

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Boumerdès

Institut des Industries Manufacturières

MEMOIRE DE MAGISTER

FILIERE : Technologie de la cellulose et du bois

Présenté par : M^{me} MESSAOUD BOUNECHDA Khadra (Née BENMERIDJA)

Thème :

Délicignification de l'alfa par le procédé au monosulfite
de sodium.

Soutenue à Boumerdès le 1999

devant la commission d'examen :

Président : M^{me} HARCHE M. Professeur (USTO- Oran)
Rapporteur : M^r AKCHICHE O. Chargé de cours (I.I.M. - Université de Boumerdès)
Examineur : M^r MAALEM M. Maître de conf. (I.I.M. - Université de Boumerdès)
Examineur : M^r GUERBI A. Maître de conf. (I.I.M. - Université de Boumerdès)
Examineur : M^r BENDOU M. Chargé de cours (I.I.M. - Université de Boumerdès)

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة بومرداس

معهد الصناعات المعملية

أطروحة ماجستير

الموضوع :

طبخ الحلفة باستعمال طريقة منوسلفيت الصوديوم.

بمّ : السيدة مسعود بو رعدة خضرة (المولودة : بن مريجة)

مدير البحث : السيد اكشيش عمر

ان العجينة السللوزية متميزة بعدة عناصر اهمها :

• درجة الطبخ و التي تيرهن عن نوعيتها و ميدان استعمالها.
• المرود الذي يمكن ان نعير عن قدرة الاسلوب التكنولوجي المستعمل في ظروف مختلفة.
ان العلاقة العقلانية بين العنصرين السالف ذكرهما لا تكون فعالية الا بدراسة فعالة لطريقة الطبخ للمادة النباتية.
من خلال هذه الاطروحة درسنا امكانية طبخ الحلفة "ستيا تراسيسما" بمادة منوسلفيت الصوديوم و هذا لتحسين نظام الطبخ للحصول على عجينة سللوزية ذات مواصفات تتلائم مع التكنولوجيا الحالية المستعملة لطبخ الخشب و التبن و التي قمنا بتطبيقها من خلال هذا البحث على مادة الحلفة. و لهذا الغرض:

• عينا التركيبة الكيميائية لهذا المنتج.
• و قمنا بعدة تجارب مخبرية خاصة بطبخ الحلفة.
و لكل تجربة وجدنا قيم متوسطة للمرود بالنسبة للعجينة و كذا درجة الطبخ و قدرة المادة للتبيض.

ان العجائن المعدة و المصناعات قدمت خصائص فيزيو ميكانيكية جد حسنة و التي تأكد منها من خلال القيام بتجارب نموذجية على المستوى الصناعي.

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Boumerdès

Institut des Industrie Manufacturières

THÈSE DE MAGISTER

THEME :

Délicignification de l'alfa par le procédé au monosulfite de sodium.

AUTEUR : M^{me} MESSAOUD BOUREGHDA (née BENMERIDJA Khadra)

DIRECTEUR : M^r AKCHICHE Omar

Une pâte cellulosique est caractérisée par de nombreux paramètres dont les plus importants sont :

- Le degré de délicignification qui renseigne sur sa qualité et fixe le domaine de son utilisation.
- Le rendement en fibres qui permet d'évaluer l'efficacité du procédé appliqué aux différentes conditions de traitement observées.

Une bonne corrélation entre ces deux paramètres ne saurait être sans l'étude méthodique de l'éventualité d'application d'un processus de cuisson à un végétal donné.

Dans ce sens, et par le présent travail, nous nous sommes proposés d'étudier les possibilités de délicignification de l'alfa « *stipa tenacissima* L » au monosulfite de sodium (Na_2SO_3) en vue d'optimiser un régime de cuisson qui permettrait de préparer une pâte dont la qualité répondrait aux exigences des technologies actuelles. Le procédé est ancien mais traditionnellement appliqué au bois (résineux et feuillus) et à la paille.

Nous avons donc cherché à l'appliquer à l'alfa. Pour cela nous avons :

- Déterminé la composition chimique de ce graminée.
- Effectué une série de cuissons, essais réalisés dans des conditions de laboratoire.
- Déterminé, pour chaque série de cuisson, les valeurs moyennes du rendement en pâte, de l'indice de délicignification et l'aptitude au blanchiment.

Les pâtes lavées et raffinées ont présenté des propriétés physico-mécaniques intéressantes mais une étude à l'échelle pilote s'impose pour confirmer l'efficacité du procédé.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
I. Procédé de delignification des végétaux au monosulfite de sodium	2
I.1. Historique du procédé	2
I.2. Généralités et état actuel des connaissances sur le procédé de cuisson au monosulfite neutre de sodium	4
I.3. Cellulose de paille obtenue par le procédé au monosulfite	6
I.4. Cinétique chimique du procédé	10
I.5. Sulfonation de la lignine	11
CHAPITRE II	
II. Présentation, propriétés et structure anatomique du végétal	21
II.1. Répartition des nappes alfatières	21
II.2. Importance et valorisation industrielle	21
II.3 Organisation et croissance du végétal	22
II.4. Particularités morphologiques et structure anatomiques des fibres d'alfa	25
CHAPITRE III	
III. Description du matériel et des méthodes employées	32
III.1. Matériel	32
III.2. Description des méthodes employées	33
III.3. Analyses et préparation des solutions de cuisson	40
III.4. Analyse des pâtes	42
CHAPITRE IV	
IV. Optimisation d'un régime de delignification	47
IV.1. Introduction	47
IV.2. Modèle d'optimisation par la méthode classique	48
IV.3. Cuisson au monosulfite neutre dans les conditions préliminaires optimales	57
IV.4. Optimisation par planification des expériences	62
IV.5. Cuisson - essais dans les conditions des différents niveaux planifiés	66

CHAPITRE V

V. Cuisson au monosulfite en présence d'alcali	78
V.1. Cuisson au monosulfite en présence de NaOH	78
V.2. Cuisson au monosulfite en présence de Na ₂ CO ₃	80
V.3. Essais de cuisson avec palier réduit de moitié	81

CHAPITRE VI

VI. Raffinage	83
VI.1. Introduction	83
VI.2. Nécessité de raffinage en laboratoire	83
VI.3. Effets de raffinage sur les fibres	83
VI.4. Type de raffineur utilise	84
VI.5. Raffinage des pâtes au monosulfite et des pâtes de cuissons combinées NA ₂ SO ₃ -NaOH	85
VI.6. Raffinage simultané des pâtes au monosulfite et des pâtes à cuisson combinées NA ₂ SO ₃ +Na ₂ CO ₃	86
VI.7. Propriétés mécaniques et optiques des pâtes	87
V.8. Raffinage des pâtes a régime de cuisson optimise (p.s.c.2)	88
VI.9. Variation du degré de raffinage en fonction des conditions de traitement	89

CHAPITRE VII

VII. Blanchiment des pâtes à régime optimise (P.S.C.2)	93
VII.1. Conditions et paramètre de blanchiment	93
VII.2. Raffinage de la pâte « P.S.C.2 » blanchie	95
VII.3. Comparaison des paramètres des pâtes PSC2 et PN	97

CONCLUSION GENERALE	98
----------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	100
----------------------	-----

Remerciements

Au terme de ce travail, je voudrais exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui, sous une forme ou une autre, a contribué à sa réalisation, ainsi qu'à ceux ayant accepté de le juger.

Monsieur AKCHICHE O., pour l'aide que vous m'avez apporté dans mes travaux, pour vos précieux conseils, pour avoir été présent à chaque fois que j'avais des difficultés d'exploiter les équipements me servant à réaliser mes expériences, pour toutes les traductions de textes et les explications dont vous m'avez fait profiter et qui ont été d'un grand intérêt à mon travail, pour avoir accepté la charge de rapporteur de mon travail, pour tout ceci, veuillez trouver ici ma reconnaissance et ma gratitude.

Je prie Monsieur le Professeur JANNIN Gérard, Directeur du laboratoire de recherches de l'I.N.R.A. de Nancy, d'accepter mes très vifs remerciements et ma profonde gratitude pour le grand intérêt qu'il a porté à mes travaux, pour l'accord spontané d'un suivi inlassable pourtant coûteux et difficile parce que assuré par courrier depuis ses bureaux en France, pour m'avoir tenu régulièrement informée sur les résultats réalisés de par le monde et qui avait une relation avec mes travaux, pour ses précieux conseils et pour tous les correctifs qu'il a souvent apporté à mes résultats.

Je sais gré à Monsieur MAIZA, pour avoir accepté la tâche difficile et pénible d'assurer la présentation et la transcription de mon travail; qu'il trouve, ici, à la fois mes excuses pour les désagréments qu'il dût subir dans les nombreuses répétitions, et ma considération pour avoir toujours offert ses services avec spontanéité et générosité.

Je souhaite remercier le personnel du service de laboratoire de contrôle de l'E.N.E.P.A.C. d'El Harrach dont la collaboration a été précieuse dans l'analyse de mes échantillons.

Mes remerciements vont aussi à M^r IZMER M., BENDOU M., tous mes collègues ayant contribué de près ou de loin et apporté leur aide dans l'élaboration de ce modeste travail.

A tout le personnel de la bibliothèque de l'I.N.A. d'El Harrach, pour l'aide désintéressée qu'ils m'ont apportée, j'adresse mes remerciements.

Enfin, je ne saurais oublier dans mes remerciements ma petite famille, assurant toute ma reconnaissance à mon cher époux pour m'avoir témoigné une grande patience et apporté encouragements et soutien moral; à mes enfants pour leur compréhension et leurs sacrifices, car j'ai souvent dû les priver de ma présence pour réaliser mes travaux.

Mes très chères filles, SARA, NARIMENE, MARIA et surtout toi mon bébé adoré YACINE, veuillez trouver dans ce manuscrit toutes mes excuses, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus vifs.

Aussi, que tous ceux que j'ai oublié de citer, veuillent ne pas m'en tenir rigueur, et recevoir leur part de remerciements.

K. MESSAOUD BOUREGDA

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les procédés de délignification des végétaux, quand ils sont appliqués d'une manière rationnelle, permettent d'obtenir des pâtes cellulosiques avec des caractéristiques physico-mécaniques appropriées et des rendements en fibres élevés. Ces deux paramètres ayant toujours été le centre d'intérêt des chercheurs.

Dans le monde, le bois est la ressource principale alimentant l'industrie papetière. Mais son prix élevé et sa consommation intense due aux besoins sans cesse croissants en papiers et dérivés, imposé par le développement social, culturel et économique effréné, fait qu'on se tourne de plus en plus vers l'utilisation des fibres de récupération [1] et celles des plantes annuelles comme appoint [2].

En Algérie, les réserves forestières sont limitées. La seule alternative reste l'alfa et accessoirement la paille. Le procédé de fabrication des pâtes à papier appliqué, est celui alcalin (à la soude). Les rendements en fibres sont faibles (42 à 43%) [3], et les effluents ne sont pas mis à profit.

Ce procédé est dépassé par les technologies de production de plus en plus performantes, et est dans la plupart des pays développés (USA, Canada, Suède,...) remplacé par celui au monosulfite, [4], permettant d'atteindre des rendements de l'ordre de 60 à 85% avec la possibilité de traiter le bois (résineux et feuillus) [5], les plantes annuelles [6] et même les vieux papiers [7]. Ceci justifie le choix que nous avons porté sur l'étude de la possibilité de son application à l'alfa.

CHAPITRE I

**PROCEDE DE DELIGNIFICATION DES VEGETAUX
AU MONOSULFITE DE SODIUM**

I. PROCÉDE DE DELIGNIFICATION DES VÉGÉTAUX AU MONOSULFITE DE SODIUM

I.1. HISTORIQUE DU PROCÉDE

Le procédé de cuisson au monosulfite appartient au groupe de procédés neutres de fabrication des pâtes cellulósiques. Il est généralement désigné par NSSC (neutral-semi-chemical-pulping). L'agent de délignification est le monosulfite de sodium Na_2SO_3 dont la solution aqueuse a un pH de 7 à 7,2 :

- Préconisé par CROSS en 1880 [8], il s'est développé à la base du procédé au sulfite acide de TILGHMAN [9], dont le brevet d'invention fut déposé en 1886, et auquel MITSCHERLICH apportait quelques améliorations, un peu plus tard en proposant des cuissons à températures relativement basses (120 à 125°C) pendant 15 à 20 heures. Les lessives étant chauffées séparément des matières végétales.
- En premier, le procédé au sulfite de sodium fut essayé sur les pailles, la bagasse, et plus tard pour la délignification du bois.
- L'usage pratique a connu un grand développement en 1900 où il fut appliqué à la paille en Allemagne et aux U.S.A.
- En 1925, BRADELY et MAC KEELE [10] ont préparé à échelle industrielle la pâte de bois feuillu au procédé chimique (NSSC) en utilisant 25 à 30% de Na_2SO_3 par rapport au poids de bois sec absolu.

Les pâtes obtenues contenaient la plus grande partie des hemicelluloses du végétal [11]. Et bien qu'encore riche en lignines, elles étaient peu colorées, avec des fibres assez souples et les rendements réalisés ont atteints 65 et 85% suivant le degré de cuisson, soit 3 à 4% plus élevés que ceux des pâtes obtenues par le procédé de DAHL [12] largement utilisé surtout avant le développement du blanchiment en stades.

Pour traiter les bois résineux, BRADELY et MC KEELE ont proposé de rajouter 3% d'hydroxyde de sodium (NaOH) à la solution de cuisson en vue de saponifier les résines. Le procédé fut baptisé polykybre. La lenteur des réactions de délignification exigeait une température élevée avec palier de cuisson de 170 à

190°C. Le taux élevé de Na_2SO_3 et la difficulté de récupérer les agents chimiques ralentissaient le développement de ce procédé.

Jusque en 1945, la production de la pâte kraft (au sulfate) était deux (2) fois plus importante que celle obtenue au sulfite. Même après les modifications et améliorations apportés par RUE et WELLS [13] qui proposaient d'effectuer des cuissons de bois feuillus avec une imprégnation sous pression des copeaux permettant de diminuer le taux initial de Na_2SO_3 de 15 à 7% par rapport au bois et la température de 170 à 120°C.

La pâte obtenue nécessitait un défibrage après cuisson, c'était alors le procédé mi-chimique. Pour la neutralisation des acides organiques (acétique, formiques, ...), on rajoutait Na_2CO_3 . Le pH final et alors de 7,2 à 7,4. Ce qui limitait la solubilisation des hydrates de carbones de faible poids moléculaires et les rendements furent alors nettement plus élevés. Ce procédé connut alors une grande expansion, permettant de fabriquer des pâtes mi-chimiques à hauts rendements et faible consommation d'agent délignifiant.

La pâte écrue au monosulfite trouve, vers 1958, une large utilisation dans la fabrication du papier d'emballage, et la pâte blanchie remplaçait selon CHIDESTER [14] et GALEEVA [15] les pâtes au sulfite et au sulfate dans la composition du papier pour magazine, document, impression écriture, parchemin, papier pour couverture (grammage élevé), etc...

Le développement des procédés de blanchiment ont mis en valeur l'avantage que présentait la teinte claire des pâtes au sulfite qui impliquait une dépense moindre en agent de blanchiment pour un même degré de blancheur que les pâtes kraft. Le procédé au bisulfite (1960-1974) apporte l'avantage d'être appliqué à toutes les matières végétales permettant de diminuer les durées de cuisson; la réaction de délignification étant plus rapide. Enfin, l'utilisation du monosulfite trouva son importance dans le développement des procédés chimoco-thermomécaniques qui révolutionnent le monde industriel papetier actuel.

En 1989, C. CHOULDENS et R. ANGELIER proposaient le procédé bivis [16]. Actuellement cette technologie, dont l'agent principal de délignification est Na_2SO_3 (le monosulfite de sodium), permet de traiter toutes les variétés de végétaux.

I.2. GENERALITES ET ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LE PROCEDE DE CUISSON AU MONOSULFITE NEUTRE DE SODIUM

Le sulfite de sodium compte parmi les premiers agents chimiques suggérés à la fabrication de pâtes cellulosiques, décrit par CROSS en 1880 [8]. Il fut essayé en premier sur les pailles (de blé, de riz, de maïs), la bagasse, et plus tard pour la délignification du bois.

Le procédé s'apparente à celui des cuissons au sulfite à base soluble, et convient bien à la fabrication de pâte mi chimiques. La liqueur de cuisson est une solution de Na_2SO_3 (qui joue le rôle d'agent actif) en présence d'alcali ; dont le rôle est de maintenir le pH du milieu réactionnel neutre. De là, a découlé la désignation du procédé au sulfite neutre qui présentait un double avantage :

- D'une part la corrosion des équipement est épargnée.
- D'autre part, les hemicelluloses sont protégées d'une éventuelle dégradation lors de la cuisson, ce qui permet par conséquent, l'élévation du rendement en pâte.

A l'origine, le rapport sulfite/agent tampon était considéré comme très important. On recommandait un rapport $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ de 4/1 pour les pâtes non blanchies, et de 7/1 pour les pâtes devant subir un blanchiment.

Les paramètres importants du procédé sont la composition de la liqueur de cuisson, la température et la durée de cuisson. Le facteur le moins influent sur le rendement s'avère être la consommation en réactif par rapport à la matière végétale.

Pour la fabrication des pâtes mi-chimiques destinées à la cannelure et papier journal, la consommation est de 7 à 15%, pour celles destinées au blanchiment de 20 à 25%.

KELLER et Mc GOVERN [17] ont étudié l'influence de la variation de l'hydromodule de (2 à 5) sur la cuisson du chêne et du tremble. A faible hydromodule, ils ont obtenu une pâte mi chimique à indices de blancheur élevés, et une grande contenance en pentosanes. La même étude affirme qu'à faible hydromodule, le lumen et les méats inter fibrillaires ne se remplissent pas de lessive. Le végétal est uniformément cuit, la concentration de la liqueur est élevée, ce qui favorise la délignification du végétal.

Pour les bois feuillus durs, l'imprégnation uniforme des copeaux s'opère avec une liqueur à forte concentration en agent chimique. Pratiquement la quantité de Na_2SO_3 utilisée dans les cuissons au monosulfite neutre est de 120 à 150g/l.

Les essais de cuisson effectués sur le bois de peuplier ont mené vers la conclusion que l'augmentation de la dépense en réactif n'influe pas sur la vitesse de cuisson ni sur le rendement en pâte, mais elle baisse le taux de lignine et élève la sélectivité de la cuisson et les propriétés mécaniques de la demi pâte.

La liqueur de cuisson est caractérisée par son degré de sulfitation qui est le rapport molaire de SO_2 à Na_2O . La cuisson des bois est effectuée à un degré de sulfitation 0,75 à 1, c'est à dire en milieu faiblement alcalin. Pour donner à la liqueur de cuisson un caractère alcalin, on y ajoute NaOH , Na_2CO_3 ou NaHCO_3 , en fonction du pH exigé. Ainsi donc, la composition de la L.C. est définie par son degré de sulfitation mais aussi par l'agent tampon utilisé. La quantité et la qualité d'agents tampon trouvent toutes leurs significations dans la variation de la délignification.

L'étude C.B. CHRISTIANSEN [18] sur les cuissons d'un mélange de bois de bouleau, tremble, hêtre a souligné l'importance de la composition chimique de la liqueur de cuisson sur les rendements en pâte réalisés avec un taux de 10% de Na_2SO_3 , à 170°C pendant 20 minutes en faisant varier la sulfitation de 0 à 1.

KELLER ET Mac GOVERN ont étudié l'influence des agents tampons en maintenant le rendement à un égal niveau en agissant sur la durée de cuisson et la

concentration des réactifs. La première étape étant l'étuvage suivie d'une imprégnation des copeaux par la liqueur de cuisson de même concentration en Na_2SO_3 , mais la quantité et qualité des agents tampons variables. Les résultats étaient tels que la résistance de la demi pâte était à $\pm 5\%$ la même, mais la blancheur était meilleure à bas pH.

L'effet de la durée et de la température de cuisson est le même que dans les procédés alcalins, excepté que la liqueur au monosulfite neutre délignifie le bois plus lentement que l'hydroxyde de sodium [19]. L'augmentation de la température de cuisson de 10°C double l'effet de délignification dans l'intervalle de 140 à 170°C .

La liqueur de cuisson au sulfite neutre agit sélectivement sur la lignine. Il a été démontré que la lignine était la principale substance qui réagit à 170°C dans la cuisson du tremble, avec une partie des hemicelluloses facilement solubles. La cellulose et une part des hemicelluloses résistantes se retrouvent dans la pâte.

Au delà de 180°C , la sélectivité réactionnelle envers la lignine cesse, et la lignine restant dans la pâte présente des difficultés au blanchiment (pâte à teinte foncée).

I.3. CELLULOSE DE PAILLE OBTENUE PAR LE PROCÉDE AU MONOSULFITE DE SODIUM

Le sulfite de sodium a été suggéré à la cuisson de la paille, il y a bien longtemps (1880), mais ne s'est pas largement répandu en raison de l'utilisation de quantités importantes en agents chimiques coûteux. Il fut donc utilisé en ajout pour remplacer la chaux dans la production de pâte de pailles dures. Quand il est utilisé en petite proportion dans des liqueurs de cuisson alcalines (exemple : NaOH , Na_2CO_3), il permet d'augmenter la rigidité de la pâte, et surtout de diminuer la durée de lavage (la teinte de la pâte obtenue étant plus claire).

RUE et MONSON [20] sont arrivés à produire une pâte de paille avec un rendement et une résistance supérieurs à ceux d'une pâte de paille obtenue par cuisson à la chaux et ce dans les proportions de délignifiants suivantes :

- 7,5% Na_2CO_3 .
- 1,5% Na_2SO_3 .

Les travaux récents au Northern Regional Laboratory (USA) [20] ont montré qu'il est possible de produire des pâtes de paille à propriétés satisfaisantes avec une liqueur contenant en majeure partie de l'agent chimique délignifiant, du sulfite de sodium (Na_2SO_3). L'action est moins radicale que celle des sodes caustiques, le rendement est plus élevé et la pâte est plus résistante.

Les effets de l'augmentation du taux de Na_2SO_3 sur les caractéristiques des pâtes étaient tels que les résume le tableau N° 1 [20].

Les conditions de cuisson étant :

- Températures : 170°C.
- Durée : 120 min.
- Hydromodule : 7.

Tableau N°1 : Caractéristiques de pâte de paille de blé au sulfite de sodium.

Paramètres		Sulfite de sodium Na_2SO_3 (%)				
		7,9	9,4	11,0	12,6	13,7
Rendement en pâte (%)	Ecrue	57,8	56,1	57,2	55,6	57,4
	blanchie	49,9	50,2	51,5	49,2	49,9
Taux de cendres (%)		8,3	8,4	8,6	9,6	8,6
Taux de lignine restante (%)		10,7	8,9	5,7	4,3	3,9
Pentosanes		23,3	23,0	25,5	24,4	28,1
Consommation de Cl_2 au blanchiment		22,7	12,4	8,0	6,7	5,2

La pâte (de paille) obtenue s'hydrate rapidement parce qu'elle contient une grande quantité d'hemicelluloses, et présente une résistance à l'éclatement équivalente à celle d'une pâte de bois résineux (tendre) au sulfite. Cette pâte peut être mélangée à une autre pâte chimique de bois pour la fabrication de papier écriture et impression.

En Italie on produit des pâtes de paille commerciales en utilisant une liqueur de cuisson contenant 10% de Na_2SO_3 et 5% de NaOH par rapport au poids de paille sec absolu [21]. La durée de cuisson est de huit heures à la température 160°C , la pâte lavée et blanchie présente finalement un rendement de 42%. Les pâtes dures à plus haut rendement 55 à 65% qui conviennent au papier cannelure, papier carton, peuvent être fabriquées par le procédé au sulfite neutre.

En général, la cuisson des plantes annuelles au monosulfite de sodium (Na_2SO_3) se caractérise par une délignification poussée. La qualité de la pâte obtenue dépend de la composition des liqueurs de cuisson, de la température et de la durée de cuisson. L'élévation de la température accélère la délignification. Les études sur la cinétique chimique des cuissons, affirment qu'à 160°C , la délignification se produit plus rapidement que la dégradation des hemicelluloses.

GY. KOLTAI et P. LENGYEL [22] ont étudié l'influence de la température de cuisson au monosulfite de sodium de la paille de blé. Il en a résulté qu'après une heure de cuisson à 120°C , avec une liqueur contenant 6,62% de Na_2SO_3 en unité Na_2O , une pâte mi-chimique ; mais à 170°C , il ne subsiste pas d'incuits. Cependant une durée de cuisson trop étendue, conduit à la dégradation des hemicelluloses. On en conclut que pour les cuissons de la paille à température élevée, on doit diminuer la durée.

Le degré de sulfitation de la liqueur ($\text{SO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) influe sur le rendement et la qualité de la pâte cellulosique. L'expérience fixe un degré optimal de sulfitation de 0,75. L'augmentation du taux de Na_2SO_3 jusqu'à 24%, par rapport au poids de paille sec absolu, n'influe pas négativement sur les caractéristiques de la pâte et celle-ci

ne subit pas une surcuisson comme dans les cuissons au sulfate. Les propriétés de la cellulose au monosulfite dépendent de la composition chimique du végétal et de la structure morphologique. En plus de la délignification, la cuisson de la paille a aussi pour objectif d'éliminer la silice (SiO_2) qui influe négativement sur la qualité de la pâte.

Le sulfite de sodium qui est l'agent actif de cuisson, ainsi que les sels servant de tampon, ne dissolvent pas l'acide silicique. Cet acide n'est soluble que dans la soude. Par conséquent, il convient de rechercher le rapport convenable $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_3$.

La température et la durée de cuisson jouent un rôle très important. Le taux de cendres baisse au début de cuisson mais augmente quelque peu à la fin [23]. La quantité des substances minérales solubilisées dépend du volume de soude ajoutée pendant la cuisson. Ce qui explique qu'au début de la délignification ce volume étant maximal, les minéraux sont solubilisés et le taux de cendres baisse. Mais avec l'augmentation de la durée, la liqueur s'appauvrit en NaOH , la solubilisation des matières minérales est moindre et il y a dépôt de sels sur la cellulose.

La cuisson, en milieu alcalin, s'accompagne de la formation d'acides organiques qui font un peu baisser le pH. Cette chute de pH permet à l'acide silicique de précipiter sur les fibres.

D'après les résultats des recherches de P. LENGYEL [23], il existe une relation de dépendance entre la composition et la dépense en agent chimique de la cuisson de la paille de blé, et le contenu en lignine et en silice dans le végétal.

Ainsi donc, le calcul de la consommation en agent de cuisson de la paille peut être effectué comme suit :

$$\% \text{ de } \text{Na}_2\text{SO}_3 = 0,5L$$

$$\% \text{ NaOH } 1,4 \text{ à } 1,38K$$

- Où :
- % Na_2SO_3 est la quantité de Na_2SO_3 en g nécessaire à la cuisson de 100g de paille anhydre.
 - % NaOH est la quantité de NaOH en g nécessaire à la cuisson de 100g de paille anhydre.
 - L, pourcentage de lignine dans le végétal.
 - K, pourcentage de silice dans le végétal.

Presque 70% des cendres sont de la silice dans la paille. Ceci se rapproche du cas de l'alfa, vu que les deux végétaux s'apparentent.

