

De la paille au papier

par Hélène MESTDAGH

IUFM Paris - 10, rue Molitor - 75016 Paris

Catherine LAPIERRE

Institut National Agronomique Paris-Grignon - 78850 Thiverval-Grignon

et Jacqueline GUÉ

Lycée Notre-Dame de Sion - 61, rue Notre-Dame des Champs - 75006 Paris

Cet article propose une manipulation de délignification de la paille, illustrant le principe de la fabrication de la pâte à papier. Quelques précisions complémentaires sont apportées sur la constitution des fibres végétales, la production industrielle du papier, la structure et la caractérisation des lignines.

1. INTRODUCTION : CONTEXTE DE L'ÉTUDE

L'industrie papetière produit chaque année environ 170 millions de tonnes de pâte à papier. Plus de 95 % de cette pâte est obtenue à partir de bois (conifères essentiellement), le reste à partir de plantes annuelles (paille de céréales). Les produits papetiers (papiers, cartons) sont constitués de «fibres» végétales. Cette dénomination désigne des cellules aux parois cellulósiques, de forme très allongée (1 à 3 mm), présentes dans les tissus conducteurs et de soutien. La trame du papier est constituée de leur enchevêtrement. Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les fibres presque exclusivement cellulósiques du coton ou du lin (chiffons) constituaient la matière première du papier produit à l'échelle artisanale. La production de papier à l'échelle industrielle a pu se développer grâce à l'utilisation de fibres disponibles en abondance, c'est-à-dire du bois.

Les parois des cellules du bois ou de la paille sont constituées de cellulose (50 % environ), de polyosides non cellulósiques plus complexes (regroupés sous le nom générique d'hémicelluloses, 20 à 30 %) et d'un polymère phénolique particulièrement résistant, la lignine (15 à 30 %). Ce polymère hydrophobe est un facteur essentiel de la résistance mécanique des organes érigés (troncs, tiges...) et du bon fonctionnement des tissus conducteurs (il imperméabilise les vaisseaux). Avec les hémicelluloses, la lignine enrobe les chaînes de cellulose associées en microfibrilles, à l'image du ciment noyant l'armature métallique du béton armé. Les cellules du bois ou de la paille adhèrent très solidement les unes aux autres grâce à ce «ciment» phénolique. Pour

obtenir la pâte à papier à partir de bois ou de paille, il faut décoller les cellules les unes des autres afin de pouvoir les enchevêtrer. Ce «défibrage» est réalisé en éliminant la lignine par dégradation chimique (obtention d'une pâte à papier chimique) ou en la ramollissant par traitement thermo-mécanique (obtention d'une pâte à papier mécanique). La majorité de la pâte à papier est de la pâte «chimique» obtenue à l'aide de traitements drastiques qui solubilisent lignine et hémicelluloses, en préservant autant que possible les chaînes de cellulose. Le procédé industriel le plus répandu est le procédé kraft, basé sur la délignification en milieu basique en présence de réactifs soufrés.

Les expériences présentées ici, faciles à mettre en œuvre, miment ce procédé industriel dans le cas d'un matériau lignocellulosique beaucoup plus facile à délignifier que le bois. Il s'agit de la paille de céréales, utilisée par les pays ne disposant pas de ressources forestières ou dans l'optique de ralentir la déforestation de la planète tout en diversifiant les débouchés des produits agricoles. Ces expériences ont été testées au cours du T.P. de préparation aux Olympiades nationales de Chimie, qui portent en 1996 et 1997 sur le thème «Chimie et Communication».

Avec le descriptif des manipulations, nous donnons quelques précisions sur la structure de la lignine et les transformations qu'elle subit lors de la délignification.

2. MANIPULATION : TEST DE LA PRÉSENCE DE LIGNINE À L'ÉTAT NATIF ET DÉLIGNIFICATION DE LA PAILLE

2.1. Produits et matériel

Produits

- Paille : 1 g.
- Phloroglucinol ou 3,5-dihydroxyphénol (1 g pour 50 mL de réactif).
- Éthanol à 95% (50 mL pour 50 mL de réactif).
- Solution de soude 2 mol L^{-1} : 30 mL.
- Solution d'acide chlorhydrique environ 6 mol L^{-1} (acide concentré commercial dilué deux fois) : quelques millilitres.

Pour obtenir de la paille dans une zone urbaine, on peut souvent s'adresser à un fromager.

