



National Library of Canada

Cataloguing Branch
Canadian Theses Division

Ottawa, Canada
K1A 0N4

Bibliothèque nationale du Canada

Direction du catalogage
Division des thèses canadiennes

NOTICE

The quality of this microfiche is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us a poor photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this film is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30. Please read the authorization forms which accompany this thesis.

**THIS DISSERTATION
HAS BEEN MICROFILMED
EXACTLY AS RECEIVED**

AVIS

La qualité de cette microfiche dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de mauvaise qualité.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, examens publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de ce microfilm est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30. Veuillez prendre connaissance des formules d'autorisation qui accompagnent cette thèse.

**LA THÈSE A ÉTÉ
MICROFILMÉE TELLE QUE
NOUS L'AVONS REÇUE**



UNIVERSITÉ D'OTTAWA
UNIVERSITY OF OTTAWA

TRAITEMENT DES LIQUEURS RESIDUAIRES PAR
LE PROCEDE D'EXCLUSION D'IONS

par

Jean-Marie PERRET

Thèse présentée à l'Ecole des études supérieures de l'Université d'Ottawa
en vue de l'obtention de la Maîtrise ès Sciences Appliquées en Génie
chimique.

Ottawa, Canada, 1975

RESUME

Les usines de pâtes à papiers utilisant le procédé de cuisson du bois au sulfite, sans système de récupération de produits chimiques, sont une importante source de pollution par la liqueur résiduaire rejetée dans les cours d'eau. Une possibilité pour valoriser ce produit est d'en séparer les deux constituants majeurs, les lignosulfonates et les hydrates de carbone qui individuellement représentent des substances faciles à commercialiser. Dans cette étude on a choisi parmi les procédés de séparation l'exclusion d'ions utilisant les résines échangeuses d'ions: on peut alors séparer les substances ionisées comme les lignosulfonates, des substances neutres comme les hydrates de carbone.

Après un bref aperçu de la chimie du bois et du procédé de cuisson au sulfite, l'étude se penche sur le cas de la liqueur résiduaire de cuisson au bisulfite de sodium à haut rendement. Plusieurs liqueurs industrielles de ce type sont analysées et leur composition comparée avec celle d'une liqueur de cuisson à bas rendement. Les lignosulfonates apparaissent en quantité moins abondante dans le cas de la liqueur à haut rendement et inversement les hydrates de carbone y sont plus nombreux. La partie principale de l'étude a porté sur l'application du procédé d'exclusion d'ions dans le cas de la liqueur à haut rendement. Plusieurs types de résine ont été essayés et la résine la plus poreuse s'est avérée la plus satisfaisante. Du point de vue analytique le procédé d'exclusion d'ions a permis une

différenciation plus nette des deux types, haut et bas rendement, de liqueur pour la fraction hydrates de carbone. La liqueur à haut rendement moins riche en petites molécules que la liqueur à bas rendement, du fait du caractère plus dégradant de ce type de cuisson, donne une séparation moins nette; seules les petites molécules d'hydrates de carbone, monosaccharides, sont séparées des autres molécules avec le procédé d'exclusion d'ions. Les polysaccharides, abondants dans la liqueur haut rendement, ne sont pas séparés des lignosulfonates. A partir des résultats obtenus dans cette partie analytique deux séries d'essais, chacune caractérisée par la variation d'un seul paramètre, pour optimiser la séparation, ont été conduites. Dans cette étude deux paramètres sont retenus: le premier étant la quantité optimale de résine capable d'effectuer une séparation des lignosulfonates des hydrates de carbone toutes les autres conditions étant fixées, le second le débit optimum de liqueur pouvant être traité par la résine. Si le second paramètre, soit le débit de liqueur, n'a pas d'influence notable sur la séparation dans le domaine des débits considérés, le premier paramètre s'est avéré déterminant.

Cette étude a montré la possibilité d'effectuer selon le procédé d'exclusion d'ions une séparation des lignosulfonates des hydrates de carbone dans le cas d'une liqueur résiduaire bisulfite de cuisson à haut rendement. L'efficacité de la séparation diminue avec le rendement de la cuisson mais elle reste suffisante si on ne surcharge pas la résine d'un trop grand volume de liqueur résiduaire.

