oxidation of C-6-oxycellulose: conformational interpretation of hemiacetal stability”, *Carbohydrate Research* 1977, 55(1): 95-103.
- [56] Myja, D., Loranger, E. and Lanouette, R, “4-Acetamido-Tempo-mediated oxidation of wood chips and thermomechanical pulp in large scale”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, 58(28): 12723-12728.
- [57] Myja, D., Loranger, E. and Lanouette, R, “The effects of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation on the extraction components of thermomechanical pulp”, *Cellulose* 2019, 26(9): 5653–5663.
- [58] Isogai, A., Saito, T. and Fukuzumi, H, “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers”, *Nanoscale* 2011, 3(1): 71–85.
- [59] Isogai, A. and Bergström, L, “Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2018, 12: 15-21.

- [60] Li, Q., Wang, A., Long, K., He, Z. and Cha, R, “Modified Fenton Oxidation of Cellulose Fibers for Cellulose Nanofibrils Preparation”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7(1): 1129-1136.
- [61] Lin, F., You, Y., Yang, X., Jiang, X., Lu, Q., Wang, T., Huang, B. and Lu, B, “Microwave-assisted facile synthesis of TEMPO-oxidized cellulose beads with high adsorption capacity for organic dyes”, *Cellulose* 2017, 24(11): 5025-5040.
- [62] Mendoza, D.J., Browne, C., Raghuvanshi, V.S., Simon, G.P. and Garnier, G, “One-shot TEMPO-periodate oxidation of native cellulose”, *Carbohydrate Polymers* 2019, 226: 115292.
- [63] Yang, Y., Wang, S., Zhang, J., He, B., Li, J., Qin, S., Yang, J., Zhang, J. and Cui, Z, “Fabrication of hollow fiber nanofiltration separation layer with highly positively charged surface for heavy metal ion removal”, *Journal of Membrane Science* 2022, 653: 120534.
- [64] Ouarga, A., Noukrati, H., Iraola-Arregui, I., Elaissari, A., Barroug, A. and Ben youcef, H, “Development of anticorrosion coating based on phosphorylated ethyl cellulose microcapsules”, *Progress in Organic Coatings* 2020, 148: 105885.
- [65] MA, P., ZHAI, H., LAW, K.-N. and DANEULT, C, “Influence of oxidation and cationization on properties of TMP fibers”, *Cellulose Chemistry and Technology* 2011, 45(6): 389–395.
- [66] Ma, P., Zhai, H., Law, K., and Daneault, C, “Influences of integrated TEMPO-mediated oxidation and recycling on the properties of TMP fibers”, *BioResources* 2012. 7(2): 2260-2271.
- [67] Ma, P., and Zhai, H, “Selective TEMPO-mediated oxidation of thermomechanical pulp”, *BioResources* 2013. 8(3): 4396-4405.

- [68] Pu Make. N. Law. and Daneault, C, and undefined 2009, “Influence of oxidation on intrinsic fiber strength”, *Cellulose Chemistry and Technology* 2009, 43(9): 387–392.
- [69] Mémoire de la maîtrise Sabrina. Sayadi, “Nouveaux matériaux pour le traitement des eaux usées à base de fibres cellulosiques phosphorylées et de microparticules inorganiques”, Université du Québec à Trois-Rivières 2020.
- [70] Mémoire de la maîtrise Adrien. Ratier, “Évaluation de la capacité d’échange d’ions des fibres lignocellulosiques phosphorylées”, Université du Québec à Trois-Rivières-Université de Limoges 2017.
- [71] Mouandhoime, Z.O., Lebrun, G. and Brouillette, F, “Dispersion of flame-retardant powdered phosphorylated kraft pulp fibers in polyester resin and their effect on the flammability of glass-reinforced composites”, *Journal of Applied Polymer Science* 2022, 139(22): 52231.
- [72] Mémoire de la maîtrise Rudolph. Ahanda Mbock, “Mesure de la floculation d’une suspension fibreuse par réflectométrie laser”, Université du Québec à Trois-Rivières 2009.
- [73] Liimatainen, H., Haapala, A., Tomperi, J., & Niinimäki, J, “Fibre floc morphology and dewaterability of a pulp suspension: Role of flocculation kinetics and characteristics of flocculation agents”, *Bioresources* 2009, 4(2): 640-658.
- [74] Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. Àngels and Mutjé, P, “Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review”, *Carbohydrate Polymers* 2016, 154: 151–166.
- [75] AHMAD, A., WONG, S., TENG, T. and ZUHAI, A, “Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater”, *Chemical Engineering Journal* 2008, 137(3): 510-517.