Le phloroglucinol peut être acheté chez Acros, 104 F. les 25 g sous forme de dihydrate.

Matériel

- Chauffe-ballon.
- Ballon muni d'un réfrigérant.
- Béchers.
- Entonnoir et papier filtre.
- Pipettes Pasteur ou compte-gouttes

2.2. Test diagnostique de la présence de lignine à l'état natif

Principe

La lignine à l'état natif peut être détectée à l'aide de réactions colorées spécifiques de certains groupements fonctionnels portés par le polymère (et rarement présents dans d'autres matériaux, biologiques ou non). Parmi les tests utilisés, le test au phloroglucinol (réaction de Wiesner) est, depuis de nombreuses années, très largement utilisé par les cytologistes. Il repose sur la réaction entre le phloroglucinol, en milieu acide, et les groupes cinnamaldéhydes $\text{Ar-CH}=\text{CH-CHO}$. Ces groupements fonctionnels représentent 2 à 3 % des unités aromatiques des lignines à l'état natif. Comme le montre le mécanisme réactionnel représenté ci-dessous (figure 1), la couleur rose violacé est attribuée à un chromophore cationique, acide conjugué de la méthylène quinone issue de la réaction de substitution électrophile du phloroglucinol sur le carbonyle des groupes cinnamaldéhydes [1]. Le cation formé en milieu acide, très conjugué, est un chromophore puissant permettant de détecter la présence de lignine à l'état natif avec une grande sensibilité. Son maximum d'absorption se situe vers 550 nm. Le réactif au phloroglucinol peut être utilisé non seulement pour mettre en évidence qualitativement la lignine, mais pour doser par spectrophotométrie la fréquence relative des groupements $\text{Ar-CH}=\text{CH-CHO}$ dans une lignine donnée.

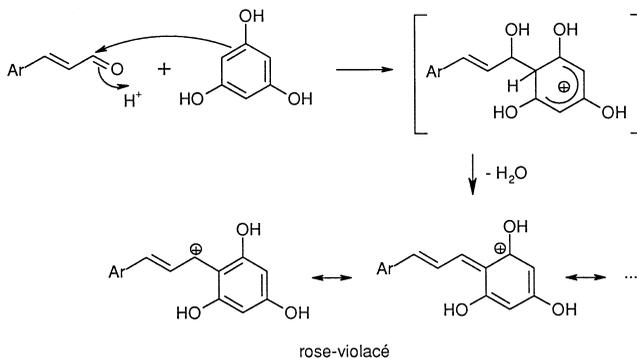
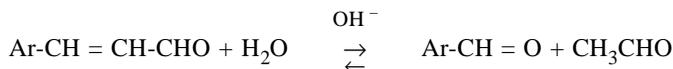
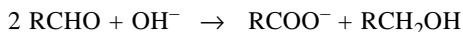


Figure 1 : Mécanisme mis en jeu dans le test au phloroglucinol.

Les lignines d'origine industrielle et qui ont été soumises à un traitement basique ne contiennent plus de groupes cinnamaldéhydes. Ces derniers subissent en milieu aqueux basique une réaction inverse d'une aldolisation, avec coupure hétérolytique de la double liaison benzylique et formation de groupes benzaldéhydes.



Ils peuvent en outre participer à une réaction de dismutation en milieu basique (réaction de Cannizzaro) :



Protocole

Pour préparer le réactif, dissoudre 1 g de phloroglucinol dans 50 mL d'éthanol (absolu ou à 95 %). Cette solution doit être stockée à l'obscurité, dans une bouteille sombre bien bouchée, de manière à éviter l'oxydation du phloroglucinol.

Sur le matériau à tester déposer une goutte de réactif, attendre quelques secondes, déposer une goutte de solution d'acide chlorhydrique à 6 mol L^{-1} . En présence de lignine à l'état natif ou peu dégradée, on observe une coloration rouge violacé. C'est le cas pour tous les bois, la paille, les matériaux à base de bois (aggloméré, contre-plaqué...). Le test est en général négatif avec la plupart des papiers issus de pâtes chimiques. Il peut être légèrement positif avec certains papiers (papier journal) contenant de la pâte mécanique, donc de la lignine très peu modifiée. On peut vérifier que sur divers autres matériaux (plâtre, polystyrène, tissu...) le test est négatif.