P. LENGYEL a montré qu'à la suite de la cuisson de la paille de riz au monosulfite en présence d'une faible quantité de soude (NaOH), la pâte obtenue était riche en cendres et en silice et présentait des caractéristiques mécaniques médiocres. Au contraire, l'augmentation du volume de NaOH ajouté donne un effet meilleur.

En Hongrie, la pâte de paille est produite au procédé au monosulfite alcalin, avec un degré de sulfitation de liqueur de 0,25 et une dépense en réactif chimique de 13% par rapport au poids de paille absolument sec pendant une heure à la pression de $7,5\text{kg/cm}^2$.

I.4. CINETIQUE CHIMIQUE DU PROCEDE

Durant la délignification du végétal dans le procédé de cuisson au sulfite, la lignine réagit simultanément selon trois réactions principales : sulfonation, hydrolyse et condensation. Ces réactions sont hétérolytiques et se passent sous l'action d'agents nucléophiles qui attaquent le chaînon latéral, la sulfonation et l'hydrolyse contribuent à la dissolution de la lignine.

Pour la destruction hydrolytique de la lignine, de même que pour la rupture des liaisons d'avec les hydrates de carbone, un milieu acide est nécessaire. Ceci provoque un effet indésirable : la condensation de la lignine qui diminue sa réactivité à la sulfonation et empêche sa dissolution.

Les réactions de condensation sont favorisées par l'augmentation de la température et l'acidité du milieu. Les réactions qui freinent la dissolution et abaissent la réactivité de la lignine sont appelées réactions d'inactivation de la lignine. L'inactivation conduit aux « cuissons noires ». La lignine n'est pas sulfonnée et ne se dissout pas. La sulfonation et l'inactivation sont des processus concurrentiels dont dépendent les résultats d'une cuisson.

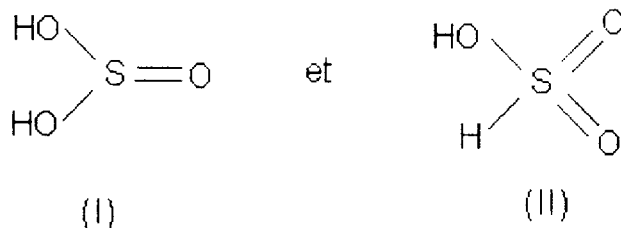
I.5. SULFONATION DE LA LIGNINE

Très importante dans les procédés de cuisson au sulfite, c'est une réaction qui a lieu entre la lignine et l'agent actif de cuisson (HSO_3^-) avec formation d'acides lignosulfoniques. A la suite de cette réaction, la lignine acquiert une propriété de solubilisation.

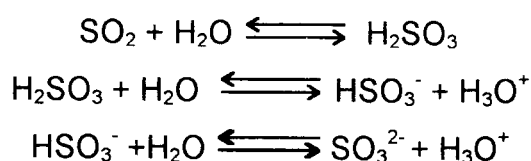
La plus part des chercheurs reconnaissent que dans les conditions normales de cuisson au sulfite, la sulfonation de la lignine se déroule sous l'action des anions bisulfites (HSO_3^-).

Dans les acides lignosulfoniques formés, renfermant le groupement sulfoné - SO_3H , le soufre est hexavalent.

H_2SO_3 pouvant avoir deux formules développées :

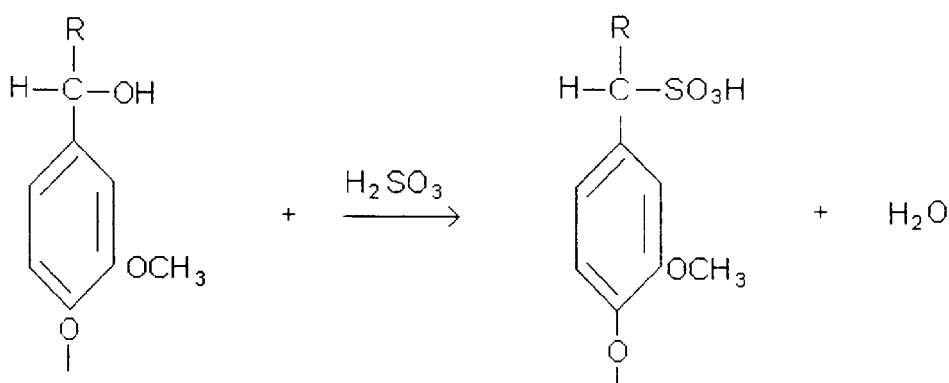


Dans la solution au sulfite dont le pH est compris entre 5 et 9 ($5 < \text{pH} < 9$), on rencontre la forme (I), mais dans les sels acide (bisulfite), c'est la 2^{ème} forme. Dans les solutions aqueuses, le soufre peut présenter les équilibres.



B.HOLMBERG [24] fut le premier chercheur à affirmer que la sulfonation de la lignine commence en phase solide avec formation d'acides lignosulfoniques solides. En deuxième stade de la cuisson, à la suite des réactions d'hydrolyse, ces acides passent en solution sous forme de sels.

Les mécanismes des réactions de sulfonation, très complexes, ne sont pas encore définitivement étudiés. Dans ces réactions prennent part les groupements d'alcool benzylique ou leurs éthers. On a alors substitution des hydroxyles alcooliques par les anions HSO_3^- .



Cette hypothèse a été développée par des travaux de LINDGREN [25], ERDTMAN [26], ADLER [27] et GIERER [28].

Selon ces auteurs, le processus de sulfonation du végétal se passe au début suffisamment rapidement, puis il ralentit. Sur cette base, ERDTMAN divise les groupements sulfonables de la lignine en deux types : A et B qui se distinguent par leur capacité réactive.

Les groupes A sont sulfonés à pH variables à raison de 0,3 atome de soufre pour une unité phénylpropane (ou CH_3O). Les groupes B sont sulfonés en milieu acide.

LEOPOLD B. [29], dans ses travaux, représente la vitesse de sulfonation de ces groupes en fonction de la durée de la cuisson relativement au pH du milieu réactionnel comme suit :

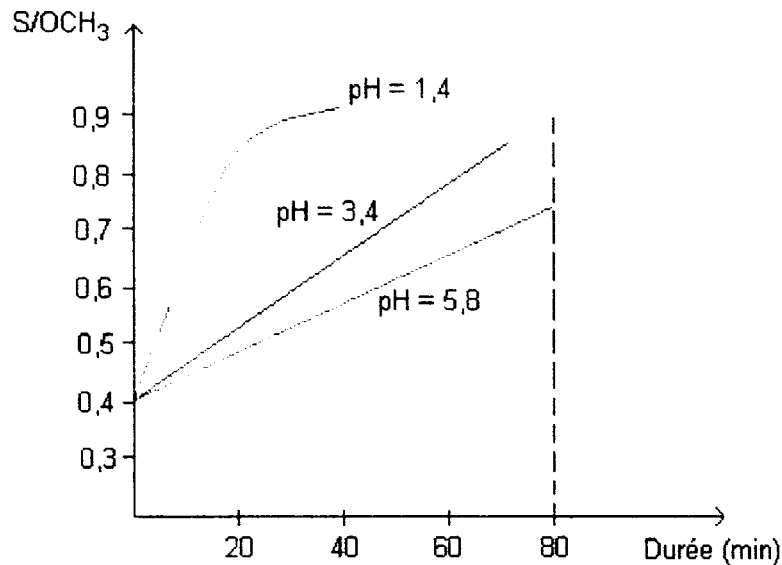
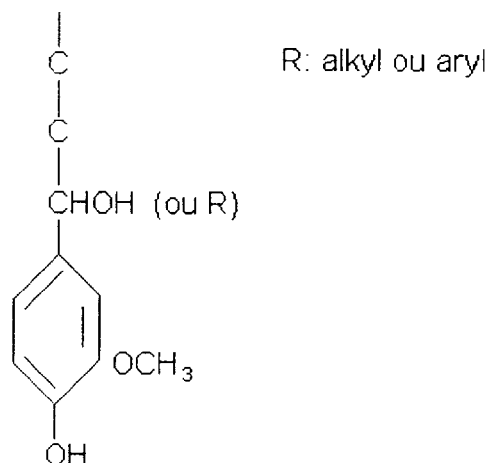


Fig. N°1 : Vitesse de sulfonation en fonction du pH.

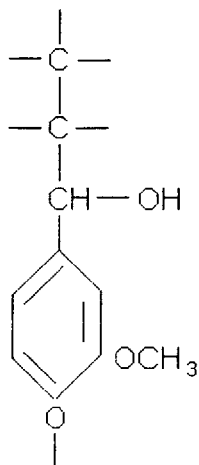
Les résultats de ses expériences montrent qu'avec la diminution du pH, on a une augmentation de la vitesse de sulfonation. Si le milieu est fortement acide, on doit délignifier à basse température. A pH = 1, la sulfonation par une solution de SO₂ de 5 à 7% par rapport au poids du végétal absolument sec, peut être réalisée même à 20°C, mais la vitesse de réaction est très lente, l'augmentation de la température jusqu'à 100°C donne la meilleure vitesse. Le sulfite de sodium (Na₂SO₃) à pH = 9, peut sulfoner la lignine seulement à des températures environ égales à 160°C.

Les groupes B sont sulfonés dans les milieux fortement acides. D'ailleurs, à pH > 3,5, les liqueurs de cuisson au sulfite réagissent peu et lentement sur les groupes B. A leur sulfonation correspond 0,7 atome de soufre pour un CH₃O (ou unité phenyl propane). Les recherches ultérieures ont montré qu'en milieu neutre et faiblement alcalin, une partie du groupe A est sulfonnée rapidement, tandis que l'autre lentement. Conformément à cette hypothèse, les groupes A se subdivisent en sous groupes X et Z, qui se répartissent à égale quantité (0,15/groupe). La nature des groupes sulfonables est établie sur la base de la cinétique de la sulfonation de

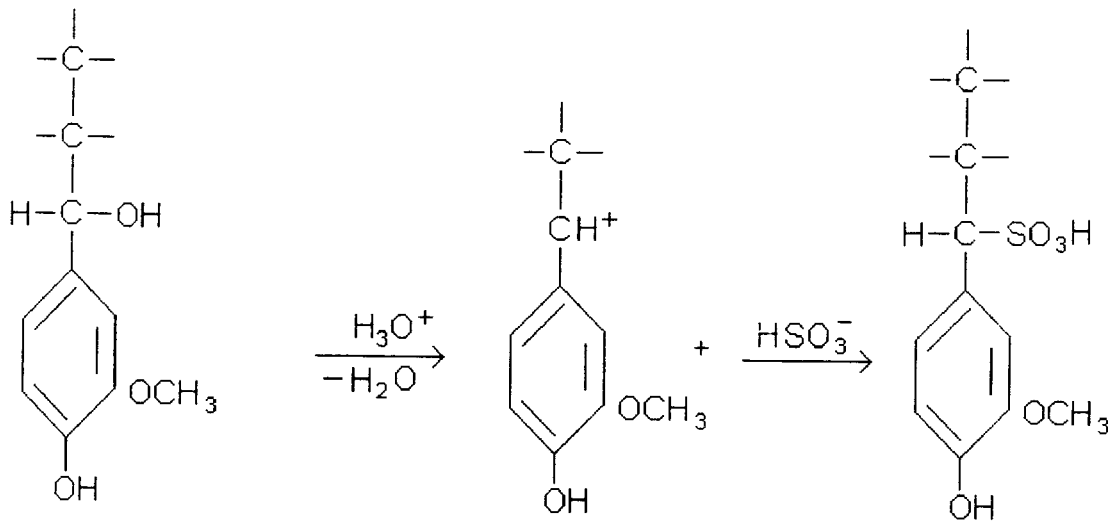
la lignine étudiée sur des lignines modèles. Les sous groupes X se présentent comme des groupements d'alcool benzylique (ou ses éthers) avec un hydroxyle OH libre en position para.



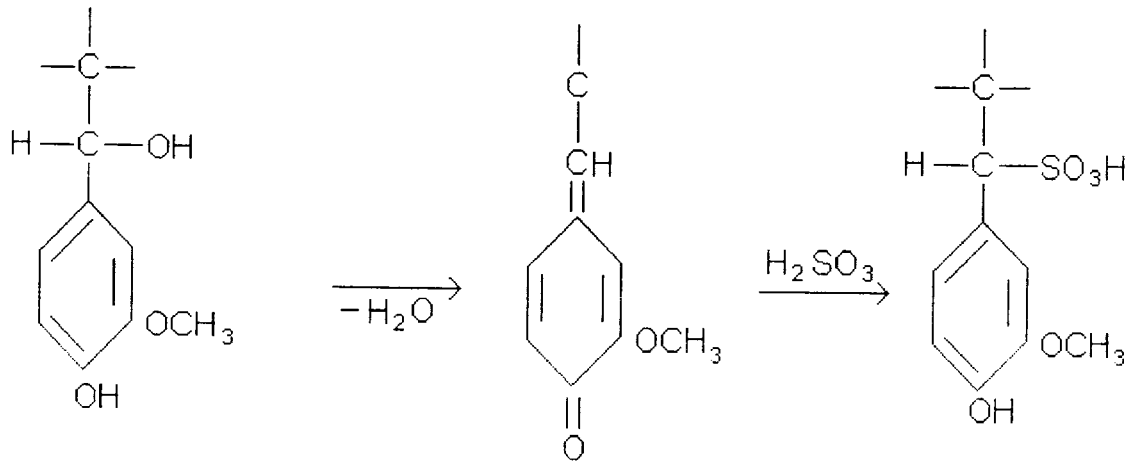
Les groupes Z sont les alcools benzyliques avec un OH phénolique étherifié :



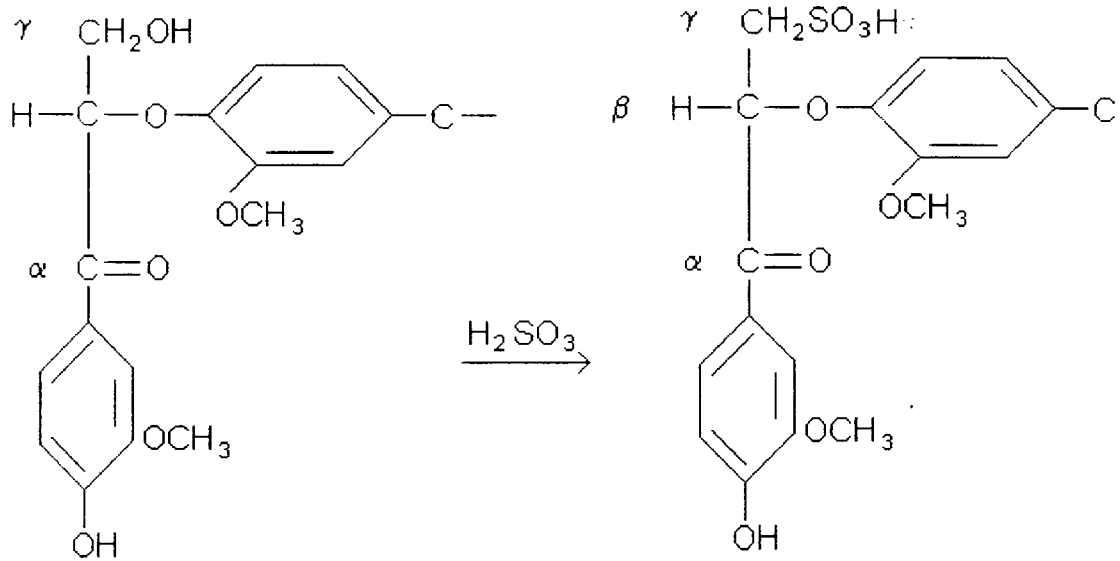
Conformément à l'idée répandue actuellement, la réaction de sulfonation des groupes d'alcool benzylique (ou ses éthers) dans les sous groupes X et Z, en milieu acide, se déroule avec la formation d'un ion carbonyle intermédiaire.



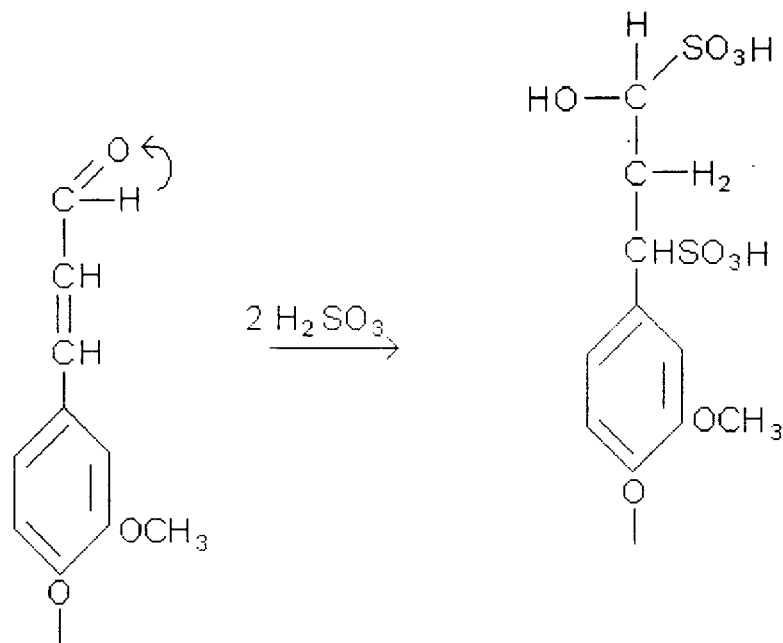
Dans les milieux neutres et alcalins (cuisson au monosulfite), les groupements alcool, P oxybenzylique (ou leurs éthers), lors des réactions des groupes X, donnent comme produit intermédiaire du méthylène quinone.



En milieu neutre et faiblement alcalin, sont sulfonés les structures contenant un OH réactionnel en position γ (ces structures s'apparentent aux groupes X).

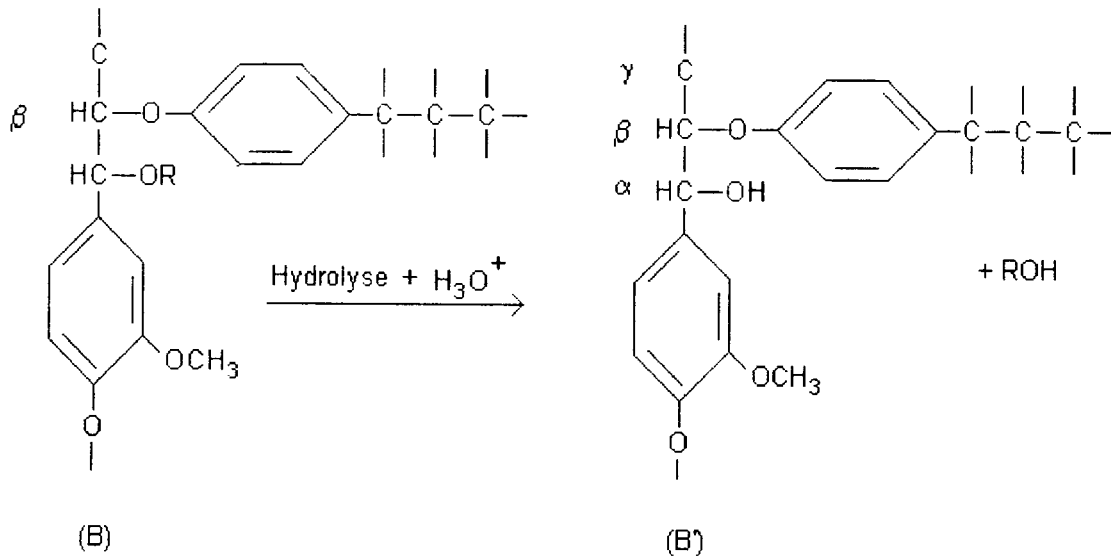


En milieu neutre, peuvent être aussi sulfonés les groupements renfermant l'aldéhyde coniférikque (double liaison et fonction aldéhyde).

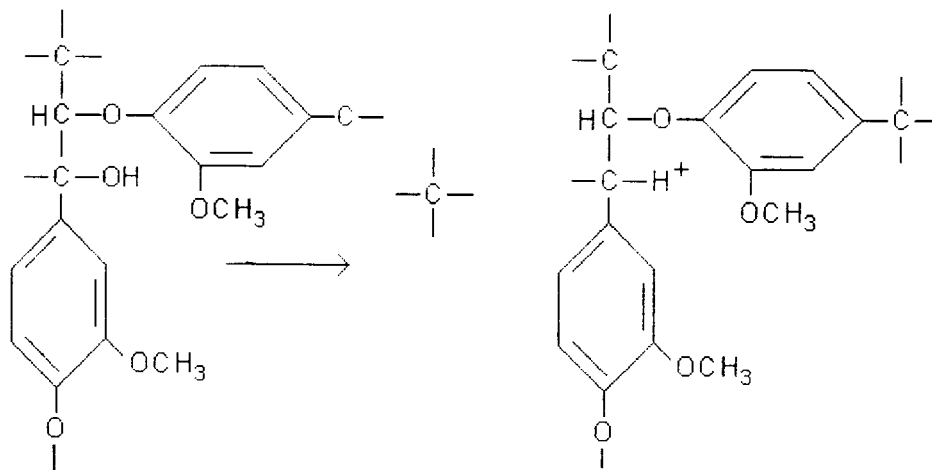


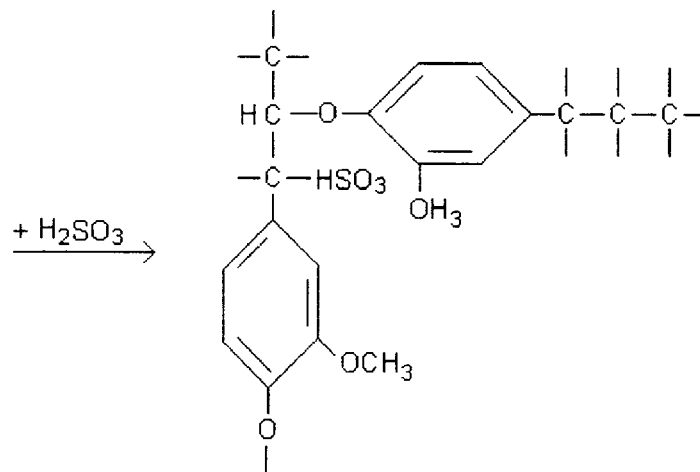
Les doubles liaisons résultent des réactions d'élimination des molécules d'eau durant la cuisson. Selon LENDGREN [25] et MIKAWA [30], les groupes B sont des éthers benzyliques avec OH phénoliques substitués possédant en plus un substituant β .

A la suite de l'hydrolyse acide, le groupe B se transforme en B' comme suit :

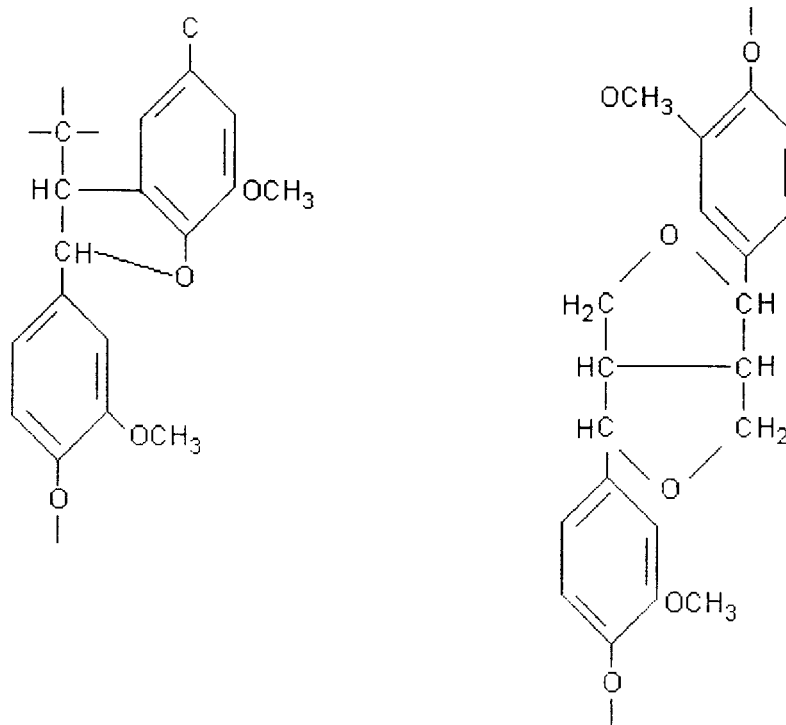


Le groupe B' se distingue du groupe Z par la structure de la chaîne latérale (présence de substituant en position β). Il peut être sulfoné dans les solutions sulfitiques neutres, mais la présence du substituant en position β rend B' moins réactif que le groupe Z. La réaction de sulfonation des groupe B' se passe d'une manière identique à celle des groupes Z. C'est à dire avec formation d'un ion carbonyl intermédiaire.

