

Grenoble-INP Pagora

Pâte à dissoudre : L'opportunité du
couplage raffinage et traitement
enzymatique.

Bastien Large et Ilyas Mourjane

Elèves ingénieurs 2^e année

Mai 2017

Sommaire

I.	Introduction.....	3
II.	Présentation du matériau : la pâte à dissoudre.....	4
	1) Composition du bois.....	4
	2) Définition de la pâte à dissoudre.....	7
	3) Histoire de la fabrication de la pâte à dissoudre	8
III.	Etat de l'art technique.....	9
	1) Procédés de fabrication de la pâte à dissoudre.....	9
	a) Les procédés matures et établis dans l'industrie.....	9
	b) Les procédés en voie de développement.....	15
	2) Procédés de transformation de la pâte à dissoudre et domaines d'application.	
	a) Production de cellulose régénérée.....	21
	b) Production d'ether de cellulose.....	22
	c) Production d'ester de cellulose.....	23
IV.	Etude du marché de la pâte à dissoudre et de la viabilité économique de la solution technique	
	1) Etude de la dynamique de marché.....	25
	a) Analyse de la demande en matière de pâte à dissoudre.....	25
	b) Evolution de la production	26
	c) Evolution des prix de vente de la pâte à dissoudre.....	27
	2) Analyse concurrentielle de la solution technique.....	29
	a) Etude des acteurs et du diagramme de Porter.....	29
	b) Etude des variables essentielles et matrice SWOT.....	32
	3) Scénarios de développement de la technologie.....	34
V.	Conclusion générale.....	37

I. Introduction

Composées à 95% de cellulose, les pâtes à dissoudre sont utilisées pour produire des fibres cellulosiques régénérées (viscose, Lyocell, cellophane) utilisées dans l'industrie du textile et des dérivés cellulosiques (ester, éther ou nitrate de cellulose) que l'on retrouve dans l'industrie du tabac, de la chimie et de la plasturgie. De par leur caractère biosourcé, ces produits représentent une alternative aux matériaux issus des ressources pétrolières. C'est pourquoi ils sont sujets à un fort regain d'intérêt, ce qui promet une forte croissance de la production de pâte à dissoudre au cours de la prochaine décennie.

L'objectif de cette étude est de faire le point sur les récentes innovations et avancées technologiques en matière de production de pâte à dissoudre. Aujourd'hui, compte tenu d'une société toujours plus portée sur le développement durable, l'industrie papetière doit également rechercher des méthodes de production plus respectueuses de l'environnement. C'est pourquoi nous nous sommes en particulier intéressés à l'utilisation du raffinage et des traitements enzymatiques dans les différents procédés afin de faciliter la transformation de la pâte à dissoudre grâce à la production d'une pâte plus réactive (qui possède une plus grande accessibilité à certains sites de la cellulose et donc réagit mieux avec les produits chimiques).

Problématique : Quels sont les possibilités d'optimisation de la production de pâte à dissoudre par couplage de traitements enzymatiques et mécaniques et comment peut-on les intégrer dans les procédés actuels ?

Nous allons dans un premier temps présenter la matière première qui constitue la pâte à dissoudre, puis nous verrons les procédés établis de production de pâte à dissoudre. Nous présenterons alors les possibilités d'améliorations de ces procédés via l'intégration de traitements enzymatiques et mécaniques. Enfin, après une analyse économique de l'état du marché de la pâte à dissoudre, nous présenterons la faisabilité de notre solution technique et l'évolution potentielle de cette dernière dans les années à venir.

II. Présentation du matériau : la cellulose de spécialité (ou pâte à dissoudre)

1) Composition du bois

Le bois est le composant de base dans la production de pâte que ce soit pour l'industrie papetière ou pour d'autres utilisations comme la pâte à dissoudre. Afin de produire de la pâte, il est nécessaire d'individualiser les fibres contenues dans le bois. Il est donc utile de caractériser les différents composants chimiques présents dans le bois qu'il convient de quantifier pour chaque type de bois (résineux, feuillus) et de plantes annuelles. La biomasse lignocellulosique est principalement constituée de cellulose, d'hémicellulose de lignine et d'extractibles.

- *La cellulose*

La cellulose est le constituant majeur du bois, elle en représente environ 40 %. C'est le composé organique le plus abondant sur Terre (représente plus de 50% de la biomasse). C'est un polymère présent sous la forme d'une longue chaîne constituée de molécules de glucose. Son degré de polymérisation peut s'élever jusqu'à 15 000 (15 000 unités de glucose). La cellulose peut présenter plusieurs formes cristallines (arrangement spatial). On appelle cellulose I la cellulose native (de base) présente dans la nature. On trouve aussi de la cellulose II, c'est une catégorie composée de toutes les celluloses régénérées qui ont été re-cristallisées (modification de la structure de la cellulose) par diverses voies chimiques. Ces celluloses régénérées ont l'avantage d'être thermodynamiquement plus stable que la cellulose I, cependant cette transformation est irréversible. La cellulose II se présente généralement sous forme de fibres ou de films.

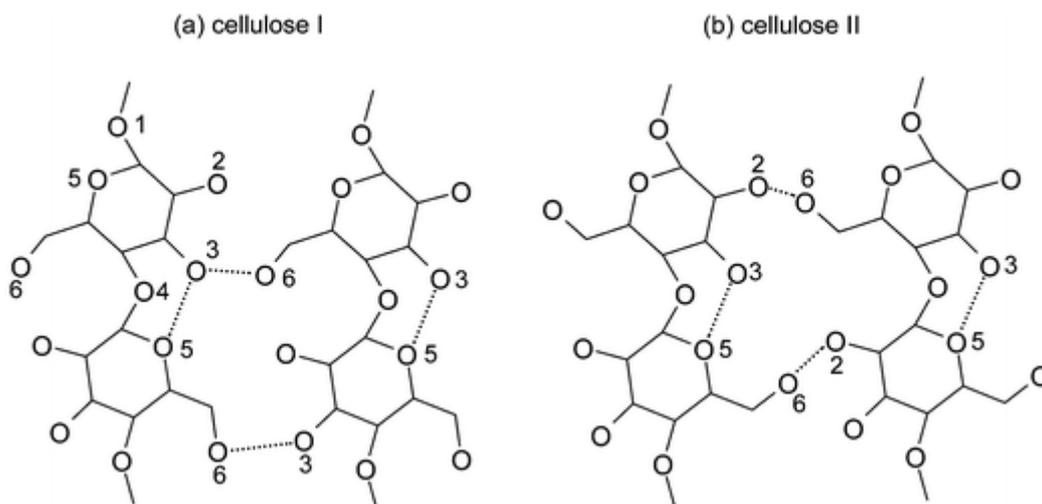


Figure 1: Structure moléculaire de la cellulose I et II

Les fibres cellulosiques telles qu'on les trouve dans leur état naturel sont généralement constituées de plusieurs couches concentriques et d'un lumen. On distingue une couche primaire (P) et trois couches secondaires (S1, S2 et S3). Chacune de ces couches est constituée de macromolécules de cellulose.

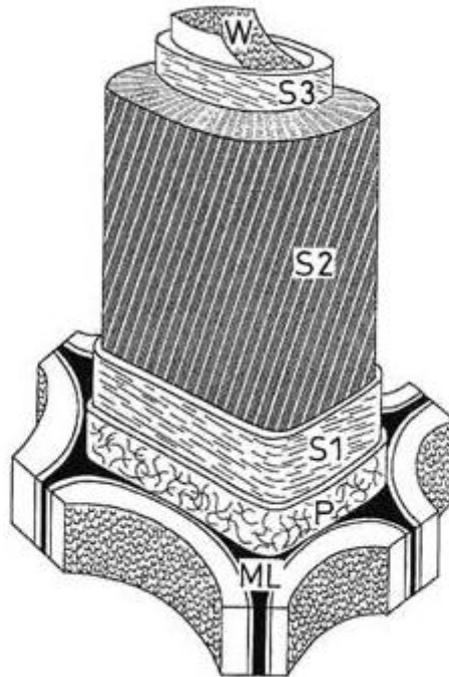


Figure 2 : Représentation microscopique d'une fibre cellulosique

- Les hémicelluloses

L'hémicellulose est un glucide représentant entre 25 et 30% du bois. C'est un polymère ramifié avec différents types de sucres. Au contraire de la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que du glucose, on peut trouver comme monomère de l'hémicellulose du galactose, du mannose, du xylose ou de l'arabinose. Le degré de polymérisation des hémicelluloses est d'environ 400. C'est un polymère hydrophile présentant une bonne absorption à l'eau. La flexibilité des fibres augmente en présence de beaucoup d'hémicelluloses car ces polymères présentent un fort gonflement en présence d'eau. On peut distinguer au sein des hémicelluloses les glucomannanes et les xylanes.

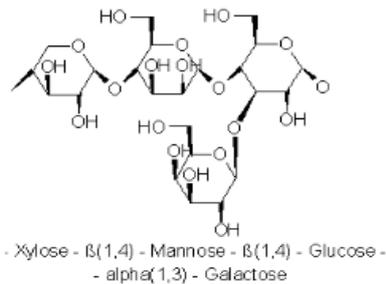


Figure 3: Structure de l'Hémicellulose

- La lignine

La lignine est un polymère assez complexe qui joue le rôle de liant entre la cellulose et les hémicelluloses. C'est un polymère amorphe, hydrophobe et tridimensionnel formé d'unité phenyl-propane liées par des liaisons covalentes (C-C) qui possède un degré de polymérisation assez élevé (20 000). La lignine possède aussi des groupements fonctionnels comme le méthoxyl ou le carbonyle. Du fait de son caractère hydrophobe, elle apporte aux cellules du bois un pouvoir d'imperméabilité et confère au bois sa rigidité en se déposant dans la paroi secondaire des cellules. C'est donc elle qui apporte la rigidité à la structure. La lignine donne à la pâte sa couleur jaunâtre. On cherche donc à éliminer dans la plupart des procédés visant à produire de la pâte à papier avec un certain niveau de blancheur.

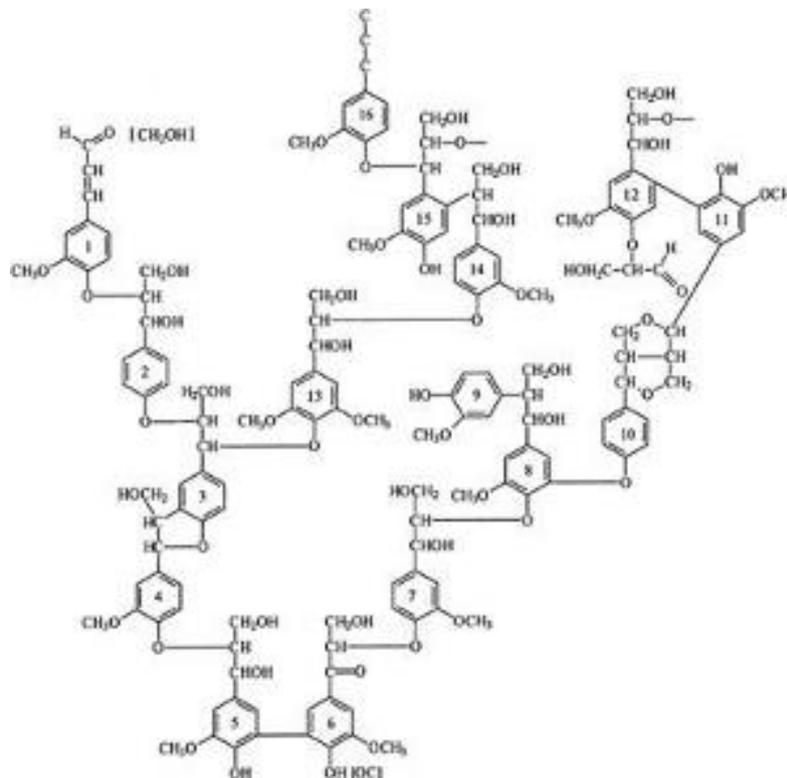


Figure 4: Structure de la lignine

Selon les différents types de bois, les proportions des constituants varient. Le tableau ci-dessous rend compte des diverses proportions des différents constituants pour des résineux, des feuillus et de la paille. On remarque que la composition en hémicellulose est différente pour les trois types. En effet, les feuillus possèdent plus de xylanes que les résineux mais ont moins de glucomannanes. Les plantes annuelles ne possèdent pas de glucomannanes. On note aussi la quantité de lignine plus importante dans les bois résineux que dans les feuillus. Les extraits sont plus présents chez les plantes annuelles.

	Bois résineux	Bois feuillus	Plantes annuelles (paille)
Cellulose	40	42	35-40
Hemicellulose	28	33	35
dont -Glucomanane	16	4	0
-Xylane	8	25	30
Lignine	29	23	17
Extraits	2-5	3-8	2-25

Figure 5: Tableau récapitulatif de la composition du bois [D. Lachenal, Pagora]

Cette phase d'identification et de dénombrement des différents constituants chimiques présents au sein du bois permet d'optimiser par la suite les étapes permettant de transformer le bois brut en pâte composée de fibres individualisées et d'eau.