REMERCIEMENTS

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à:

- Monsieur le Docteur Gilles Pineault, professeur au département de Génie chimique de l'Université d'Ottawa, qui a supervisé cette étude.
- Monsieur le Docteur Jacques J. Garceau, directeur du Groupe de Recherches en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, qui a mis ses laboratoires à ma disposition pour effectuer ce travail et m'a apporté aide et conseils pour la réalisation de cette recherche.

Je tiens à remercier les membres du Groupe de Recherches en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec, à Trois-Rivières pour leur aide et particulièrement Monsieur le Docteur Sung Nien Lo ainsi que Monsieur le Docteur Julius Benko, directeur de la compagnie Lignosol de Québec, pour ses conseils concernant le procédé d'exclusion d'ions avec les liqueurs résiduelles papetières.

TABLE DES MATIERES

Chapitres	Pages
PAGE-TITRE	i
RESUME	ii
REMERCIEMENTS.	iv
TABLE DES MATIERES	v
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	ix
NOMENCLATURE	xii
 A- INTRODUCTION	
I- Généralités	1
II- La composition chimique du bois	2
III- La cuisson du bois selon le procédé au bisulfite	3
IV- La composition des liqueurs résiduares bisulfitiques	4
V- Séparation des constituants des liqueurs résiduares par résines échangeuses d'ions	5
VI- But du travail	5
 B- RELEVÉ BIBLIOGRAPHIQUE	
I- Généralités	7
II- Composition de la résine échangeuse d'ions	7
III- Le procédé d'exclusion d'ions	9
IV- Conditions nécessaires pour une bonne séparation	10
V- Etude théorique du procédé d'exclusion d'ions	13
VI- Le procédé d'exclusion dans le cas de la liqueur résiduaire	13

C- METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

I- Analyse de la liqueur résiduaire bisulfite
d'une cuisson à haut rendement:

1. Méthodes d'analyse	20
2. Analyse de plusieurs liqueurs résiduares	25
3. Discussion concernant l'analyse de la liqueur à haut rendement :	30

II- Essais d'exclusion d'ions:

1. Caractéristiques des résines	35
2. Mode expérimental et montage utilisés pour les essais d'exclusion d'ions	37
3. Choix d'une résine	40
4. Essais analytiques de séparation	40
5. Essais pour caractériser l'efficacité de la séparation	52

D- DISCUSSION DES RESULTATS

I- Choix d'une résine	64
II- Essais analytiques de séparation	70
III- Essais pour caractériser l'efficacité de la séparation	79
IV- Interprétation des résultats obtenus	83

E- CONCLUSION	85
-------------------------	----

F- BIBLIOGRAPHIE	88
----------------------------	----

G- APPENDICES

I- Résultats des essais à volumes de liqueur variables . . .	91
II- Résultats des essais à débits de liqueur variables . . .	105

LISTE DES TABLEAUX

	Pages
Tableau 1. Comparaison des propriétés de diverses liqueurs	27
Tableau 2. Analyse des sucres monomères de deux liqueurs "haut rendement" après hydrolyse	32
Tableau 3. Dimension des grains de résine selon la classification par tamis	8
Tableau 4. Analyse des différents volumes d'un lit de résine	36
Tableau 5. Résultats d'analyse par exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (14 premières fractions)	50
Tableau 6. Résultats d'analyse par exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (fractions 15 à 28)	51
Tableau 7. Résultats d'analyse par exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (fractions 29 à 43)	53
Tableau 8. Facteurs a'_{280} et r pour l'exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (14 premières fractions)	56
Tableau 9. Facteurs a'_{280} et r pour l'exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (fractions 15 à 28)	57
Tableau 10. Exclusion de 2 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2	93

Tableau 11. Exclusion de 4 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2	95
Tableau 12. Exclusion de 9 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2	97
Tableau 13. Exclusion de 18 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2 (10 premières fractions)	99
Tableau 14. Exclusion de 18 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2 (fractions 11 à 20)	100
Tableau 15. Exclusion de 27 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2	102
Tableau 16. Exclusion de 35 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2	104
Tableau 17. Exclusion de 5 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2 à 1.050 cm ³ /min. de débit	106
Tableau 18. Exclusion de 5 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2 à 1.553 cm ³ /min. de débit	107
Tableau 19. Exclusion de 5 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2 à 2.079 cm ³ /min. de débit	108
Tableau 20. Exclusion de 5 cm ³ de liqueur haut rendement sur 120 cm ³ de résine Dowex 50WX2 à 2.612 cm ³ /min. de débit	109
Tableau 21. Bilan des matières sèches dans le cas des essais à volumes de liqueur variables	80