On pourra aussi vérifier que le réactif acidifié (solution éthanolique de phloroglucinol additionnée d'un volume égal de solution d'acide chlorhydrique 6 mol L^{-1}) prend une coloration rose-violacé en présence d'aldéhyde cinnamique $\text{Ph-CH}=\text{CH-CHO}$.

2.3. Délignification de la paille

Principe

En milieu basique et à chaud, certaines liaisons éthers entre unités aromatiques du polymère lignine sont hydrolysées par des réactions du type :



Cette réaction dépolymérise partiellement la lignine. En outre, la lignine de céréales est caractérisée par une teneur en fonctions phénoliques libres environ deux

fois plus élevée que celle du bois. En milieu basique, l'ionisation des phénols en phénates facilite la solubilisation de ce type de lignine. La paille de céréale est donc beaucoup plus facilement délignifiée que le bois, même en conditions relativement douces. Le protocole ci-dessous appliqué à de la sciure de bois ne permettrait pas une délignification aussi efficace. Pour isoler la cellulose à partir de la sciure de bois on peut utiliser au laboratoire un agent oxydant, le chlorite de sodium, mais la manipulation est relativement longue [2]. Industriellement, le bois est délignifié en milieu basique, à 170°C et en présence d'ions HS⁻ (voir plus loin).

Protocole

Couper 1 g de paille en petits morceaux. Introduire l'échantillon dans un ballon de 100 mL avec 30 mL de solution de soude 2 mol L⁻¹ (il n'est pas nécessaire de préparer ce réactif avec précision comme pour un titrage acide-base) et quelques grains de pierre ponce. Adapter un réfrigérant (après avoir soigneusement nettoyé le rodage du ballon) et chauffer à reflux vingt minutes. Pendant ce temps, on pourra faire le test au phloroglucinol sur la paille initiale ou d'autres matériaux. Décantier le milieu réactionnel refroidi dans un bécher. Laver abondamment à l'eau déminéralisée ou distillée le résidu solide, en intercalant parmi ces lavages, un lavage par une solution d'acide chlorhydrique dilué (environ 1 mol L⁻¹). Écarter ces eaux de lavage par simple décantation. Filtrer le résidu sur papier et vérifier le pH du résidu humide au papier pH (relaver au besoin si pH basique). Sécher éventuellement ce résidu à l'étuve. Observer l'aspect déstructuré et la perte de rigidité du résidu par rapport à la paille initiale. Faire le test de la présence de lignine à l'état natif sur le résidu final (humide ou sec). La coloration n'apparaît pas. Après remise en suspension dans l'eau, ce résidu pourrait être utilisé pour faire du papier.

On peut se demander si la lignine de la paille a été modifiée lors de sa solubilisation en milieu basique. Pour répondre à cette question, prélever 0,5 mL du filtrat recueilli dans le bécher. Ajouter avec précaution quelques gouttes d'acide chlorhydrique 6 mol L⁻¹ jusqu'à pH nettement acide. Laisser refroidir et ajouter quelques gouttes de la solution de phloroglucinol. La coloration ne se développe pas. Il y a eu donc dégradation des groupes cinnamaldéhydes lors du traitement en milieu basique. La caractérisation de la lignine modifiée présente dans la solution nécessiterait une analyse beaucoup plus poussée.

Le résidu sec pourra être pesé afin d'évaluer grossièrement les pertes pondérales associées au traitement basique, par rapport à de la paille témoin avant et après séchage à l'étuve.

3. QUELQUES PRÉCISIONS COMPLÉMENTAIRES

3.1. Le papier et la cellulose

Le papier est constitué de cellulose purifiée à des degrés variables (de 50 à 100 %) accompagnée d'additifs divers (charge, agents azurants, pigments...). La cellulose est un biopolymère formé par polycondensation de D-glucose entre les positions 1 et 4 (figure 2). Les chaînes de cellulose sont associées en microfibrilles maintenues par de multiples liaisons hydrogène responsables d'une structuration pouvant atteindre l'état cristallin. La maille cristalline de la cellulose a été étudiée par radiocristallographie bien avant celle des protéines cristallisables. Les propriétés mécaniques des matériaux cellulosiques sont liées à l'existence de ces liaisons hydrogène entre chaînes de cellulose. Ces propriétés s'effondrent en milieu humide si la cellulose est pure (comparer la résistance du papier sec et humide) car l'eau interfère dans l'établissement de ces liaisons hydrogène. Dans les parois végétales des tissus de soutien, ces propriétés mécaniques sont maintenues grâce au dépôt de lignine, polymère hydrophobe qui enrobe les microfibrilles de cellulose et empêche leur déstructuration par l'eau. Lors de la délignification papetière, on obtiendra un papier présentant une bonne résistance (en milieu sec) si la longueur des chaînes de cellulose a été préservée par le traitement papetier.