2) Définition de la pâte à dissoudre

La pâte à dissoudre se caractérise par une pureté en cellulose très élevée (plus de 95% de cellulose et donc très peu d'éléments étrangers à la cellulose), une teneur en hémicellulose très basse (3–5%) et une très faible proportion en lignine, extraits et minéraux (<1%). La pâte à dissoudre est donc composée pratiquement que de cellulose naturelle (issue du bois). La pâte à dissoudre possède des caractéristiques spécifiques comme un niveau de blancheur élevé et une distribution moléculaire massique uniforme. On trouve dans la cellulose constituant la pâte à dissoudre un très haut pourcentage en cellulose α (cellulose pure dotée d'un grand degré de polymérisation qui ne peut être dissoute dans une solution d'hydroxyde de sodium, norme Tappi 203 cm-99). Ce fort taux de cellulose est obtenu en enlevant les hémicelluloses, lignine et autres extraits de la pâte à l'aide de procédés chimiques lors de sa production. Cette pâte est considérée dans l'industrie comme de la pâte de cellulose aussi appelé cellulose de spécialité de par le large éventail de produits à haute technicité pouvant être obtenu à partir de cette pâte. La pâte à dissoudre étant très pure, reste une matière première privilégiée pour la production de nombreux produits dérivés de la cellulose. Elle est principalement utilisée dans de domaine textile pour la production de viscose (fibres cellulosiques) représentant une alternative aux fibres textiles classiques.

3) Histoire de la fabrication de la pâte à dissoudre:

Du XII au XIX siècle, le papier était fabriqué à partir de chanvre et de lin issus de vieux chiffons. C'est en 1843, que Friedrich Gottlob Keller propose le premier procédé de fabrication de pâte à papier à base de fibres de bois (ou pâte de bois) en abrasant les fibres avec une meule de bois humide. En 1843, Johann Matthäus Voith invente le premier raffineur. Il faudra attendre la fin du XIXème siècle pour que les pâtes chimiques apparaissent avec l'invention, en 1851, de la cuisson à la soude par Hugh Burgess et Charles Watt, du procédé bisulfite par Eckman et Mitscherlich et du procédé kraft par Carl F.Dahl en 1879.

A la fin du 20^{ème} siècle, la pâte de bois se développe dans l'industrie du textile. L'objectif premier était de remplacer la fibre naturelle de soie, jugée trop chère. La soie d'art ou viscosse, produite par procédé au xanthate, se développe fortement car elle est bon marché et très rapide à produire. Le mot rayonne a commencé à être utilisé en 1924. Les ventes de fibres de viscosse se sont mises à augmenter très rapidement avec le procédé de rayonne. Toujours à la fin des années 1920, les progrès techniques permettent la production de fibres beaucoup plus fortes pour la conception, principalement, de pneu-cordon, une fibre de renforcement pour les pneus de voitures. La période de la guerre a stimulé l'utilisation de plusieurs produits finis à base de cellulose à alpha élevé, y compris les fibres de viscosse.

En parallèle, se développent les acétates de cellulose (le deuxième plus gros consommateur de pâtes à dissoudre aujourd'hui). L'*AcétoI* (ou acétate de cellulose industriel) a été inventé et breveté en Suisse par les frères Dreyfus à partir des travaux de G.W. Miles (brevet BF 358.079, 27 septembre 1905). Ils développent un procédé commercial pour la fabrication de l'acétate de cellulose pour produire d'abord du film d'acétate de cellulose qui remplacera les films cinématographiques (le celluloid étant trop inflammable).

En 1913, Camille et Henri développent des filaments continus d'acétate (sa première application textile donnera dès 1924, un filament d'acétate commercialisé aux États-Unis sous la marque *Celanese*), mais la demande en acétates de cellulose explosera surtout grâce à leur utilisation dans la confection de filtres à cigarette pour l'industrie du tabac.

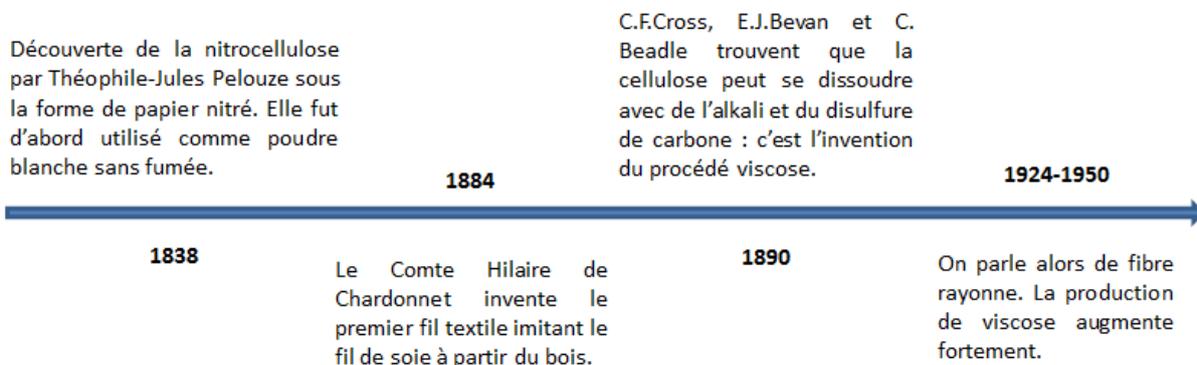


Figure 6: Frise chronologique sur l'histoire de la pâte à dissoudre.

L'une des premières applications de la cellulose de spécialité est la nitrocellulose, dans la confection de substances explosives au 19^e siècle. La demande explosera par la suite grâce à leur utilisation dans le domaine du textile (fibre viscosse) et l'industrie du tabac (filtres de cigarettes).

III. Etat de l'art technique

1) Procédés de fabrication de la pâte à dissoudre

a) Les procédés matures et établis dans l'industrie

Il existe deux procédés majeurs dans la fabrication de pâte à papier traditionnelle, le procédé Kraft et le procédé Bisulfite. Cependant, contrairement aux pâtes destinées à l'industrie papetière, la production de pâte à dissoudre nécessite des étapes de purification et d'élimination des composants non désirés (lignine, hémicellulose, extraits) afin d'atteindre un taux de cellulose supérieur à 95%. Il existe actuellement 2 procédés permettant de produire de la pâte à dissoudre à partir de procédés classiques (ou cuissons) comme le Kraft ou le Bisulfite, ce sont le procédé PHK pour Pré-Hydrolyse Kraft et le procédé (Bisulfite + HCE). Le procédé PHK se distingue par l'ajout d'une pré-hydrolyse en début de process et d'une purification alcaline en fin de process (Cold Caustic Extraction ou Extraction Caustique à Froid), le procédé (Bisulfite + HCE) met en jeu le procédé classique Bisulfite suivi d'une HCE (Hot Caustic Extraction pour Extraction Caustique à Chaud).

Résumé des différentes étapes du procédé PHK

Préhydrolyse Kraft

La cuisson Kraft étant plutôt alcaline, elle n'est pas optimale afin d'éliminer les petites chaînes d'hémicelluloses, d'où l'intérêt d'utiliser une préhydrolyse en amont afin d'avoir un traitement plus sélectif vis à vis des hémicelluloses.

Ce traitement sert à solubiliser et donc éliminer les hémicelluloses et dissoudre une partie de la lignine. Il s'effectue à 160-180°C et à pH=4 (par le biais de H₂SO₄ pour être en milieu acide). Dans ces conditions, de l'acide acétique est formé. Cet acide va intervenir dans les réactions chimiques ayant lieu lors de l'hydrolyse amenant une partie des hémicelluloses à se dissoudre, ceux restants ont un degré de polymérisation réduit (les chaînes sont alors plus courtes). Lors de cette étape, une partie de la cellulose peut aussi être affectée entraînant une diminution de son degré de polymérisation. Ces diminutions de degrés de polymérisation traduisent un raccourcissement des chaînes polymériques.

Cuisson Kraft

C'est une cuisson de copeaux de bois afin de retirer la lignine présente. La cuisson s'effectue en présence d'une liqueur chaude à base de Na_2S et NaOH (liqueur appelée liqueur blanche) et est réalisée à 160°C pendant environ 10 heures.

Après la cuisson, on récupère la liqueur de cuisson usée, c'est à dire celle qui a été utilisée lors de la cuisson, et la lignine éliminée, ce mélange s'appelle la liqueur noire. Après la cuisson Kraft, il reste encore une quantité de lignine et hémicelluloses résiduelle.

Comme détaillé dans la figure ci-dessous, les copeaux de bois sont tout d'abord acheminés dans une cuve (digester) après avoir subi un étuvage afin de remplacer l'air présent dans les copeaux par de l'eau et donc faciliter l'accès des réactifs présents dans la liqueur de cuisson dans le bois. Dans la cuve, de la liqueur blanche est injectée, c'est la phase de cuisson. Après cette phase de cuisson, vient une étape de lavage où est récupérée la liqueur utilisée. Cette liqueur appelée liqueur noire est utilisée lors des cuissons suivantes. Pour ce faire, elle suit un cycle de récupération avec plusieurs traitements, elle est tout d'abord concentrée puis une partie est évaporée et les solides encore contenus dans la solution sont brûlés dans la chaudière de récupération pour récupérer des produits inorganiques pouvant être réutilisés par la suite, en les faisant dissoudre dans l'eau pour générer de la nouvelle liqueur blanche par la suite. La pâte ayant subi la cuisson sort de la phase de lavage et peut ensuite être blanchie.

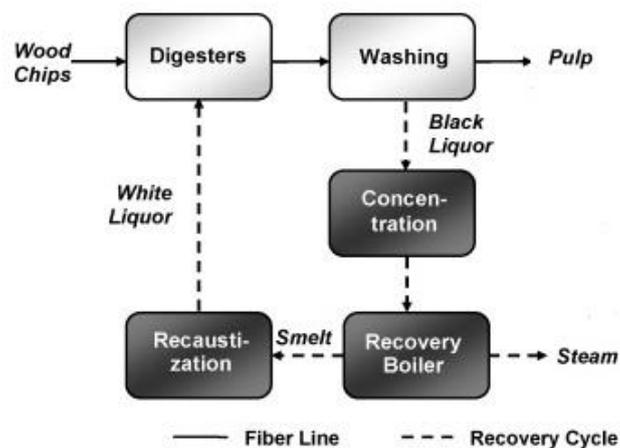


Figure 7 : Étapes de la cuisson kraft [15]

La cuisson Kraft est le procédé majeur dans la fabrication des pâtes. En effet, plus de 75 % des pâtes chimiques (ayant été obtenues par traitement chimique) sont issues d'une cuisson kraft.

Cold Caustic Extraction

C'est une étape de purification de la pâte par traitement alcalin à 25-45°C, avec une quantité de NaOH entre 30 et 100%.

Comme la caractéristique principale de la pâte à dissoudre est sa pureté en cellulose, cette étape de purification CCE s'avère d'une importance capitale. Elle est utilisée afin de purifier la pâte.

Après avoir subi une étape de pressage, la pâte est amenée dans une cuve où s'effectue le traitement alcalin. En sortie, la pâte a une consistance de 10% et va subir une nouvelle étape de pressage. Suite à ce pressage, on peut récupérer par filtration les réactifs pouvant resservir dans le cas d'une nouvelle extraction. Cette étape de filtration sert aussi à récupérer les hémicelluloses éliminées par le traitement.

