

## Des usines de pâte à papier aux bioraffineries, puis à la chimie verte...

Les usines de pâte à papier ont un grand potentiel pour devenir l'un des piliers de la bioéconomie et de la croissance verte. Outre la production traditionnelle de fibre de cellulose et d'électricité, ces usines, fonctionnant comme des «bio-raffineries», peuvent permettre la fabrication en masse et à un coût raisonnable de toute une palette de produits environnementalement performants. Ces produits peuvent trouver une utilisation comme matériaux, composés chimiques et carburants innovants, pouvant se substituer à d'autres matériaux ou matières premières. Quels sont-ils ? Comment peut-on les produire ?

### La fabrication de la pâte à papier : quelles évolutions ?

Tout au long des 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles, les unités de pâtes à papier, qu'elles commercialisent directement leur pâte ou qu'elles soient intégrées sur une fabrication papetière, n'ont cessé d'améliorer leurs procédés de fabrication pour réduire le coût de leur produit et rester, ou tenter de rester, compétitives sur un marché qui s'est progressivement mais totalement ouvert.

Pour autant, les deux familles de procédés de production -mécanique et chimique- (voir encadré 1) sont restées fidèles aux principes initiaux. Mais ils ont progressé en rendement de transformation de la matière première, en récupération des entrants chimiques, en efficacité énergétique, en réduction drastique des rejets et émissions polluantes...tout en améliorant considérablement la qualité et la régularité de la pâte produite. Sur la base de ces procédés efficaces et à impact environnemental maîtrisé, la réduction des coûts s'est prolongée par la diminution des coûts fixes, c'est-à-dire par l'augmentation considérable de la taille des unités de production. Et en la matière, c'est bien la ressource forestière qui dispose du dernier mot. Si la forêt française, diverse et morcelée peut approvisionner une unité de production de 300000 T/an, au Brésil, on peut observer des unités cinq fois plus importantes, environnées de plantations d'eucalyptus à haute productivité sélectionnées pour la qualité de leur fibre. Facile à transporter par voie maritime, la pâte est déchargée dans des ports français bien équipés, ce qui provoque une rude concurrence entre les sites de production, d'autant que la montée en puissance sur les trois dernières décennies des pâtes issues des papiers et cartons recyclés a fortement atténué la croissance du marché des « pâtes vierges ».

#### Encadré 1 Petit rappel sur les procédés de fabrication de la pâte

Pour extraire ces fibres des matières premières lignocellulosiques, (bois principalement mais aussi plantes annuelles telles que coton, lin, chanvre...) deux familles de procédé sont utilisées industriellement : les procédés chimiques et les procédés mécaniques. Les procédés mécaniques, qui représentent 17% de la production mondiale de pâte sont basés sur de la déstructuration mécanique, associée ou non à un traitement thermique, associée ou non à un traitement chimique doux. Les rendements obtenus sont de 85 à 95% de la matière première utilisée et permettent de produire des fibres avec des propriétés spécifiques, notamment optiques. La grande majorité des usines de pâtes sont donc basées sur des procédés chimiques, acides ou alcalins, qui viennent dissoudre la lignine enrobant les fibres pour faciliter leur libération. Le procédé le plus connu et le plus répandu est le procédé Kraft, développé au 19<sup>ème</sup>, permettant de produire des fibres possédant de très bonnes propriétés mécaniques mais dont le rendement bois est naturellement réduit puisque seule la cellulose est conservée (avec un résidu de lignine et une partie des hémicelluloses). Par contre ces unités disposent d'un excédent d'énergie, électrique notamment, du fait de la combustion des liqueurs noires (lignine et hémicelluloses) qui peut naturellement s'employer dans un cadre d'intégration papetière.

## Les tendances actuelles

Ainsi, au début du 21<sup>ème</sup> siècle, suite à plus d'un siècle de perfectionnement du modèle de transformation du bois en pâte, on pouvait observer de gigantesques unités de transformation optimisées au plan des procédés de fabrication et articulées autour d'une ressource dédiée et améliorée génétiquement. Mais au même moment, les problématiques de fin d'un pétrole bon marché, de réchauffement climatique, de gestion durable des espaces forestiers...conduisaient aussi à s'interroger sur l'opportunité de concevoir des unités de fabrication de pâte à papier valorisant de façon beaucoup plus large les composants du bois, à l'image de ce qui se faisait avant l'ère du pétrole, quand le bois servait une multitude de marchés, énergie, carburants, alimentation, chimie...