LISTE DES FIGURES

	Pages
Figure 1. Structure d'une résine échangeuse cationique	8
Figure 2. Analyse des sucres de la liqueur LNB5 hydrolysée	28
Figure 3. Analyse des sucres de la liqueur LNB4 hydrolysée	29
Figure 4. Analyse d'un mélange de douze sucres	31
Figure 5. Les différents volumes intervenant dans un lit de résine	36
Figure 6. Montage expérimental	38
Figure 7. Exclusion en continu d'une liqueur haut rendement avec la résine Dowex 50WX2	41
Figure 8. Exclusion en continu d'une liqueur bas rendement avec la résine Dowex 50WX2	42
Figure 9. Exclusion en continu d'une liqueur haut rendement avec la résine Dowex 50WX4	43
Figure 10. Exclusion en continu d'une liqueur haut rendement avec la résine Dowex 50WX8	44
Figure 11. Exclusion en continu d'une liqueur bas rendement avec la résine Dowex 50WX8	45
Figure 12. Exclusion en continu d'une liqueur haut rendement avec une résine Dowex 50WX2 à grains très fins et analyse à l'antrone	47
Figure 13. Exclusion en continu d'une liqueur bas rendement avec une résine Dowex 50WX2 à grains très fins et analyse à l'antrone	48

Figure 14. Exclusion en continu de liqueurs haut et bas rendement avec une résine Dowex 50WX2 à grains très fins et analyse à l'orcinol 49

Figure 15. Analyse par exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (28 premières fractions) 54

Fig. 15bis. Analyse par exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (fractions 29 à 43) 55

Figure 16. Variation des facteurs α_{280} et r pour l'exclusion, sur une résine Dowex 50WX2 à grains très fins, d'une liqueur haut rendement (28 premières fractions) 59

Figure 17. Exclusion de 2 cm³ de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 92

Figure 18. Exclusion de 4 cm³ de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 94

Figure 19. Exclusion de 9 cm³ de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 96

Figure 20. Exclusion de 18 cm³ de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 98

Figure 21. Exclusion de 27 cm³ de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 101

Figure 22. Exclusion de 35 cm³ de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 103

Figure 23. Exclusion de différentes quantités de liqueur haut rendement sur 120 cm³ de résine Dowex 50WX2 avec résultats représentés cumulativement 62

Figure 24. Exclusion de 5 cm³ de liqueur haut rendement sur
120 cm³ de résine Dowex 50WX2 pour différents
débits avec résultats cumulatifs 63

NOMENCLATURE

- A = Absorption à 280 μ
- a_{280} = Absorptivité à 280 μ des lignosulfonates de sodium.
Dans cette étude, elle a été prise égale à
 $11.5 \text{ l} \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$. (3).
- a'_{280} = Absorptivité à 280 μ d'une solution.
- C_F = Concentration en g/l, des matière dissoutes dans une fraction.
- C_L = Concentration en g/l des lignosulfonates.
- C_T = Concentration en g/l des matières dissoutes.
- C_2 = Concentration exprimée en glucose en g/l des hydrates
de carbone réagissant avec l'anthrone.
- DVB = Abréviation de divinylbenzène.
- LNA = Liqueur bas rendement utilisée dans cette étude.
- LNB4,5,... = Liqueurs haut rendement utilisées dans cette étude.
- m_F = Masse de matières dissoutes en grammes dans une fraction.
- m_L = Masse de lignosulfonate en grammes dans une fraction.
- r = Rapport défini comme étant A/C_2 .
- \bar{V}_e = Volume élué depuis le temps zéro jusqu'au moment de la
sortie d'une fraction, plus le 1/2 volume de la fraction, en cm^3 .
- V_F = Volume d'alimentation, en cm^3 , d'une colonne de résine.
- V_i = Volume interstitiel, en cm^3 , d'un lit de résine.
- V_o = Volume des pores, en cm^3 , d'une résine.

V_r = Volume, en cm^3 , des grains de résine sèche.

V_T = Volume total d'un lit de résine.