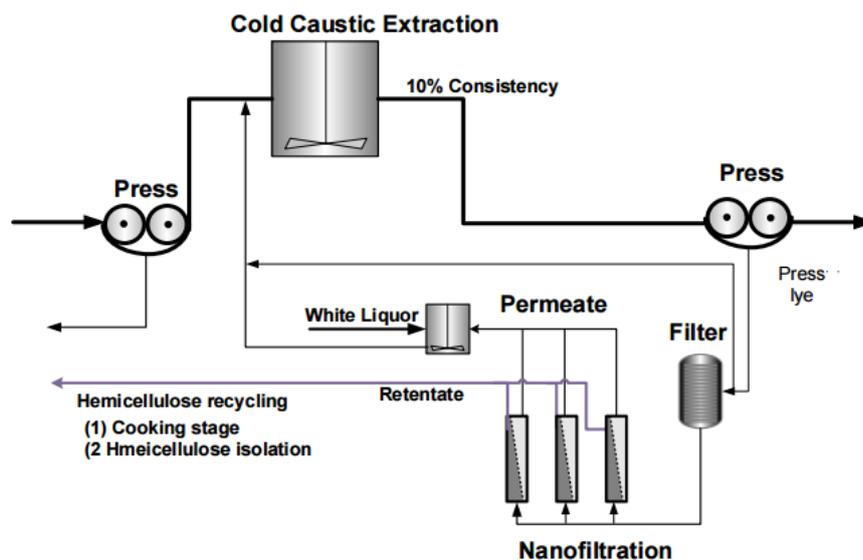
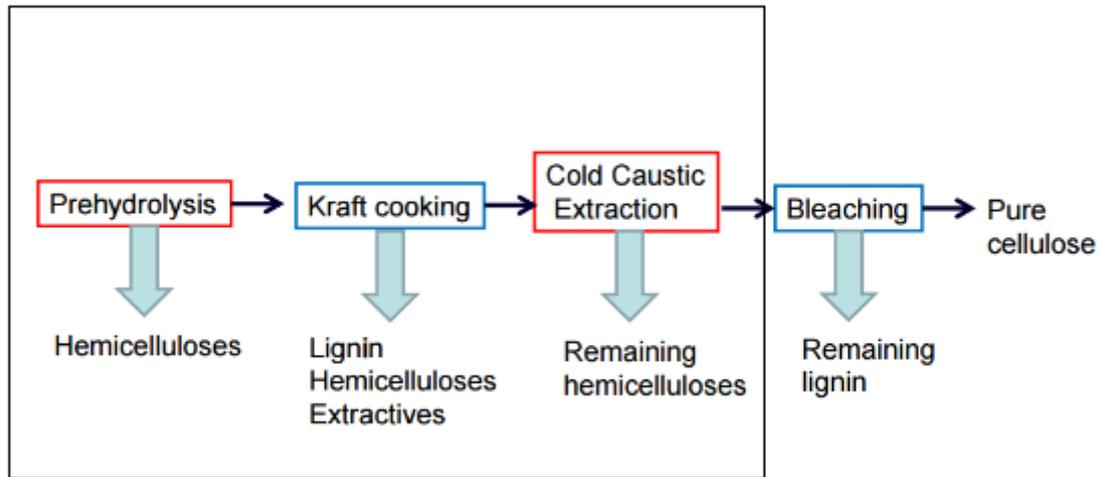


Figure 8: Représentation de la CCE [Herbert Sixta, Aalto University]

Dans le cas d'une pâte ayant subi une Pré-Hydrolyse puis une cuisson Kraft et finalement traitée à l'aide d'une CCE sous les conditions suivantes (solution de 22% de NaOH, concentration en pâte de 20%, 35°C, pendant 1h), l'équipe de C.Tian [1] a montré que son contenu en cellulose α est passé de 94.84 % à 98.51 %. La concentration en NaOH semble être le facteur prédominant dans l'efficacité du traitement. Une CCE est donc assez efficace dans la sélectivité et le retrait des hémicelluloses.



Pré-Hydrolyse Kraft

Figure 9: Etapes de production de pâte à dissoudre (procédé PHK) [C.Chirat, Pagora]

Le rendement du procédé PHK est encore relativement faible et se situe entre 35 et 38%. Ce procédé est basé sur la cuisson Kraft qui est la plus utilisée dans l'industrie de la pâte à papier (40% de la production de pâte à dissoudre est réalisée par le biais de ce procédé). Il possède certains avantages mais aussi des inconvénients listés ci-dessous.

Avantages du procédé Kraft:

- Coût énergétique et des produits chimiques faibles.
- Fibres de cellulose de bonnes qualités (cellulose naturelle issue du bois).
- Bonne récupération des extraits (dans le cas des feuillus).
- Processus très répandu.

Inconvénients du procédé Kraft:

- La lignine contient du sulfure pouvant engendrer des rejets polluants lors de sa combustion (elle n'est pas ré-utilisée).
- Les hémicelluloses doivent être récupérées par un pré-traitement.
- Investissement lourd.
- La cellulose n'est pas pure (nécessité d'une préhydrolyse + CCE).

La cuisson Bisulfite est une alternative à la cuisson Kraft dans la production de pâte à dissoudre. Elle s'intègre dans le procédé Bisulfite + HCE, ce procédé permet de ne pas procéder à une Pré-Hydrolyse comme dans le procédé PHK, il y a donc une étape en moins. Le procédé Bisulfite + HCE représente 60% de la production de pâte à dissoudre

Résumé des différentes étapes du procédé Bisulfite + HCE

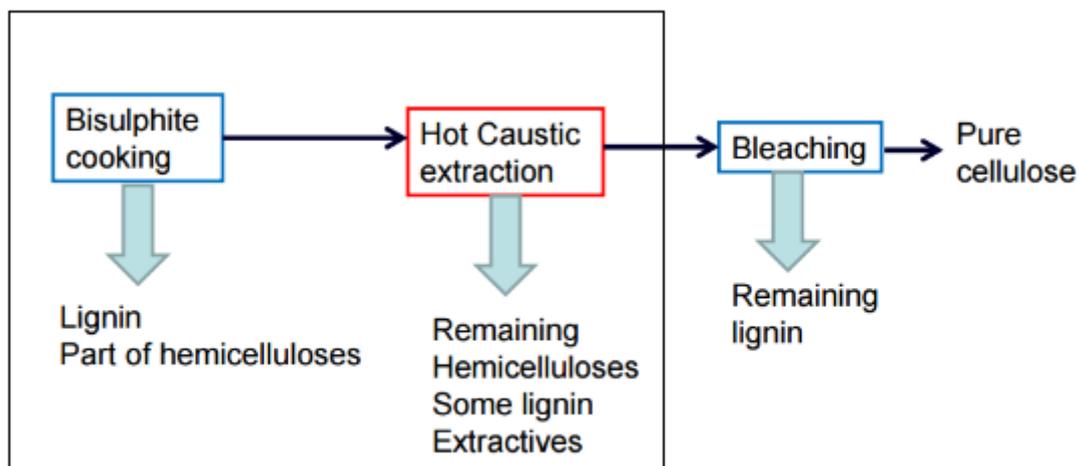
Cuisson Bisulfite

Le procédé de cuisson au bisulfite est basé sur l'utilisation de dioxyde de soufre aqueux (SO_2) et d'une base (calcium ou magnésium). La lignine est extraite du bois par le biais d'une liqueur de cuisson avec du sulfite de magnésium et du bisulfite de magnésium comme éléments actifs. La cuisson se fait à température et pression élevée.

Comme lors de la cuisson Kraft, les copeaux passent d'abord par une étape d'étuvage. S'ensuit la cuisson qui a lieu dans une cuve (digester), c'est à ce moment que sont ajoutés SO_2 et NaHSO_3 avec une base qui vont servir à la cuisson. La cuisson permet de délignifier le bois et permet ainsi la séparation des fibres. La présence de ces réactifs chimiques va aussi dissoudre une partie des hémicelluloses. Après une étape de lavage, les réactifs présents dans la liqueur sont éliminés.

Hot Caustic Extraction

Cette étape sert à purifier la pâte par traitement alcalin. Elle s'effectue à chaud (température allant de 70 à 130 °C) et vise à éliminer les hémicelluloses restant après cuisson sulfite à l'aide de NaOH (hydroxyde de sodium) avec une concentration de 3 à 18 g/l.



Cuisson Bisulfite + HCE

Figure 10: Etapes de production de pâte à dissoudre (procédé Bisulfite) [C.Chirat, Pagora]

Au même titre que l'utilisation de la cuisson Kraft dans le procédé PHK, l'utilisation de la cuisson Bisulfite dans le procédé Bisulfite + HCE possède certains avantages et inconvénients.

Avantages du procédé Bisulfite

- La majorité des hémicelluloses sont dégradées et transformées en monomères.
- La cellulose est plus facile à purifier.

Inconvénients du procédé Bisulfite

- Nécessité d'une étape de purification (HCE).
- Récupération des produits chimiques plus difficile et moins efficace que dans la cuisson Kraft.
- Fibres peu adaptées à l'industrie papetière (faibles propriétés mécaniques).
- Les hémicelluloses sont mélangées avec d'autres constituants dans la liqueur noire et sont difficiles à extraire.

Le blanchiment

La pâte à dissoudre, une fois après avoir subi le traitement engendré par le procédé PHK ou Bisulfite + HCE doit encore être blanchie. Ce processus de blanchiment permet d'obtenir de très haut niveau de blancheur mais va aussi pour cela, éliminer la lignine résiduelle qui reste encore dans la pâte.

Le blanchiment peut être d'abord considéré comme une étape supplémentaire de délignification. La pâte issue de la cuisson est souvent traitée dans un premier temps avec de l'oxygène dans un réacteur après des étapes de lavages, c'est le stade O. Ce pré-blanchiment s'effectue à 95°C pendant 1h30.

Le blanchiment en lui-même se compose de plusieurs étapes où la pâte circule à travers plusieurs réacteurs en présence d'agents de blanchiment comme le dioxyde de chlore (étape D), l'ozone (étape Z), le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (étape P) ou un stade d'extraction (étape E). Cependant, afin d'éviter les rejets néfastes à l'environnement, les nouvelles séquences de blanchiment tendent à éviter l'utilisation de chlore. Entre chaque stades de blanchiment, la pâte peut être lavée afin d'éliminer les réactifs.

Sur la figure 15 est représentée une séquence de blanchiment à l'échelle industrielle. Elle est composée de 5 laveurs, la pâte entre par la gauche et subit 4 étapes de blanchiment. On peut distinguer en premier une étape au dioxyde de chlore (D0) ensuite une étape EOP (extraction + oxygène + peroxyde d'hydrogène), une étape D1 et enfin une étape P (péroxyde d'hydrogène). Ces différentes étapes ont lieu dans des réacteurs upflow (ou tours ascendantes) dus à l'utilisation de réactifs gazeux. Cette séquence possède des stades au dioxyde de chlore et donc peut être améliorée par l'utilisation d'ozone qui représente une alternative plus éco-responsable que le blanchiment au chlore.

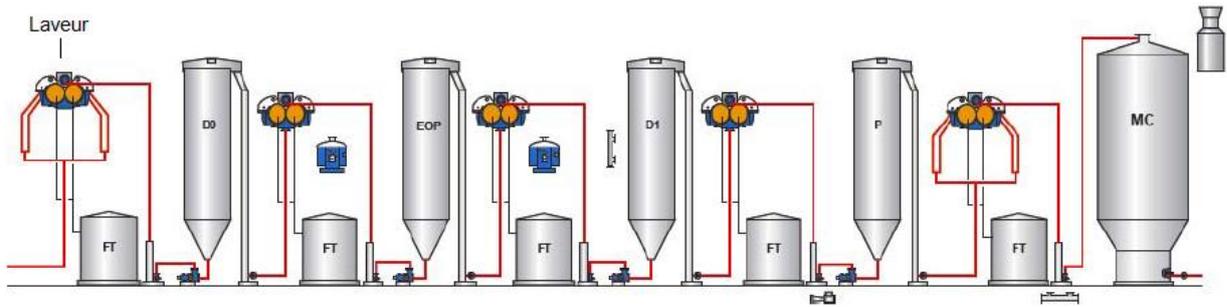


Figure 11: Séquences de blanchiment [Metzo]

Selon les réactifs utilisés, le blanchiment peut s'effectuer par différents mécanismes. En effet, certains réactifs vont agir sur les groupements colorés de la lignine (quinones) afin de les éliminer. D'autres vont solubiliser la lignine et donc effectuer une délignification. Lors du blanchiment, la cellulose peut être dégradée, il faut donc limiter cette dégradation en contrôlant l'apport et le dosage des réactifs.

b) Les procédés en voie de développement :

Les traitements enzymatiques

Une enzyme est une protéine dotée de propriétés catalytiques. Les enzymes peuvent permettre de retirer les hémicelluloses, de diminuer la viscosité de la pâte, d'augmenter sa blancheur, la qualité de liaison et la flexibilité des fibres. Elles participent activement à l'accroissement de l'accessibilité et de la réactivité de la pâte. Elles sont aussi très sélectives et présentent un intérêt pour le développement durable dans la mesure où leur utilisation limitent l'impact environnemental du blanchiment.

Les enzymes fixent les réactifs à un endroit particulier de leur surface appelé site actif ou site catalytique, pour former un complexe enzyme-substrat. Les substrats fixés sur l'enzyme sont proches, dans la bonne orientation et plus concentrés. En conséquence l'énergie d'activation (quantité d'énergie qui doit être apportée à un système pour initier une réaction chimique) est abaissée et la réaction peut se dérouler plus facilement. Par cette méthode, les enzymes accélèrent jusqu'à plusieurs milliers de fois les cinétiques de réactions qui ne pourraient pas se dérouler naturellement entre 0 et 37°C. Dans notre cas d'application, selon les types d'enzymes, on va pouvoir hydrolyser les différentes liaisons des chaînes des hydrates de carbone.