De telles unités à fins multiples, profitant du savoir-faire de plates formes industrielles spécialisées dans le traitement du bois, mais développant une philosophie nouvelle, celle de la valorisation beaucoup plus fine des composés du bois, et en conséquence développant de nouveaux marchés, certains à créer s'agissant de molécules nouvelles à propriétés spécifiques, d'autres de substitution d'un composé biosourcé au composé équivalent d'origine pétrolière, rentrent ainsi dans la dénomination dénomination de bioraffineries. Ce sont les unités du 21<sup>ème</sup> siècle, au sens d'une économie durable, œuvrant sur une matière première issue d'une gestion durable, tirant parti de la complexité intrinsèque de cette matière première pour en tirer un ensemble de molécules et composés à haute valeur ajoutée, optimisant cela va sans dire les procédés, réduisant les émissions polluantes voire les supprimant, et mettant sur le marché des produits qui en fin de vie seront recyclables. De quelle matière première disposent ces futures bioraffineries ? (encadré 2)

### Encadré 2. La composition du bois en bref

Les matériaux lignocellulosiques sont principalement composés de 45 à 50% de cellulose, de 20 à 25% d'hémicelluloses, de 20 à 25% de lignines. Des matières extractibles en quantité nettement plus faibles (1 à 5%) sont également présentes selon les espèces de bois pour leur protection. Toutes les molécules d'un matériau lignocellulosique sont composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Dans sa globalité, le bois sec est composé de 50% de carbone, 44% d'oxygène et 6% d'hydrogène, avec moins de 1% d'azote et des traces d'éléments minéraux. La cellulose et les hémicelluloses sont des polymères naturels de sucres (glucose, xylose, galactose, mannose, arabinose) alors que les lignines sont des polymères aromatiques tridimensionnels. Les matières extractibles sont des composés de petite taille et de types très variés selon les espèces végétales, qui sont extraites par de l'eau ou des solvants organiques. Les matériaux lignocellulosiques sont des composites naturels qui peuvent être valorisés à différentes échelles (fig. 1).

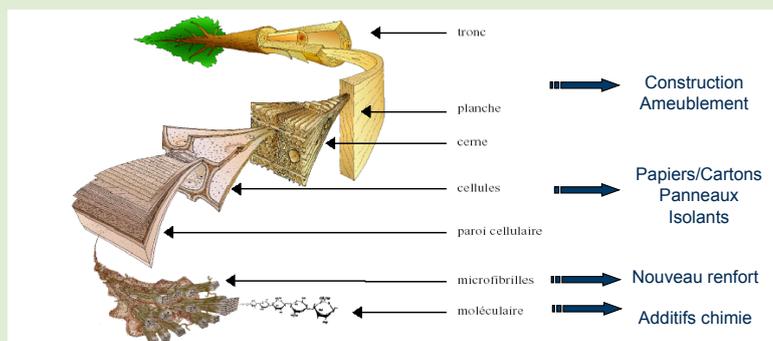
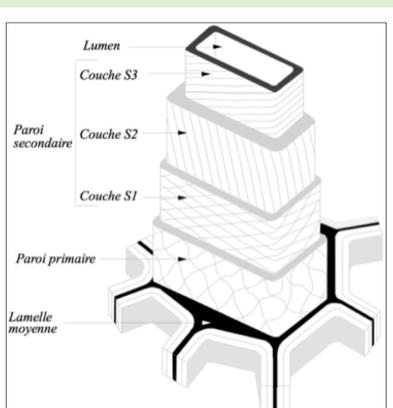