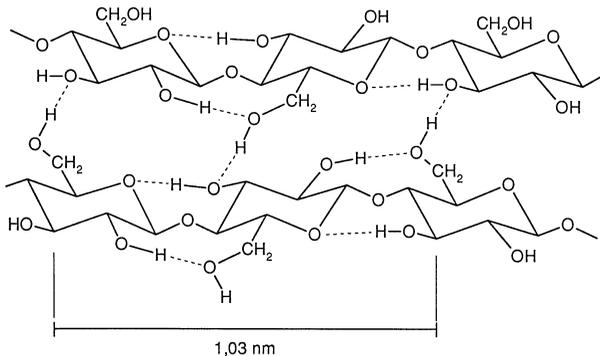


Figure 2 : Structure de la cellulose.

3.2. Production industrielle du papier [3]

Dans l'industrie papetière, la délignification du bois est effectuée en deux étapes, cuisson et blanchiment. La cuisson est souvent un traitement basique à chaud comme celui que nous avons réalisé, mais à plus haute température et avec des additifs améliorant l'efficacité de la délignification. Par exemple le procédé le plus courant, dit procédé au sulfate ou procédé kraft, utilise comme agent de cuisson une solution de

soude et de sulfure de sodium vers 170-175°C. Les ions S^{2-} et HS^- , très nucléophiles, réagissent avec la lignine par coupure des liaisons éther intermonomères, par un processus analogue à celui qui met en jeu les ions OH^- . L'action délignifiante du sulfure de sodium s'ajoute donc à celle de la soude, de plus il protège la cellulose de l'oxydation. Il est introduit sous forme de sulfate, moins coûteux : la combustion des résidus organiques issus de la délignification, en défaut d'oxygène et en présence de sulfate, permet de transformer celui-ci en sulfure *in situ*.

L'étape de blanchiment, qui complète la délignification commencée au cours de la cuisson, utilise un agent oxydant, par exemple le chlore, ou plutôt ses dérivés (ClO_2) qui permettent de limiter les rejets de composés organochlorés.

Des traitements mécaniques permettent ensuite de fabriquer le papier proprement dit.

3.3. La lignine [4]

La lignine est un polymère naturel, irrégulier, hydrophobe, amorphe et tridimensionnel présent dans les parois des végétaux terrestres vasculaires. Elle y est déposée après la fin de la croissance en longueur de la cellule. Ce polymère réticulé ne peut être décrit en termes de motif structural répété, mais seulement à l'aide de modèles structuraux statistiques compatibles avec les données analytiques disponibles. La figure 3 présente un tel modèle, dans le cas de la lignine de conifère. Elle ne représente pas «la structure» de la lignine, mais seulement ce qu'il est possible d'imaginer à partir de données analytiques fragmentaires. Par ailleurs, parler de «la lignine» est un abus de langage dans la mesure où la structure des lignines varie avec l'espèce, le tissu, l'âge de la plante...

Malgré cette structure complexe et méconnue, les lignines dérivent seulement de trois monomères, les alcools *p*-hydroxycinnamiques (figure 4) variant par leur degré de méthylation. A partir de ces trois précurseurs dont la distribution varie avec l'espèce végétale (l'alcool coniférylique étant en général le plus abondant), la lignine est formée par un mécanisme unique (figure 5) qui la distingue des autres biopolymères (protéines, polysides et acides nucléiques). Les alcools précurseurs sont l'objet d'une oxydation monoélectronique catalysée par des enzymes d'oxydation situées dans les parois, les peroxydases, dont le deuxième substrat est l'eau oxygénée. Les radicaux phénoxy formés par voie enzymatique évoluent ensuite sans contrôle enzymatique, par couplage radicalaire. La figure 6 illustre différents types de couplages possibles entre ces radicaux, qui rendent compte de la structure complexe et particulièrement résistante du polymère formé. La mésomérie de ces radicaux phénoxy, dont les formes limites sont représentées figure 5, permet d'interpréter la formation des divers produits de

couplage mettant en jeu les sites désignés par β , 1, 5 et O-4. Le couplage β -O-4 est prépondérant.