Réactions enzymatiques : Enchaînement des étapes réactionnelles

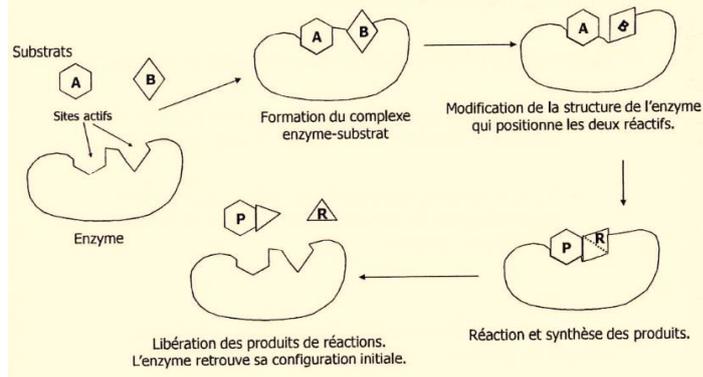


Figure 12: Principe d'action des enzymes [Agnès Boyer, Cours de microbiologie papetière, Pagora]

On caractérise le milieu enzymatique en mesurant son effet catalytique, la grandeur qui y est associée est l'activité enzymatique ($\mu\text{mol/s}$). Certaines conditions du milieu réactionnel modifient l'activité de l'enzyme comme le pH, la force ionique, la présence d'activateurs ou d'inhibiteurs, la concentration en substrat et la température.

Dans notre étude, nous avons considéré trois grandes catégories d'enzymes : les cellulases, les xylanases et les glucomananases. Les principales propriétés de ces enzymes, qui nous intéressent dans le cadre de notre étude, sont la déstructuration de la partie cristalline de la cellulose, la libération du cellobiose obtenue avec les cellulases, la dépolymérisation des xylanes obtenue avec les xylanases et l'hydrolyse des chaînes de glucomannanes grâce au glucomananase.

Nom	Fabricants	Types	Propriétés	Application dans l'industrie
Cellulase	Sunson group Biotech CMBase Novozymes	Endo-cellulases Endoglucanase	Cassent la structure cristalline de la cellulose en chaînes polysaccharidiques	Industrie agro-alimentaire et industrie de la pâte à papier (dégrade les parois végétales, perméabiliser les parois végétales, modifier les fibres cellulosiques)
		Exo-cellulase cellobiohydrolase	elles coupent 2-4 unités aux terminaisons des chaînes polysaccharides, libérant par exemple le cellobiose.	
		Oxidative cellulases	elles depolymérisent la cellulose	
		hémicellulases	elles hydrolysent l'hémicellulose	
Xylanase	Nutriteck Dupont Novozymes	—	Hydrolysent les liaisons xylosidiques des xylanes pour libérer du xylose	bioblanchiment de la pâte de bois bioconservation
Glucomananase	Habio Enolzyme	—	Hydrolysent les chaînes des glucomannanes et libèrent du mannose et du glucose	Nourriture pour animaux

Figure 13 : Etat des lieux sur les enzymes

Les traitements mécaniques (raffinage)

Le raffinage de la pâte à papier est une opération unitaire de consolidation de la matière première fibreuse. En passant dans l'entrefer d'une turbomachine (ou raffineur) munie de géométries d'entrecroisement, les fibres en suspension aqueuse sont soumises à des forces de compression et de cisaillement ce qui produit des transformations morphologiques et physiques irréversibles à l'échelle de la fibre cellulosique, qui vont grandement contribuer à développer le potentiel de liaison des fibres. Les fibres sont hydratées, fibrillées (accroissement de leur surface spécifique) et raccourcies, pour devenir plus souples. En ouvrant la structure fibreuse, le raffinage va donc participer activement à l'accroissement de la réactivité de la pâte en facilitant l'imprégnation et l'accès aux sites. Les principaux paramètres de suivi du raffinage est l'énergie nette massique et la longueur de l'entrefer. Le raffinage est obtenu au prix de dépenses énergétiques considérables (entre $0,4$ et $40 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ de matière sèche).

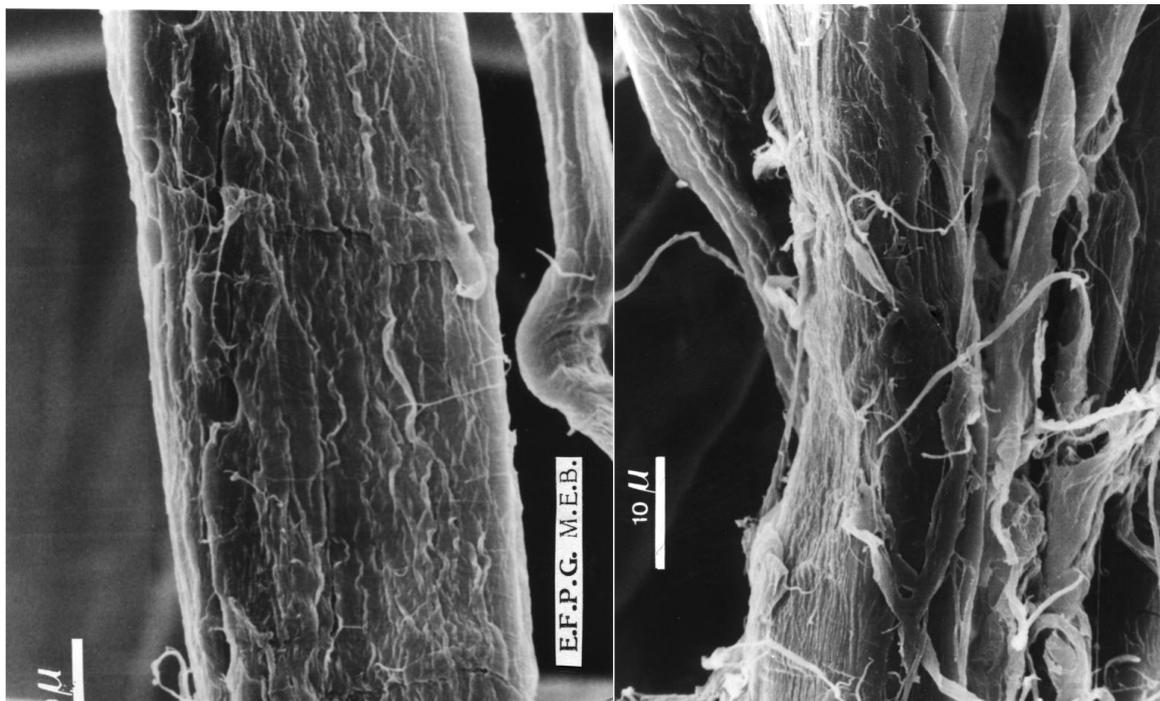


Figure 14 : Fibre de sapin au bisulfite écrue sans raffinage (à gauche) et après raffinage (à droite) [Service microscopie, Pagora]

Sur la figure 14, on peut observer l'effet du raffinage sur les fibres. On remarque que la surface de la fibre a été fibrillée et que sa surface spécifique a augmenté. La fibrillation externe peut être comparée à "l'épluchage" de la fibre. On en déduit donc que ce traitement mécanique a permis d'ouvrir la structure de la fibre et pourrait potentiellement faciliter l'accès à certains sites, ce qui permettrait de diminuer les coûts en matière première des différents produits utilisés pour traiter la pâte par la suite.

Méthodes de caractérisation des effets de ces deux types de traitement sur la pâte:

Il existe plusieurs types de tests pour caractériser les différentes propriétés des pâtes. Dans notre étude, nous nous intéressons particulièrement à l'augmentation de la réactivité de la pâte avec le couplage des traitements enzymatiques et mécaniques mais il est possible de mesurer d'autres propriétés comme la quantité de matière organique, la blancheur ou la morphologie des fibres.

Pour mesurer la réactivité de la pâte, on peut utiliser :

- Le test Fock : On dissout dans de la soude et du CS₂ (disulfure de carbone) un échantillon de pâte. On fait alors précipiter une partie de la cellulose dissoute en enlevant l'excès de CS₂ avec du H₂SO₄. On mesure enfin l'oxydation de cette cellulose précipitée avec du dichromate de potassium. Le test de Fock peut être exécuté avec différentes quantités de NaOH, le plus généralement avec 7,8 ou 9 %.
- La valeur du colmatage de filtre, Kr : Ce test est utilisé pour la production de viscose. Kr représente la capacité de filtrage d'une pâte corrigée par sa viscosité. On mesure la fraction de pâte filtrée à différents temps.

Pour mesurer la dépolymérisation de la cellulose et savoir si elle a été dégradée ou non :

- Viscosité TAPPI, ν , en mPa.s
- DP (standards français et allemand).

Pour mesurer la quantité de matière organique dans la pâte, on peut utiliser :

- La DCO (Demande Chimique en Oxygène) pour les carbohydrates de petits degrés de polymérisations (150-700).
- La concentration en α -cellulose définit par la norme GOST 6840-78 (équivalent de la procédure TAPPI T203cm-99) pour les carbohydrates de DP élevé (700-1500).

Pour étudier l'état de la délignification après cuisson et pendant le blanchiment :

- La détermination Klason pour connaître le pourcentage de lignine dans la pâte (échantillon de pâte traité avec 72% H₂SO₄ pendant 2h à température ambiante puis bouilli durant 4h. Le résidu est isolé, lavé, séché puis pesé).
- L'indice Kappa (%Lignine résiduel = 0.15*Indice Kappa).

Pour mesurer la blancheur de la pâte :

- Blancheur ISO, GE ou Elrepho
- La réversibilité de la blancheur pour l'exposition à la vapeur définit par les normes 5630-1, 5630-3 et 5630-4.
- La réversibilité de la blancheur pour l'exposition aux UV.

On peut également caractériser la pâte en mesurant les propriétés suivantes :

- L'égouttabilité avec l'indice d'égouttage TAPPI (temps de formation d'une formette).
- L'hydratation interne des fibres avec le WRV (water retention value).
- L'égouttage avec le degré Schopper.
- La morphologie des fibres avec le classeur Bauer Mac Nett.

Effets des différentes enzymes couplées ou non au raffinage

Cuisson kraft

Dans la pâte kraft, les xylanes sont localisés sur la surface des fibres et sur la couche externe des parois.

On peut donc utiliser des xylanases pour éliminer les hémicelluloses car elles sont très efficaces pour ce type de pâte. En les associant avec des cellulases, on amplifie l'impact de cette enzyme. Cependant, l'élimination des hémicelluloses est limitée par la présence de complexes ligno-carbohydrates originaires de la lignine résiduelle (LCC). Il apparaît qu'un traitement aux xylanases est également très efficace pour faciliter l'opération de raffinage sur les fibres. Selon une publication de Li Cui, Fatma Meddeb-Mouelhi et Marc Beauregard [2], Le couplage du xylanase et de la cellulase augmente l'égoutabilité et la qualité des liaisons de la pâte. Ils recommandent de les utiliser après une opération de raffinage pour en accroître les effets.

Une étude parue dans *Nordic pulp & paper* [3] indique que le traitement avec des endoglucanases (Novozyme 476 dans leur cas) augmente la réactivité de la pâte et diminue sa viscosité. Les conditions dans lesquelles ils ont effectué ce traitement sont les suivantes : Une activité enzymatique de 5000 ECU/g (ECU = Endocellulase units), 3% de concentration de la suspension fibreuse, un pH égal à 7 et une température de 50°C. Cette contribution des endoglucanases à la réactivité de la pâte est due à la création de courtes chaînes de celluloses générée par l'attaque de l'enzyme qui occuperait les pores libérés par l'élimination des xylanes à l'intérieur des fibres, entraverait la formation de nouvelles liaisons hydrogènes et donc faciliterait l'accessibilité des sites.

Les auteurs expliquent également que l'ajout d'un traitement alcalin permettrait de diminuer radicalement la quantité d'hémicelluloses et d'augmenter la réactivité de la pâte. La meilleure combinaison serait d'effectuer un traitement avec des xylanases (du type : Pulpzyme HC et aux conditions: pH 7, T=60°C et une activité enzymatique de 1000 Endoxylanase Units/g) puis un traitement alcalin et enfin un dernier traitement avec les endoglucanases.

Selon une autre étude publiée dans *Bioresource technology* [4], l'ajout d'un raffinage mécanique au traitement alcalin et enzymatique permettrait de diminuer l'alcali effectif (quantité effective en NaOH) de 5.5% à 9%, réduire le taux d'hémicelluloses et augmenter la réactivité de la pâte de 20%.

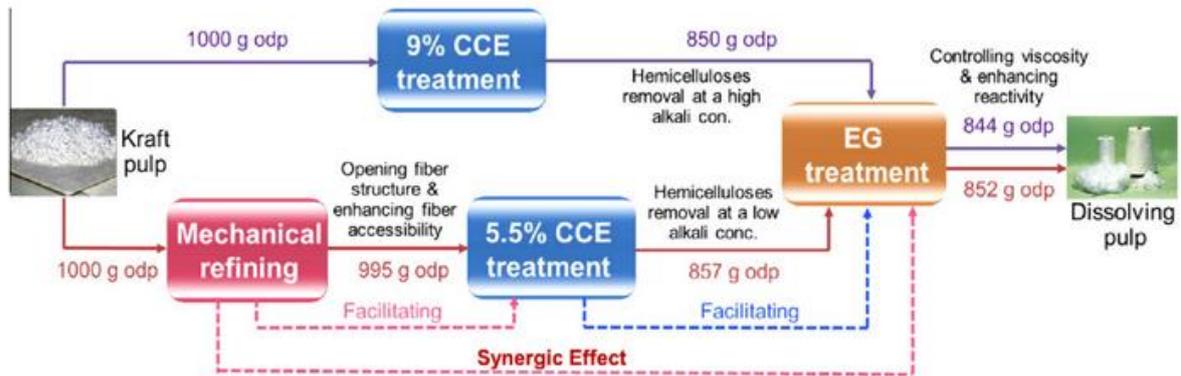


Figure 15 : Schéma de la meilleure combinaison pour convertir des pâtes à papier en pâte à dissoudre avec la plus grande réactivité possible après une cuisson kraft. [4]

Au final, il apparaît que le traitement le moins coûteux et le plus efficace en terme de réactivité de la pâte serait un traitement mécanique en sortie de cuisson kraft pour ouvrir la structure fibreuse et accroître l'accessibilité de la fibre, puis un traitement alcalin pour enfin finir par un traitement aux xylanases et aux endoglucanases pour éliminer les hémicelluloses et améliorer la réactivité.