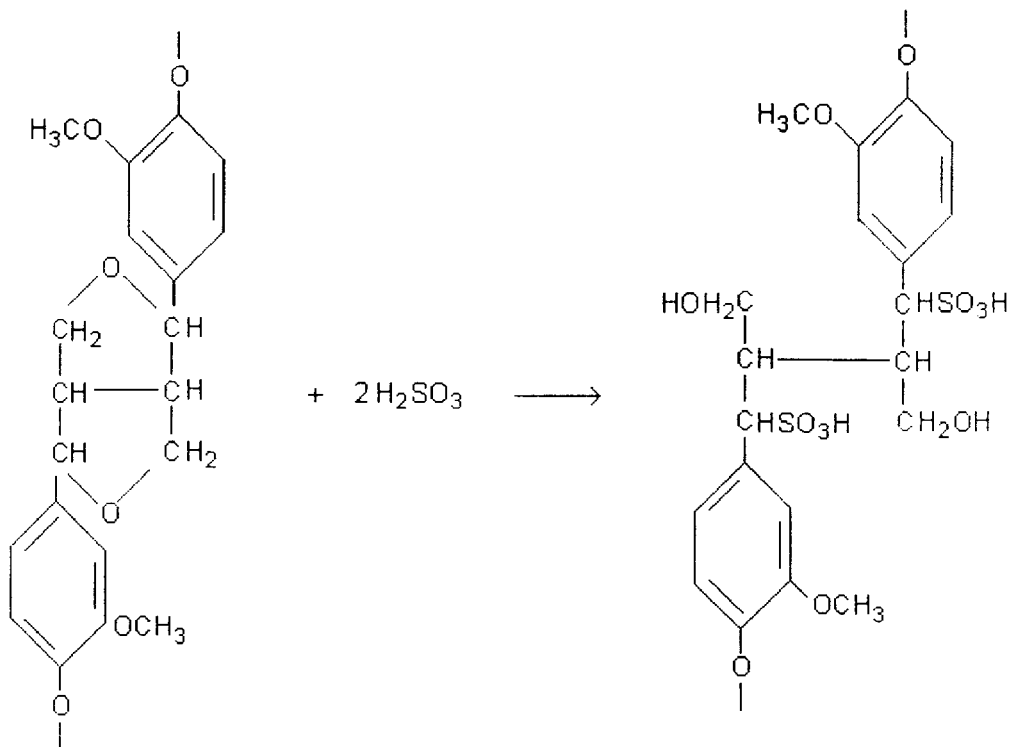
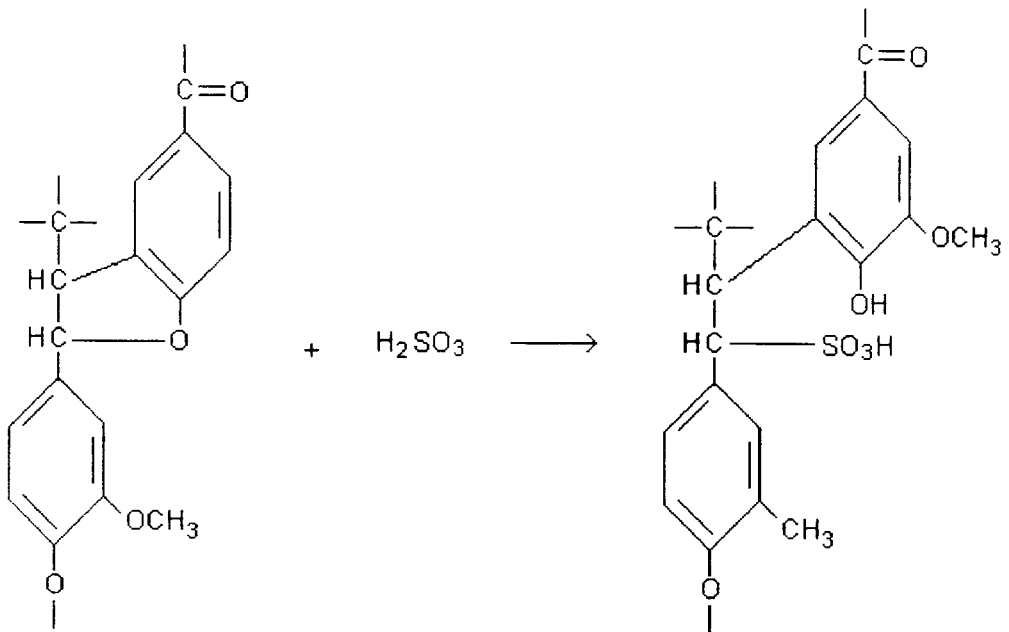




Les groupes B peuvent aussi posséder d'autres structures avec les OH phénoliques éthérifiés, comme les structures phénylcoumaryliques et pinosésinol.



dont les réactions de sulfonation se présentent comme suit :



Le rang des capacités réactives à la sulfonation des groupes constituant la lignine serait donc comme suit :

$$X > Z > B' > B$$

Ces représentations de la nature des groupes sulfonables de la lignine sont confirmées par de nombreuses expériences. Elles expliquent les phénomènes principaux qui ont lieu dans les cuissons au sulfite.

CHAPITRE II

**PRESENTATION, PROPRIETES
ET STRUCTURE ANATOMIQUE DU VEGETAL**

II. PRESENTATION, PROPRIETES ET STRUCTURE ANATOMIQUE DU VEGETAL

II.1. REPARTITION DES NAPPES ALFATIERES

L'alfa est une plante vivace de la famille des graminées, classée « *Stipa tenacissima* L » par BATTANDIER et TRABUT (1895). Dans la section des MACHROCHLOA [31] ;c'est une endémique de la Méditerranée occidentale qui croit sur les sols semi-aride d'Afrique du Nord et du Sud de l'Espagne. BOUDY(1950) en donnait la répartition suivante [31] :

- Algérie: 4000000 ha.
- Tunisie: 1 350 000 ha.
- Maroc: 2 200 000ha.
- Libye : 300 000ha
- Espagne : 600 000ha

En Algérie l'espèce « *Stipa-Tenacissima* L » croit principalement sur les hauts plateaux en mélange avec le sparte dans une alternance de végétation étudiée par RONDIN et VINGADOV (1970) [32], dans les régions de Laghouat, Djelfa, djebel Maadid, dans les massifs des Bibans et dans les Aures. Cependant, c'est dans les steppes du Sud oranais qu'on rencontre les plus grandes étendues d'alfa (dans la région de Saida avec plus de 1,7 million d'hectares).

Répandue depuis le littoral dans les variantes chaudes et tempérées de la région d'Oran, jusqu'à plus de 1800m dans les Aurès, la nappe alfatière constitue une véritable barrière naturelle qui limite l'avancée du désert. Malheureusement, le surpâturage et la succession d'années de sécheresse entraîne une incessante diminution de son étendue.

II.2. IMPORTANCE ET VALORISATION INDUSTRIELLE

La quantité de cellulose que renferme ce végétal, la souplesse, la finesse et la résistance de ses fibres lui confèrent des propriétés très recherchées dans l'industrie papetière; qualités reconnues depuis fort longtemps (1873) par CHARRIER [31]. En effet, la pâte d'alfa permet de préparer un beau papier souple et léger très proche de ceux obtenus à base de vieux chiffons.

Des recherches très récentes ont élargi le domaine d'utilisation en prouvant les performances des pâtes cellulosiques obtenues à base du mélange de fibres d'alfa et de fibres de bois (eucalyptus) [33].

En Algérie les feuilles d'alfa constituent l'unique ressource de matière première végétale dans l'industrie du papier. L'utilisation de la paille à cette fin est très limitée. De par son aspect papetier, l'alfa trouve un usage artisanal dans la sparterie.

Aussi, les jeunes feuilles incomplètement lignifiées constituent une alimentation fourragère non négligeable.

Enfin, grâce à ses caractéristiques énergétiques, l'alfa permet un apport calorifique important ; pour une plante de 2 à 3 ans, ce pouvoir serait de 5160kcal/kg [34].

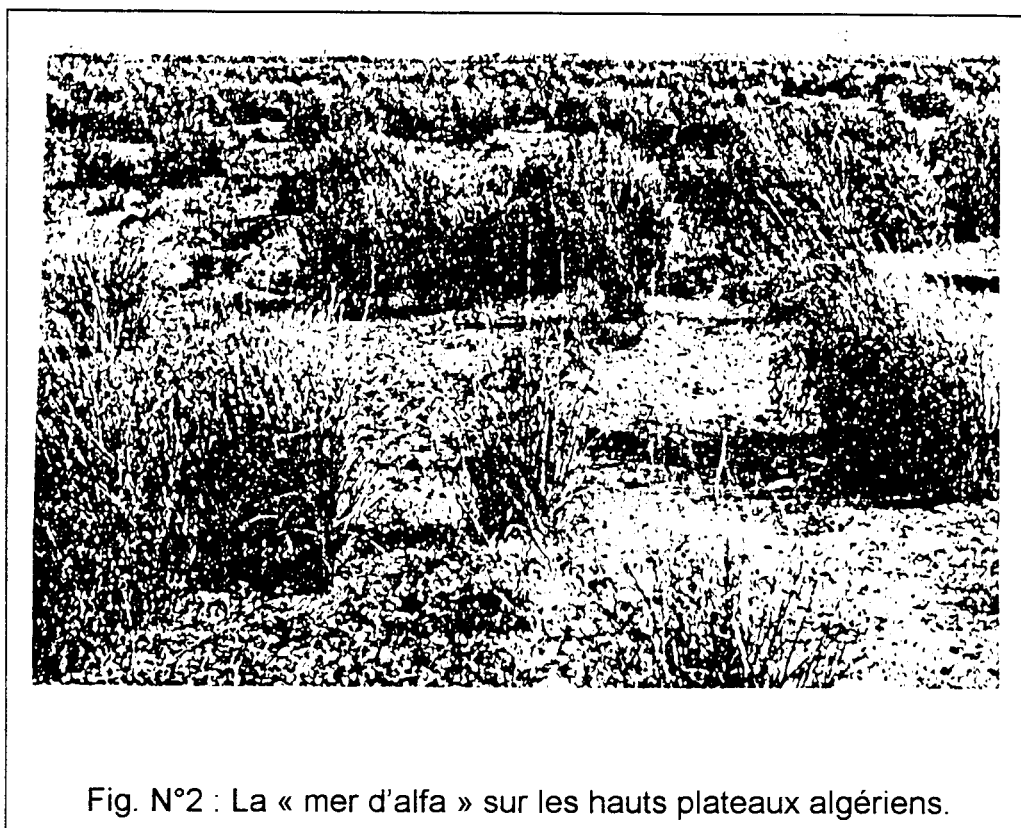
II.3 ORGANISATION ET CROISSANCE DU VEGETAL

II.3.1. AUTOECOLOGIE

L'alfa est une plante résistante (figure N°2) à Rhyzome très rameux formant des souches d'abord compactes puis devenant circulaires suite au dépérissement des rameaux anciens . Les sols argilo-siliceux recouverts de calcaire conviennent bien au développement de cette plante qui craint les sols compacts et humides.

Pour TRABUT [35] les sols argileux (des dépressions ne conviennent pas à l'alfa). Son terrain préféré paraît être un sol léger formé de silice avec peu d'argile et recouvert de pierrailles calcaires.

D'après KILLIAN [36], l'alfa craint les lieux inondés où l'eau séjourne plus au moins longtemps après une pluie , ainsi qu'une humidité persistante. vis à vis de la température, l'alfa présente une grande résistance au froid (-19°C à ROGASSA) tout en supportant les très fortes chaleurs d'été (+40°C).



Selon POUGET [37], l'alfa caractérise les sols régosols avec un taux de calcaire élevé (30 à 60 %) et un faible pourcentage de gypse (0 à 1 %).

DJEBAILI (1978) [38] a montré que les sols colonisés par l'alfa présentent des caractères intermédiaires entre ceux des forêts, ceux des steppes arborées et ceux des autres steppes.

BOUDY (1950) [39] suite aux observations faites sur le terrain et HARCHE au laboratoire ont montré que l'activité photosynthétique optimale de l'alfa se déroule aux températures comprises entre 15 à 25°C. Les basses températures (inférieure à +3°C) freinent l'assimilation et retardent la germination.

En résumé , absente dans les dépressions où l'eau séjourne longtemps, ainsi que sur les terrains argileux ou salés , l'alfa semble préférer les sols calcaires (30 à 60%) peu profonds (13 à 25cm) et perméables à texture dominée par un taux élevé (supérieure à 80%) de sable.

II.3.2. PHENOLOGIE

Une touffe d'alfa issue des racines d'un même rhizome croît en cercle. Le rhizome (tige souterraine) renferme des entre-noeuds très courts et des racines secondaires. Une de ces racines s'étire en longueur et s'enfonce dans le sol à une profondeur appréciable. Les racines, à la base de la tige, sont appelées racines adventives (fascicules). Généralement, elles ne s'enfoncent pas beaucoup dans le sol. C'est au niveau des entre noeuds que poussent les feuilles (brins). On y trouve des bourgeons et des ébauches de futures racines secondaires. La feuille se présente comme un ruban filiforme, lisse, brillant, solide, recouvert à la base par une gaine velue qui retient une quantité importante de poussière sableuse. C'est à cet endroit qu'on peut facilement l'arracher, car on la coupant à la faucille on provoque la mort de la plante.

Les observations faites par AIDOUD [40] sur le développement et la croissance des feuilles, indiquent que la floraison de l'alfa débute généralement en Mai pour se terminer fin juin et parfois début juillet. Cependant, on peut observer une floraison précoce (Avril) si les pluies automnales sont suffisantes et l'hivers relativement doux. Les exigences en eau de l'alfa sont peu étudiées.

Dans les steppes pâturées CELLES [41] et DJEBAILI (1978) [38], parlent d'un minimum de 250mm à 300mm, alors que AIDOUD a observé des floraisons pour une pluviosité inférieure à 200mm dans les stations de ROGASSA.

Pour l'usage papetier, les limbes de feuilles mûres (dures et jaunes) sont arrachées de Juillet à Novembre et disposées en bottes qu'on comprime en balles de 200 à 250kg. Un mètre cube pèse 260kg. La cueillette est pénible et le rendement varie avec la densité de plantation (400 à 2000kg/ha) [42].

II.4. PARTICULARITES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURE ANATOMIQUES DES FIBRES D'ALFA

II.4.1. MORPHOLOGIE DES FIBRES D'ALFA

Dans les pâtes chimiques d'alfa, les fibres apparaissent sous forme cylindrique régulière à extrémités effilées rappelant les fibres de liber (libriforme) des bois feuillus (figure 3). Elles sont fines avec un lumen étroit (figure 4) et portent souvent des noeuds et des plis. Ces fibres sont accompagnées de nombreux éléments accessoires, on cite :

- Des cellules épidermiques en forme de peigne et de poils (figure 5).
- Des cellules scléreuses (noeuds) en bâtonnets (figure 6a).
- Des cellules parenchymateuses vivantes et actives dans l'élaboration du végétal.
- Des vaisseaux imparfaits, désorganisés en forme d'anneau (figure 6b) et en spirale.

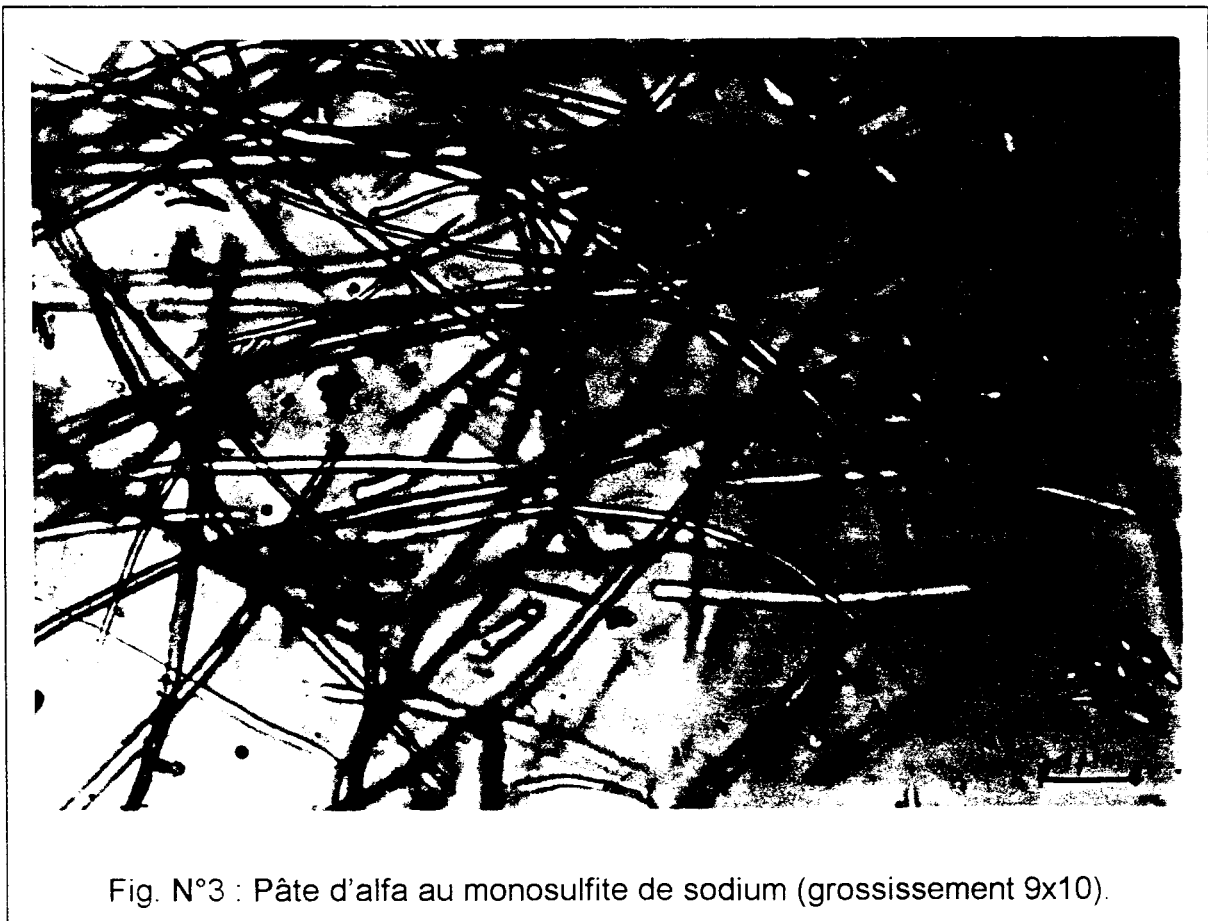




Fig. N°4 : Pâte d'alfa au monosulfite alcalin (grossissement 9x10).



Fig. N°5 : Pâte d'alfa au monosulfite de sodium : fibres et éléments accessoires (grossissement 9x10).



Fig. N°6a : Pâte d'alfa au monosulfite de sodium : colorant, chloriodure de zinc (grossissement 126x).



Fig. N°6b : Pâte d'alfa au monosulfite : fibres et éléments accessoires (grossissement 9x10).

II.4.2. STRUCTURE ANATOMIQUE DE L'ALFA

La structure anatomique étant à la base de la différenciation et la structure pariétale des fibres, l'une des principales références serait l'ouvrage de M. HARCHE et D. BOUNAGA (1980) [43], selon lesquels les éléments principaux du squelette constitutionnel chimique du limbe d'une feuille d'alfa « *stipa tenacissima* L » serait une série de polysaccharides dont la cellulose, de l'eau, des pectines, des uronides et des matières minérales. Le tout régulièrement réparti en couches et sous couches relativement aux fonctions régies par l'élaboration de l'assise végétale et lié par la lignine omniprésente, lui donnant à la fois résistance mécanique et résistance aux agents chimique et biochimiques.

M. HARCHE [32] visualise ces différents éléments, leur élaboration, leur évolution dans le temps, leur fonction, ainsi que leur emplacement dans le réseau complexe du tissu végétal. Ses travaux soulignent l'hétérogénéité structurale résumant l'existence de lignine pratiquement à tous les niveaux et à des quantités relatives au degré de maturité des cellules végétales.

Pourtant selon plusieurs auteurs, GRIFFIOEN [44], WARDROP [45], NORTHCOTE [46], FUJITA et AL (1978) [47], la lignification affecte en premier la lamelle moyenne et la paroi primaire puis se propage dans la paroi secondaire. La paroi primaire est en général la plus lignifiée. LANGE (1958) [48] observe que 73% des lignines s'y trouvent.

La figure 7 et la figure 8 [32] font apparaître ces éléments en deux sous couches distinctes PP et PS. En sombre et entre les parois, on a la jonction cellulaire où la lignine est abondante. On peut mieux distinguer sur la figure 9, la lignine qui se répand surtout en zone S1 et sur la région périphérique interne S2. Cette lignine est la plus difficile à séparer lors des délignifications de la matière végétale pour la fabrication de la pâte cellulosique.

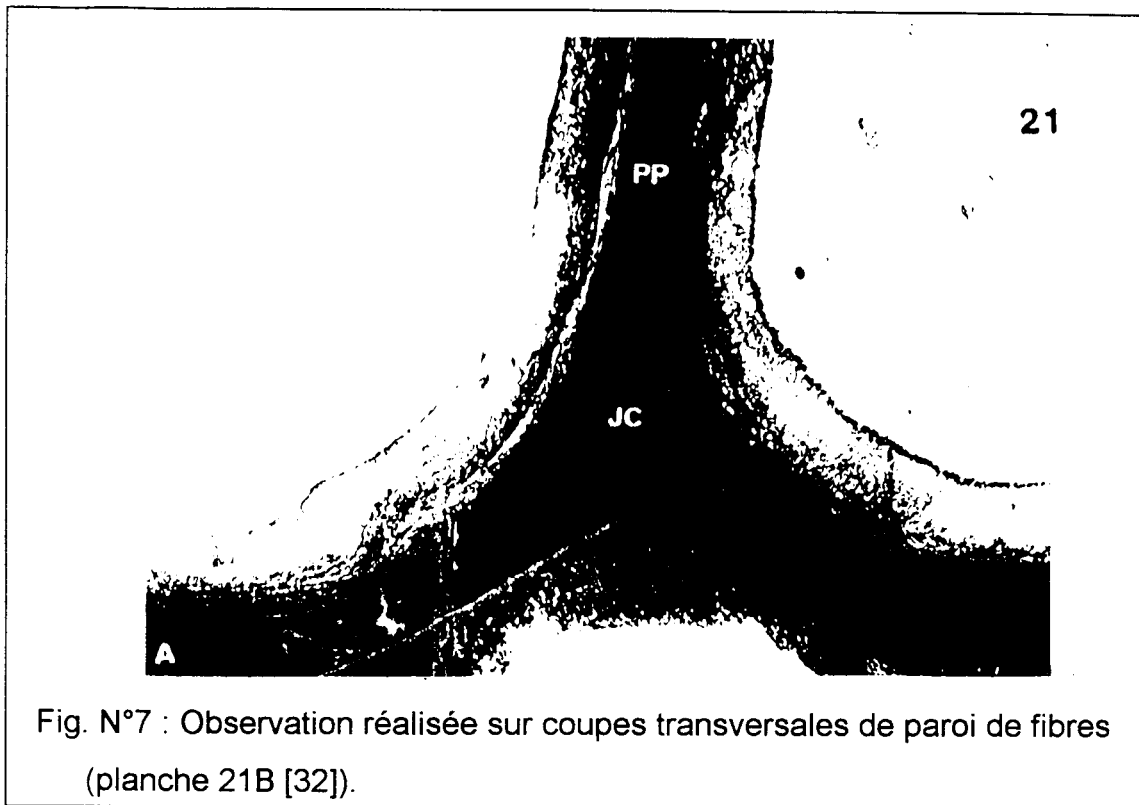


Fig. N°7 : Observation réalisée sur coupes transversales de paroi de fibres (planche 21B [32]).

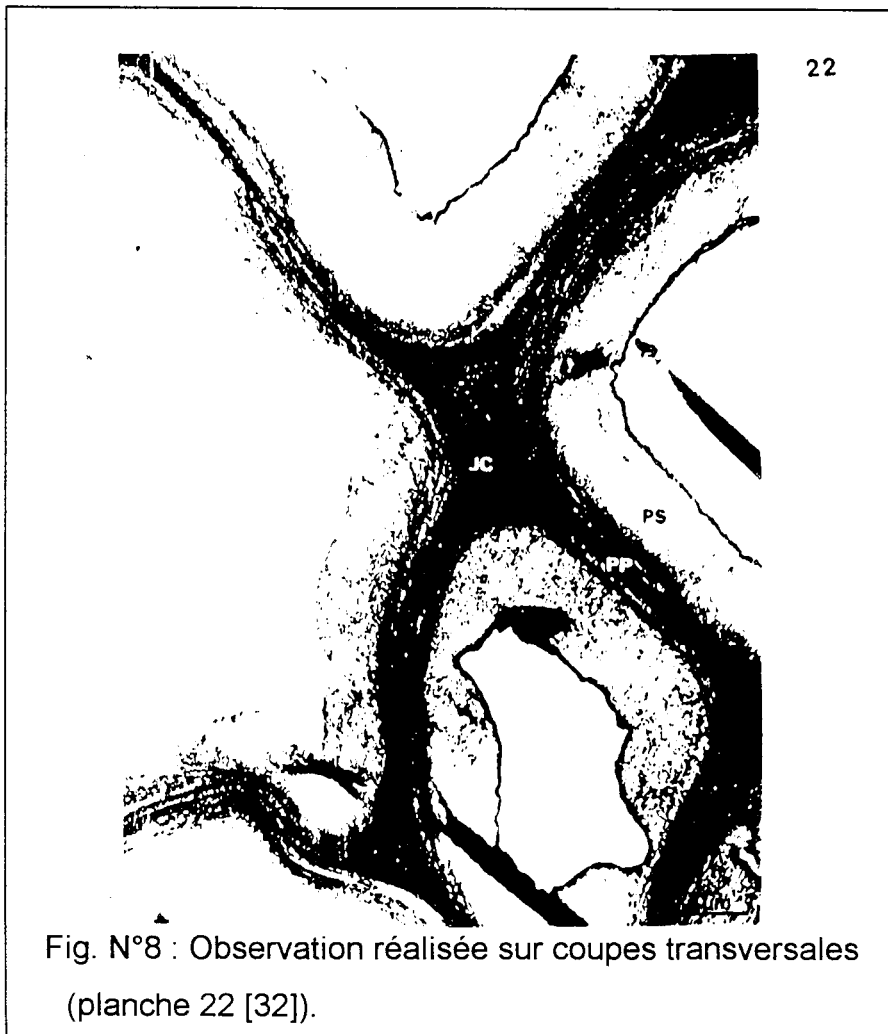


Fig. N°8 : Observation réalisée sur coupes transversales (planche 22 [32]).

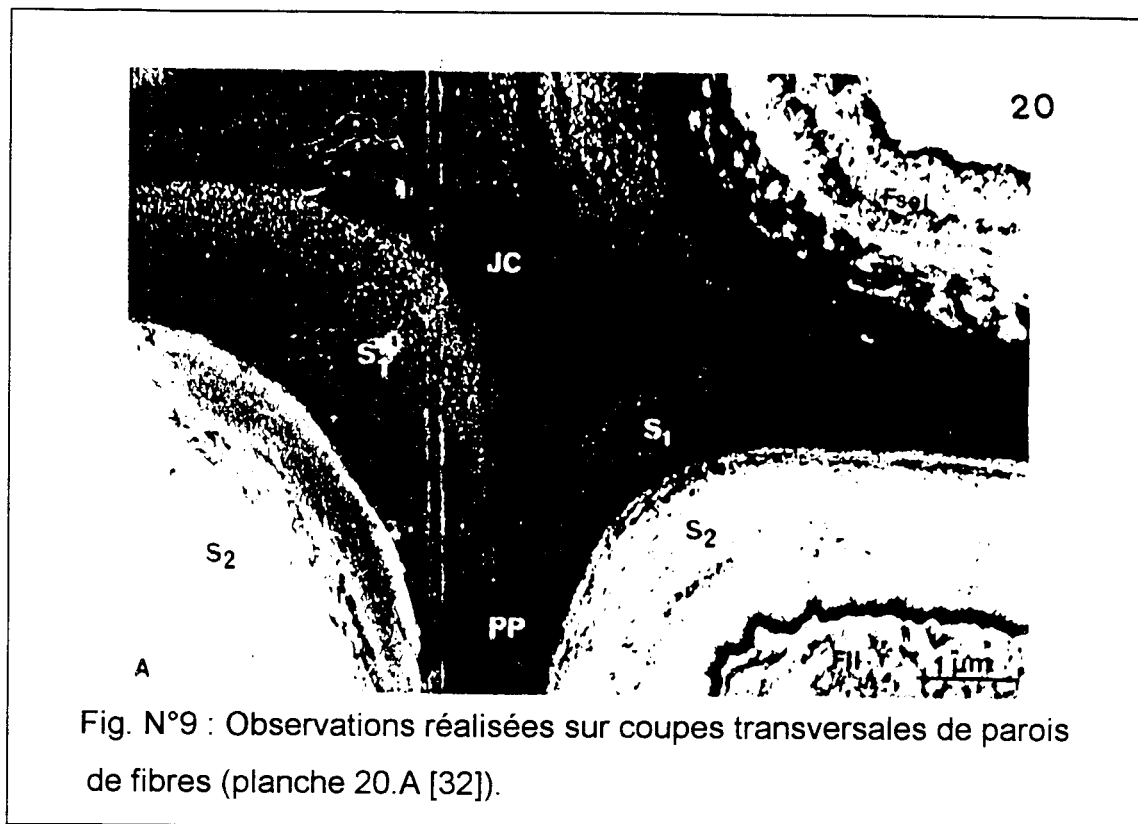


Fig. N°9 : Observations réalisées sur coupes transversales de parois de fibres (planche 20.A [32]).