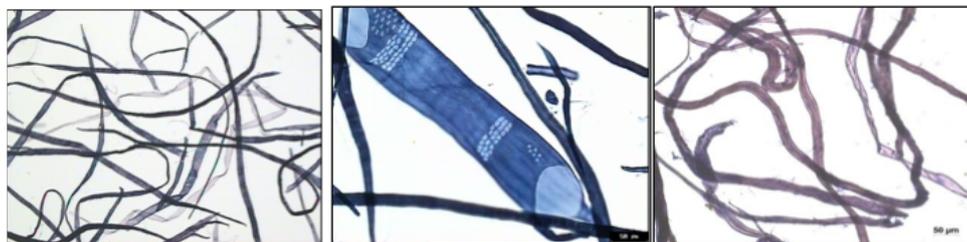
Figure 1. Structure hiérarchique du bois de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (Hamilton, 1998)



La fibre lignocellulosique est elle aussi un matériau composite puisqu'elle est constituée de 2 parois : une paroi primaire et une paroi secondaire, elle-même composée de 3 couches. Chacune des parois est structurée en microfibrilles de cellulose assurant sa structure et ses résistances. Les fibres sont associées les unes par rapport aux autres par la lamelle moyenne (fig. 2).

Figure 2. Structure d'une fibre lignocellulosique.

Les dimensions et les caractéristiques morphologiques des fibres des matériaux lignocellulosiques dépendent des espèces. A partir de ces éléments, il est possible, par observation en microscopie optique, de déterminer le matériau initial. Pour les bois, les fibres issues de résineux sont différentes de celles de feuillus. Les bois résineux se caractérisent par des fibres de printemps et des fibres d'automne alors que les bois feuillus se différencient par des fibres et des vaisseaux (fig. 3). Ce sont les fibres qui sont d'intérêt pour une usine de pâte.



**Figure 3.** *Fibres de bois résineux (gauche), fibres et vaisseau de bois feuillus (milieu) par comparaison avec des fibres de coton (droite) en microscopie optique.*

### De l'usine de pâte à papier aux bioraffineries...

Si la principale activité d'une usine de pâte est de produire ces fibres lignocellulosiques, progressivement, par adjonction de prétraitements et de boucles de production spécifiques, des unités cherchent à produire différents polymères et molécules et servir de nouveaux marchés. Avec les procédés chimiques acides, les réactions chimiques permettent de produire de la cellulose, des lignosulfonates, de la vanilline et de l'éthanol. Les lignosulfonates sont valorisés dans l'alimentation animale, l'agriculture, la construction, les céramiques entre autres. L'usine de Tartas (Tembec), dans les Landes, basée sur ce type de procédé, a ainsi progressivement abandonné la production d'un produit de commodité, très concurrencé (pâte fluff) pour se consacrer à la production de celluloses de spécialités pour la production d'éthers de cellulose, d'acétate de cellulose, de cellulose microcristalline...et alimenter de tous nouveaux marchés liés à la plasturgie, la peinture, le textile. L'ancienne usine de pâte à papier a franchi le pas de la bioraffinerie, un pas décisif pour sa survie (fig.4).



**Figure 4.** *L'usine Tembec de Tartas*

Avec les procédés chimiques alcalins, les réactions chimiques individualisent les fibres tout en extrayant hémicelluloses et lignines. Ces composés sont récupérés sous forme de liqueurs, concentrés et brûlés pour produire de la vapeur. Cette vapeur est utilisée par l'usine dans le procédé mais surtout pour la production d'énergie électrique via des turbo-alternateurs. Les usines modernes de production de pâte chimique fournissent de l'énergie électrique sur les réseaux nationaux. Parallèlement, les matières extractibles issues de la matière première sont valorisées sous la forme de térébenthine et de tall-oil, un complexe d'acides gras et d'acides résiniques qui est traité par l'industrie chimique pour faire de nombreux intermédiaires chimiques.