Cuisson bisulfite :

L'importante capacité des fibres à gonfler et la facilité d'accès des hémicelluloses dans la pâte bisulfite en font une matière première facile à utiliser en tant que pâte à dissoudre.

D'après une étude parue dans Cellulose Chemistry and Technology [5], les xylanases augmentent la blancheur de la pâte bisulfite, diminuent le taux d' α -cellulose, la charge chloré (quantité de chlore nécessaire au blanchiment des fibres) et flexibilisent les fibres. Elles permettent également d'enlever les pentoses même si leur élimination ne dépasse pas 50%. Alors qu'il peut être intéressant d'associer les xylanases avec du raffinage pour la pâte kraft (car cela permet de diminuer l'énergie et la quantité de soude consommée), cela ne présente que peu d'intérêt dans le cas de pâtes bisulfite.

Les pâtes bisulfite sont plus affectées par la cellulase. Elles devraient être traitées avec un faible dosage de cellulase pour être le plus efficace possible.

2) Procédés de transformation de la pâte à dissoudre et domaines d'application

La pâte à dissoudre est utilisée dans de nombreux secteurs tels que l'industrie du textile, de la chimie, pharmaceutique, agroalimentaire et dans la plasturgie. On distingue deux grandes familles de produits issus de la pâte à dissoudre : les dérivés de celluloses et la cellulose régénérée. Il existe plusieurs procédés de transformation de la pâte à dissoudre comme l'etherification, l'estérification et la xanthation.

Sur la figure 16, on peut observer les nombreux produits finis issus des différents procédés de transformation tel que la viscose issue de la xanthation de la pâte à dissoudre ou encore certains liants ou colles obtenus par etherification.

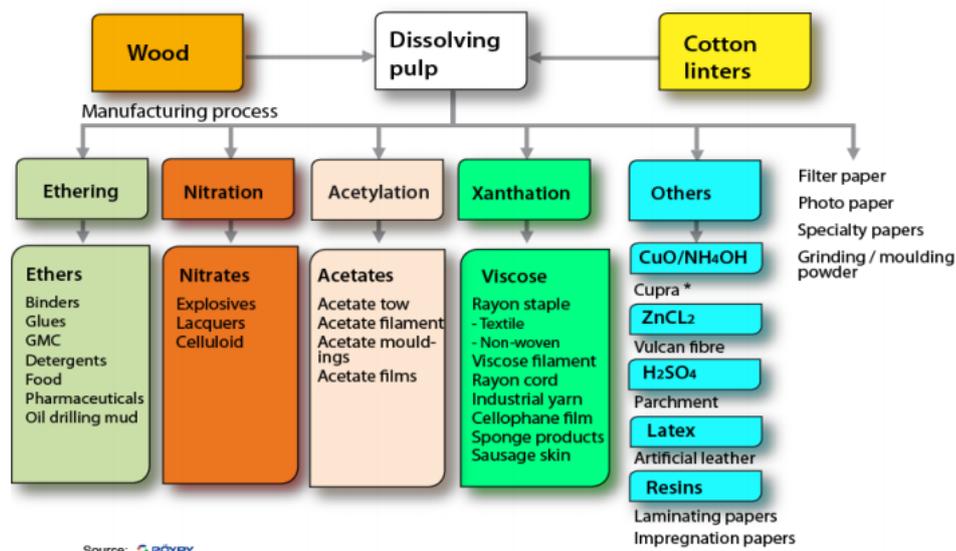


Figure 16: Produits issus de la pâte à dissoudre [Pöyry, 2011]

a) Production de cellulose régénérée:

Objectif : Production de fibres textiles à partir de biomasse lignocellulosique (bois).

La production de cellulose régénérée est en développement de par la demande en forte croissance sur le marché du textile (principalement en Chine). La viscose est un substitut au coton et est une alternative aux produits issus de la pétro-industrie.

Procédé viscose: Le principe du procédé viscose repose sur la dissolution de la cellulose grâce à la modification de ses groupements hydroxyles par le disulfure de carbone (CS₂), puis sur sa précipitation en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄) dans le but d'obtenir des fils pour l'industrie du textile. Cette technique reste cependant très polluante car elle génère des composés soufrés dû à la non recyclabilité du CS₂.

Procédé Lyocell : Il présente une alternative à la formation du xanthate de cellulose lors du procédé viscosé qui est assez polluant. Cette technique utilise du *N*-Méthylmorpholine-*N*-Oxide (NMMO) comme solvant afin de dissoudre directement la cellulose. Non toxique et recyclable, le NMMO a un faible impact sur l'environnement. Ce procédé permet d'obtenir des propriétés de résistance des fibres à l'état humide, plus stables au séchage et au lavage.

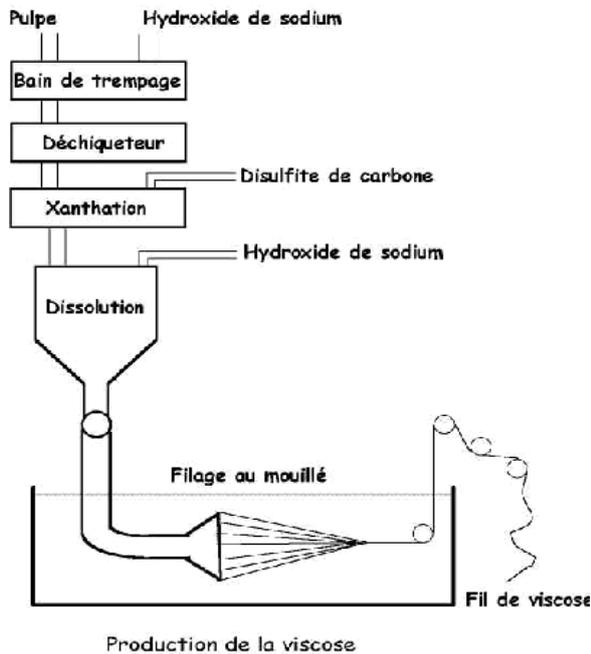


Figure 17 : Schéma du procédé viscosé
[Memotextile.free.fr]

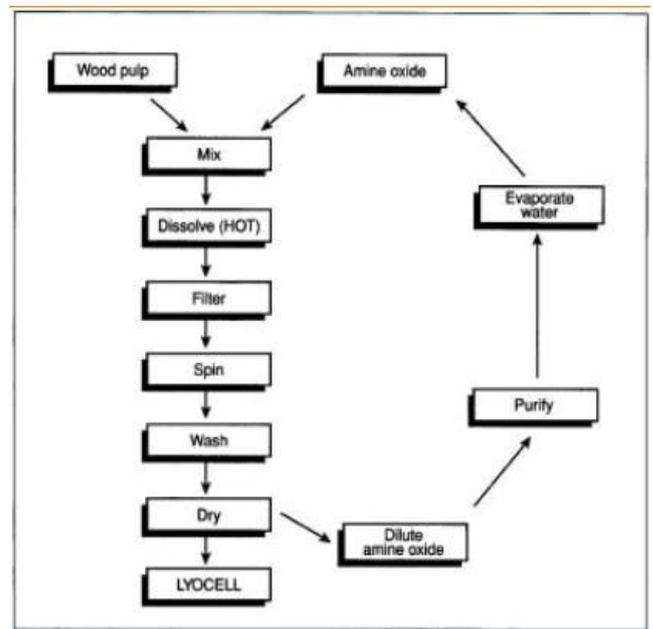


Figure 18 : Etapes de fabrication procédé lyocell
[Woodward A. How products are made - volume 5 : lyocell]

Avec la cellulose régénérée issue de l'opération de xanthation, on peut aussi produire des films de cellophane par extrusion, des éponges celluloses, et des liants pour sauces.

b) Production d'éther de cellulose:

Les éthers de cellulose se décomposent en plusieurs sous-produits (carboxyméthyl cellulose, ethyl cellulose, methyl cellulose), on les obtient en 2 étapes :

- Formation d'une cellulose alcaline (cellulose + NaOH).
- Réaction de cette cellulose avec un dérivé de chlore.

Ces éthers de cellulose peuvent être trouvés entre autre dans le papier, les détergents, les produits cosmétiques et textiles.

c) Production d'esters de cellulose:

Les esters de cellulose se décomposent aussi en plusieurs sous-produits (acétates de cellulose, nitrates de cellulose).

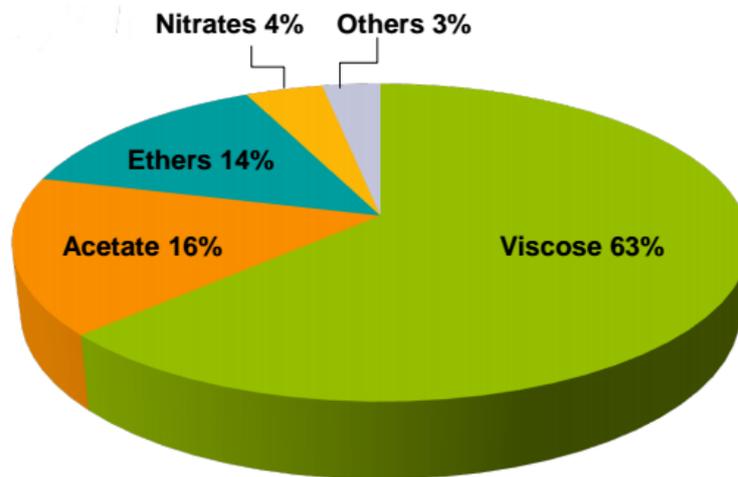
L'acétate de cellulose est un plastique thermoformé facile d'utilisation qui peut être utilisé dans la fabrication de filtres à cigarettes, de branches de lunettes et dans le domaine textile (pour ajouter de la douceur). Il est formé à partir d'une réaction de l'anhydride acétique en présence d'acide acétique et d'un catalyseur (H_2SO_4).

Le nitrate de cellulose est utilisé comme explosif mais aussi dans les peintures et les encres.

Remarque :

La répartition des différents types de produits transformés à base de pâte à dissoudre est la suivante pour une production de 4.2M tonnes en 2008 :

- Cellulose régénérée (procédés viscose et Lyocell) : 3 MT
- Esters de cellulose (acetates, nitrates) : 1 MT
- Ethers de cellulose : inférieur à 1 MT



Total 4,2 Mton (2008)

Figure 19 : Distribution des produits dérivés de la pâte à dissoudre [Pöyry, 2011]

Conclusion de l'étude technologique :

Lors de cette étude de veille technologique sur la pâte à dissoudre et le raffinage enzymatique, nous avons vu que les cellulases et les xylanases étaient les enzymes les plus intéressantes à utiliser. Leur intégration dans les différents procédés de fabrication présente de nombreux avantages en terme de réduction des coûts de production (20% en moins), d'impact environnemental et d'amélioration de la qualité de la pâte (réactivité, pureté et lancheur). Un traitement enzymatique est d'autant plus avantageux s'il est associé à une opération de raffinage qui permet d'ouvrir la structure fibreuse (voir p.17) et donc de favoriser l'action des enzymes (voir p.15-16) dans le but d'augmenter la réactivité de la pâte et l'accessibilité de certains sites. il est important de noter que l'efficacité de ces traitements varie avec le type de cuisson utilisé. Ces procédés ont l'avantage de pouvoir être intégrés dans les différentes lignes de production actuelles (voir p.9). Le marché des produits issus de la pâte à dissoudre étant en expansion, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés de fabrications plus écoresponsables, ce que peuvent apporter les différents traitements proposés dans cette étude.