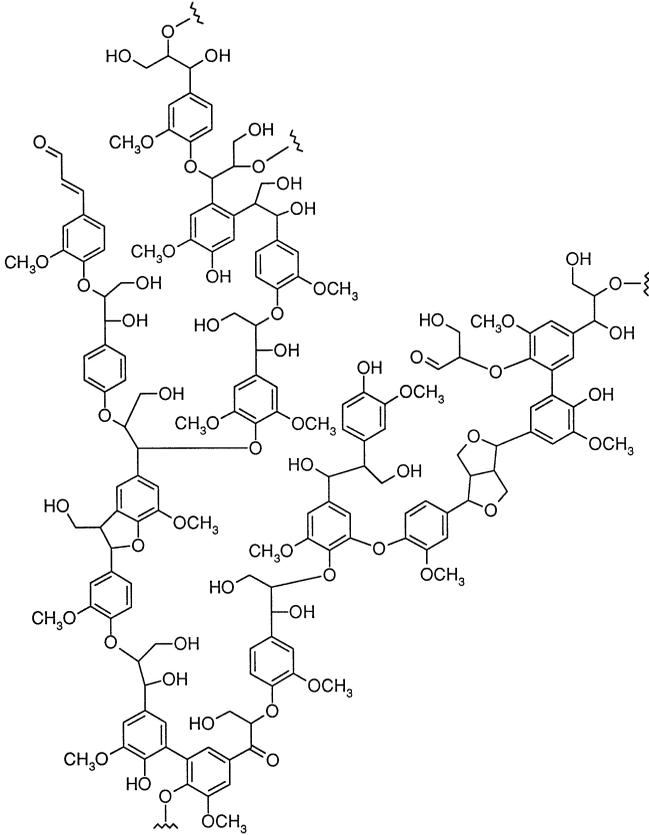


Figure 3 : Modèle de structure de lignine de sapin, d'après Adler (1977).

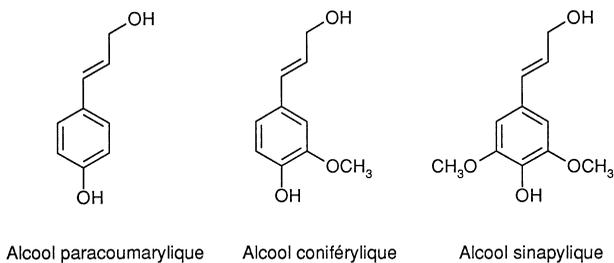


Figure 4 : Monomères précurseurs de la lignine.

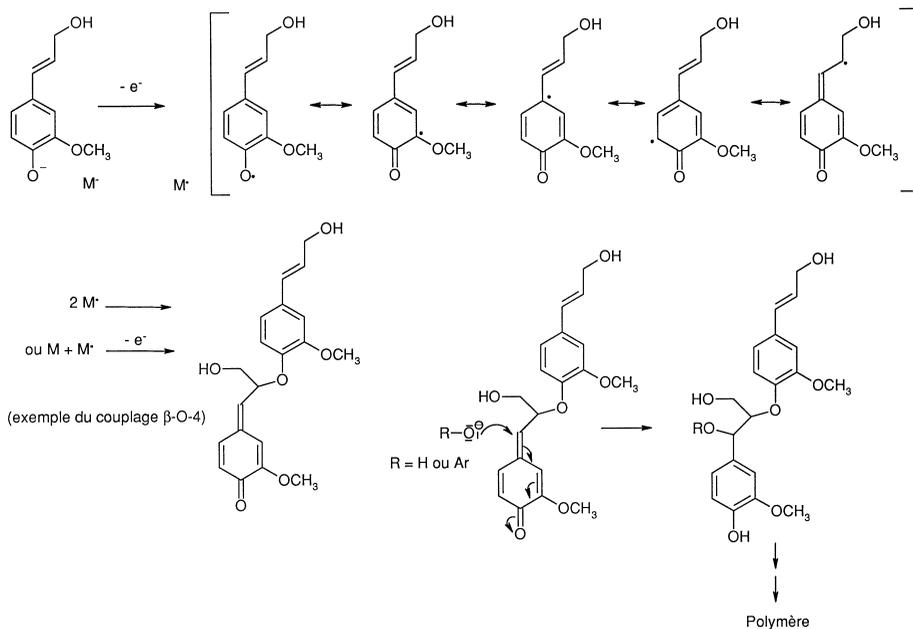


Figure 5 : Mécanisme probable de couplage oxydant des précurseurs de la lignine.