Cette transition d'une unité de pâte vers une bioraffinerie va encore évoluer avec une meilleure valorisation des composés chimiques du bois. Les hémicelluloses, qui sont extraites et dégradées pendant les réactions chimiques d'extraction, puis brûlées pour la production d'énergie thermique, seront demain en partie extraites de la matière première avant d'entrer dans le procédé de fabrication des fibres. Ces polymères peuvent être considérés comme des molécules plateformes, bases de substitution à la chimie issue des ressources fossiles, s'ouvrant par exemple sur la chimie du furfural, base de matériaux performants de l'industrie aéronautique. Les hémicelluloses peuvent également être valorisées en

De plus, comme pour les hémicelluloses, les lignines sont extraites par le procédé et actuellement brûlées pour produire de l'énergie thermique et électrique. Une partie de cette lignine peut être précipitée pour fabriquer une matière première qui pourrait être valorisée dans de nombreux secteurs industriels : gaz et carburants, bitumes, polymères (grâce aux phénols présents), textiles, fibres de carbone, adhésifs, agents dispersants etc.

Enfin, les matières extractibles, actuellement valorisées sous forme de térébenthine et de tall-oil, seront demain extraites avant l'introduction dans le procédé pour produire de la térébenthine naturelle et des molécules aux propriétés anti-oxydantes et anti-microbiennes d'intérêt pour les industries pharmaceutiques, nutraceutiques et cosmétiques. Il a été démontré que de telles molécules à haute valeur ajoutée pouvaient être extraites des nœuds du bois et des écorces, co-produits actuellement brûlés pour la production d'énergie.

Progressivement, dans l'ensemble des flux liquides et gazeux d'une usine de pâte, il sera économiquement intéressant et pertinent d'identifier des molécules d'intérêt valorisables, notamment dans les effluents de blanchiment des fibres, qui sont actuellement directement traités dans une station d'épuration pour respecter les normes environnementales. L'utilisation optimale de certains réactifs chimiques de blanchiment devraient aussi permettre l'extraction de la lignine résiduelle sous différentes formes chimiques permettant une valorisation des molécules extraites.

### Des bioraffineries à la chimie verte...

La chimie verte se fonde sur des usages non alimentaires des productions agricoles et forestières pour promouvoir le développement durable impliquant le triple aspect sociétal, environnemental et économique. Nous avons vu que les procédés éprouvés et améliorés sur des décennies de chimie du bois (xylochimie) ouvraient dans leur développement sur des possibilités multiples de valorisation des ressources ligneuses dans leur diversité. Mais les procédés eux-mêmes vont encore profondément évoluer au 21<sup>ème</sup> siècle par recours maîtrisé à l'enzymologie, réduisant sensiblement les températures de cuisson du bois, par l'utilisation de procédés mimant des processus naturels (biomimétisme), par recours par exemple à des mélanges eutectiques permettant des fusions à des températures inférieures à chacun des composés pris isolément, et ces procédés plus doux permettront de disposer de molécules organiques mieux préservées ouvrant sur une chimie verte durable. Une chimie verte déjà très avancée dans les laboratoires («cellulose valley» grenobloise notamment) permettant de disposer grâce à la chromatogénie (greffage d'un chlorure d'acide gras sur le groupement -OH de la cellulose) de papiers d'emballage aux barrières biosourcées se substituant aux complexes associant aujourd'hui papier, aluminium et plastique. Des collages « sans colle », par adhésion naturelle de couches nanodimensionnelles de composés affinés faciliteront le recyclage des matériaux en fin de vie. La cellulose microfibrillée et les nanocristaux de cellulose joueront un rôle majeur en médecine demain grâce à leur biocompatibilité.

Nous avons tous oublié que l'ère du pétrole est récente. Mais nous savons que son temps est compté. Les ressources lignocellulosiques, un temps oubliées seront de nouveau demain à la base de notre énergie, de notre industrie, de notre chimie, de notre confort. Les technologies seront au rendez-vous, quand aux ressources, elles dépendent de nos efforts pour les développer, et il y a lieu de s'en préoccuper !

### Ce qu'il faut retenir

- Le secteur de la pâte à papier s'interroge sur l'opportunité de concevoir des unités de fabrication valorisant de façon beaucoup plus large les composants du bois pour les marchés, énergétique, carburants, alimentaire, chimie
- Certaines unités de pâte évoluent déjà vers de véritables bioraffineries
- Les procédés (physiques, chimiques et biologiques) vont également profondément évoluer
- Le contexte de la «croissance verte» est favorable à la valorisation d'une large gamme de produits bio-sourcés