IV. Etude du marché de la pâte à dissoudre et de la viabilité économique de notre solution technique

1) Etude de la dynamique de marché

a) Analyse de la demande en matière de pâte à dissoudre

En 2013, la demande en pâte à dissoudre s'élevait à 6 millions de tonnes dans le monde (figure 20). La tendance observable rend compte d'une hausse continue de cette demande. Au début des années 70, l'éclosion des fibres synthétiques peu chères comme le nylon, le polyester ou le polypropylène ont fait diminuer la demande en viscosse et donc en pâte à dissoudre (la viscosse étant le principal produit issu de la pâte à dissoudre). Ce déclin de la demande s'étala sur plus de 20 ans et se répercute sur la production (figure 21). Durant cette période, la demande en pâte à dissoudre était assez basse atteignant un minimum en 2000 (3 millions de tonnes). En effet, les produits issus de la pâte à dissoudre autres que la viscosse étaient peu demandés. Les explosifs étaient fabriqués à partir de matériaux non cellulosiques et la rayonne, utilisée pour la fabrication de pneu, était parfois remplacée par des alliages entre métaux et polyesters. La demande a depuis retrouvé une certaine croissance passant de 3 millions à environ 6 millions en 13 ans.

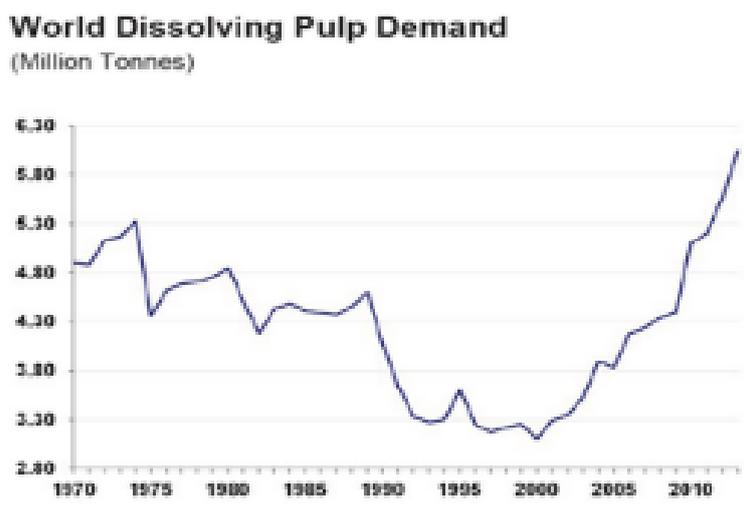


Figure 20: Evolution de la demande en pâte à dissoudre [C. Chirat, Pagora]

b) Evolution de la production :

Environ 5 millions de tonnes de pâte de cellulose issue du bois, sur un total de 150 millions de tonnes produites chaque année, sont destinées à la pâte à dissoudre (figure 21). La production de pâte à dissoudre a diminué à partir des années 80 passant de 4.9 millions en 1980 à environ 3 millions de tonnes en 2001. La production a ensuite connu une croissance pour remonter à 4 millions de tonnes en 2009. Le marché est en expansion grâce à la forte croissance de la production asiatique (en particulier en Chine), liée à la hausse de la demande en viscosse, mais aussi grâce aux nouvelles applications de la pâte à dissoudre pour substituer des produits issus du pétrole par des matériaux biosourcés. Dans le monde, la production de pâte à dissoudre se concentre dans les régions possédant de grandes forêts (Amérique du Nord, Afrique du Sud et Brésil). Entre 2010 et 2012, la Chine s'est hissé parmi les plus gros producteurs de pâtes à dissoudre.

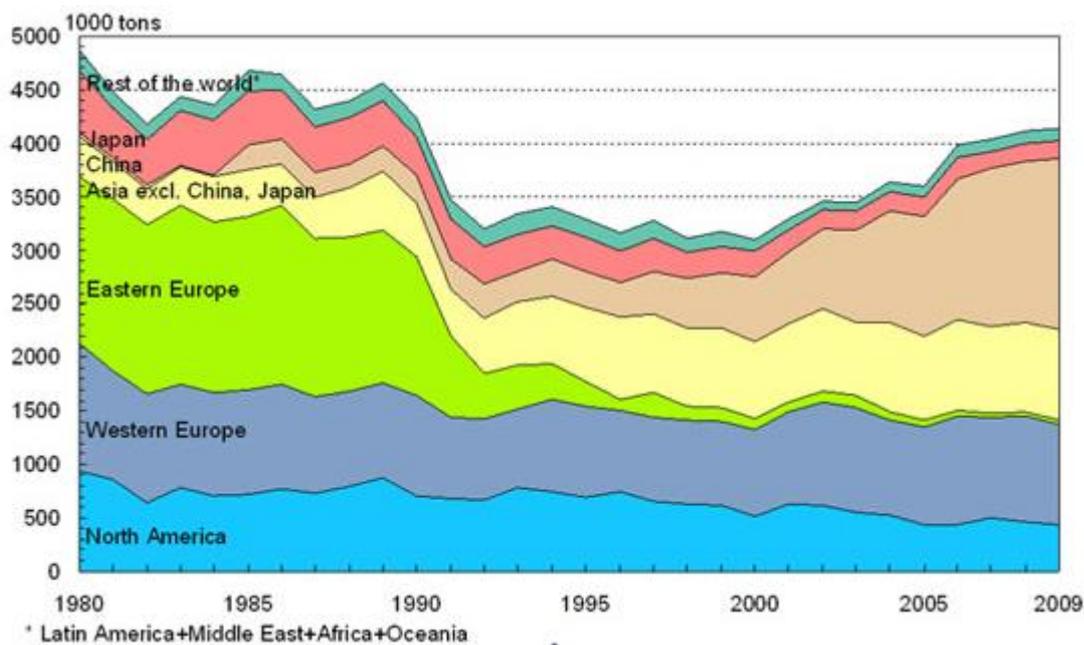


Figure 21 : Evolution de la production de pâte à dissoudre et autre pâte à haut degrés de cellulose α [Pöyry, 2011]

Le potentiel de production de pâte à dissoudre dépend d'un facteur en particulier: C'est la demande en viscosse. L'évolution de la demande du marché "haut degré alpha" qui correspond aux dérivées cellulosiques que sont l'acétate de cellulose et les éthers de cellulose, impacte aussi mais dans une moindre mesure le potentiel de production de la pâte à dissoudre [16]. Il faut savoir que les éthers de cellulose sont des produits qui ont une forte croissance.

World Dissolving Pulp Usage by Major End Use

(Million Tonnes)

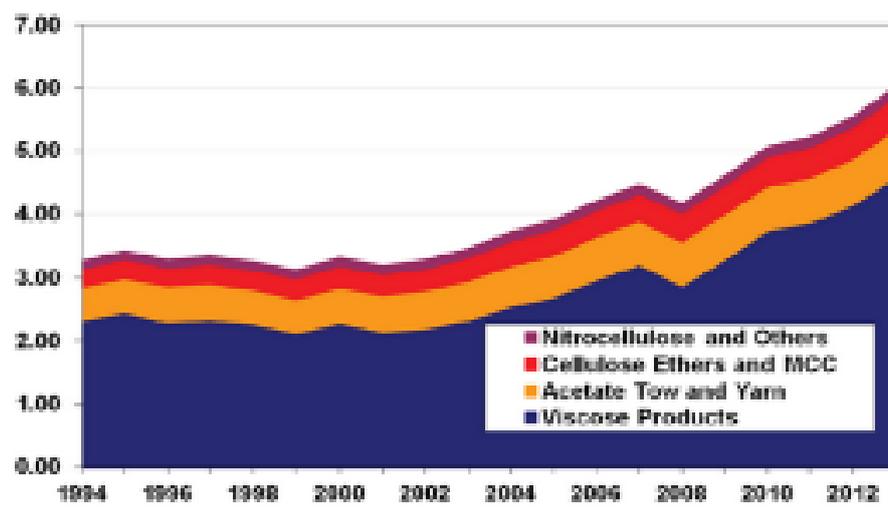


Figure 22 : Evolution de la répartition de la demande en produits finis issus de la pâte à dissoudre [C.Chirat, Pagora]

L'étude du marché de la pâte à dissoudre en Chine est représentative de la corrélation entre la production de pâte à dissoudre et l'évolution du marché textile. En 2010, la capacité de production de pâte à dissoudre en Chine est estimée à 240 000 tonnes. La demande considérable a encouragé beaucoup d'entreprises à développer de nouveaux projets de constructions d'usines ce qui a permis une augmentation de la capacité de production à 937 500. Cependant, en raison d'une baisse de la demande textile sur le marché mondial, et une diminution du prix de la pâte, le marché des produits dérivés de la pâte à dissoudre a subi une petite crise ramenant la capacité de production de la pâte à dissoudre à 335 000 tonnes.

c) L'évolution des prix de vente de la pâte à dissoudre:

En 2008, les échanges mondiaux de pâte chimique de bois à dissoudre représentaient un montant de 2059 M USD (Millions United States Dollar) [17]. Les principaux pays importateurs sont la Chine, l'Allemagne, les Etats-Unis et le Japon. Les principaux exportateurs sont les Etats-Unis, le Canada et l'Afrique du Sud.

En comparant les prix de la pâte à dissoudre par rapport aux pâtes traditionnelles (destinées au papier) d'après les données de FORTRESS Paper, on remarque que le prix de la pâte à dissoudre est supérieur à celui de la pâte à papier kraft de résineux blanchi NBSK (Nordic Bleached Softwood Kraft) (1089 CA\$/t) contre (850 CA\$/t) en moyenne en 2010. En convertissant ces montants en euros (1 euro équivaut à environ 1,43 dollars canadien), on obtient un montant de 761 €/t pour la pâte à dissoudre contre 594 €/t pour la pâte à papier.

Le prix de la pâte à dissoudre était en croissance depuis 2009, après une légère baisse, grâce à la forte demande de ce type de pâte en Chine. Cependant, après avoir atteint un pic en 2010, la courbe du prix de cette pâte commence à diminuer.

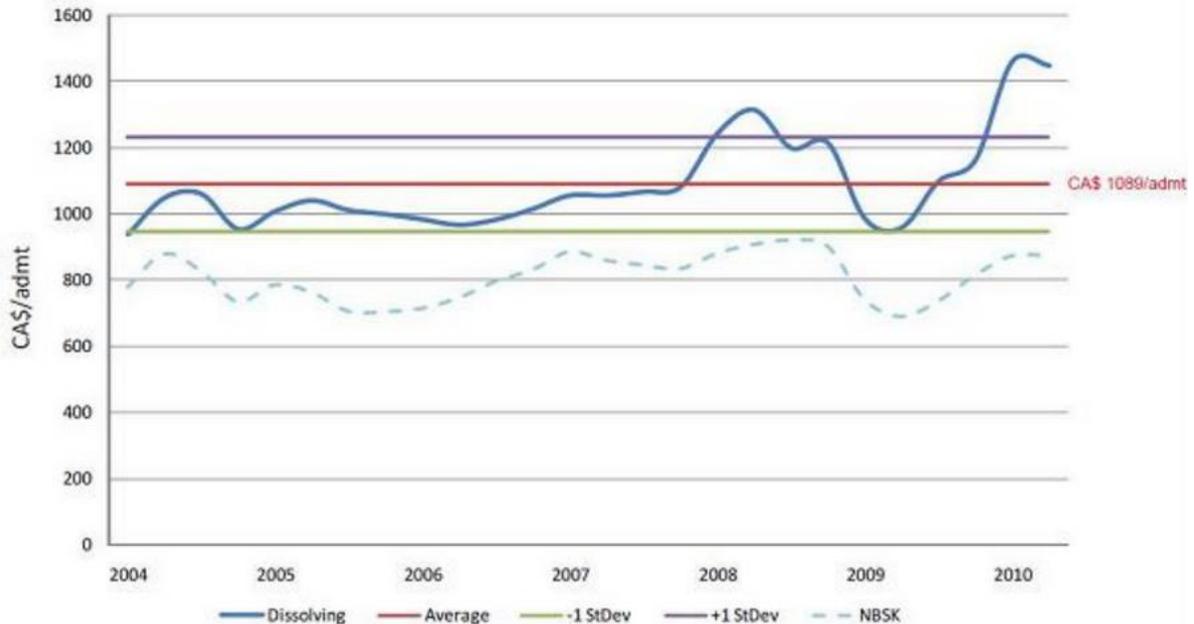


Figure 23: Prix de la pâte à dissoudre par rapport à la pâte à papier (Pâte Kraft de feuillus blanchie) [Fortress Paper (FOEX values), 2010]

Une étude de Poyry réalisée en 2011 rend compte de l'évolution prévisionnelle du prix de la pâte à dissoudre au cours des prochaines années (figure 24). Suite à l'augmentation des prix de la pâte à dissoudre en 2009 dû à la reprise économique, la courbe du prix atteint un pic. Poyry prédit une forte baisse des prix de la pâte à dissoudre à partir de cette année et ce, du fait d'une forte demande prévisionnel et d'une capacité de production plus développée.