THIERY (1967) [49] et ROLAND (1974) [50], ainsi que HARCHE, soulignent une grande variabilité des polysaccharides dans le cas de l'alfa, qui serait relative dans une certaine mesure aux couches de la paroi. Dans leurs travaux ils distinguent arbitrairement la répartition des hemicelluloses plutôt sur la paroi primaire, la cellulose dans les strates de la paroi secondaire sous forme de microfibrilles intercalées par des épaisseurs importantes de lignines [51].

Les analyses qualitatives sur la composition chimique des végétaux et les rapports lignines-polysaccharides préconisés successivement depuis ALLEN (1901) [51] jusqu'aux résultats très récents de RUEL et BARNOUD (1981-1983) [52] se voient complétées par les techniques de dosages élémentaires apportées par les travaux de CH. DOREE [53], L. CHENE, CH. DEISSEMBERG, N. LION (1952) [54], A. NOLL et COLL [55] d'après lesquelles O. AKCHICHE [56], dans ces travaux sur l'alfa « *stipa tenacissima* L » fixerait un taux d'hydrates de carbone de 74,5% et un taux de lignine de 18,5%.

II.4.3. BIOMETRIE DES FIBRES

Les dimensions des fibres, et spécialement la longueur, est largement liée à la qualité de la pâte. G. JANIN et J. MORY [57] affirment même que l'un des problèmes majeures posé par l'emploi des pâtes à papier est la connaissance précise de la composition fibreuse du point de vue répartition de la longueur des fibres. C'est d'ailleurs dans ce but qu'ils réalisèrent en 1982 un premier prototype permettant de mesurer individuellement la longueur des fibres en suspension dans l'eau, et qu'ils désignèrent par « Histofibre » [58].

La méthode dont nous avons usé, à notre niveau étant celle manuelle, les caractéristiques dimensionnelles moyennes des fibres de l'échantillon analysé se résument comme suit (tableau N°2) :

Tableau N°2 : Dimensions des fibres d'alfa.

Longueur (mm)	Diamètre (mm)
1,56	0,012

Le rapport $\frac{L}{D} = 130$, témoigne du bon pouvoir feutrant qui caractérise les fibres de l'alfa.

D'après J. ORY, G. JANIN et EL-GHAZI [58], la longueur des fibres dépend de l'âge du végétal. Ils donnent à l'aide de l'appareil histofibre, les longueur moyennes des fibres de l'alfa :

- Vieux de un an : L = 1,66mm.
- Vieux de deux ans : L = 1,63mm.
- Vieux de trois ans : L = 1,64mm.

III. DESCRIPTION DU MATERIEL ET DES METHODES EMPLOYEES

III.1. MATERIEL

Les cuissons ont été effectuées dans un cuiseur de laboratoire (figure N°10) du type bain de glycérine thermostaté d'un volume de 15 litres permettant des montées en température contrôlée par un régulateur automatique. Une hélice de brassage de la glycérine assure l'homogénéisation de la température du bain.

Il peut recevoir jusqu'à trois petits lessiveurs cylindriques (figure N°11) de 0,5 litres de volume chacun, donnant ainsi la possibilité d'effectuer trois essais à chaque fois dans des conditions identiques. Un circuit de refroidissement permet, après les cuissons, de ramener rapidement la glycérine à la température ambiante pour éviter une détérioration trop rapide et permettre la réutilisation immédiate de l'installation.

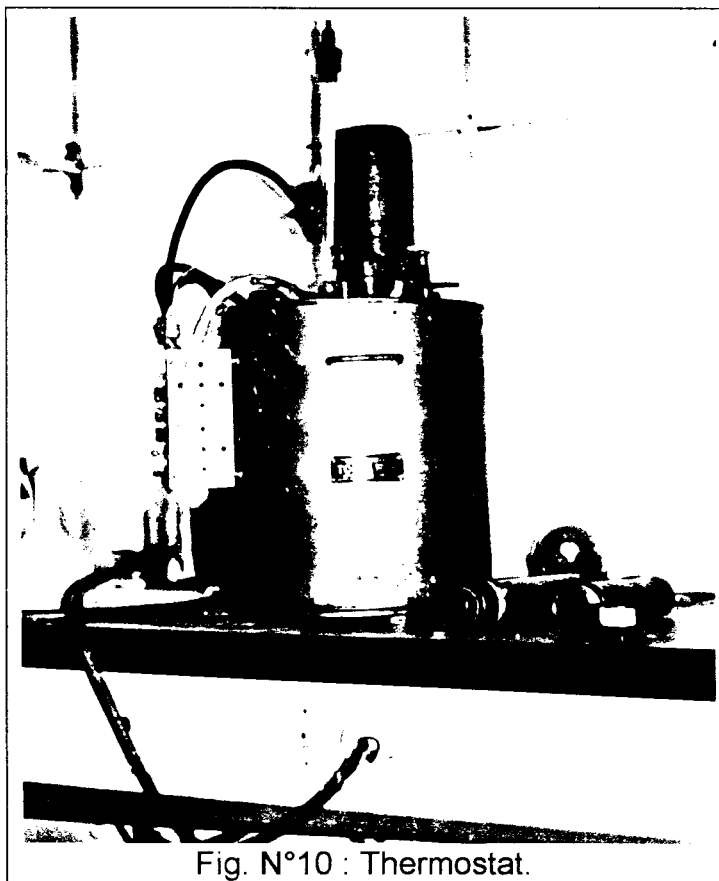


Fig. N°10 : Thermostat.

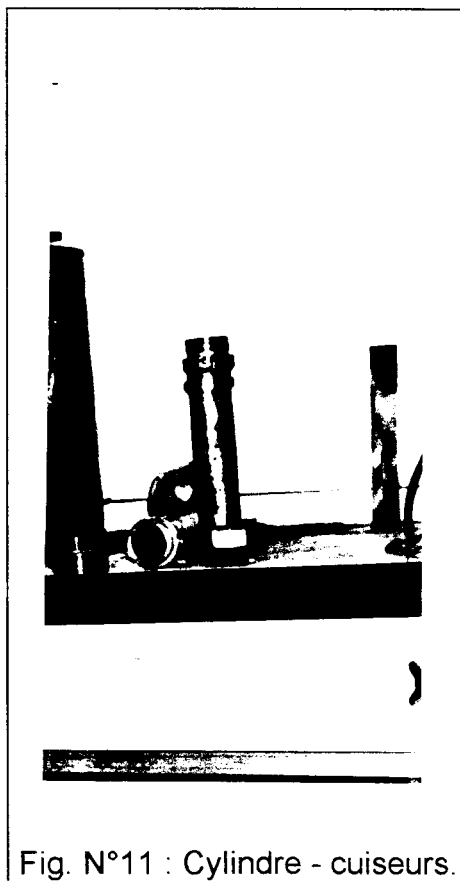


Fig. N°11 : Cylindre - cuiseurs.

Les petits lessiveurs permettent de traiter 50g de végétal, à la différence des micro - lessiveurs utilisés par G. JANIN [57]. Ils offrent la possibilité d'utilisation de la méthode de contrôle de la qualité de cuisson directement par l'indice Kappa NF-

CHAPITRE III

**DESCRIPTION DU MATERIEL
ET DES METHODES EMPLOYEES**

12018 sans avoir recours au micro - Kappa NF-12019. A notre avantage, nous avons pu multiplier les opérations de mesures, diminuant ainsi l'erreur relative de travail.

III.2. DESCRIPTION DES METHODES EMPLOYEES

III.2.1. INTRODUCTION

La méthode des « cuissons essais » conduite au laboratoire est inspirée de la méthode des micro-cuissons [57]. C'est une technique de laboratoire qui permet de reproduire à échelle réduite les procédés industriels de cuisson des végétaux pour la fabrication des pâtes à papier. Elle permet d'estimer le rendement en fibres, de contrôler la cuisson et d'évaluer le rapport entre ces deux facteurs pour caractériser l'aptitude de la pâte au blanchiment aux différentes conditions technologiques.

III.2.2. ANALYSE DU VEGETAL

Le végétal destiné aux essais est coupé en brindilles de 5cm de longueur et conservé dans la salle de laboratoire de façon à ce que l'humidité soit uniforme et déterminée une seule fois pour toute la série d'essais d'une même saison.

III.2.2.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS (EPROUVETTES)

Pour toutes les analyses, 300g d'alfa sont passés dans un moulin de laboratoire, en prenant soin de ne pas dépolymériser les polysaccharides.

- (Granulométrie —→ tamis 80).

III.2.2.2. DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE

Le taux d'humidité est déterminé d'après la norme AFNOR B.51004 selon laquelle, on prend trois échantillons du végétal dont les poids humides sont déterminés. On les sèche dans l'étuve à $105\pm 1^\circ\text{C}$ jusqu'à un poids constant. On les retire et on les pèse directement sur une balance digitale installée à proximité de l'étuve en se basant sur le fait que le temps qui s'écoule entre la sortie de l'échantillon de l'étuve, son positionnement sur le plateau de la balance et l'établissement de l'équilibre de la pesée ainsi que son affichage est de 15s et alors l'erreur relative ne dépasse pas 2/1000 [57]; ce qui est négligeable dans la pratique.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°3.

Tableau N°3 : Taux d'humidité du végétal.

H ₁ (%)	H ₂ (%)	H ₃ (%)	H _M (%)
10,39	10,22	9,98	10,194

$H_M \approx 10,2\%$

III.2.2.3. DETERMINATION DU TAUX DE CENDRES

III.2.2.3.1. DETERMINATION DES TAUX DES CENDRES SOLUBLES ET INSOLUBLES

L'incinération des végétaux à diverses températures élevées entraîne forcément des pertes de divers éléments constitutifs. La méthode de G. BERTRAND [59] par incinération à $425 \pm 25^\circ\text{C}$ évite toutes pertes.

A la base de cette méthode, nous avons pris 2,00g d'alfa que nous avons incinéré à 425°C dans un four à moufle. Après 30min, le résidu est retiré, refroidi mis en suspension, filtré et replacé au four à $425^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$. Nous réitérons l'opération, c'est à dire l'incinération, la mise en suspension, la filtration du résidu, jusqu'à répétition de la valeur du résultat (poids du résidu constant).

Les résultats obtenus sont comme suit :

- Taux de cendres totales : 3,66%.
- Taux de cendres solubles : 1,63%.
- Taux cendres insolubles : 2,03%.

G. JANIN observe que la quantité des cendres représentant des minéraux présents dans la composition de l'alfa varie suivant les sols de plantation et l'âge du végétal [60].

III.2.2.3.2. DETERMINATION DU TAUX DE SILICE

La silice est très présente dans la composition du végétal « alfa ». Elle constitue même une des raisons principales pour laquelle la délignification de cette

plante à température élevée est le plus souvent effectuée par le procédé alcalin à la soude.

Pour déterminer le taux de silice dans l'alfa, la norme française T.12.002 a retenu l'incinération au four à moufle à 800°C. Nous avons pris sur cette base deux échantillons de 2g de végétal pesés dans des creusets en porcelaine préalablement lavés, séchés et pesés sur balance analytique que nous avons incinéré à 800°C; Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau N°5.

Tableau N°5 : Taux de silice dans l'alfa.

N° de l'essai	g ₀ (g)	H (%)	g ₁	g ₂	Taux de silice (%)
1	2	10,2	1,796	0,0188	1,05
2	2	10,2	1,796	0,0194	1,08
Moyenne	-	10,2	-	0,0191	1,065

Tout comme le taux de cendres, le taux de silice est plus faible que dans le cas de la paille. Ce taux augmente avec l'âge du végétal. Comme l'indiquent les auteurs suscités (tableau N°6).

Tableau N°6 : Taux de silice dans l'alfa de 1, 2 et 3 ans d'âge. [60]

Age du végétal (ans)	1	2	3
Taux de silice (%)	1,01	1,31	1,99

B. HALOUI, M. EL GHAZI et G. JANIN affirment que la silice localisée dans la paroi cellulaire fait partie intégrante des fibres d'alfa [60]. Une partie seulement est solubilisée pendant la délignification et le défibrage. Les liaisons silice - fibres étant particulièrement résistantes à l'agressivité des lessives. Ce qui explique qu'après la cuisson, on retrouve une bonne partie sous forme de cendres insolubles.

III.2.2.4. DETERMINATION DES MATIERES EXTRACTIBLES

III.2.2.4.1. DETERMINATION DES MATIERES EXTRACTIBLES A L'EAU

L'eau dissout une partie des hemicelluloses un peu de la lignine à température élevée et les tanins. Selon la norme TAPPI (T.1.), nous avons déterminé le taux des matières extractibles à l'eau (froide et bouillante). Nous avons pris 1g de mouture d'alfa pesé à la balance analytique et dont l'humidité est de 10,2% que nous avons ensuite laissé macérer dans 250ml d'eau à la température ambiante pendant 48 heures. Après quoi, l'échantillon a été traité au bain-marie à la température d'ébullition pendant 3 heures, passé dans un filtre en verre fritté préalablement, lavé et pesé. Les résultats des essais sont portés dans le tableau N°7.

Tableau N°7 : Taux de matières extractibles à l'eau.

g_0 (g)	H (%)	g_1 (g)	g_2 (g)	g_3 (g)	E (%)
1	10,2	0,8980	0,8524	0,0456	5,08

g_0 : 1g

H : humidité

g_1 : poids sec absolu

g_2 : poids du résidu extrait

g_3 : poids des matières extraites

$$g_3 = g_1 - g_2$$

$$E = \frac{g_1 - g_2}{g_2} * 100\%$$

III.2.2.4.2. DETERMINATION DES MATIERES EXTRACTIBLES AUX SOLVANTS ORGANIQUES

L'extraction des végétaux aux solvants organiques donne la possibilité de doser les résines, les matières grasses et les cires. Elle se fait au soxhlet dans les conditions citées ci-dessous avec les résultats des essais. Les solvants sont choisis relativement au but d'analyse.

A. Extraction au mélange alcool - benzène

Ce mode d'extraction est très utilisé. Pour notre cas, nous avons préparé le mélange alcool - benzène selon la norme AFNOR, c'est à dire 2 volumes d'alcool éthylique à 96° (100ml) et 1 volume de benzène (50ml) et procédé à l'extraction sur 2g de végétal d'alfa broyés et pesés sur balance analytique (dont l'humidité est connue, H = 10,2%).

Tableau N°8 : Taux de matières extractibles au mélange alcool - benzène.

g_0 (g)	H (%)	g_1 (g)	g_2 (g)	g_3 (g)	E (%)
2	10,2	1,796	1,75056	0,0455	2,53

g_0 : 2g végétal humide

g_1 : poids sec absolu du végétal

g_2 : poids du végétal après extraction

g_3 : poids des matières extraites

E : taux d'extraits

Le nombre d'extraction est de 6 réparties comme suit :

- 1^{ère} extraction au bout de 1h30.
- 2^{ème} extraction au bout de 1h10.
- 3^{ème} extraction au bout 1h05.
- 4^{ème} extraction, 5^{ème} et 6^{ème} au bout de 50min.

B. Extraction à l'éther de pétrole

L'extraction est effectuée dans les mêmes conditions et selon la même norme que celle suscitée. Les résultats sont indiqués dans le tableau N°9.

Tableau N°9 : Taux de matières extractible à l'éther de pétrole.

g_0 (g)	H (%)	g_1 (g)	g_2 (g)	g_3 (g)	E (%)
2	10,2	1,796	1,7451	0,0508	2,83

L'extraction à l'éther a été plus rapide et est répartie comme suit :

- 1^{ère} et 2^{ème} extraction au bout de 45min.
- 3^{ème} extraction au bout de 35min.
- 4^{ème} extraction, 5^{ème} et 6^{ème} au bout de 30min.

III.2.2.5. DETERMINATION DU TAUX DE CELLULOSE

Très important dans notre cas puisqu'il permet de fixer la qualité de la pâte qu'on peut obtenir par délignification. Nous déterminons par la méthode de KURSHNER et HOFFER [61] sur 2g de végétal extrait à alcool - benzène. Les résultats sont présentés dans le tableau N°10.

Tableau N°10 : Taux de cellulose d'après la méthode KURSHNER et HOFFNER.

G ₁	g ₂	Cel (%)
2	0,8762	43,81

g₁: 2g de végétal extrait à l'alcool benzène.

g₂: résidu de cellulose (g).

Cel : taux de cellulose.

O. AKCHICHE [56] avait observé sur l'alfa de même provenance un taux comparable de 45%.

III.2.2.6. DETERMINATION DU TAUX DE LIGNINE

Dans notre travail, le taux de lignine est déterminé par la méthode de SCHORGER. Nous avons pris pour cela 2g de végétal extraits au mélange alcool - benzène (2 volumes/1 volume) pendant 6 heures, lavés et séchés que nous avons placé dans un bêcher de 100ml. Nous y avons ajouté 15ml de H₂SO₄ à 72%. La mixture est agitée et maintenue dans un bain d'eau froide pour éviter l'augmentation de température. Le bêcher est ensuite recouvert d'un verre de montre et conservé pendant 2 heures.

Après cela, le mélange est transvasé dans un ballon, dilué avec 345ml d'H₂O distillée pour amener la concentration à 3% et traité à la température d'ébullition pendant 4 heures sous réfrigérant. On vérifie la dissolution totale de l'holocellulose en faisant tomber une goutte de l'acide d'attaque dans l'eau mélangé à 20 gouttes d'alcool. On continue le traitement jusqu'à ce que le mélange ne donne plus de traînées blanches.

Le résidu est récupéré, lavé à l'eau distillée chaude jusqu'à neutralité, séché jusqu'à poids constant. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau N°11.

Tableau N°11 : Taux de lignine d'après la méthode de SCHORGER.

g ₀ (g)	H (%)	g ₁ (g)	g ₂ (g)	L (%)
2	10,2	1,796	0,337	18,76

g₀ : végétal extrait sec à l'air.

H : humidité = 10,2%.

g₁ : poids sec absolu.

g₂ : résidu de lignine.

L : taux de lignine.

III.2.2.7. INDICE DE FURFURAL

Le furfural est un sous produit de la saccharification. Il se forme en petites quantités lors de l'hydrolyse des hemicelluloses, par les acides dilués et ce par décomposition des penthoses.

Il constitue une matière première importante pour les synthèses (souvent utilisé pour la synthèse du Nylon). On l'emploie aussi comme solvant sélectif dans le raffinage du pétrole.

Pour la détermination de l'indice furfural, nous avons adopté la méthode gravimétrique selon laquelle 2g d'alfa, extraits à l'éther, sont soumis à la distillation en présence d'acide chlorhydrique (13%) jusqu'à obtention de 300ml de distillat que

nous traitons à la DNPH. Le précipité obtenu est lavé avec HCl (2N) puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité à l'héliantine, séché à 105°C pendant 4 heures.

Après quoi, nous déterminons le rendement quantitatif en furfural D.N.P.H. pour 100g de matériau sec. Cette méthode a permis de quantifier 28% par rapport à l'alfa extrait sec. (Les analyses sur la paille et l'alfa ont prouvé que la presque totalité des hemicelluloses est constitué de pentoses.)

III.3. ANALYSES ET PREPARATION DES SOLUTIONS DE CUISSON

Les solutions de cuisson sont préparées immédiatement avant leur emploi. Les réactifs utilisés sont des produits purs de laboratoire :

- Na_2SO_3 anhydre pour les cuissons au monosulfite.
- NaOH pastille anhydre pour les cuissons combinées Na_2SO_3 - Na_2CO_3 .
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KMnO_4 , KI, H_2SO_4 sont préparés aux concentrations exigées. Ces concentrations sont ajustées par titrage. Ces solutions sont utilisées pour caractériser les cuissons par détermination des indices de délignification.

III.3.1. HYDROMODULE

Une des conditions de la méthode que nous avons adopté est le rapport liquide/végétal qui fixe la quantité de réactifs par rapport au poids sec absolu du végétal. Durant tous nos essais, nous avons conservé ce rapport constant et égal à :

$$\frac{L}{M} = 5$$

- Où :
- M, masse du matériel végétal (g).
 - L, volume liquide dans la solution de cuisson.

III.3.2. SOLUTIONS DE CUISSONS AU MONOSULFITE

Les solutions de monosulfite de sodium (Na_2SO_3) sont préparées en tenant compte :

- D'une part, de la quantité de sulfite anhydre par rapport au poids du végétal sec absolu, qu'on détermine par pesée en considérant la pureté chimique de Na_2SO_3 .

$$m_r = C * \frac{m_{Vs}}{a}$$

- Où :
- m_r , masse réelle de Na_2SO_3 (g).
 - C, pourcentage de Na_2SO_3 par rapport au poids du végétal (%).
 - m_{Vs} , masse du végétal sec absolu.
 - a, pureté chimique.
- D'autre part de l'hydromodule (5) qui nous permet de fixer la quantité d'eau pour l'obtention de la solution qu'on titre par la méthode iodométrique pour corriger la concentration en sel (Na_2SO_3) pur.

$$\frac{L}{M} = 5 \Rightarrow L = 5 * M$$

- Où :
- L, volume de liquide dans la solution de cuisson (ml).
 - M, masse du végétal (g).

Le volume d'eau est corrigé de l'humidité contenue dans le végétal puisque la cuisson est menée sur le matériau sec à l'air. Le volume d'eau utilisé pour la préparation de la lessive fraîche de cuisson serait de :

$$V_{\text{eau}} = L - H_v$$

- Où :
- H_v , eau contenue dans le volume du végétal à l'essai (sous forme d'humidité).

III.3.3. SOLUTIONS DES CUISSONS COMBINÉES

III.3.3.1. CUISSONS COMBINÉES Na_2SO_3 -NaOH

La solution de cuisson est préparée en prenant à chaque fois:

- Na_2SO_3 sous forme de sel anhydre ou solution préparée et titrée.
- NaOH sous forme de solution préparée et titrée, ce qui permet d'utiliser un volume contenant pour chaque essai la masse exacte d'hydroxyde de sodium pur indiquée par les conditions de l'expérience.

Nous avons donc pris pour chaque essai la masse relative de sel Na_2SO_3 auquel nous avons rajouté le volume L de liquide (eau) dicté par l'hydromodule $\left(\frac{L}{M} = 5\right)$ corrigé du volume NaOH titré (V_{NaOH}) et de la quantité d'eau contenue dans le végétal sous forme d'humidité.

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + L_e + V_{\text{NaOH}}$$

où - L_e , volume d'eau dans la solution de cuisson

$$L_e = L - V_{\text{NaOH}} - H_V$$

$$L = 5 * M$$

III.3.3.2. CUISSON COMBINEES Na_2SO_3 - Na_2CO_3

Pour préparer la liqueur de cuisson dans ce cas, nous prenons comme au chapitre II.2.2.1. une solution de Na_2CO_3 , préparée et titrée pour l'usage, de laquelle on prélève pour chaque essai un volume contenant la masse exacte de carbonate de sodium exigée par les conditions de l'expérience et auquel on rajoute la masse de sel anhydre Na_2SO_3 et un volume d'eau corrigé de l'humidité du végétal.

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + L_e + V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Où : - L_e , volume d'eau de la solution de cuisson.

- $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, volume de solution Na_2CO_3 titré.

$$L_e = L - V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - H_V$$

$$L = 5 * M$$

III.4. ANALYSE DES PATES

III.4.1. INDICE DE CUISSON (INDICE KAPPA)

Le contrôle de la qualité de cuisson est effectué par la détermination de l'indice KAPPA fixé par la norme NF.12018. Cet indice nous renseigne sur le taux de lignine résiduelle dans les pâtes.

Après chaque cuisson - essai, les échantillons de pâte sont lavés jusqu'à neutralité à la phénolphthaline et débarrassée au maximum de leur liqueur. On en prélève 3 éprouvettes pour fixer la siccité qui nous permettra de soumettre 1g sec absolu au test de l'indice KAPPA pour juger de l'efficacité de délignification du végétal.

Les conditions opératoires prévues par la norme sont :

- Normalité du $\text{KMnO}_4 = \text{N}/10$ et H_2SO_4 à 4N.
- $\text{KI} = 1\text{M/l}$.
- Le temps de réaction de $10\text{min} \pm 10$ secondes.

III.4.2. DOSAGE DES LIQUEURS NOIRES

Nous dosons les lessives résiduelles de chaque cuisson pour nous renseigner sur la possibilité d'une éventuelle reconduction de ces lessives dans les mélanges de liqueur fraîche de cuisson, dans la dilution de pâte après cuisson ou encore dans les premiers stades de lavage.

Tableau N°12 : Caractéristiques des liqueurs résiduelles.

Désignation des liqueurs noires	Dosage de Na_2SO_3 résiduel (g/l)	Densité	Extrait sec (g/l)	cendres (g/l)	matière organique (g/l)
L.N.S.	20,16	1,075	149,2	74.4	74.8
L.N.S.C.	21,42	1,070	125,6	76.4	49.2

Nous désignons par L.N.S., les liqueurs résiduelles obtenues après cuisson au monosulfite de sodium et L.N.S.C. celles obtenues après cuisson au monosulfite de sodium combiné au carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Les résultats traduisent une plus grande concentration de matières organiques dans les liqueurs L.N.S. qui indiqueraient que la dissolution des hemicelluloses est moindres en présence de Na_2CO_3 dans les solutions de délignification.

III.4.3. LES INCUITS

On appelle « incuits » les brindilles de végétal qui, après cuisson, ne sont pas défibrés. Les incuits proviennent soit d'un défaut de pénétration de la liqueur de cuisson dans les parties internes du végétal par suite d'une anomalie de croissance, soit d'un incident de manipulation: volume de liqueur insuffisant, température trop faible, concentration d'agent délignifiant trop basse, défaut accidentel d'étanchéité au joint de fermeture des cylindres cuiseurs. Lorsqu'ils se produisent, les incuits faussent l'expression du rendement [50]. Après chaque cuisson et chaque essai, on sépare les brins du végétal restés durs et non défibrés qu'on sèche et qu'on rapporte à 100% relativement au poids du végétal initialement introduit.

Sur chaque essai, le taux d'incuits N_{in} est calculé comme suit :

$$N_{inc} = \frac{M_{in}}{M_0} * 100\%$$

Où : - M_{ni} , masse d'incuits sec à $105 \pm 1^\circ\text{C}$.
- M_0 , masse du végétal initial (g).

III.4.4. RENDEMENT EN PATE

Les différents états dans lesquels peuvent se trouver le végétal ou les fibres entraînent des différences dans l'expression du rendement [62].

III.4.4.1. DEFINITION DU RENDEMENT UTILISE DANS NOTRE TRAVAIL

Le rendement en pâte, c'est le rapport du poids total de pâte écrue anhydre obtenu par le traitement choisi au poids total du végétal anhydre dont il provient. G. JANIN (1982), dans ses travaux « microcuisson papetière », a observé que le poids total anhydre se détermine après le passage de l'échantillon pendant 12 heures minimum à l'étuve à $102^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant. La précision du rendement est de $\pm 0,1\%$ [62]. Pour obtenir cette précision, on doit tenir compte du taux d'humidité, de l'homogénéité de la forme des échantillons [63] et s'assurer d'une bonne reproductivité des conditions de cuisson [64].