- [76] Zhao, C., Zhou, J., Yan, Y., Yang, L., Xing, G., Li, H., Wu, P., Wang, M. and Zheng, H, “Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review”, *Science of The Total Environment* 2021, 765: 142795.
- [77] Sharma, M., Aguado, R., Murtinho, D., Valente, A.J., Mendes De Sousa, A.P. and Ferreira, P.J, “A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components”, *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 162: 578–598.
- [78] Wang, J.-P., Yuan, S.-J., Wang, Y. and Yu, H.-Q, “Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties”, *Water Research* 2013, 47(8): 2643-2648.
- [79] Wu, H., Liu, Z., Yang, H. and Li, A, “Evaluation of chain architectures and charge properties of various starch-based flocculants for flocculation of humic acid from water”, *Water Research* 2016, 96: 126-135.
- [80] You, Y., Sun, X., Cui, Q., Wang, B. and Ma, J, “The Retention and Drainage Behavior of Cross-linked Gelatin with Glutaraldehyde in a Papermaking System”, *BioResources* 2016, 11(3).
- [81] Antunes, E., Garcia, F.A.P., Ferreira, P., Blanco, A., Negro, C. and Rasteiro, M.G, “Use of New Branched Cationic Polyacrylamides to Improve Retention and Drainage in Papermaking”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, 47(23): 9370-9375.
- [82] Brouillette, F., Chabot, B., Morneau, D. and Daneault, C, “Paper formation improvement through the use of new structured polymers and microparticle technology”, *Pulp and Paper Canada* 2004, 105(5):31-35.
- [83] Blanco, Ángeles, Fuente, E., Monte, M.C., Cortés, N. and Negro, C, “Polymeric branched flocculant effect on the flocculation process of pulp suspensions in the papermaking industry”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48(10): 4826-4836.

- [84] Thèse Elisabete. Simões Antunes, “flocculation studies in papermaking”, Université de Coimbra 2009.
- [85] Fan, A., Turro, N.J. and Somasundaran, P, “A study of dual polymer flocculation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000, 162(1): 141-148.
- [86] Shamlooh, M., Rimeh, A., Nasser, M.S., Al-Ghouti, M.A., El-Naas, M.H. and Qiblawey, H, “Enhancement of flocculation and shear resistivity of bentonite suspension using a hybrid system of organic coagulants and anionic polyelectrolytes”, *Separation and Purification Technology* 2020, 237: 116462.
- [87] Yousefi, S.A., Nasser, M.S., Hussein, I.A. and Benamor, “Enhancement of flocculation and dewaterability of a highly stable activated sludge using a hybrid system of organic coagulants and polyelectrolytes”, *Journal of Water Process Engineering* 2020, 35: 101237.
- [88] John C. Roberts, “Paper chemistry”, Springer 2e edition 2012, 280.
- [89] G.A. Smook, “Manuel du technicien et de la technicienne en pâtes et papiers”, Cégep de Trois-Rivières 2e édition 1998, 456.
- [90] Huang, L., Ou, Z., Boving, T.B., Tyson, J. and Xing, B, “Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers”, *Chemosphere* 2009, 76(8): 1056-1061.
- [91] Herbert Sixta, “Handbook of Pulp”, 1er edition 2006, 1348.
- [92] Holik. H, “Handbook of Paper and Board”, 2006, 1–505.
- [93] Djagny, K.B., Wang, Z. and Xu, S, “Gelatin: A valuable protein for food and pharmaceutical industries: Review”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2001, 41(6): 481-492.

- [94] Wesdock, J.C. and Arnold, I.M.F, “Occupational and Environmental Health in the Aluminum Industry: Key Points for Health Practitioners”, *Journal of Occupational & Environmental Medicine* 2014, 56(5).
- [95] Kanie, O., Tanaka, H., Mayumi, A., Kitaoka, T. and Wariishi, H, “Composite sheets with biodegradable polymers and paper, the effect of paper strengthening agents on strength enhancement, and an evaluation of biodegradability”, *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 96(3): 861-866.
- [96] Hollertz, R., Durán, V.L., Larsson, P.A. and Wågberg, L, “Chemically modified cellulose micro- and nanofibrils as paper-strength additives”, *Cellulose* 2017, 24(9): 3883-3899.
- [97] Sjöstrand, B. and Brolinson, A, “Addition of Polyvinylamine in Chemithermomechanical Pulp and Kraft Pulp and the Effects on Dewatering, Strength, and Air Permeance”, *Bioresources* 2022, 17(3): 4098-4115.
- [98] Seo, J.H., Lee, K.S., Lee, T.J. and Ryu, J.Y, “Selective addition of C-PVAm to improve dry strength of TMP mixed tissue paper”, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 2020, 36(1): 75-81.
- [99] Lorenčák, P., Stange, A., Nießner, M. and Esser, A, “Polyvinylamine- A new polymer for increasing paper strength”, *Wochenblatt fuer Papierfabrikation* 2000, 128(1): 14-18
- [100] Brovko, L.Y., Meyer, A., Tiwana, A.S., Chen, W., Liu, H., Filipe, C.D. and Griffiths, M.W, “Photodynamic treatment: A novel method for sanitation of Food handling and Food processing surfaces”, *Journal of Food Protection* 2009, 72(5): 1020-1024.
- [101] Sternberg, J. and Pilla, S, “Materials for the biorefinery: high bio-content, shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol”, *Green Chemistry* 2020, 22(20): 6922-6935.

- [102] Stec, A.A. and Hull, T.R, "Assessment of the fire toxicity of building insulation materials", *Energy and Buildings* 2011, 43(2): 498-506.
- [103] TAPPI/ANSI T 205, "Forming handsheets for physical tests of pulp," TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 2018.
- [104] Mahadevaiah, Kumar, M.S.Y., Galil, M.S.A., Suresha, M.S., Sathish, M.A. and Nagendrappa, G, "A simple spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juices, water and detergent samples", *E-Journal of Chemistry* 2007, 4(4): 467-473.