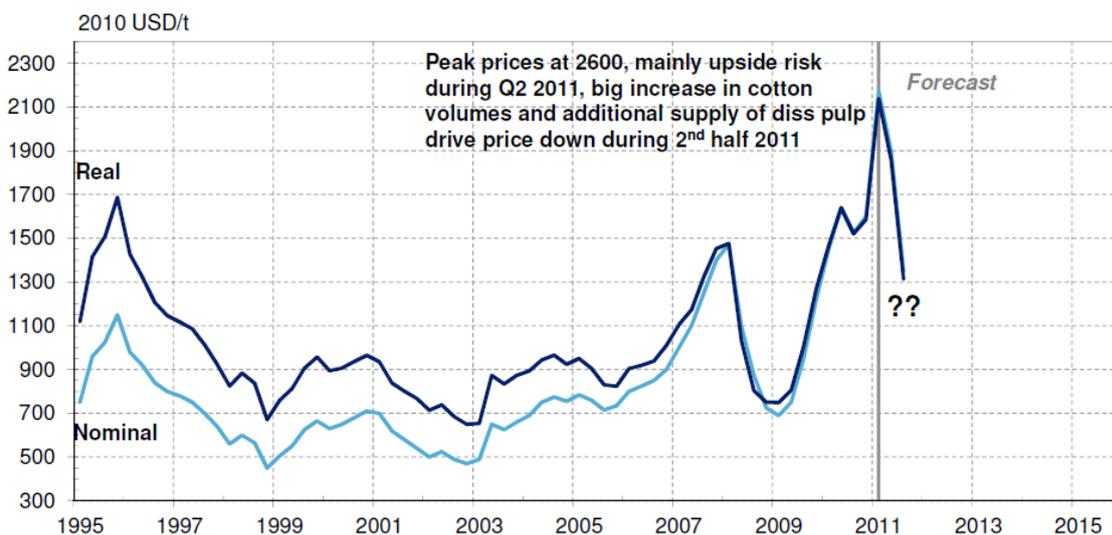


Figure 24: Prix de la pâte à dissoudre [Poyry, 2011]

Après avoir étudié l'évolution du prix de la pâte à dissoudre, il est nécessaire de détailler plus amplement les prévisions de la demande en pâte à dissoudre. La principale tendance observable est une augmentation constante de la demande en pâte à dissoudre. Le graphique ci-dessous (figure 25) nous indique que d'ici à 2025, la production de pâte à dissoudre augmentera linéairement. Les prévisions exactes sont difficilement exploitables, les résultats se basent uniquement sur la tendance observable.

The world demand for dissolving pulp is expected to grow from 4.1 million ADt/a in 2008 to 6.3 million ADt/a by 2025

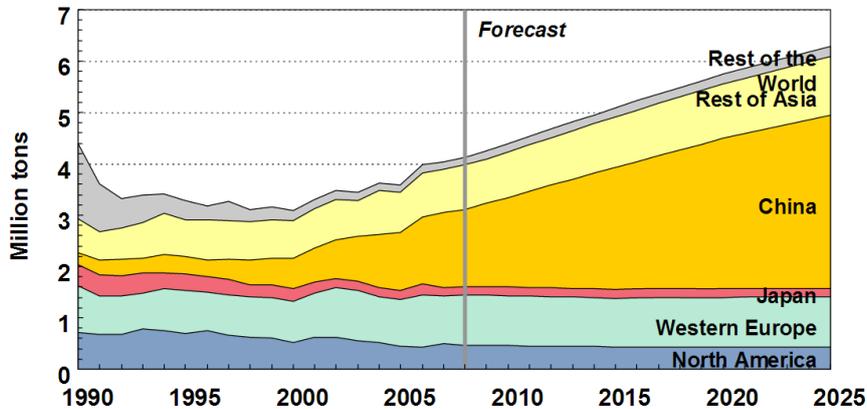


Figure 25 : Evolution de la demande en pâte à dissoudre [source: Poyry]

2) Analyse concurrentiel de notre solution technique

a) Etude des acteurs et du diagramme de Porter

En ce qui concerne la répartition de la production des différents acteurs, cinq groupes produisent environ 50 % de la production totale. Le leader est Saiccor Sappi (Afrique du sud) avec une capacité de production s'élevant à 800 000 tonnes.

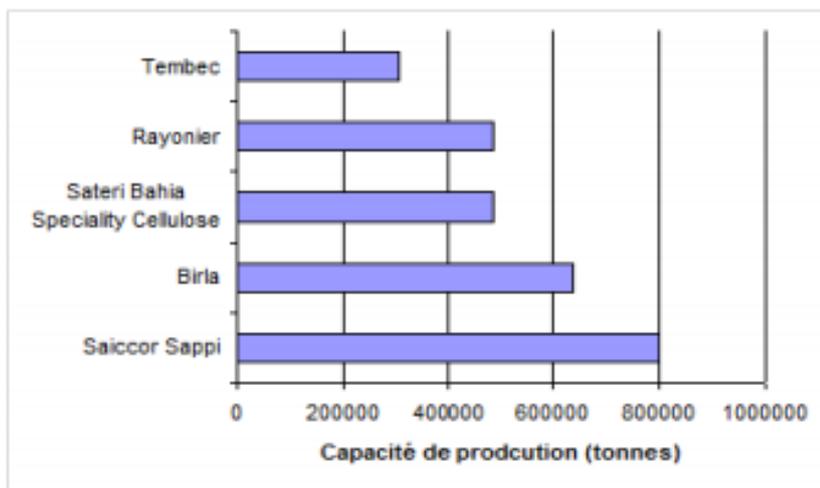


Figure 26 : Répartition de la production de pâte à dissoudre pour les principaux acteurs (2008)

Diagramme de porter

Le diagramme de Porter [figure 27] permet de simuler une situation de concurrence de notre solution technique pour améliorer les procédés de fabrication de la pâte à dissoudre.

On peut tout d'abord identifier les différents fournisseurs et leur pouvoir de négociation. La matière première de la pâte à dissoudre est la biomasse végétale (feuillus et résineux), on retrouve donc tous les fournisseurs de bois classique des papetiers. On retrouve également les grandes entreprises de l'industrie de la chimie, bien connues de l'industrie papetière, comme Solvay et Arkema pour l'approvisionnement en produit chimiques nécessaires à la cuisson et aux étapes de blanchiments. Les fournisseurs d'enzymes quant à eux ne sont pas historiquement très en lien avec les producteurs de pâte, ce qui développera de nouveaux partenariats industriels. On peut supposer que leur pouvoir de négociation sera plus faible que celui des fournisseurs déjà établis des producteurs de pâte à papier classique (qui peuvent posséder certains équipements chez leurs clients et imposer leurs prix).

Dans les nouveaux procédés entrants dans la production de pâte à dissoudre, notons que la steam explosion et les organo solvants pourraient venir concurrencer les moyens de production actuels et faire de l'ombre à la diffusion de notre solution technique. Ces techniques ne sont encore qu'à l'état de recherche et sont développés par Valmet et Andritz, déjà fournisseurs de matériels de cuisson.

On remarque que parfois les transformateurs de pâte à dissoudre en produits finis sont également des fabricants ou les fournisseurs de pâte. Par exemple, Solvay produit des acétates de cellulose et fournit les produits nécessaires à la production de cellulose de spécialité ou encore Tembec qui gère aussi bien la production et la transformation de produits destinés à l'industrie de la plasturgie. Cela peut créer des lobby de la part de certains transformateurs qui s'opposerait au développement de nouveaux procédés favorisant l'utilisation de produits alternatifs à ceux qu'ils vendent traditionnellement.

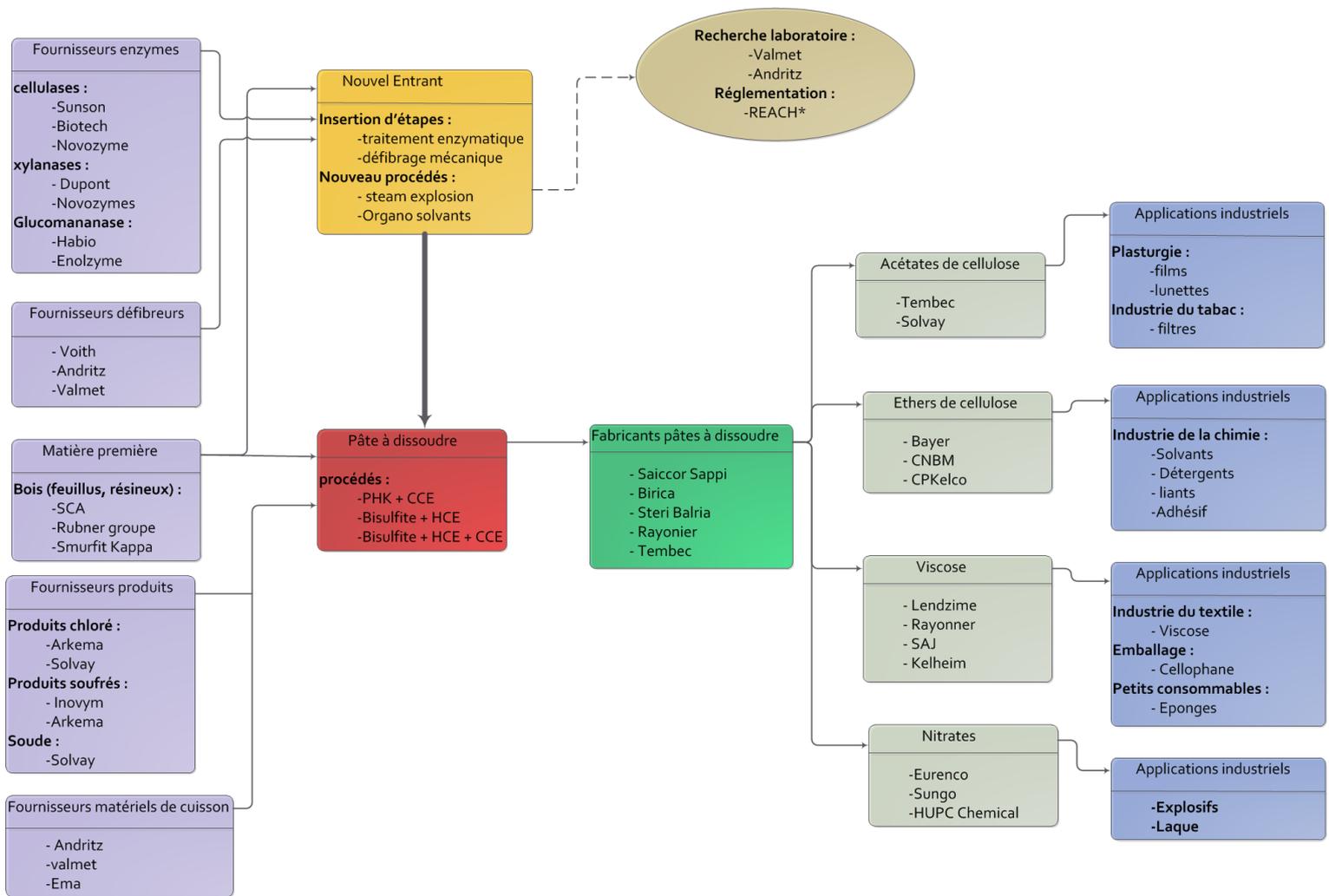


Figure 27: Diagramme de porter de la situation concurrentiel du couplage traitement enzymatique/mécanique.

En conclusion, le marché de la pâte à dissoudre est composé d'acteurs qui peuvent à la fois être fournisseurs de matières premières, producteurs et transformateurs. Certaines nouvelles technologies entrant dans ce marché de niche peuvent donc être mal accueillies par ces derniers si elles compromettent leurs ventes. Il faut donc que ces nouveaux entrants soient développés progressivement par ces acteurs déjà en place. On peut noter que de nombreux producteurs de pâte de bois se situent à la fois sur le marché de la pâte à papier et de la pâte à dissoudre. Cette situation peut permettre un basculement rapide d'une production à une autre et amener notre solution technique à se développer aussi bien pour la production de pâte à dissoudre que pour celle de la pâte à papier.

b) Etude des variables essentielles et matrice SWOT

Variables essentielles

Grâce à l'analyse du diagramme de Porter, on peut identifier les variables essentiels de notre nouvelle technologie et de l'environnement dans lequel elle pourrait se développer pour mieux appréhender ses forces, ses faiblesses et son potentiel insertion dans le marché de la pâte à dissoudre.

Variables Internes Technologiques :

- Réactivité au sens large de la pâte à dissoudre.
- Pureté en cellulose de la pâte à dissoudre.
- Energie nette massique du raffinage.
- Distribution du DP de la pâte.

Variables Internes Économique :

- Prix des enzymes.
- Obtention des enzymes.
- Coût énergétique.

Variables externes Technologique :

- Réglementation pour l'industrie du textile (interdiction possible du CS2 dans le procédé viscosé).
- Concurrence des procédés steam explosion et organo-solvant.

Variables Externes Économique :

- Écart entre le prix de la pâte à papier et de la pâte à dissoudre.
- Demande en acétates (pour remplacer les pétro-plastiques).
- Demande en viscosé.

Matrice SWOT :

Après avoir identifié les différentes variables internes et externes au système économique dans lequel s'inscrit notre technologie, nous avons réalisé l'étude des différentes forces et faiblesses du couplage d'un traitement enzymatique avec un traitement mécanique pour la production de pâte à dissoudre et les avons combinées avec celles des opportunités et des menaces de son environnement, afin d'aider à la définition d'une stratégie de développement.