III.4.4.2. VARIATIONS DU RENDEMENT LIEES A L'ETAT DU VEGETAL ET DES FIBRES

La valeur du rendement est largement liée à l'état dans lequel se trouvait le végétal avant la cuisson et les propriétés des fibres qui découlent du type de délignification. Le végétal peut se présenter sous forme de brindilles coupées plus ou moins régulièrement (5cm de longueur) :

- Débarrassées ou non de ses poussières.
- Extraits ou non aux différents solvants.
- Sec à l'air ou sec absolu.

De plus, on doit préciser sa provenance géographique :

- S'il pousse naturellement ou par apport de traitements sylvicoles particuliers.
- Son âge au moment de la récolte.

D'une autre part, les fibres sont décrites en fonction :

- Du groupe de végétal dont elles proviennent. (Dans notre cas, il s'agit de la plante « alfa stipa tenacissima L »).
- Du type de cuisson choisi.
- De l'état: écrud ou blanchi.
- De leur composition chimique et de leur taux d'humidité.

III.4.4.3. EXPRESSION DU RENDEMENT

Pour exprimer le rendement en pâte, nous précisons qu'il s'agit d'un traitement de délignification de l'alfa « stipa tennacissima L » de composition déterminée au laboratoire, provenant de l'Ouest du pays. Le végétal croit naturellement sans apport de traitements sylvicoles particuliers, coupés et dépoussiéré dans des conditions réelles en usage à l'entreprise CELPAP de Baba Ali [65].

Après chaque essai de cuisson, le rendement en pâte est déterminé selon l'expression suivante :

$$R = \frac{S_c * M_H}{M_s} * 100\%$$

- Où :
- S_c , siccité des fibres relativement à l'état de la pâte (écru ou blanchie) (%).
 - M_H , poids de la pâte lavée et essorée.
 - M_s , poids initial du végétal sec absolu.

III.4.5. pH

En fonction du type de cuisson, le pH de liqueur noire varie. Dans notre cas, les liqueurs résiduelles des cuissons au monosulfite ont un pH qui varie de 6,1 à 6,9, et celles des cuissons combinées au carbonate, le pH varie de 10,9 à 7,8.

CHAPITRE IV

**OPTIMISATION D'UN REGIME
DE DELIGNIFICATION**

IV. OPTIMISATION D'UN REGIME DE DELIGNIFICATION

IV.1. INTRODUCTION

La préparation de la pâte cellulosique d'alfa est, jusqu'à présent, effectuée dans l'industrie papetière nationale par le procédé alcalin (à la soude). Pour mettre en évidence l'efficacité du procédé au monosulfite proposé, nous avons été amené à examiner plusieurs conditions technologiques en vue d'une optimisation d'un régime de cuisson. Pour ce faire, nous avons utilisé de deux méthodes :

- Une méthode classique.
- Une méthode par planification des expériences.

L'optimisation a porté sur trois paramètres expérimentalement accessibles :

- La température.
- La durée de cuisson.
- La consommation initiale en agent de délignification.

L'optimisation par la méthode classique a consisté à faire varier un des paramètres, en gardant les deux autres constants et a été appliquée aux essais préliminaires.

L'optimisation par planification des expériences a consisté en l'élaboration d'un programme statistique fixant le nombre ainsi que les conditions des opérations des essais à effectuer. Nous avons adopté pour cela le modèle de planification polyfactorielle complète [66].

Les quantités de la matière végétale à traiter ont été fixées à un poids sec absolu de 50g pour chaque essai. Le bain de glycérine utilisé peut prendre trois cylindres cuiseurs à la fois. Il nous a donc été possible de traiter dans des conditions identiques trois échantillons sur chaque essai. Ce qui explique les fluctuations dans les valeurs des rendements sur une même expérience.

IV.2. MODELE D'OPTIMISATION PAR LA METHODE CLASSIQUE

IV.2.1. OPTIMISATION DE LA DEPENSE EN Na_2SO_3

Pour fixer un taux initial convenable de Na_2SO_3 , par rapport au végétal, nous avons effectué les cuissons - essais en faisant varier ce taux (Na_2SO_3) de 10 à 30% par rapport au poids du végétal sec absolu dans les conditions de travail ci-dessous (tableau N°13).

Tableau N°13 : Conditions opératoires des essais préliminaires.

M_0 (g)	H (%)	M (g)	C (%)	L (ml)	L/ M_0
50	8	54,34		250	5

M_0 : poids du végétal anhydre (g).

H : humidité du végétal sec à l'air $M = M_0 * \frac{100}{100 - H}$ (g).

C : consommation de Na_2SO_3 par rapport au poids du végétal anhydre (%).

L : volume du liquide de la solution de cuisson.

L/ M_0 : hydromodule (rapport de liquide au volume végétal).

Nous avons obtenus les résultats suivants (tableau N°14).

Tableau N°14 : Variation des caractéristiques de la pâte en fonction du taux de Na_2SO_3 par rapport au végétal.

Taux de Na_2SO_3 (%)	Rendement en fibres (%)	Indice KAPPA	Incuits (%)	Taux de cendre (%)	Conditions opératoires
10	49,9	37,56	22,7	2,8	Temp.=160°C Temps=120min. L/V=5
12,5	54,64	34,00	9,62	2,56	
15	59,20	32,87	3,18	2,97	
17,5	58,80	27,83	2,97	2,41	
20	57,84	25,33	1,12	2,81	
22,5	57,25	23,22	-	3,21	
25	56,60	21,60	-	3,45	
17,5	56,30	22,00	-	3,63	
30	56,12	21,26	-	3,9	

Interprétation des résultats

Les valeurs moyennes des caractéristiques de pâtes, résumées dans le tableau N°14, indiquent que l'augmentation du taux initial de Na_2SO_3 favorise en même temps la délignification et le rendement jusqu'à 15%. La présence d'incuits serait donc causée par l'insuffisance d'agent délignifiant.

A 17,5%, on a une meilleure délignification ($K=27,83$) et jusqu'à 20%, la diminution du taux d'incuits se traduit par la dissolution de lignines liées entraînant une partie de polysaccharides à bas poids moléculaire; ce qui justifie la diminution du rendement.

Les conditions à 20% auraient pu être retenues parce qu'on a très peu d'incuits (1,12%), une pâte moyenne [67] ($k=25,33$) pour un rendement de 57,84% et un rapport de $\frac{K}{R^2} * 10^2 = 0,75$ qui témoigne d'une meilleure aptitude au blanchiment

que dans le cas de 17,5% dont le rapport $\frac{K}{R^2} * 10^2 = 0,80$ où le taux de lignine résiduelle, plus important, pourrait signifier que le volume de l'agent délignifiant appliqué est encore insuffisant.

A 22,5% de Na_2SO_3 , le rendement est presque le même qu'à 20%, sinon que l'indice KAPPA est plus bas. Autrement dit, ce qui représentait 1,12% d'incuits à 20% se trouve éliminé sous forme de lignines à 22,5%, puisque on passe de $K=25,33$ à $K=23,22$.

A partir de 22,5%, les rendements et indices de cuisson ne présentent presque plus de changement. Ce qui confirme l'avis théorique qui stipule qu'au delà d'une certaine limite, (24%) [68]. Le taux de consommation de Na_2SO_3 n'est plus significatif dans la variation des caractéristiques de pâte.

En effet, à 25%, 27,5% et 30%, le rendement en pâte oscille autour de 56% et l'indice KAPPA est en moyenne égal à 21,62 (tableau 15).

Tableau N°15 : Caractéristiques des pâtes en fonctions des dépenses élevées de Na_2SO_3 à 160°C.

Concentration Na_2SO_3 (%)	25	27,5	30
Rendement (%)	56,60	56,30	56,12
Indice KAPPA	21,60	22,00	21,26

Comme on pourrait constater l'augmentation de la quantité de minéraux dûs au taux élevé de Na_2SO_3 à 160°C, ce qui expliquerait le rehaussement du taux de cendres à ces niveaux.

Tableau N°16 : Taux de cendres en fonction de la dépense élevée de Na_2SO_3 à 160°C .

Concentration de Na_2SO_3 (%)	25	27,5	30
Taux de cendre (%)	3,45	3,63	3,9

Toutes ces remarques sont émises avec une certaine réserve sachant que dans les conditions opératoires de laboratoire, les brindilles du végétal sont quelque peu sélectionnés : mêmes dimensions, absence presque totale des bouts de tiges, de tiges mortes et de « non végétal » accompagnant la matière première et pouvant affecter le rendement en fibres comme à échelle industrielle.

A la base des résultats des expériences préliminaires, on peut représenter graphiquement les variations des différentes caractéristiques en fonction des conditions .

IV.2.2. VARIATION DU RENDEMENT EN FONCTION DE LA DEPENSE EN Na_2SO_3

Tableau N°17 : Rendements pâte en fonction de la dépense en Na_2SO_3 .

Concentration de Na_2SO_3 (%)	Rendement en pâte (%)
10	49,9
12,5	54,64
15	59,20
17,5	58,80
20	57,84
22,5	57,25
25	56,60
27,5	56,30
30	56,12

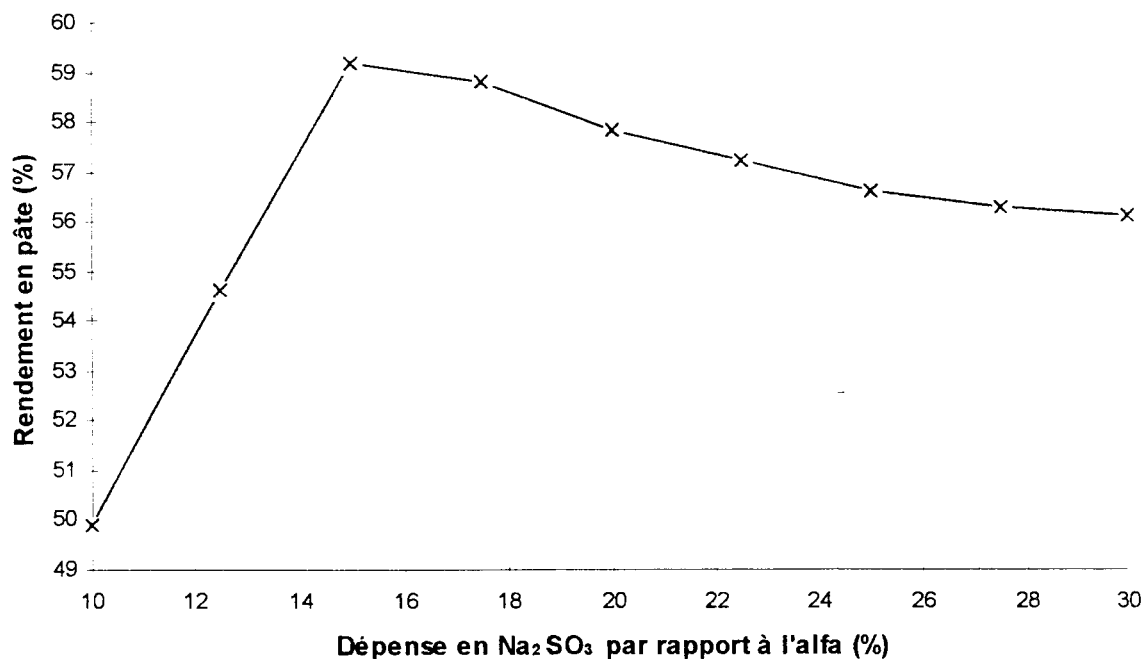


Fig. N°10 : Rendements pâte en fonction de la dépense en Na₂SO₃.

IV.2.3. VARIATION DE L'INDICE DE DELIGNIFICATION (KAPPA) EN FONCTION DE LA DEPENSE EN Na₂SO₃

Tableau N°18 : Indice de délignification (KAPPA) en fonction de la dépense en Na₂SO₄.

Concentration de Na ₂ SO ₃ (%)	Indice KAPPA
10	37,56
12,5	34,00
15	32,87
17,5	27,83
20	25,33
22,5	23,22
25	21,60
27,5	22,00
30	21,26

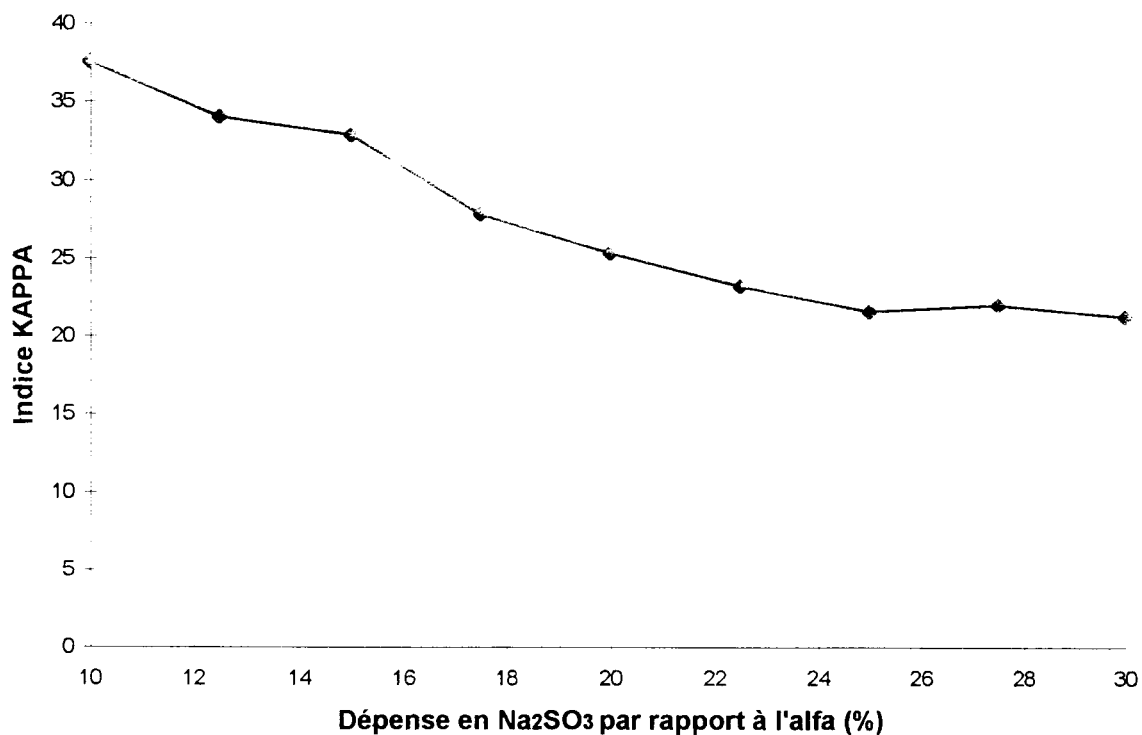
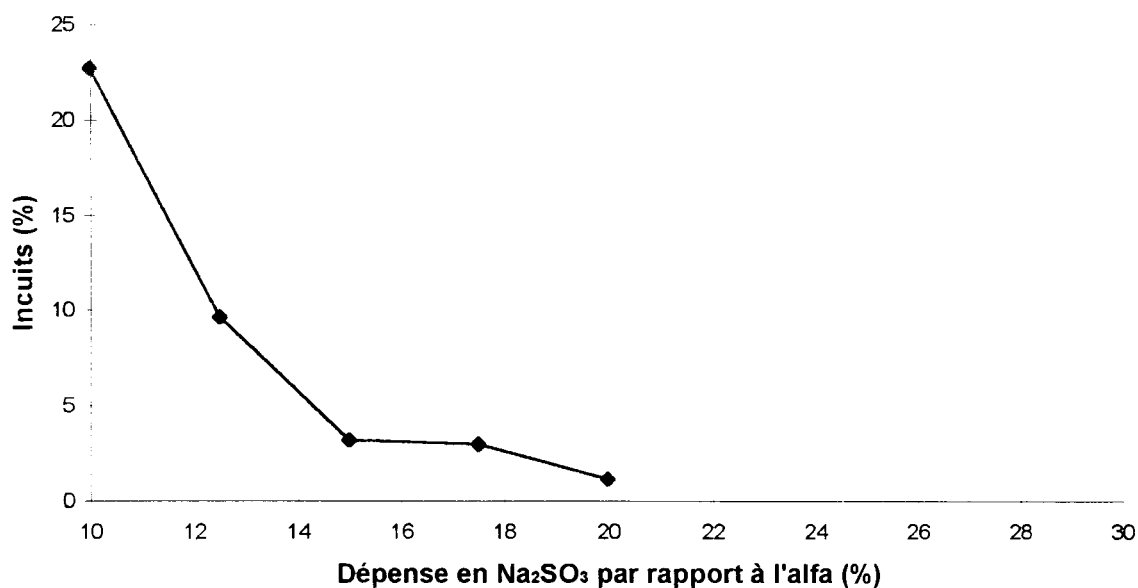


Fig. N°11 : Indice KAPPA en fonction de la dépense en Na₂SO₃.

IV.2.4. TAUX D'INCUIITS EN FONCTION DE LA DEPENSE EN Na₂SO₃

Tableau N°19 : Variation du taux d'incuits en fonction de la dépense en Na₂SO₄.

Concentration de Na ₂ SO ₃ (%)	Incuits (%)
10	22,7
12,5	9,62
15	3,18
17,5	2,97
20	1,12
22,5	-
25	-
27,5	-
30	-



F

ig. N°12 : Taux d'incuits en fonction de la dépense en Na₂SO₃.

IV.2.5. RENDEMENT + INCUITS EN FONCTION DE LA DEPENSE EN Na₂SO₃

Tableau N°20 : Rendements totaux en fibres en fonction de la dépense en Na₂SO₄.

Consommation de Na ₂ SO ₃ par rapport au végétal (%)	Rendements totaux en fibres (%)
10	72,6
12,5	64,26
15	62,38
17,5	61,77
20	58,96
22,5	57,25
25	56,60
27,5	56,30
30	56,12

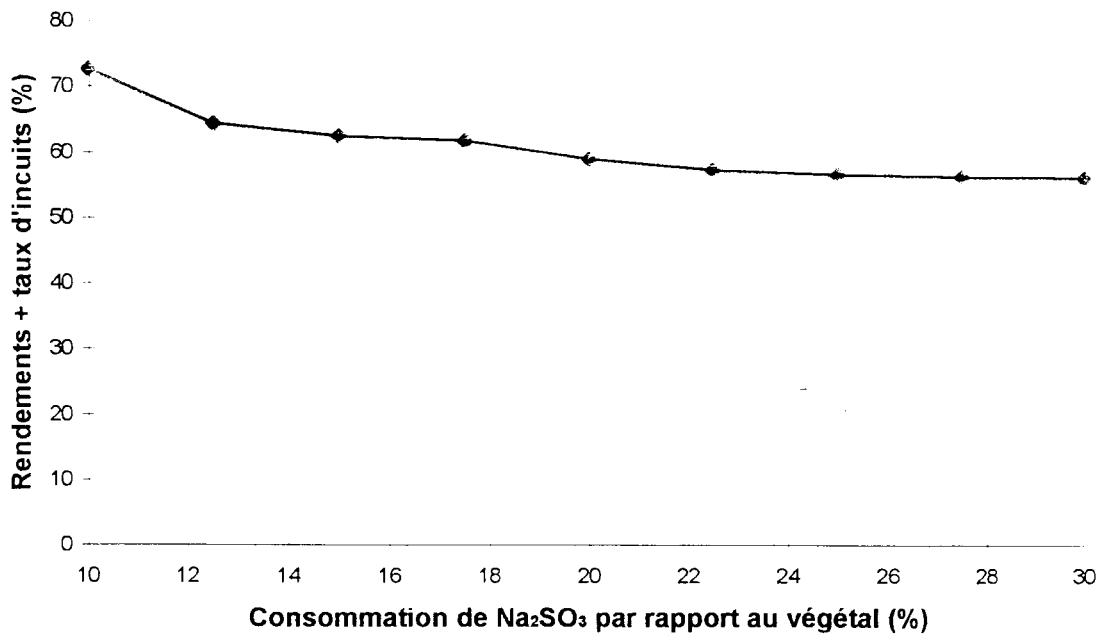


Fig. N°13 : Rendement total en fibres, en fonction de la dépense en Na₂SO₃.

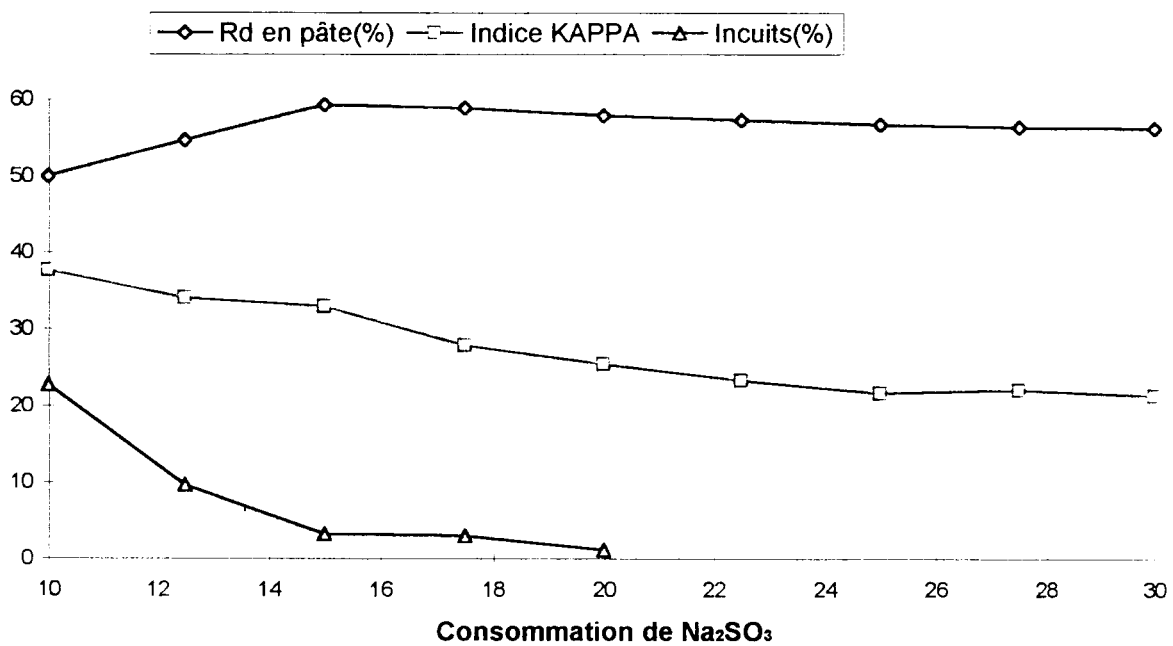


Fig. N°14 : Sommaire des paramètres de pâtes en fonction des conditions de cuisson.

IV.2.6. RAPPORT INDICE KAPPA/(Rendement)*10² EN FONCTION DE LA CONSOMMATION DE Na₂SO₃

Tableau N°21 : Indice KAPPA/(Rendement en pâte)*10² en fonction de la dépense en Na₂SO₃.

Taux Na ₂ SO ₃ (%)	Indice KAPPA	Indice KAPPA / (Rendement) ² * 10 ²
10	37,56	1,5
12,5	34,00	1,13
15	32,87	0,93
17,5	27,83	0,80
20	25,33	0,75
22,5	23,22	0,70
25	21,60	0,67
27,5	22,00	0,69
30	21,26	0,67

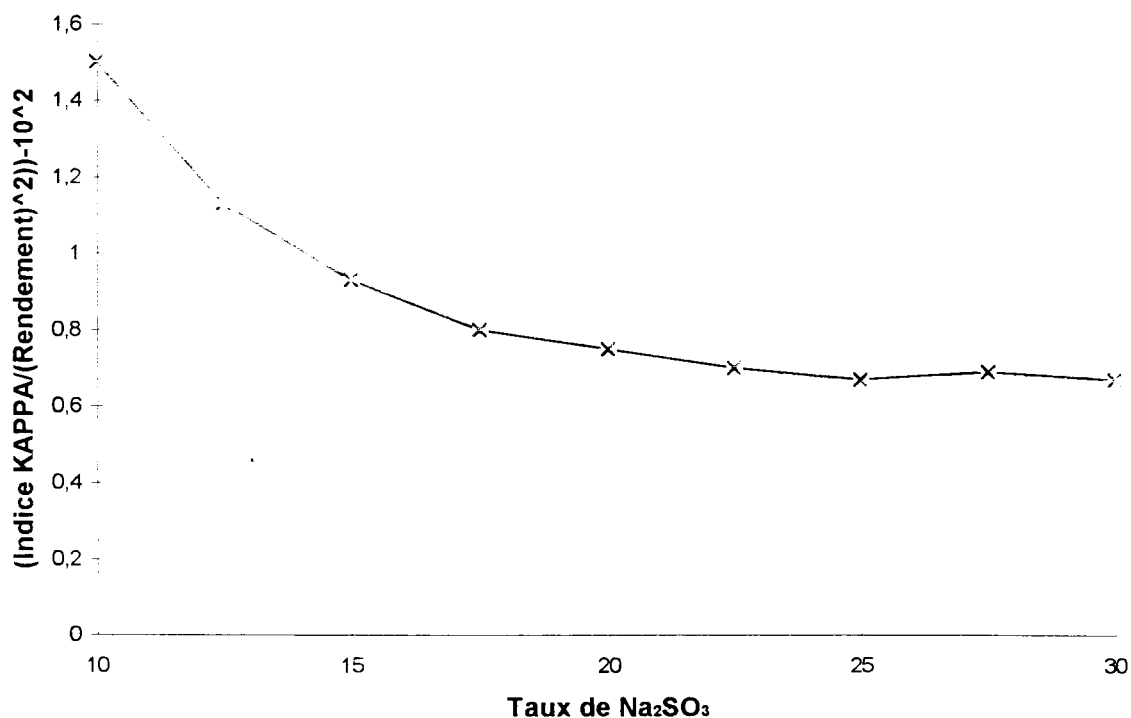


Fig. N°15 : Indice KAPPA/(Rendement en pâte)² en fonction de la consommation de Na₂SO₃.

Le rapport indice KAPPA/(Rendement en pâte)² en fonction du rendement qui varie à l'inverse de la délignification montre que plus le rapport est faible, pour un haut rendement, plus le végétal est susceptible de donner une pâte aux propriétés intéressantes. L'étendue de la variante de ce rapport, selon G. JANIN [57], pour des pâtes chimiques est de 0,29 à 2,15, mais sa valeur peut être supérieure dans des mauvaises cuissons ou inférieure dans des cas de délignification exceptionnelle [69]. Dans l'intervalle de 0,25 à 0,75, les pâtes sont très faciles à blanchir et plus on s'écarte de ces valeurs, plus il y faudra d'agent de blanchiment.

IV.3. CUISSON AU MONOSULFITE NEUTRE DANS LES CONDITIONS PRELIMINAIRES OPTIMALES

IV.3.1. CARACTERISTIQUES DES PATES OBTENUES DANS LES CONDITIONS PRELIMINAIRES OPTIMALES

Suite aux essais préliminaires, les résultats retenus sont le rendement $R=57,25\%$ et l'indice KAPPA $K=23,22$, obtenus dans les conditions ci-dessous et dont nous présentons les paramètres des différentes cuissons dans le tableau N°22.