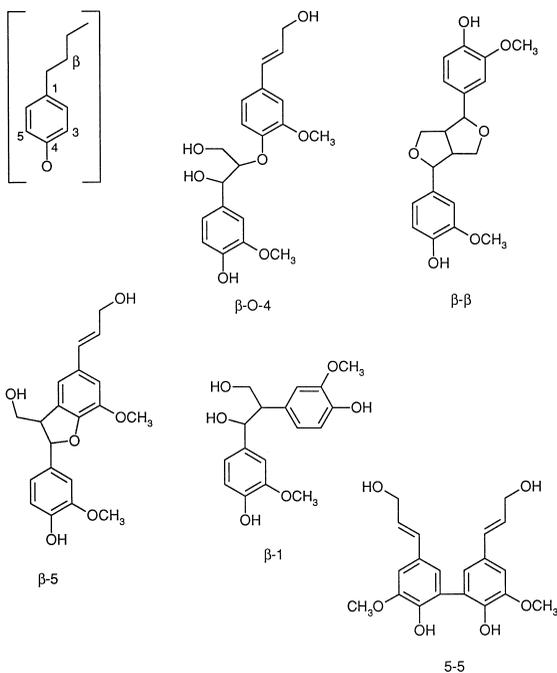


Figure 6 : Produits résultant des différents types de couplage oxydant de l'alcool coniférylique.

Le polymère croît en taille dans la paroi, tant que les alcools précurseurs sont fournis par le métabolisme de la cellule, en présence d'activité peroxydasique. Les lignines ne possèdent donc pas un nombre précis de maillons élémentaires et une masse moléculaire unique, à l'inverse des protéines. Au-delà d'un certain degré de lignification de la paroi, les échanges entre la cellule et l'extérieur ne sont plus possibles et la cellule meurt, ce qui ne l'empêche pas de jouer son rôle de soutien de la plante ou de conduction de la sève. Dans un tronc, l'essentiel des cellules correspond à des cellules lignifiées et mortes. La partie vivante (cambium ou méristème, et assises cellulaires proches) est située vers la périphérie du tronc, sous l'écorce.

La mise au point de méthodes analytiques fournissant des informations plus précises et plus fiables sur la structure des lignines est encore en progression. Des études récentes [5] indiquent par exemple que les modèles généralement admis (par exemple la représentation de la figure 3) surestiment la proportion de motifs «non classiques» par rapport aux motifs du type $-O-Ar-CH(OR)-CH(OR')-CH_2OH$ issu du couplage majoritaire β -O-4.

CONCLUSION

Soulignons que les expériences présentées ici peuvent être exploitées à différents niveaux :

- soit pour s'intéresser à l'élaboration d'un matériau, le papier, à partir d'un autre matériau, le bois, en utilisant le test des lignines et le procédé de délignification comme des «boîtes noires» au point de vue des réactions chimiques mises en jeu ;
- soit pour donner une idée de la structure et de la réactivité de biomolécules complexes, en explicitant les réactions chimiques et éventuellement leurs mécanismes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.L. CHEN dans «*Methods in Lignin Chemistry*» (Ed. S.Y. Lin et C.W. Dence), Springer-Verlag, 1992, pp. 445-457.
- [2] R. IKAN : «*Natural Products, a laboratory guide*», Academic Press, 1969, pp. 85-87.
- [3] R. PERRIN et J.-P. SCHARFF : «*Chimie Industrielle*», Masson, 1993, pp. 812-826.
- [4] D. FENGEL et G. WEGENER, dans «*Wood : Chemistry, Ultrastructure, reactions*», Walter de Gruyter, 1989, pp. 132-174.
- [5] C. ROLANDO, B. MONTIES et C. LAPIERRE : «*Thioacidolysis*», dans *Methods in Lignin Chemistry* (Ed. S.Y. Lin et C.W. Dence), Springer-Verlag, 1992.