Ainsi, on peut remarquer que cette technologie possède de nombreuses forces, notamment sur le plan environnemental. En revanche, le procédé possède quelques faiblesses comme son coût de fonctionnement relativement élevé et ses effets parfois variables. Enfin, l'industrie de la pâte à dissoudre étant un secteur très concurrentiel, cette innovation présente plusieurs opportunités en matière de diversification et baisse des gains de coûts de production.

Forces	Faiblesses
<ul style="list-style-type: none"> - Produit à forte valeur ajoutée (1089\$/T contre 800\$/T pour la pâte à papier). - Réactivité de la pâte plus importante. - Valorisation des sous-produits (hémicelluloses, cations métalliques, extractibles). - Ouverture de la paroi fibreuse. - Réduction des coûts énergétiques (Pnet de raffinage plus faible). - Enzymes non-toxique et plus éco-responsable que les produits chimiques. - Augmentation de la capacité et qualité de liaison des fibres. - Conservation du milieu enzymatique au cours du traitement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prix des enzymes très élevé (10 fois plus que la pâte). - Problème de contrôle du DP. - Efficacité du traitement enzymatique diffère selon le type de pâte. - Risque de dégrader la pâte si les enzymes sont mal dosées. - Grande variabilité des résultats. - Procédés non mature.
Opportunités	Menaces
<ul style="list-style-type: none"> - Répondre aux réglementations REACH. - Faciliter la transformation de la pâte. - Réduction de l'impact environnemental du blanchiment. - Possibilité de développer de nouveaux brevets. - Diversification de l'activité des usines de pâte à papier au domaine de la pâte à dissoudre. - Remplacer les produits issus du pétrole par des matériaux biosourcés. 	<ul style="list-style-type: none"> - Variation du prix de la pâte à papier. - Milieu très concurrentiel (ruée vers la production et surcapacité). - Concurrence avec d'autres procédés (steam explosion, organo-solvants). - Impact négatif d'un durcissement de REACH sur la consommation de pâte à dissoudre.

Figure 28 : Matrice SWOT du couplage raffinage/traitement enzymatique.

3) Scénarios de développement de la technologie

Scénario tendanciel - 2025 : La pâte à dissoudre, un marché de niche qui se maintient

Hypothèses :

- La quantité de pâte produite augmente lentement (60% de chance de réalisation).
- L'industrie de la pâte à papier en Europe se porte mal et migre vers le marché de la pâte à dissoudre (20% de chance de réalisation).
- La pâte à dissoudre reste un produit à forte valeur ajoutée (80% de chance de réalisation).
- La technologie enzyme/raffinage se développe dans plusieurs lignes de production des pays développés (40% de chance de réalisation).
- Un travail de recherche supplémentaire est réalisé sur l'action des enzymes sur les fibres de bois (60% de chance de réalisation).
- Les fournisseurs d'enzymes se tournent de plus en plus vers les papetiers et développent de nouvelles souches (30% de chance de réalisation).

Le secteur de la production de pâte à papier vierge en Europe étant en baisse à cause de la concurrence des usines d'Amérique Latine et de la politique du recyclage, les acteurs se tournent vers la production de pâte à dissoudre qui est un produit à plus forte valeur ajoutée. Pour cela, ils transforment leur usine en intégrant des étapes de raffinage et de traitements enzymatiques. La qualité de la pâte obtenue étant supérieure en termes de réactivité au sens large, le marché se porte bien. Ce marché permet aux différents acteurs de se développer et la part des produits issus de la pâte à dissoudre augmente. Cependant, le secteur continue à produire de faibles volumes car la demande n'est pas mondiale. En effet, les pays émergents ne se tournent pas encore vers ces produits généralement plus chers. Le marché de la pâte à dissoudre se développe, innove et se porte bien mais reste encore un marché de niche.

Probabilité de réalisation du scénario : 60 %.

Scénario optimiste - 2035 : Les produits issus des pâte à dissoudre deviennent le fer de lance de la bioéconomie

Hypothèses :

- L'utilisation des biotechnologies se démocratise (60% de chance de réalisation).
- Les fournisseurs d'enzymes se tournent de plus en plus vers les papetiers et développent de nouvelles souches (30% de chance de réalisation).
- Les producteurs adoptent en masse la technologie enzymes/raffinage (10% de chance de réalisation).
- L'économie se tourne très rapidement vers des produits issus de la biomasse (60% de chance de réalisation).
- La demande en pâte augmente (50% de chance de réalisation).
- Le prix des enzymes diminue progressivement (70% de chance de réalisation).

Le couplage du traitement enzymatique et du raffinage a démontré son efficacité et s'est démocratisé. Les étapes de transformation de la pâte à dissoudre ont été simplifiées (grâce à la production d'une pâte plus réactive), ce qui a contribué à la baisse des coûts des produits finis. L'utilisation de ces produits a donc augmenté ce qui a entraîné une croissance de la demande de production de pâte à dissoudre (principalement en Chine). Le secteur se porte bien et peut investir dans la recherche et le développement de ces nouveaux procédés, ce qui engendre un intérêt encore plus fort sur ces biotechnologies et permet de baisser les prix de ces dernières. Tout ceci est également favorisé par une politique de production de plus en plus respectueuse de l'environnement. Les produits issus de la pâte à dissoudre gagnent des parts de marché dans les bioplastiques et le traitement enzymatique est fortement valorisé pour son faible impact sur l'environnement.

Probabilité de réalisation : 20 %.

Scénario pessimiste - 2025 : Le couplage entre enzyme et raffinage pour la production de pâte à dissoudre, une fausse bonne idée

Hypothèses :

- La réglementation REACH se durcit et interdit certains produits (60% de chance de réalisation)
- Les solvants fossiles jusqu'ici bon marchés sont interdits ce qui oblige les producteurs à se tourner vers des produits plus verts mais beaucoup plus cher (50% de chance de réalisation).
- Le couplage raffinage/enzyme n'est pas assez compétitif et ne développe pas suffisamment pour que son coût diminue (20% de chance de réalisation).
- Les lobbies et la pression des fournisseurs ont empêché les producteurs de se tourner vers les biotechnologies (10% de chance de réalisation).

Les enzymes se sont avérées être trop difficiles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle (prix des enzymes élevés et leur efficacité est trop fluctuante) ce qui a conduit à l'augmentation du prix de la pâte à dissoudre. De plus, les problèmes environnementaux font que le procédé viscosité au CS₂ est interdit. Cet abandon se répercute sur la production de pâte à dissoudre. Les nombreuses usines qui se sont diversifiées dans ce secteur ne peuvent plus écouler leurs stocks car la demande diminue, ce qui entraîne une crise du marché. Le prix de la pâte chute et les différents acteurs n'arrivent plus à assumer le coût de ces nouvelles technologies. Ils se tournent vers de nouveaux procédés qui pourraient être moins onéreux comme la steam explosion et les organo-solvants.

Probabilité de réalisation : 20 %.

Conclusion de l'étude du potentiel d'insertion de notre technologie sur le marché

Grâce à notre étude économique, nous avons constatés que le marché de la pâte à dissoudre est un marché de niche et que ses produits sont à haute valeur ajoutée. En effet, la production mondiale de pâte à dissoudre reste faible (5 Millions de tonnes/an) comparé à celle de la pâte à papier (1520 Million de tonnes/an) et son prix plutôt élevé (760€/t). Cependant, les différents produits issus de la pâte à dissoudre sont de plus en plus diverses et tendent à se démocratiser, ce qui promet une forte croissance de la production dans les prochaines années. Ainsi ce secteur en croissance risque d'attirer de nouveaux acteurs qui pourraient venir entrer en concurrence avec les acteurs déjà établis, souvent des industriels de la pâte à papier. C'est pourquoi notre solution technologique a de fortes chances de s'imposer dans la mesure où elle permet de diminuer les coûts de production, d'améliorer la qualité de la pâte et respecter les nouvelles contraintes environnementales. Il faudra pour qu'elle s'impose que les différents acteurs développent de nouveaux partenariats avec les fournisseurs d'enzyme afin d'optimiser au mieux leur action et minimiser la variabilité du traitement.

IV. Conclusion générale

Notre étude nous a permis de faire le point sur les récentes innovations et avancées technologiques en matière de production de pâte à dissoudre. Dans la partie technique, nous avons vu que la pâte à dissoudre était produite par les procédés PHK+CCE et bisulfite + HCE. Nous avons étudié le potentiel gain pouvant être obtenus par l'insertion d'une étape de raffinage couplée à un traitement enzymatique. En particulier, ce traitement pourrait accroître la réactivité de la pâte (pour faciliter ainsi les étapes de transformations qui suivront) et diminuer l'impact environnemental. On retiendra que le traitement est optimal avec une étape de raffinage mécanique en sortie de cuisson kraft pour ouvrir la structure fibreuse et accroître l'accessibilité de la fibre, puis un traitement alcalin pour enfin finir par un traitement aux xylanases et aux endoglucanases pour éliminer les hémicelluloses et améliorer la réactivité pour les pâte kraft. En ce qui concerne les pâtes bisulfites, nous recommandons de les traiter avec un faible dosage de cellulase (0.1%) après la phase d'extraction, sans étapes de raffinage pour être le plus efficace possible. De plus, notre étude économique nous a permis de montrer que ces solutions technologiques auront d'autant plus de chance de se démocratiser si les réglementations environnementales s'accroissent. Cependant, nos solutions techniques devront encore être étudiées de façon plus approfondie pour pouvoir s'imposer. Les lobbies des acteurs déjà en place pourraient freiner son insertion dans la mesure où elle amène de nouveaux acteurs sur le marché qui pourrait venir entrer en concurrence avec leurs procédés. Enfin, on notera que ces nouveaux procédés utilisant les biotechnologies représentent une grande opportunité pour les usines de développer de nouveaux brevets, de diversifier leurs activités et, de manière plus large, remplacer les produits issus du pétrole par des matériaux biosourcés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: C.Tian, L.-Q. Zheng, Q.-X.Miao, Y.-H. Ni, Improving the cellulose purity of dissolving pulp by cold caustic extraction. Edition : Chung-kuo Tsao Chih/China Pulp and Paper 34, April 2015.
- [2]: Li Cui, Fatma Meddeb-Mouelhi, Marc Beauregard, Permutation of refining and cellulase treatments determines the overall impact on drainability and strength properties in kraft pulp. Edition: Paper Physics, Nordic Pulp & Paper Research, Journal Vol.31 N°(2) 2016.
- [3]: Viviana Köpcke, David Ibarra, Monica Ek, KTH, Stockholm, Increasing accessibility and reactivity of paper grade pulp by enzymatic treatment for use as dissolving pulp, Edition : Paper Physics, Nordic Pulp & Paper Research, Journal Vol.23 N°(4) 2008.
- [4]: Chao Duan, Saurabh Kumar Verma, Jianguo Li, Xiaojuan Ma, Yonghao Ni, Combination of mechanical, alkaline and enzymatic treatments to upgrade paper-grade pulp to dissolving pulp with high reactivity, Bioresource Technology 200, p.458-463, 2016.
- [5]: Daria Poshina, Evgeny Novozhilov, Modification of spruce sulphite pulp by cellulase treatment, Cellulose Chemistry And Technology, Vol.49 N°(2), p.187-194, 2015.
- [6]: Kay Teschke, Chapitre 72 - L'industrie du papier et de la pâte à papier, site : illicos (<http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo072.htm>).
- [7]: Etude comparative de la fabrication de deux pâtes à papier, ENSEEIHT, site : enseeiht (http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0506/bei/bei_ere/2/html/Binome1/projet/kraft.htm).
- [8]: Sabda Tapin-Lingua, Valérie Meyer, Michel Petit-Conil, Biotechnologie dans l'industrie papetière, techniques de l'ingénieur, 10 nov. 2008.
- [9]: Satyajit Das, Production de celluloses pures à partir de pâte à papier par un procédé propre au peroxyde d'hydrogène catalyse, Université Grenoble Alpes, 2012 (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876881/document>).
- [10]: Anne Michud, Blandine Giustini, Les fibres cellulosiques à usage textile, élèves ingénieurs pagora, Cerig pagora, Mai 2009. (<http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/fibre-cellulose-textile.htm>).
- [11]: Pâte à papier, wikipedia, 20 Août 2016, (https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A2te_%C3%A0_papier)
- [12]: Gordon Floe, Consultant manager chez Pöyry, Dissolving pulp : The great comeback, TAPPI PEERS Dissolving Pulp Forum, 2-3 October, 2011.
- [13]: Etude et suivi des marchés à l'exportation, Etude de marché : Pâtes chimiques de bois, à dissoudre, SmartExport, 2009.

[14]: Global and China Dissolving Pulp Industry Report, 2012-2015, de reportlinker, mai 2013.

[15]: Mariya Marinova, Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case, Chemical Engineering Research and Design, Volume 87, Issue 9, September 2009.

[16]: Rod Young, Chief Economic Advisor to RIS, *2013 Outlook for the Global Dissolving Pulp Market*