- Taux initial de $\text{Na}_2\text{SO}_3=22,5\%$ par rapport au poids du végétal absolument sec.
- Température au palier $T=160^\circ\text{C}$.
- Durée de cuisson au palier $t=120\text{min}$.

Tableau N°22 : Caractéristiques des pâtes obtenues par cuisson préliminaires dans les conditions suscitées.

N°	Rendement en pâte (%)	Indice KAPPA	Taux de cendres (%)
1	56,92	23,28	3,52
2	57,13	23,34	3,26
3	56,80	22,80	2,87
4	57,90	22,71	3,10
5	57,18	23,12	3,18
6	57,82	22,97	3,07
7	57,15	23,05	3,11
8	57,40	24,03	3,02
9	57,35	23,81	3,90
10	57,45	23,09	3,07
Moyenne	57,25	23,22	3,21

Les cuissons ont été effectuées de façon à avoir dans le même bain et des conditions identiques deux cylindres cuiseurs à chaque fois, ce qui justifie les fluctuations des paramètres. Cependant, le coefficient de variation des rendements ($Cv=0,56\%$) traduit, (par sa faible valeur), une uniformité dans les réactions en cours de cuisson.

IV.3.2. DIAGRAMME DES TEMPERATURES

En effectuant les 10 cuissons successives avec à chaque fois une paire de lessiveurs dans les mêmes conditions, nous avons obtenu un diagramme de températures dont nous présentons les valeurs moyennes comme suit :

- 65 minutes de 20°C à 160°C.
- 120 minutes à 160°C.

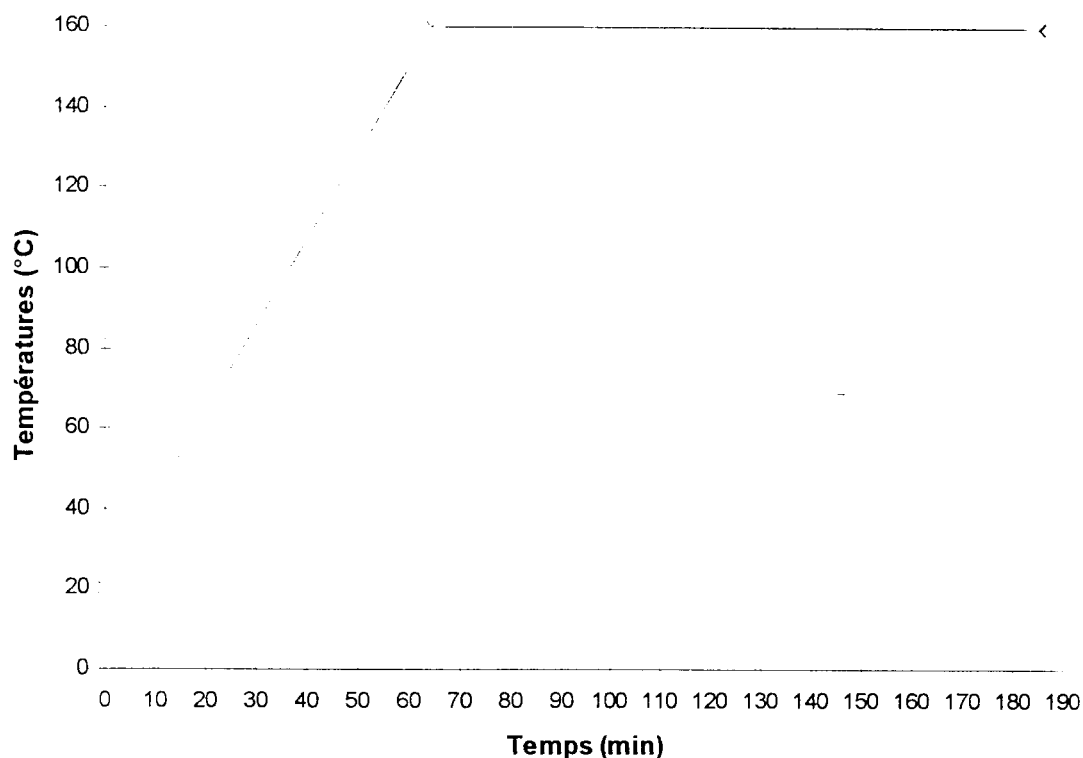


Fig. N°16 : Courbe moyenne de variation de température en fonction du temps.

IV.3.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES CARACTERISTIQUES DE LA PATE

Pour estimer l'effet de la température sur les caractéristiques de la pâte, nous avons effectué différents essais dans les conditions suivantes :

- Dépense de Na_2SO_3 , retenue suite aux résultats suscités, égal à 22,5% par rapport au poids du végétal absolument sec.
- Une durée de cuisson au palier égale à 120min.
- Une température au palier variant de 150°C à 170°C, en tenant compte que pendant la cuisson au sulfite neutre, la réaction de délignification est lente par rapport au procédé alcalin. A 170°C, l'action de la liqueur au sulfite neutre est sélective sur la lignine [62]. Cet effet cesse à 180°C. Les résultats obtenus suite à ces essais sont résumés dans le tableau N°23.

Tableau N°23 : Effets de la température sur les caractéristiques de la demi pâte.

Température (°C)	Rendement en pâte (%)	Indice KAPPA	Taux d'incuits (%)	Taux de cendres (%)
150	53,74	30,12	16,43	3,61
155	55,25	27,6	6,14	3,52
160	57,25	23,22	-	3,21
165	54,02	20,00	-	3,18
170	52,56	18,40	-	3,11

DISCUSSION

Avec 22,5% de Na_2SO_3 par rapport au poids du végétal sec absolu 120min de cuisson, 150°C est une température insuffisante à la réaction de délignification, le taux d'incuits est important (16,45%) et l'indice KAPPA=30,12 indique la présence d'une grande quantité de lignine dans la pâte. Un peu amélioré à 155°C où le taux d'incuits baisse sensiblement.

Les résultats sont nettement meilleurs à 160°C. On retient cependant les rendements et indices KAPPA du palier 165°C. ($\bar{R} = 54,02\%$ et $\bar{K} = 20,00$) très proches de ceux obtenus à 170°C, qu'on ne retient pas 22,5% de Na_2SO_3 et 120 minutes seraient trop élevés pour 170°C. En considérant l'aptitude au blanchiment pour les pâtes obtenues aux deux paliers de température (165 et 170°C), à l'aide du rapport $\frac{\text{indice KAPPA}}{(\text{rendement en pâtes})^2} * 10^2$, on aura les résultats qui appuient notre choix et qui sont mentionnés sur le tableau N°24.

Tableau N°24 · Rapport $\frac{\text{indice KAPPA}}{(\text{rendement en pâtes})^2} * 10^2$ en fonction du rendement pour les paliers 165 et 170°C.

Température au palier (°C)	Rendement en pâte (%)	Indice KAPPA	$\frac{\text{indice KAPPA}}{(\text{rendement en pâtes})^2} * 10^2$
165	54,02	20,00	0,68
170	52,56	18,40	0,67

IV.3.4. INFLUENCE DE LA DUREE DE CUISSON (AU PALIER) SUR LES CARACTERISTIQUES DE LA PATE

Le temps de cuisson au palier est d'une grande importance dans le phénomène de délignification. Les réactions que peut développer le monosulfite de sodium (Na_2SO_3) à un pH neutre sont généralement lentes. Aux températures de 150 à 170°C [63]. La durée de cuisson serait de 3 à 4 heures aux températures de 150 à 185°C pour les pâtes écruées et de 3 à 8 heures aux températures de 160 à 175°C pour les pâtes blanchies.

Pour fixer la durée optimale au palier, nous avons pratiqué quatre (4) séries de cuissons dans les conditions suivantes :

- Concentration de 22,5% de Na_2SO_3 par rapport au poids végétal anhydre.
- Température = 165°C au palier.
- $\frac{L}{V} = 5$.
- Des durées au palier allant de 90 à 135 minutes.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau N°25.

Tableau N°25 : Influence du temps de cuisson sur le rendement et l'indice KAPPA des pâtes.

Temps (min.)	Rendement moyen (%)	Indice KAPPA moyen	Taux de cendres (%)
90	56,15	22,26	3,14
105	55,18	21,00	3,01
120	54,02	20,00	3,18
135	52,00	18,15	3,42

Nous retenons les valeurs moyennes du rendement et indice de cuisson obtenus au niveau du palier de 120min., où le rapport $\frac{\bar{K}}{\bar{R}^2} * 10^2 = 0,68$ témoigne d'une grande aptitude au blanchiment.

Enfin, au vu des résultats obtenus par optimisation classique, on retient les conditions suivantes :

- Concentration de Na_2SO_3 de 22,5% par rapport au poids du végétal sec absolu.
- Temps = 120min.
- Température = 165°C.
- $\frac{L}{V} = 5$.

A la base de ces conditions, déterminées par la pratique, on se propose d'étudier une optimisation de régime par planification des expériences [59].

IV.4. OPTIMISATION PAR PLANIFICATION DES EXPERIENCES

L'optimisation par planification des expériences est basée sur un modèle mathématique, contenant des coefficients à estimer à partir des valeurs expérimentales d'une réponse. Cette réponse étant dans notre cas le résumé des paramètres moyens retenus suites aux essais préliminaires. Les calculs sont effectués selon un plan d'expérimentation dont la structure mathématique formelle fait l'objet d'une matrice de valeurs élaborée abstraitement en utilisant des variables

sans dimensions codées ou normées. Les facteurs qui caractérisent les conditions opératoires peuvent être très variés.

Pour notre cas, il s'agit de facteurs quantitatifs continus contrôlés (nous citons la température de cuisson et la consommation en agent délignifiant) et qualitatifs contrôlés (nature du délignifiant et du procédé).

L'étude quantitative des facteurs intervenant dans le procédé étudié, est effectuée selon le modèle de régression sur la base de matrices factorielles complètes notées 2^K [66] obtenues en formant toutes les combinaisons des deux niveaux (ou modalités codées arbitrairement -1 et +1) de chacun des K facteurs.

Ces matrices permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leur interaction 2 à 2, 3 à 3 etc..., jusqu'à l'interaction de K facteurs. Ces effets étant notés respectivement $B_0, B_i, B_{ij}, B_{12} \dots K$.

En utilisant toutes ces combinaisons, on peut établir la liaison entre les différents paramètres du processus étudié et les facteurs du produit obtenu (pâte à papier) sous forme d'une fonction $y=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. La fonction « y » dont nous présentons la relation avec les facteurs x sous la forme mathématique suivante :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_ix_i + b_{12}x_1x_2 + \dots$$

Nous avons donc essayé d'optimiser le régime de cuisson proposé en faisant varier trois facteurs :

- La consommation en Na_2SO_3 par rapport au poids du végétal anhydre (x_1).
- La température au palier de cuisson (x_2 °C).
- La durée de cuisson au palier (x_3 min).

Sur deux niveaux, ce qui fixe le nombre d'essais à $2^3 = 8$ pour chaque niveau dont nous présentons ci-dessous (tableau 26) les valeurs des paramètres.

Tableau N°26 : Représentation des valeurs des paramètres et leur niveau de variation.

Facteurs	Désignation	Niveau de variation des facteurs			Intervalle de variation Δx
		Niveau inférieur x_{inf}	Niveau central x_{i0}	Niveau supérieur x_{sup}	
Consommation de Na_2SO_3 /poids végétal (%)	x_1	20	22,5	25	2,5
Température de cuisson (°C)	x_2	160	165	170	5
Temps de cuisson (min)	x_3	90	120	150	30

Nous devons codifier les facteurs pour établir les matrices d'expériences.

Pour cela, nous utilisons les formules suivantes :

$$x_c = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}$$

$$x_{i0} = \frac{x_{i\text{sup}} + x_{i\text{inf}}}{2}$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{is} - x_{iinf}}{2}$$

Où : - x_c , valeur codifiée du facteur.

- x_i , valeur naturelle du facteur au niveau inférieur ou supérieur.

- x_{i0} , valeur naturelle du facteur au niveau central (zéro).

- Δx_i , valeur naturelle de l'intervalle de variation.

Dans notre cas, nous avons pour le premier facteur :

$$\Delta x_1 = \frac{(x_{1\text{sup}} - x_{1\text{inf}})}{2} = \frac{25 - 20}{2} = 2,5$$

$$x_{1\text{sup}} = \frac{(x_{1\text{sup}} - x_{10})}{\Delta x_1} = \frac{25 - 22,5}{2,5} = +1$$

$$x_{1\text{inf}} = \frac{(x_{1\text{inf}} - x_{10})}{\Delta x_1} = \frac{20 - 22,5}{2,5} = -1$$

$$x_0 = \frac{(+1 - 1)}{2} = 0$$

$$x_{10} = \frac{(25 + 20)}{2} = 22,5$$

Nous faisons de même pour les deux autres facteurs et résumons toutes les valeurs dans le tableau N°27.

Tableau N°27 : Représentation des valeurs des facteurs à étudier aux différents niveaux.

Niveau de variation	Facteurs			Désignation
	x_1	x_2	x_3	
$x_{\text{sup}} = +1$	25	170	150	- x_1 : consommation Na_2SO_3 par rapport au poids du végétal (%) - x_2 : température au palier (°C). - x_3 : durée au palier (min)
$x_0 = 0$	22,5	160	120	
$x_{\text{inf}} = -1$	20	165	90	
Δx	2,5	5	30	

IV.4.1. PRESENTATION DES FACTEURS SOUS FORMES CODEES

Tableau N°28 : Matrice d'expériences aux paramètres codés.

N°	Facteurs sou forme codés		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

IV.5. CUISSON - ESSAIS DANS LES CONDITIONS DES DIFFERENTS NIVEAUX PLANIFIES

Pour fixer les paramètres optimums, nous avons effectué 10 cuissons essais sur chaque niveau; suite auxquelles nous calculons les moyennes arithmétiques des caractéristiques de pâtes que nous présentons dans le tableau N°29.

Tableau N°29 : Caractéristiques des pâtes obtenues par cuissons aux conditions planifiées.

N° d'expérience	Paramètres			Rendement en pâte \bar{R} (%)	Indice KAPPA \bar{K}	Cendres (%)
	X ₁ (%)	X ₂ (°C)	X ₃ (min)			
1	20	160	90	56,43	26,10	2,94
2	25	160	90	59,00	27,02	3,45
3	20	170	90	55,23	22,23	2,84
4	25	170	90	53,37	24,94	2,24
5	20	160	150	52,15	23,33	2,42
6	25	160	150	58,4	25,02	3,26
7	20	170	150	52,27	18,6	2,23
8	25	170	150	46,78	24,6	3,19

En comparant les résultats obtenus aux niveaux 8 et 6 pour 25% de Na₂SO₃ respectivement à 170°C et 160°C et pour une même durée au palier, nous constatons une différence plus marquée sur les rendements (46,78 et 58,4%) que sur les indices KAPPA (24,6 et 25,02). Nous avons donc, pratiquement, une même délignification. Ce qui affecte la valeur du rendement au niveau 1 (170°C et 150min) serait alors l'hydrolyse des polysaccharides bas moléculaires., surtout que théoriquement au delà de 24%. Les rendements et indices de délignification ne présentent pas de grands changements.

Nous concluons à cet effet, que pour une délignification neutre en présence du monosulfite de sodium (Na₂SO₃), à raison de 25% et les conditions à 160°C pendant deux heures et trente minutes sont plus favorables par rapport au végétal.

Aux niveaux ~~5~~ ⁷ et ~~4~~ avec un taux de 20% de Na₂SO₃ et pour 150 minutes de cuisson au palier, nous avons pratiquement les mêmes valeurs de rendements en pâte (52,15 et 52,27%) ; mais un indice KAPPA plus bas à 170°C. Ceci rejoint l'avis théorique d'après lequel les réactions entre les lignines et le monosulfite sont favorisés par l'augmentation de la température.

Pour les paliers de 90min de cuisson, en reconsidérant les paramètres obtenus avec 25% de Na_2SO_3 au niveau 4, nous constatons une meilleure délignification à 170°C. Mais, si on se rapportait au niveau 8 où l'indice KAPPA est pratiquement le même (24,94 et 24,6), nous concluons qu'aux mêmes taux de Na_2SO_3 à 170°C (température assez élevée), il y aurait plutôt dégradation des polysaccharides bas moléculaires. Donc pour une augmentation de température, on doit forcément réduire le palier de cuisson et de là, si on a à traiter le végétal avec 25% de Na_2SO_3 à 170°C, la durée de 150min ne serait pas indiquée.

Aussi, signalons qu'au niveau 2, la température de 160°C n'est pas suffisante à la réaction de Na_2SO_3 sur la lignine. On obtient une pâte à haut rendement et un indice KAPPA de 27,02 qui laisserait supposer la présence d'un taux de lignine résiduelle assez important.

Enfin, le niveau 3 réunit les conditions d'un rendement convenable (55,23%) et de l'indice KAPPA (22,23) d'une pâte présentant une grande aptitude au blanchiment, $\frac{K}{R^2} * 10^2 = 0,73$.

Les essais au laboratoire [63] NRL (USA) sur la paille, dans les conditions (13,7% de Na_2SO_3 , 120min, 170°C), ont permis d'obtenir une pâte avec 57,4% de rendement. L'hydromodule 7 étant plus élevé que celui utilisé dans nos travaux, les résultats restent comparables.

IV.5.1. CARACTERISTIQUES DES PATES DES DIFFERENTS ESSAIS AU NIVEAU CHOISI

Comme résumé de cette analyse pratique, nous proposons un régime de délignification optimum dans les conditions de la variante du niveau 3 :

- Taux initial de Na_2SO_3 : 20% par rapport au poids du végétal sec absolu.
- Durée de cuisson au palier : 90min.
- Température de cuisson au palier : 170°C.
- Hydromodule : 5.

Dont nous présentons les conditions de cuisson et les caractéristiques de pâte obtenues dans le tableau N°30.

Tableau N°30 : Paramètres des pâtes dans les conditions pratiques de la variante choisie.

N° de l'essai	pH de la liqueur noire	Rendement en pâte (%)	Indice KAPPA	Taux de cendre (%)
1	6,20	56,3	21,39	2,54
2	6,90	54,35	22,19	3,44
3	6,35	55,30	23,12	3,18
4	6,70	54,28	20,98	2,87
5	6,10	54,39	23,01	3,07
6	6,85	56,12	21,27	2,61
7	5,98	53,80	22,35	2,01
8	6,54	53,25	22,52	2,10
9	6,90	56,18	24,12	3,18
10	6,90	56,33	21,35	3,40
Σ	-	552,30	222,30	28,4
Valeur moyenne	-	55,23	22,23	2,84

Le rendement obtenu est très proche de celui réalisé au Northern Regional Laboratory (R=57,4%) [63] pour la préparation d'une pâte chimique de paille au monosulfite de sodium neutre à 17,77% par rapport au végétal anhydre. La durée de cuisson étant de 120min à la température de 170°C avec un hydromodule égal à 7.

Dans notre cas, la durée de cuisson est moindre (90min) compensée par une consommation plus élevée de monosulfite de sodium (20%) et un hydromodule plus bas. Une étude comparative plus approfondie s'impose cependant pour pouvoir juger de l'efficacité des conditions opératoires. Ceci en prenant en considération qu'en Italie on produit des pâtes cellulose commerciales de paille au monosulfite

avec des rendements allant de 55 à 65% [70], pâte qu'on peut utiliser pour la fabrication de cartons divers (carton d'emballage, carton ondulé...)

IV.5.2. DIAGRAMME DE TEMPERATURE DES ESSAIS

- Les montées en températures sont prises à partir du moment où les petits lessiveurs sont installés dans le cuiseur.
- Les diagrammes des températures sont identiques pour les essais d'un même lessivage et se présentent en moyenne comme suit :
 - * 108min de 20 à 170°C (montée en température)
 - * 90min à 170°C (palier.

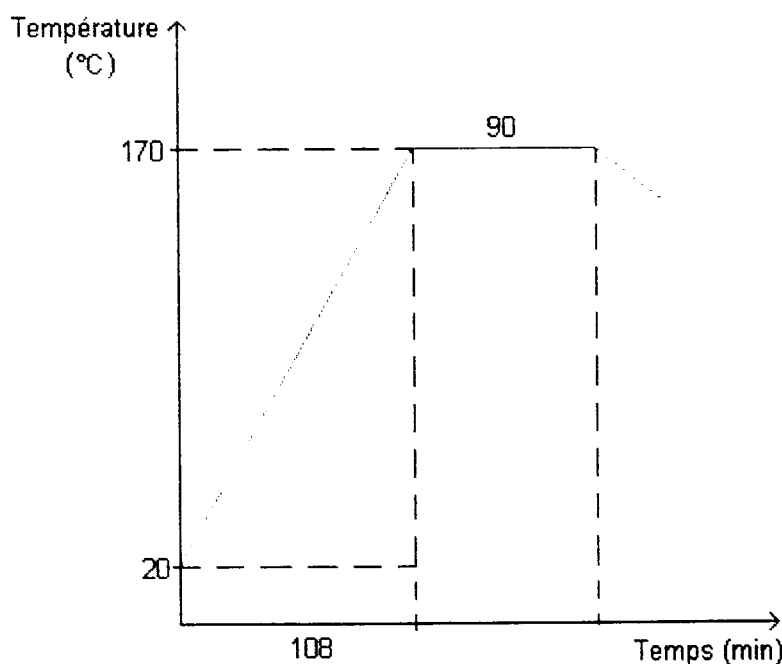


Fig. N°16 : Représentation graphique du diagramme de température moyen.

IV.5.3. COEFFICIENT DE VARIATION DES DIFFERENTS RENDEMENTS EN FIBRES DES PATES OBTENUES DANS LES CONDITIONS CHOISIES PAR OPTIMISATION PLANIFIEE

Les différences dans les montées de température pourraient être significatives dans la fluctuation des rendements en pâte dont nous présentons le coefficient de variation dans le tableau N°31.

Tableau N°31: Coefficient de variation du rendement en pâte dans les conditions optimisées (Température 170°C, Concentration Na₂SO₃ 20%, durée de cuisson 90min).

N° d'essai	Rendement en pâte (%)	$(R_i - \bar{R})$	$(R_i - \bar{R})^2$	$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (R_i - \bar{R})^2$	Coefficient de variation $Cv = \frac{S}{R} * 100$ (%)
1	56,30	1,07	1,1449	-	
2	54,35	-0,88	0,7744	-	
3	55,30	0,07	0,0049	-	
4	54,28	-0,95	0,9025	-	
5	54,39	-0,84	0,7056	-	
6	56,12	0,89	0,7921	-	
7	53,80	-1,43	2,0449	-	
8	53,25	-1,98	3,9204	-	
9	56,18	0,95	0,9025	-	
10	56,33	1,1	1,21	-	
Σ	552,30	-	11,6101	-	
Moyenne	55,23			1,66	2,3

$$Cv = \frac{S}{R} * 100$$

Où : - Cv, Coefficient de variation.

- S, écart type:

$$S = \sqrt{s^2} = 1,288$$

$$Cv = \frac{1,288}{55,23} * 100$$

La valeur (2,3) du coefficient de variation indique l'uniformité des réactions en cours de cuisson [57].

IV.5.4. EXPRESSION MATHÉMATIQUE DU RENDEMENT EN FIBRES EN FONCTION DES CONDITIONS DE CUISSON

Le rendement en pâte peut être exprimé comme une fonction dont la variation dépend des conditions d'obtention de cette pâte ; nous le désignons par y_r , et à la base des expériences réalisées suivant la méthode d'optimisation par planification des expériences, nous présentons ci-dessous les résultats (tableau N° 32).

Tableau N° 32 : Résultats des calculs sur les rendements en pâte pour deux répartitions.

N	x_1	x_2	x_3	y_{1r}	y_{2r}	\bar{y}_{mr}	$S_u^2\{y_r\}$
1	-1	-1	-1	56,25	56,61	56,43	0,06
2	+1	-1	-1	58,20	59,80	59,00	1,28
3	-1	+1	-1	56,90	53,56	55,23	5,58
4	+1	+1	-1	53,31	53,43	53,37	0,01
5	-1	-1	+1	52,00	52,36	52,18	0,06
6	+1	-1	+1	57,30	59,50	58,40	2,42
7	-1	+1	+1	52,11	52,43	52,27	0,05
8	+1	+1	+1	46,98	46,58	46,78	0,08
Σ							9,546

- La somme des variances en chaque point est : $S_1 = 9,546$.
- La variance maximale des point est : $S_{max} = 5,58$.

a. Le critère de Cochran calculé est : $G_c = \frac{S_{u \max}^2\{y_r\}}{\sum S_u^2\{y_r\}} = 0,58$

- Le critère tabulé de Cochran est : $G_T \{d_{0,05} * N \ 8 ; f = 1\} = 0,68$ [66]

$G_c < G_T$, les variances sont donc homogènes et l'expérience est reproductible

b. Erreur de l'expérience est de :

$$S_1^2\{y_r\} = \frac{\Sigma S_1^2\{y_r\}}{N} = \frac{9,546}{8} = 1,1935$$

c. Les coefficients de régression du modèle mathématique sont calculés d'après les formules suivantes :

$$b_0 = \frac{\Sigma \bar{y}_{ru}}{N}$$

$$b_i = \frac{\Sigma \bar{y}_{ru} * x_{iu}}{N}$$

$$b_{ij} = \frac{\Sigma \bar{y}_{ru} * x_{iu} * x_{ju}}{N}$$

$$b_{ijk} = \frac{\Sigma \bar{y}_{ru} * x_{iu} * x_{ju} * x_{ku}}{N}$$

Où : - x_{iu}, x_{ju}, x_{ku} , valeurs codifiées des facteurs.
 - \bar{y}_{ru} , valeur moyenne du rendement en pâte.

Les résultats des calculs sont comme suit :

$$\begin{aligned} b_0 &= 54,207 & b_{1,2} &= -2,018 \\ b_1 &= 0,180 & b_{1,3} &= -0,003 \\ b_2 &= -2,295 & b_{2,3} &= -0,588 \\ b_3 &= -1,800 & b_{1,2,3} &= -0,910 \end{aligned}$$

d. Test de signification des coefficients de régression par le critère calculé de Student :

$$T_{CS} + \{B_i\} = \frac{|B_i|}{S\{b_i\}}$$

Où : - $S\{b_i\}$, écart quadratique moyen du coefficient de variation.

Nous avons :

$$S^2\{b_i\} = \frac{S^2\{y_r\}}{N * m} \quad N = 8 ; m = 2 \text{ (répétitions)}$$

Pour des matrices orthogonales (expérience factorielle complète), les dispersions sont égales [66].

$$S^2\{b_0\} = S^2\{b_i\} = S^2\{b_{ij}\} = S^2\{b_{ijk}\}$$

$$\text{donc : } S\{b_i\} = 0,273$$

$$S^2\{b_i\} = \frac{S_1^2\{y_r\}}{N * m} = \frac{1,1935}{16} = 0,0745$$

$$t_c\{b_i\} = \frac{|b_i|}{\sqrt{S^2\{b_i\}}}$$

Les résultats des tests de signification des coefficients de régression par le critère calculé de Student sont comme suit :

$$\begin{array}{ll} T_{sc}b_0 = 198,5 & T_{sc}b_{1.2.} = 7,39 \\ T_{sc}b_1 = 0,66 & T_{sc}b_{1.3} = 0,01 \\ T_{sc}b_2 = 8,4 & T_{sc}b_{2.3} = 2,15 \\ T_{sc}b_3 = 6,59 & T_{sc}b_{1.2.3.} = 3,33 \end{array}$$

- Le critère tabulé de Student est : $T_{st}\{\alpha = 0,95; N = 8(2 - 1)\} = 2,12$ [66]
- Nous comparons la valeur du coefficient de Student calculé avec celle tabulaire, seuls les coefficients dont $T_{st} < T_{sc}$ sont significatifs. Nous retenons donc les coefficients suivants : $b_0, b_2, b_3, b_{23}, b_{12}, b_{123}$ l'équation du rendement s'écrit alors :

$$\begin{aligned} y_r &= b_0 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{123} X_1X_2X_3 \\ y_1 &= 198,53 + 8,4x_2 + 6,59x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{123} x_1x_2x_3 \end{aligned} \quad (1)$$

e. Adéquation du modèle mathématique : nous utilisons pour cela le critère de Fisher pour cela :

$$F_c = \frac{S^2_{ad}\{y_{rc}\}}{S^2_1\{y\}} \text{ si } S^2_{ad}\{y\} > S^2_1\{\bar{y}\}$$

$$F_c = \frac{S^2_1\{\bar{y}\}}{S^2_{ad}\{y\}} \text{ si } S^2_{ad}\{y\} < S^2_1\{\bar{y}\}$$

$$S^2_1\{\bar{y}\} = \frac{S^2_1\{y\}}{m} \quad (m=2)$$

$$S^2_{ad}\{y\} = \frac{m * \sum (\bar{y}_u - y_{cu})^2}{N - P}$$

Où : - \bar{y}_u , valeur du paramètre dans la $u^{\text{ème}}$ expérience.

- y_{cu} , valeur du paramètre dans la $u^{\text{ème}}$ expérience calculée par l'équation obtenue.

- P, nombre de paramètres significatifs = 6.

- m, nombre de répétitions = 2.

La valeur tabulaire est donnée en fonction de la probabilité α , de $f_1 = N - P$; et $f_2 = N(m-1)$ (les degrés de liberté).

$$F_T = \{\alpha = 0,05 ; f_1 = 2 ; f_2 = 8\} = 5,32 \text{ [66]}$$

Et si $F_T > F_c$, alors notre modèle est adéquat. Pour cela, nous présentons ci-dessous (tablea N°33) les valeurs calculées suivant l'équation (1).

Tableau N° 33 : Valeurs calculées des paramètres.

N	$\bar{y}_{r_{ij}}$	\bar{y}_{uc}	$S^2_{\{y_r\}}$	$(y_c - y_{uc})^2$
1	56,43	57,44	0,06	0,0315
2	59,00	58,82	1,28	0,0315
3	55,23	55,57	5,58	0,0315
4	53,37	52,35	0,01	0,0315
5	52,18	52,02	0,06	0,0333
6	58,40	57,88	2,42	0,0333
7	52,27	52,79	0,05	0,0333
8	46,78	46,93	0,08	0,0333
S			9,546	0,259

Nous avons donc :

$$S^2_{ad}\{y_0\} = \frac{2 * 0,259}{8 - 6} = 0,259$$

$$F_c = \frac{1,920}{1,093} = 4,603$$

$F_c < F_T$, notre modèle est donc adéquat.

La transformation du modèle mathématique à l'échelle naturelle se fait en remplaçant les valeurs codées par celles naturelles.

$$Y_r = 54,21 - 2,03x_2 - 1,08x_3 - 2,02x_1x_2 - 0,59x_2x_3 - 0,91x_1x_2x_3 \quad (1)$$

L'équation indique que le rendement varie à l'inverse de la température, de la durée, et même de l'évolution simultanée des facteurs de cuisson (x_1 , x_2 et x_3), très logique, puisque l'augmentation de la température, entraîne une intense délignification et qu'à un degré moindre l'augmentation de la durée aussi. Les coefficients de x_2 et x_3 le vérifient.

L'augmentation simultanée des trois facteurs (x_1 , x_2 et x_3) est beaucoup moins significative. La valeur (0,91) indique néanmoins qu'une augmentation simultanée de consommation de Na_2SO_3 , de la température et de la durée de cuisson diminue forcément le rendement appuyé par la théorie d'une bonne délignification.

CHAPITRE V

**CUISSON AU MONOSULFITE
EN PRESENCE D'ALCALI**

V. CUISSON AU MONOSULFITE EN PRESENCE D'ALCALI

Pendant la cuisson, les réactions de délignification entraînent la formation d'acides organiques. Le milieu devient alors favorable à la dissolution des hydrates de carbones bas moléculaires (hemicelluloses) surtout dans la dernière phase (fin du palier). Ceci affecte le rendement et les propriétés physico-mécaniques et optiques de la pâte (teinte foncée et faible résistance mécanique).

L'avantage ne serait pas non plus d'augmenter exagérément l'alcalinité, qui peut entraîner, par hydrolyse des polysaccharides, une pâte à teinte très prononcée et un rendement diminué.

Nous avons donc essayé de traiter le végétal avec une solution où le pH est maintenu autant que possible neutre. Pour cela, nous avons effectué une série de cuissons d'abord avec une solution de monosulfite de sodium en présence de l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{OH}$), puis avec une liqueur de monosulfite de sodium en présence de carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), dont nous présentons les conditions et caractéristiques de pâtes obtenues ci-dessous (tableaux N° 34 et 35). KELLER [71] désignait cette méthode de délignification par « procédé polykybré ».

V.1. CUISSON AU MONOSULFITE EN PRESENCE DE NaOH

Les cuissons sont effectuées à la température de 170°C pour une durée de 90min (au palier) avec des solutions de monosulfite de sodium additionnées de 1, 2, 3% de soude (NaOH) par rapport au poids sec absolu du végétal. Les résultats de cuisson sont commé suit (tableau N°34).

Tableau N°34 : Influence de l'addition de NaOH sur l'indice de cuisson et le rendement en pâte.

Désignation des pâtes	Durée de cuisson (min)	Taux initial Na ₂ SO ₃ (%)	Taux initial NaOH (%)	Temp. (°C)	pH initial	pH final	Indice KAPPA	Rend. en pâte (%)
P.S.S.1	90	20	1	170	10,4	7,4	21,5	57,8
P.S.S.2	90	20	2	170	11,2	7,8	21,0	56,0
P.S.S.3	90	20	3	170	11,9	8,9	20,56	54,13

Nous désignons par P.S.S.1, P.S.S.2 et P.S.S.3 les pâtes obtenues par cuissons combinées (sulfite- soude) avec respectivement (20% de Na₂SO₃ et 1% NaOH), (20% de Na₂SO₃ et 2% de NaOH) et (20% de Na₂SO₃ et 3% de NaOH) par rapport au végétal.

La variante à 1% d'ajout de NaOH serait à retenir. Le rendement (57,8%) et un KAPPA=22,5 traduisent une meilleure délignification et une plus grande contenance des pâtes en hydrate de carbones que le variante à 20% de Na₂SO₃. Néanmoins, l'étude plus étendue sur la cinétique des rendements en fonction de la composition des liqueurs de cuissons pourrait mieux mettre à profit nos résultats par référence aux paramètres des pâtes de paille commerciales préparées dans les industries papetières italiennes avec 20% de Na₂SO₃, 5% de NaOH, à 160°C et à des durées de cuissons de 8 heures, et dont le rendement en pâte blanchie est 42%.

Nous portons cependant avis, que 8 heures à 160°C sont des conditions où la dépense en énergie est très grande pour un rendement en pâte blanchie égal à 42%. De nos jours, les procédés « bivis » permettent d'obtenir des pâtes de paille commerciales avec de hauts rendements et dont les caractéristiques égalent celles des pâtes préparées par procédés mi-chimiques à 65% de rendement(avec un gain de 50% d'énergie) [72].

V.2. CUISSON AU MONOSULFITE EN PRESENCE DE Na_2CO_3

Théoriquement, l'effet tampon est meilleur avec l'utilisation du carbonate de sodium (Na_2CO_3) comme adjuvant dans la liqueur de cuisson. Dans un but comparatif avec les résultats réalisés sur les cuissons combinées $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NOH}$, nous avons effectué une série d'essais dont les conditions et paramètres sont résumés dans le tableau N°35.

Tableau N°35 : Influence de l'addition de Na_2CO_3 sur les résultats de cuissons.

Désignation des pâtes	Temp. de cuisson (°C)	Durée (min)	Consom. initial Na_2SO_3	Consom. initial Na_2CO_3	Indice KAPPA	Rend. (%)	pH initial liqueur de cuisson	pH final
P.S.C.1	170	90	20	1	23,00	58,95	10	7,35
P.S.C.2	170	90	20	2	21,30	56,93	10,9	7,68
P.S.C.3	170	90	20	3	20,85	55,13	11,15	8,18

Nous désignons par P.S.C.1, P.S.C.2 et P.S.C.3 les pâtes obtenues par cuissons combinées, (sulfite bicarbonate de sodium) avec respectivement (20% de Na_2SO_3 et 1% Na_2CO_3), (20% de Na_2SO_3 et 2% Na_2CO_3) et (20% de Na_2SO_3 et 3% Na_2CO_3) par rapport au poids du végétal anhydre.

Les paramètres se rapprochent de ceux réalisés par cuissons combinées sulfite soude (tableau N°34). Cependant, les pâtes obtenues sont plus claires.

On devrait néanmoins observer les caractéristiques mécaniques des deux types de pâtes pour mieux juger de l'efficacité de ces modes de cuisson. Toutefois, nous pouvons émettre la supposition que l'addition d'un alcali (NaOH dans le premier cas, Na_2CO_3 dans le deuxième cas) devrait permettre de diminuer la durée de cuisson. KELLER E. et Mac GOVERN J.N. affirmaient que l'augmentation du pH de la liqueur noire de 7,2 à 8,9 conduit à la réduction de la durée de cuisson de moitié. [68]

V.3. ESSAIS DE CUISSON AVEC PALIER REDUIT DE MOITIE

A la base de l'affirmation de E. KELLER, et partant des résultats obtenus sur les cuissons combinées résumés dans les tableaux N°34 et 35, nous avons effectués 2 séries de cuissons dont nous présentons les conditions opératoires et les caractéristiques des pâtes obtenues dans le tableau N°36.

Tableau N°36 : Conditions et paramètres des pâtes à cuissons combinées à palier de cuisson réduit.

Désignation des pâtes	Taux initial Na ₂ SO ₃ (%)	Taux initial NaOH (%°)	Taux initial Na ₂ CO ₃ (%)	Temp. au palier (°C)	Durée au palier (min)	pH initial	pH final	Indice KAPPA \bar{K}	Rend. \bar{R} (%)
P.S.S.4	20	3	-	170	45	11,9	8,9	23,56	54,12
P.S.C.4	20	-	3	170	45	11,18	8,0	24,52	56,96

- P.S.S.4: désigne les pâtes obtenues par cuisson combinées (sulfite-soude), à temps de cuisson réduit de 90 à 45min.
- P.S.C.4: désigne les pâtes obtenues par cuissons combinées (sulfite de sodium-carbonate de sodium) avec un palier réduit de 90 à 45min.
- L'hydrolyse des hydrates de carbone est moins ressentie dans les cuissons combinées (Na₂SO₃-Na₂CO₃). Le milieu étant plus fortement alcalin en présence de NaOH.

Suite aux résultats du tableau N°36, nous pouvons donner une première conclusion :

L'ajout d'un taux étudié d'alcali, (3% par rapport au poids du végétal anhydre) dans la liqueur de cuisson au monosulfite, a permis de diminuer la durée de cuisson au palier. Signalons que les pâtes obtenues par cuissons combinées à temps réduit sont moyennes ($23,56 < K < 24,56$) à des rendements convenables ($\bar{R} \approx 56\%$).

La comparaison des résultats observés dans les cuissons au monosulfite neutre à ceux réalisés par cuissons combinées traduit (tableau N°37) une grande similitude.

Tableau N°37 : Tableau comparatif des paramètres des pâtes au monosulfite neutre, et des pâtes à cuissons combinées à temps réduits.

Désignation des pâtes	Temps de cuisson (min)	Indice KAPPA	Rendement en pâte (%)
P.S.	90	22,23	55,23
P.S.S.4	45	23,56	54,12
P.S.C.4	45	24,52	56,96

Nous affirmons que l'étude du comportement des fibres :

- Au raffinage pourrait mieux renseigner sur la quantité d'hémicellulose que renferment les différentes pâtes relativement aux rendements obtenus.
- Au blanchiment, pour mieux renseigner sur le taux de lignine résiduelle relativement aux indices KAPPA observés.
- Et qu'il est nécessaire d'examiner les propriétés physico-mécaniques des différentes pâtes.

CHAPITRE VI

RAFFINAGE

travaux de microraffinage, G. JANIN affirme que la nature de la pâte elle-même peut être à l'origine de variation du raffinage dans les mêmes conditions de traitement mécanique. Son état, écrue ou blanchie, la dimension de ses fibres suivant les espèces, longues plus de 2mm, courtes inférieur à 1,5mm, sa concentration, la masse de l'échantillon utilisé à chaque essai, la présence ou non d'adjuvant, déterminent son comportement au cours du raffinage [84].

VI.4. TYPE DE RAFFINEUR UTILISE

Dans le but d'estimer les caractéristiques mécaniques des pâtes obtenues par les différentes cuissons essayées, nous les avons soumises à une opération mécanique de raffinage dans un raffineur JOKRO. Le principe de ce raffineur repose sur le mouvement hypocycloïde de six bols disposés sur un disque et entraînés en rotation sur eux même par la rotation du disque. Chacun de ces bols peut recevoir un récipient creux, fermé hermétiquement et contenant un galet libre de ses mouvements mais que la force centrifuge applique contre la paroi du récipient pendant sa rotation. Le galet peut ainsi écraser les fibres en suspension dans l'eau sur les parois du cylindre.

Le moulin JOKRO, bien que connu depuis longtemps permet encore de développer de nouvelles possibilités de raffinage. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Vitesse variable jusqu'à 150t/min.
- Temps de raffinage variable.
- Quantité de pâte utilisée 16g à 6% de concentration.
- Six (6) bols séparés lui donnant une grande souplesse d'utilisation.
- Un type de galet standards d'un poids de 2kg, cylindrique avec des rainures latérales fait en laiton.

Pour mieux suivre l'évolution des modification des fibres, nous avons procédé au raffinage simultané des pâtes obtenues dans différentes conditions de cuisson de façon à ce qu'elles soient soumises au même traitement.

VI. RAFFINAGE

VI.1. INTRODUCTION

Les méthodes de détermination du rendement en pâte et de l'indice de délignification, menées au laboratoire auraient été incomplètes si elles n'étaient accompagnées de méthodes d'essais de raffinage de ces mêmes pâtes.

VI.2. NECESSITE DE RAFFINAGE EN LABORATOIRE

Dans la mesure où l'on produit des pâtes dans les conditions de lessivage différentes (variation de la composition chimique des liqueurs de cuisson, températures, temps de traitement), il faut pouvoir raffiner les pâtes, car c'est le moyen de faire évoluer leurs propriétés.

VI.3. EFFETS DE RAFFINAGE SUR LES FIBRES

Le raffinage d'une pâte papetière consiste en une action mécanique sur les fibres cellulosiques en présence de l'eau. Dans ces conditions, il se produit des modifications morphologiques et physiologiques des fibres [73].

Les fibres en suspension dans l'eau deviennent plus souples, subissent des coupes, se fibrillent et laissent éclater des morceaux de parois appelées « fines » qui se retrouvent en suspension [74].

Au cours du raffinage, les parois des fibres s'hydratent, gonflent et les liaisons avec l'eau font intervenir les radicaux hydroxyles (-OH). Ces modifications des fibres traduisent un effet qui se mesure sur la pâte à l'aide d'indices variés comme le degré shopper = °SR [75, 80] et sur les papiers à l'aide des caractéristiques mécaniques: longueur de rupture, résistance à l'éclatement, résistance à la déchirure ou des propriétés optiques [81, 82].

Dans l'industrie papetière comme dans les laboratoires de contrôle, les actions mécaniques de raffinage subies par les fibres dépendent du type d'appareillage employés (raffineurs coniques, circulaires à disques), de la forme et de l'état de surface des parties actives de la zone de raffinage [83]. Dans ses

VI.5. RAFFINAGE DES PÂTES AU MONOSULFITE ET DES PÂTES DE CUISSONS COMBINÉES $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$

Les conditions que nous avons adoptées sont:

- Une quantité de fibres sèches égale à 16g.
- Une concentration de la suspension de 6%.
- Une trituration de 85tr/min pour une durée de 10min.
- Un raffinage de 150tr/min pendant 20 min.

L'indice d'égouttage des pâtes est mesuré selon la méthode TAPPI (1976) à l'aide de l'appareil shopper RIEGLER. Les résultats sont donnés sur le tableau N°38.

Tableau N°38 : Variation du degré de raffinage en fonction des conditions de cuissons.

Désignation des pâtes	Degré de raffinage (°SR)	
	10min à 85tr/min	20min à 15tr/min
P.S.	14	26
P.S.S.1	18	27,8
P.S.S.2	18,5	26,6
P.S.S.3	19	26
P.S.S.4	13,5	27,4

Les variations de °SR sont peu concluantes. Nous pouvons néanmoins affirmer que lorsqu'on augmente l'alcalinité du milieu réactionnel en cours de cuisson, l'égouttage des pâtes varie.

Les résultats du tableau N°38 montrent que pour les pâtes préparées avec Na_2SO_3 et 1% de NaOH (P.S.S.1), les degré SR sont quelque peu améliorés de ceux des pâtes au monosulfite (P.S.). Mais, pour les pâtes (P.S.S.3), où l'ajout est 3% de NaOH, ces derniers chutent à 27,8 à 26, on suppose alors que les conditions de cuisson étaient favorable au passage en solution des hemicelluloses solubles dont la présence améliorent les conditions d'égouttage des pâtes.

Par contre, les degrés shopper-reigler des pâtes à palier de cuisson réduit PS.S.4 présentent une petite amélioration, ce qui appuie la théorie que l'ajout de l'alcali (NaOH) durant la cuisson au monosulfite favorise plutôt la vitesse de délignification ce qui mène à conclure qu'au delà du pH 7,4 sur les liqueurs noires (résiduelles), on devrait reconsidérer (voir diminuer) la durée du palier de cuisson.

VI.6. RAFFINAGE SIMULTANE DES PÂTES AU MONOSULFITE ET DES PÂTES A CUISSON COMBINÉES $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Les mêmes conditions opératoires que celles citées au chapitre III.2. sont observées pour le raffinage de ces pâtes dont les résultats sont résumées dans le tableau N°39.

Tableau N°39 : Degrés de raffinage des pâtes en fonction des conditions de cuisson.

Désignation des pâtes	Degré de raffinage	
	10min à 85tr/min	20min à 15tr/min
P.S.	14,5	26,5
P.S.C.1	20	28
P.S.C.2	21	30
P.S.C.3	23	29
P.S.C.4	25	30,5

Les degrés de raffinage sont supérieurs à ceux du tableau N°38. Nous concluons que Na_2CO_3 a un effet délignifiant plus doux que NaOH.

Une étude plus approfondie de la cinétique du degré de raffinage en fonction de la composition des liqueurs de cuissons des pâtes, ainsi que l'observation des fibres avant et après raffinage permettraient mieux de confirmer ou d'infirmer ceci.

Pour notre cas, vu que nous cherchons les meilleurs conditions d'obtention d'une pâte (relativement au rendement et à l'indice de délignification), nous pouvons seulement émettre les avis suivants :

- Que d'après les résultats des tableaux N°38 et 39, les degrés de raffinage traduisent une meilleure condition (Meilleur °SR donc plus grande présence d'hemicelluloses), d'obtention de pâte dans les cuissons combinées sulfite de sodium - carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$).
- Que l'alcalinité au delà d'un pH de 7,8 et à haute température (170°C) joue plutôt en faveur de la vitesse de délignification que de la protection des hemicelluloses.
- Qu'il serait encore plus concluant d'examiner les caractéristiques mécaniques essentielles (longueur de rupture, indice de déchirure) et les paramètres optiques de ces pâtes pour conclure.

VI.7. PROPRIETES MECANQUES ET OPTIQUES DES PATES

Pour fixer les conditions d'un régime de cuisson approprié, nous avons étudié le comportement des pâtes au blanchiment et les résistances mécaniques des feuilles obtenues après raffinage.

Aussi, pour avoir une possibilité de comparaison effective avec les paramètres optiques réelles des entreprises papetières nationales, nous avons adopté un blanchiment à l'hypochlorite de sodium fractionné en quatre étapes (4 stades) :

- Une chloration à l'eau de chlore préparée et titrée au laboratoire [85].
- Une extraction alcaline à froid à l'aide d'une solution de NaOH à 1%.
- Deux stades de traitement à l'hypochlorite de sodium (NaOCl) [86].

La quantité de chlore nécessaire au blanchiment dépend de la quantité de lignine restante dans la pâte après cuisson, donc de l'indice KAPPA.

Suite à l'opération de raffinage des différentes pâtes, nous avons déterminé les caractéristiques mécaniques que nous présentons dans le tableau N°40.

Tableau N°40 : Propriétés mécaniques et optiques des différentes pâtes.

Désignation des pâtes	Longueur de rupture (mm)	Indice de déchirure	Indice d'éclatement	Degré de blancheur	°SR
P.S.	3010	64	20,2	49,8	26,3
P.S.S.1	3400	68,9	22,1	47,8	27,8
P.S.S.2	3100	70,2	18,6	47,1	26,5
P.S.S.3	3150	72	18	46,8	26
P.S.S.4	3100	70,2	19,4	46,0	27,4
P.S.C.1	3565	62,2	23	48,6	28
P.S.C.2	3615	60,2	24,6	48,9	30
P.S.C.3	3580	61,5	23,2	47,6	29
P.S.C.4	3100	63,0	18	47,4	30,5

Au vu de ces résultats, nous proposons comme variante optimale le régime de cuisson dont les conditions d'obtention seraient celles des pâtes P.S.C.2 pour lequel nous considérons le comportement séparé au raffinage et au blanchiment. Nous désignons alors ces pâtes : pâtes à régime de cuisson optimisé.

V.8. RAFFINAGE DES PATES A REGIME DE CUISSON OPTIMISE (P.S.C.2)

Le raffinage est effectué dans les conditions standards du moulin JOKRO. C'est à dire avec 16g de fibres de pâte anhydres en suspension dans l'eau à la concentration de 6% :

- Galet rainuré en laiton de 2kg.
- Temps de trituration de 10min à 85tr/min.
- Raffinage à une vitesse de 150tr/min.

VI.9. VARIATION DU DEGRE DE RAFFINAGE EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAITEMENT

VI.9.1. DEGRE DE RAFFINAGE EN FONCTION DE LA DUREE

La variation du degré de raffinage en fonction du temps a donné les résultats suivants (tableau N°41).

Tableau N°41 : Variation du degré de raffinage en fonction du temps.

Durée de raffinage (min)	Degré de raffinage (°SR)	
	85tr/min	150tr/min
10	21	
20		30
30		43
40		46
50		48

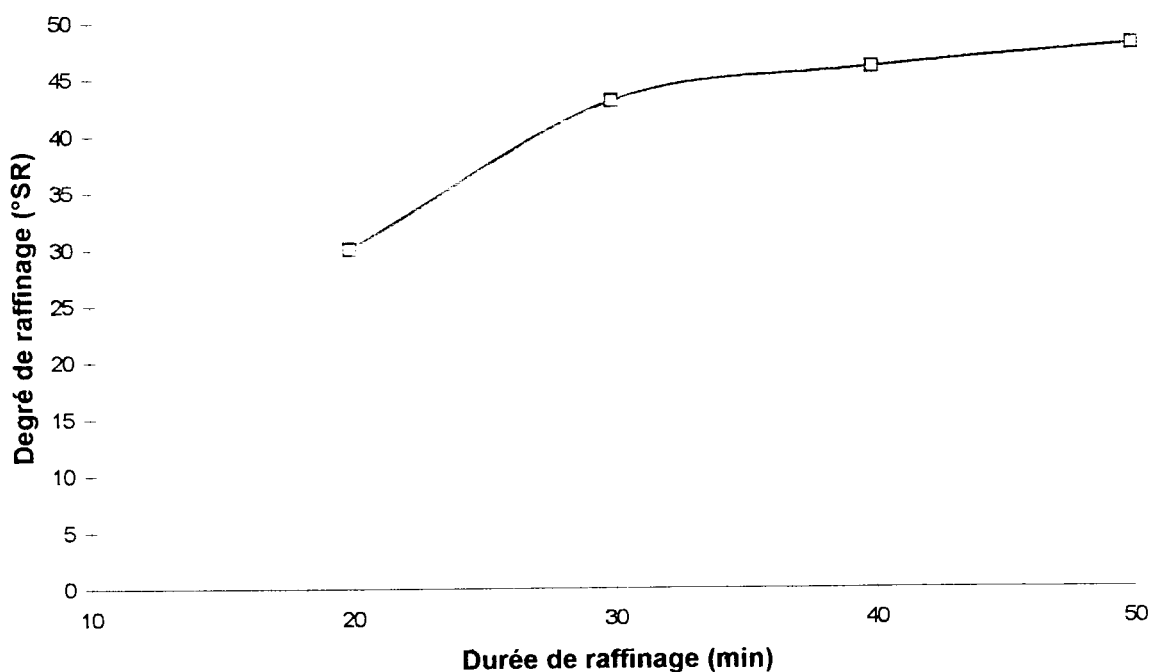


Fig. N°17 : Variation du °SR en fonction du temps de raffinage.

Le raffinage conditionne le comportement des fibres lors de la formation de la feuille de papier. Les fibres raffinées présentent une grande aptitude à l'enchevêtrement et des résistances mécaniques qui évoluent, dans une mesure convenable, avec la durée du traitement.

VI.9.2. DETERMINATION DES PROPRIETES MECANQUES DES PATES

Après un raffinage de 50min dans l'appareil JOKRO de laboratoire, nous avons pu déterminer les propriétés mécaniques essentielles (longueur de rupture, indice de déchirure) relativement au degré de raffinage (°SR) aux temps indiqués dans le tableau N°42.

VI.9.2.1.LONGUEUR DE RUPTURE ET INDICE DE DECHIRURE

Tableau N°42 : Variation de la longueur de rupture et de l'indice de déchirure en fonction du temps de raffinage.

Durée de raffinage (min)	Degré de raffinage (°SR)	Longueur de rupture (m)	Indice de déchirure
10	21 ^(*)	1962	73,5
20	30	3615	60,2
30	43	4025	56,8
40	46	4400	53,2
50	48	1495	

(*) Aux 10 premières minutes, la pâte est triturée à la vitesse de 85tr/min.

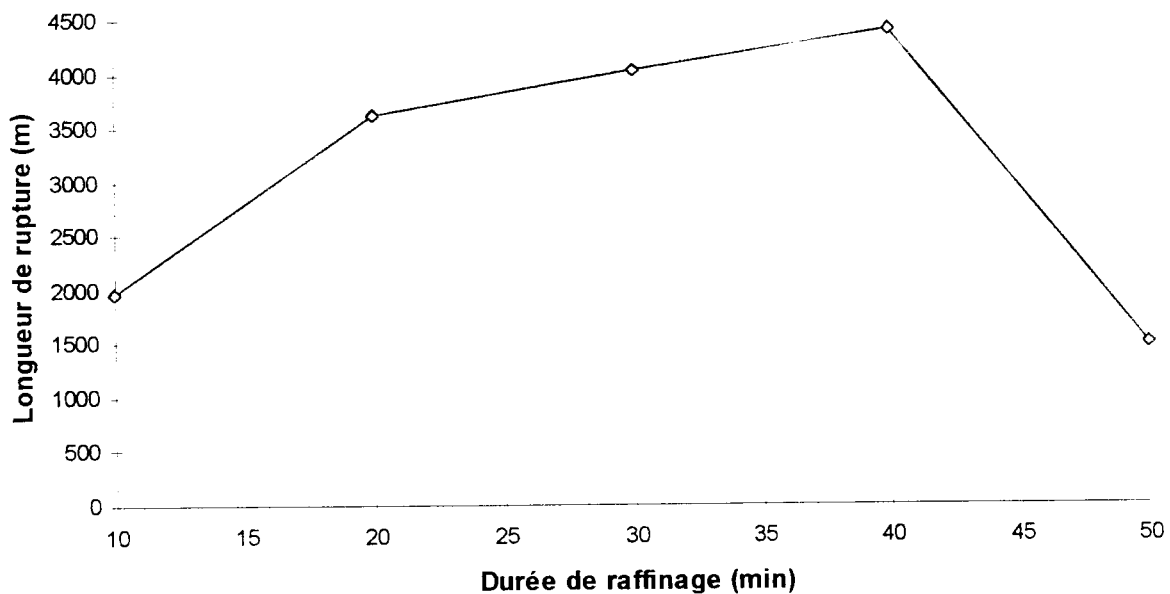


Fig. N°18 : Variation de la longueur de rupture en fonction de la durée de raffinage.

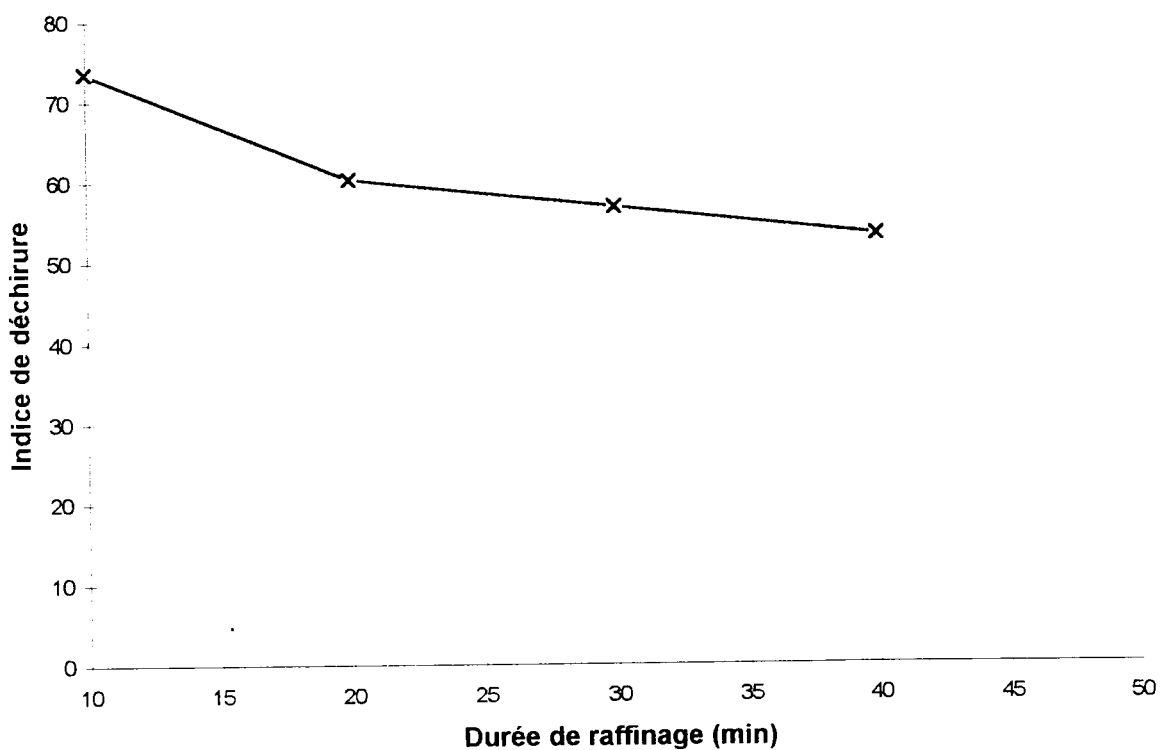


Fig. N°19 : Variation de l'indice de déchirure en fonction de la durée de raffinage.

VI.9.3. CARACTERISTIQUES D'UNE PATE D'ALFA OBTENUE PAR PROCEDE A LA SOUDE (PROCEDE POMILIO)

Dans un but d'étude comparative, nous présentons dans le tableau N°43 les variations des °SR et les propriétés mécaniques de la pâte chimique d'alfa (préparée au procédé alcalin à la soude par l'entreprise CELPAP Baba Ali (en fonction du temps de raffinage).

Tableau N°43 : Variation du °SR et de propriétés mécaniques de la pâte d'alfa de Baba Ali en fonction du temps.

Désignation de la pâte	Durée de raffinage (min)	Degré de raffinage (°SR)	Longueur de rupture (m)	Indice de déchirure
P.N.	10	18	-	-
	15	22	2077	70
	35	32	3504	61,2
	60	50	4809	53,1
	90	73	3978	40

Ces résultats ont été obtenus par le laboratoire de l'unité ENEPAC d'El-Harrach. Donc, dans les mêmes conditions et à l'aide des mêmes appareils utilisés pour tester nos échantillons de pâte. La comparaison serait plus effective si les pâtes se trouvaient dans les mêmes états de délignification. C'est pourquoi nous avons procédé au blanchiment d'un échantillon de pâte « P.S.C.2 » (essai optimisé).

CHAPITRE VII

**BLANCHIMENT DES PATES
A REGIME OPTIMISE (P.S.C.2)**

VII. BLANCHIMENT DES PATES A REGIME OPTIMISE (P.S.C.2)

VII.1. CONDITIONS ET PARAMETRE DE BLANCHIMENT

Nous avons adopté un blanchiment à quatre étapes :

- Une chloration à l'eau de chlore.
- Une extraction alcaline à l'hydroxyde de sodium préparé et titré au laboratoire.
- Deux traitement à l'hypochlorite de sodium.

Le blanchiment dépend beaucoup des résultats de cuisson. C'est à dire des paramètres de la pâte, de sorte qu'on fixe la quantité de chlore nécessaire à blanchir un e pâte d'après son degré de délignification. Ce que nous présentons dans le tableau N°44.

Tableau N°44 : Conditions générales et consommation de chlore au blanchiment de la pâte P.S.C.2.

Poids de pâte humide	Siccité de pâte (%)	Poids de pâte anhydre (g)	Indice KAPPA	Consommation de Cl ₂			
				Totale au blanchiment (%)	En chloration (%)	En stade hypo 1	En stade hypo 2
66,87	24,53	16,40	21,3	5	2,5	1,5	1,0

Les pâtes « P.S.C.2 » ont été obtenues avec un rendement $\bar{R} = 54,93\%$ et un indice KAPPA = 21,3, ce qui fixe la consommation de chlore au blanchiment à 5% [79] par rapport au poids sec absolu des fibres. Ces 5% seront réparties en trois tranches :

- 2,5% pour la chloration.
- 1,5% pour le traitement au 1^{er} stade d'hypochlorite de sodium.
- 1% pour le dernier stade d'hypochlorite

Nous présentons ci-dessous et séparément les conditions et paramètres à chaque étape. du traitement.

VII.1.1. CHLORATION

La chloration est le prolongement de la délignification amorcée pendant la cuisson. Le chlore, ayant une grande réactivité chimique, se caractérise par son action sélective sur la lignine. Il peut être utilisé, à cet effet, sous forme de gaz ou en solution dans l'eau, comme c'est le cas dans le traitement de nos échantillons de pâte. L'eau de chlore est titrée et directement utilisée après préparation au laboratoire.

Tableau N°45 : Conditions et paramètres de chloration de la pâte.

Poids de pâte (g)	Siccité pâte (%)	Poids de pâte anhydre (g)	Indice KAPPA	Consomm. Cl ₂ (%)	Consist. de la suspens. (%)	Rend. en pâte (%)	Durée (min)	Blancheur
100	24,53	24,53	21,3	2,5	3,5	88	60	59,1

L'eau de chlore est utilisée à 18g/l de Cl₂ actif. La quantité de pâte sèche absolue après la chloration est de 21,58g. La pâte est ensuite traitée à l'hydroxyde de sodium dans les conditions données dans le tableau N°46.

VII.1.2. TRAITEMENT ALCALIN A LA SOUDE

Tableau N°46 : Conditions et paramètres de sodation à froid de la pâte.

Poids de pâte humide	Siccité (%)	Poids de pâte sèche absolu (g)	Consommation NaOH (%)	Rendement en pâte (%)	Durée (min)	Blancheur
66,66	30	21,58	9,0	92	60,1	61

Le traitement alcalin conduit à la solubilisation des chlorolignines. Il est effectué avec une solution de soude (NaOH) préparée et titrée par volumétrie [87] dont on prend un volume contenant 9% par rapport au poids de pâte sèche absolue obtenue après chloration.

Tableau N°49 : Variation du degré de raffinage en fonction du temps.

Durée de raffinage (min)	°SR
10	24
20	28
30	38
35	40
40	42
50	48

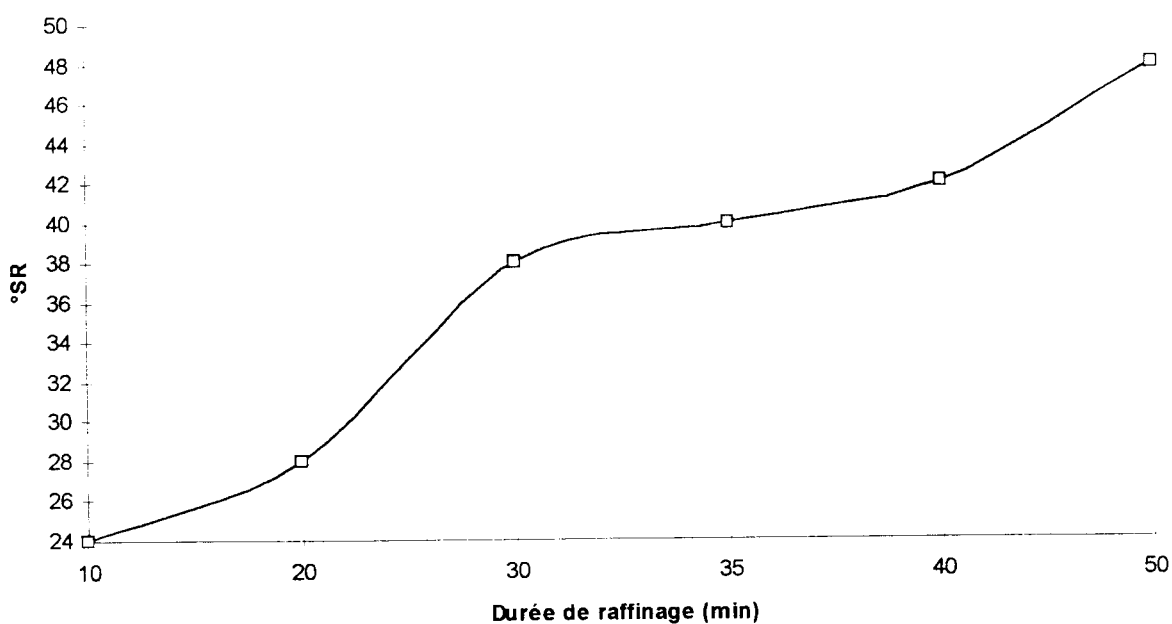


Fig. N°19 : Variation du degré de raffinage en fonction du temps.

Les résultats traduisent une meilleure aptitude des pâtes « P.S.C.2 » au raffinage que celles « P.N. ». On peut relier la cause aux procédés de cuisson adoptés pour chaque type de pâte. On souligne aussi le fait que les deux types de pâtes n'ont pas été raffinées dans le même type de raffineur. Les pâtes P.N. ont été raffinées dans une pile hollandaise à la concentration de 8%.

VII.3. COMPARAISON DES PARAMETRES DES PATES PSC2 et PN

Considérant les résultats des tableaux 40 et 43, la durée de 35min a été fixée de sorte à faciliter la comparaison du °SR des deux types de pâtes. A ce niveau, nous avons déterminé les propriétés mécaniques des feuilles d'essai (formettes de papier) dont nous résumons les valeurs dans le tableau N° 53.

Tableau N°53 : Etat comparatif des caractéristiques mécaniques des pâtes « P.N. » et « P.S.C.2 » à 35min de raffinage.

Désignation des pâtes	Duré de raffinage (min)	Longueur de rupture (m)	Indice de déchirure
P.N.	35	3504	61,2
P.S.C.2	35	3942	58,7

Pour une même durée de raffinage (35min), les degrés d'égouttage des pâtes sont nettement différents. Ce qui confirme la théorie d'une meilleure aptitude des pâtes du sulfite à l'engraissement et au gonflement pendant le raffinage [86] et qui appuie encore plus le choix du procédé de cuisson au monosulfite dont notre travail a fait l'objet.

CONCLUSION GENERALE

Du point de vu papetier, il est insuffisant de connaître le rendement en pâte d'un végétal pour caractériser sa qualité et ses performances papetières. Ce sont les fibres qui font le papier. Aussi, faut-il savoir de celles-ci le comportement face aux traitements physico-chimiques qu'elles subissent et leur dimensions.

Nous avons donc soumis nos échantillons de pâtes à un raffinage dans un appareil JOKRO de laboratoire, et à un essai de blanchiment à l'hypochlorite de sodium, suite auxquels les tests effectués sur les feuilles d'essai ont révélé de bonnes caractéristiques physico-mécaniques. Ceci nous donne la possibilité d'envisager et même proposer un essai de fabrication à grande échelle d'un papier écriture avec une pâte d'alfa obtenu par le procédé étudié.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- ALLEN C.E., On the origin and matiere of the milieu lamella, Botgaz 32, 1901, p.1-34, [51].
- ADLER E., LINDGREN B.O., Svensk papperstiden, S.503, 1952, N°16, 27].
- ATTACK D., Progrès de raffinage, Vol.33 (6), ATIP 1979p.269 à 277, Vol.33 (7), ATIP 1979, p.328 à 336, [84].
- AIDOUD A., Contribution à l'étude des écosystèmes steppiques du Sud oranais phytomasse, productivité primaire d'applications pastorales, Univ. sci. tech. H. BOUMEDIENNE, annuaire 3^{ème} cycle biologie, Alger 1983, 245p, [40].
- AKCHICHE O. - MARCHAK A.B. - BOUTKO Y.G., L'alfa « stipa tenacissima L » : Matière première cellulosique, Académie forestière, Saint Petersburg, 1987, p.76-78, [42].
- AKCHICHE O., Cuissons alcalines de l'alfa, Thèse PhD, IT.ICP, Leningrad, Russie, 1988, 110p, [56].
- BERTRAND G., BENOIT, Comptes rendus, 1923, 176, 1588 et 1924. 177, 85 [59].
- BRADLEY - KEELE M., E paper journal, 83, N°22, p.43, 1926 [10].
- BOUDY P., Economie forestière Nord africaine, Larrosse, Paris 1950, p. 777-819, [39].
- BATTANDIER A. - TRABUT L., Connaissances actuelles sur l'alfa « stipa tenacissima L » biocenoses, Bulletin d'écologie terrestre, URS, T.3, N°12, 1988, p.45, [31].
- BLACKWELL J. - KOLPAK F.J. - GARDNER K.H., Celluloses structures I and II, Vol.61 (1), TAPPI 1978, [78].
- CHENE M. - DEISSENBERG CH. - LION N., Sur le dosage de la lignine dans les végétaux et les pâtes , Annales ind. polytechnique, Grenoble 1952, [54].
- GHIDESTER G.M., Paper trade journal 138, N°42, p.56--59, 1954, [14].
- CHRISTIANSEN C.B., Tappi, s.586 N°6, 1960, [18].
- CASEY J.P., Neutral sulfite cooking, « Pulp and paper », Chap.4, 1960, p.339, [19].

- CASEY J.P., Report testing of Nurthern, Regional Laboratory about, « Neutral sulfite cooking of straw », pulp and apper, Intersciences publishers, Inc, New - York (1960), [21].
- CASEY J. P, Chemistry and chemical technologie, S^d ed. revised and enlarged, Vol.I, Chap.IX, Intersciences Publ, New York, 1960, [70].
- CASEY J.P., Fabrication des pâtes et des papiers, Intersciences publ., New York, 2^e Ed., 1961, [11].
- CELPAP, Baba Ali, Entreprise de fabrication de cellulose et papier, Recueil de proceeding, 1963, [65].
- CHENE M. - ROBERT A., Notion de chimie, Fabrication des pâtes cellulosiques, Collage du papier, 1963, Ed. Imp. Réunies de Chambéry, [87].
- CHIAVERINA J., Nouvelles théorie de raffinage, Vol.22 (1), ATIP 1968, [80].
- CHIAVERINA J., Opacité et liaisons interfibres, Vol.22 (3), ATIP 1968, p.177 à 182, [82].
- CHARUEL R., Conception et caractérisation des circuits de raffinage, Vol.28 (7), ATIP 1974, p. 333 à334, [83].
- CELLES J.C., Contribution à l'étude de la végétation des confins saharo-constantinois (Algérie), Univ. de Nice, 1975, [41].
- CHOULDENS C. - ANGELIER R., Pâtes chimicothermomécaniques par procédé « BIVIS », Doc. CTP, N°1462, Com. Bordeaux, Sept. 1989, [4].
- CHOULDENS C. - ANGELIER R., Fabrication des pâtes « BIVIS » des bois résineux et feuillus, ATIP, Vol.44, N°3, Mars 1990, p.137 à 146, [5].
- CHOUDENS C., ANGELIER R., « Pâtes bivis », Bulletin ATIP, Sept. 1989, [16].
- CHOULDENS C., Fabrication de pâtes à partir de vieux papiers ou cartons, Doc. CTP, N°1288, Sept. 1995, p.163, [7].
- CHOULDENS C. et ANGELIER R., The BIVIS process and the annual plants, Sept. 1996, p.124, [6].
- CHOUDENS C., ANGELIER R., Weat straw in pulp manufactures for papers, by the bivis process, Doc. CTP, Sept. 1995, [72].
- CENTOLA G. - BORRUSO D., The influence of hemicelluloses on the beatability of pulp, Vol.50 (7), TAPPI 1967, p.348 à 350, [77].

- CROSS C.F. -BEVAN E.J., La cellulose, Laggmam green, Londres 1895 [8].
Compte rendu des tests et analyses de pâtes, Service de laboratoire, CELPAP,
Baba Ali, 1998, [3].
- DOREE Ch., « Les méthodes de la chimie de la cellulose », 2^e edd., Chapman,
Londres, Dunod Paris, 1951, [53].
- DORE Marcel, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Chap.4, Ed. Tech doc.
Lavoisier, Paris 1989, p.146, [86].
- DEBAILI S., Recherches du phytosociologiques et écologiques de l'Atlas saharien
algérien, Univ. sci. tech. Du Languedoc, Ann. te. état sciences, Montpellier,
220p, [38].
- ERDTMAN H., Sulfit Kokning, Svensk pappers tidning, 1940, B.43, N°13, p.241-
245, [26].
- EL GHAZI M. - HALOUI B. - JANIN G., Valorisation énergétique de l'alfa au Maroc
Oriental, Ann. rech. for. Maroc, T.29, 1996, p.88-94, [34].
- EL GHAZI M. - HALOUI B. - JANIN G. - ORY J.M. - CLERMENT A., Propriétés
papetières du mélange alfa-eucalyptus, Revue papier et carton, N°5,
Janv/Fév.1997, [33].
- Freeness of pulp, TAPPI, T227, OS-58 (1943-1958), [73].
- FAHEY M. D., Mechanical treatment of chemical pulp, Vol.53 (11), TAPPI 1970,
p.2050 à 2064, [75].
- FUJITA M. - SAIKI M. and HARADA M., The secondary wall formation of
compression wood tracheids cell wall thickening and lignification, Mokuzai
gakkaiishi, 24, 1978, 158-163, [47].
- GALEEVA N. A., Travaux de recherches, ITICP, 1958, p.48 à 53 [15].
- GIERER I., The reactions of lignin during pulping « svensk pappers tidning »,
V.73, N°18, 1970, p.571-596, [28].
- GRIFFOEN K., On the origin of lignin in the cell. wall., Rec. trav. bot., N°35, p;322 à
414, [44].
- HOLMBERG B., Svensk kem tid, 57, 1935, 257, [24].

- HARCHE M. - BOUNAGA D., Etude comparative du tissu fibreux dans la feuille d'alfa « stipa tenacissima L », Bull. soc. hist. nat., Alger 1969, p.113 à 120, [43].
- INGRUBER O., « ALKALICH, Sulfitanfshlusse », DAS papier, B24, 1970, N°10A, p.711 à 727, [12].
- JUDT M., World wide efforts, in the field of non - woody fibers, (17) in ATIP, Vol.33, N°5, 1979, p.236, [2].
- JANIN G., ORY J.M., Technique des microcuissons papetières, Annales des sciences forestières, 38, Grenoble France, 1981, p.107 à 126, [57].
- JANIN G., Technique des microcuissons papetières, Perfectionnement et précision des rendements en pâte, Annales des sciences forestières, 1981, p.07 à 126, [62].
- JANIN G. - EL GHAZI M. - HALOUI B., Teneur en cendres et en silice dans l'alfa et la pâte kraft correspondante, Papier carton et cellulose, Juin 1996, [60].
- KEYS J.L. - MASSON J.V. - CORTEZ R.R., The precision of laboratory kraft pulp yield determination, Vol.52, TAPPI 1969, p.904 à 1912, [63].
- KÜRCHNER K. et HOFFER A., Tech. Chem. Paper, U.Zellstoff fabr. 26, 125, 1929, [61].
- KEYS J.L. - BAGLEY J.M., Digester assembly for precision pulping studies, Vol.55, N°12, TAPPI 1970, p. 1935 à 1940, [64].
- KELLER E. et MAC GOVERN J.N., NSSC of aspin, Vol.32, N°9, TAPPI 1949, p.400 à 405, [71].
- KILIAN C., Conditions edaphiques et relations des plantes indicatrices de la région alfatière algérienne, Ann. agron. 18, 1948, p.4-27, [36].
- KELLER E. L., Mc GOVERN J.N., TAPPI, s ; 400, 1949, N°9, [17].
- LENGYEL P., KOLTAI Gy, Paper Es Nyomdatechnika, S11 (1952) N°1 et S21 N°3, 1952, [22].
- LINDGREN B.O., The sulfonatable group of lignin, Svensk, Papperstidning, B.55, 1952, p.79-89, [25].
- LEOPOLD B., Acta chem scan, s.655, 1952, [29].

- LANGE P.W., In fundamentals of paper making fibres, technical section of the british paper and board makers association (inc), 1958, p.147-185, [48].
- LENGYEL P., EL HADIDI M.A., Pappiripar, S206 (1961), N°6, [23].
- LEBEL R.G. - NOBLEZA G.C. - PAQUET R., Water retention value indicates, The runnability of pulp, Pulp and paper Canada, Vol.80 (5), 1979, p.64 à 70, [79].
- MIKAWA H., J. chem. Soc. Japan and sec, S.651, [30].
- MARCHAK A.B., Cuisson des pâtes cellulósiques au sulfite, Recueil de travaux de laboratoires, Saint Petersburg, Russie, 1980, ITIPC, [67].
- NOLL A. et COLL, Méthode rapide de dosage de la lignine, Pap. fab., 1930, 28.485, 1931, 29.475, 1932, 30.613, 1932, [55].
- NORTHCOTE D.H., « Changes in the cell walls of plants during differentiation », Symp. soc. exp. biol. 17, 1963, p.157-174, [46].
- NEPENIN JU. N., Production de la cellulose au sulfite, « Technologie de la cellulose », Ed Ind. Forestière, Moscou 1976, 679p, [68].
- ORY J.M., JANIN G., THIERCELIN F., Mesures automatiques de la longueur des fibres à l'aide de l'appareil « histofibre », ATIP, Vol. 43, N°9, Novembre 1989, p.451, [58].
- POUGET M., Les relations sol-végétation dans les steppes Sud algériennes, ORSOM, Paris 1980, p.45, [37].
- PERRIN R. et CHARFF J. P., Organisation des réactions, Plan d'expérience, Matrice factorielle complète 2^R (matrice d'HADAMARD), Chimie industrielle 1, Chap.IV2, Ed. Masson, 1993, p.280, [66].
- RUC J. - WELLS S. - ROWLING E.G. and STALDI G., « Paper, Trade journal », 83, N°13, 50, 1926, [13].
- RODIN L.E. et VINOGRADOV B., Etudes géobotaniques des pâturages du secteur Ouest du département de Médéa de la république algérienne démocratique et populaire, Ed. Nouka, Léninegrad, 1970, 124 p, [32].
- ROLAND J.C., Cytochimie des polysaccharides végétaux: détection et extraction sélectives, J. microscopie 21, 1974, p.233 à 244, [50].
- ROBERT A., Cuisson à l'oxygène de petits bois, compte rendu d'action, DGRST 1979, [69].

- RUEL K. et BARNOUD F., Aspects de la structure supramoléculaire de la lignine dans le bois d'épicéa: étude par microscopie électronique, CR., Acad. sci., Paris 3^e, 1983 ser. 296, p.231-234, [52].
- RUE J. - MONSON O., « Pulping of straw with sodium sulfit », Pulp and paper VI (831), 1985, p.407, [20].
- STARASENKO N.P. - DEMTCHENKO P.A., Technologie de la production de la cellulose et du papier, Recueil de travaux pratiques de laboratoire, Académie forestière, Saint Petersburg 1964, [85].
- SPELGELBER H.L., The effect of hemicelluloses on the mecanical properties of individual pulp fibers, Vol.49 (9), TAPPI 1966, p.389 à 396, [76].
- SILVY J. - PASCAL R., Continuous observation of fibrous suspension: pratical method of control during manufacturing operation, Vol.22(3), ATIP 1968, p.205 à 214, [74].
- SILVY J., Etude structurale de milieux fibreux, Thèse de doctorat d'état, USM et INPG, Grenoble 1980, [81].
- THIERY J.P., Mise en évidence des polysaccharides sur coupes fines en microscopie électronique, J. microscopie 6, 1967, p.987-1018, [49].
- TUNGLE S.L., World supply of pulp and paper, L'industrie papetière en l'an 2000, (15) in, ATIP, Vol.33, N°5, Mai 1979, p.236, [1].
- TILGHMAN - B.C. Engl. pat, 2924, 1886, [9].
- TRABUT L., « Etude sur l'alfa », Alger, Jourdan 90p, 1889, [35].
- WARDROP A.B., The phase lignification in the differenciation of wood fibres, TAPPI, 40, 1957 et 1981, p.225 à 241, [45].