X_{2,4,8} = Pourcentages de divinylbenzène dans une résine, correspondant à 2, 4 et 8% DVB.

A- INTRODUCTION

I- Généralités

Suivant la réglementation émise par le Ministère de l'Environnement du Canada (1), les fabriques de pâte à papier doivent considérablement réduire la pollution de leurs effluents. Pour la pâte chimique, le principal responsable de la pollution des cours d'eau est la liqueur résiduaire résultant de la cuisson du bois; les normes gouvernementales fixent des grandeurs précises quant à la quantité de solides en suspension tolérable ainsi que la valeur de la demande biologique en oxygène admissible.

Dans le cas des usines à faible production, soit une production inférieure à 400 tonnes de pâte chimique par jour, les procédés de régénération conventionnels des liqueurs résiduaires s'avèrent trop coûteux (2). Pour qu'un procédé diminuant l'importance de la pollution soit financièrement acceptable, il est nécessaire de récupérer des sous-produits à bonne valeur marchande.

Pour rentabiliser une telle opération, il convient donc d'abord de déterminer la nature des constituants présents dans la liqueur résiduaire pour connaître leur valeur polluante et déterminer leur valeur commerciale.

Cette étude se limite au cas des liqueurs résiduares de cuisson à haut rendement selon le procédé au bisulfite. Parmi les procédés de récupération, tels que l'extraction par solvants, la précipitation, etc... les techniques utilisant les résines échangeuses d'ions ont été choisies car elles ne nécessitent pas l'emploi de réactifs chimiques.

II- La composition chimique du bois

Deux types principaux de constituants se retrouvent dans le bois: d'une part des composés glucidiques et d'autre part des composés à caractère aromatique.

Les premiers représentent l'holocellulose et groupent les hémicelluloses et la cellulose.

La cellulose est un haut polymère homogène; elle représente le constituant majeur des fibres.

Les hémicelluloses sont des hauts polymères mixtes et ramifiés; elles sont localisées dans la lamelle mitoyenne et les parois primaire et secondaire des fibres. Elles sont classées suivant la nature des oses simples fournis par leur hydrolyse totale; les hexosanes, polymères plus abondants dans les bois résineux que dans les bois feuillus, donnent le glucose, le mannose et le galactose. Les pentosanes, polymères plus nombreux chez les feuillus que chez les résineux produisent le xylose, l'arabinose, le rhamnose et les acides uroniques. Ce sont les hémicelluloses qui fourniront en presque totalité les sucres présents dans la liqueur résiduaire.

Les composés à caractère aromatique sont représentés par la lignine. Elle se trouve principalement dans la lamelle mitoyenne entre les fibres cellulosiques. C'est un haut polymère dont le monomère est composé d'une unité phényl-propane. Sa dissolution lors du procédé de cuisson au bisulfite libèrera les fibres cellulosiques et elle formera des sels d'acides lignosulfoniques.

On peut résumer la composition des bois selon les proportions suivantes:

Lignine	Holocellulose	
	Hémicellulose	Cellulose
20 à 30%	15 à 30%	40 à 60%

III- La cuisson du bois suivant le procédé au bisulfite

La délignification du bois qui permet de séparer les fibres cellulosiques est effectuée par un traitement chimique où l'agent délignifiant est un sel de sulfite de calcium, sodium, magnésium ou ammonium. Suivant la teneur en gaz sulfureux, soit la valeur du pH, le procédé sera dit acide (SO_2 en excès), au bisulfite (pH de 4 à 5.5), neutre ou au monosulfite. Le mécanisme de délignification fait intervenir la sulfonation de la lignine suivie d'une hydrolyse; on obtiendra des lignosulfonates en solution dans la liqueur résiduaire. Ils sont accompagnés d'hydrates de carbone provenant de la dégradation des hémicelluloses et éventuellement de la cellulose. Suivant la teneur en acidité de la liqueur de cuisson, la délignification sera plus ou moins poussée et la proportion d'hydrates de carbone variera également.

Autrement dit le rendement de la cuisson sera plus ou moins élevé suivant la quantité de lignine et d'hémicelluloses encore présentes dans la pâte.

Dans cette étude on s'est intéressé au cas des cuissons à "haut rendement", soit des cuissons au bisulfite, à pH de 4 à 5.5, à chaud.

IV- La composition des liqueurs résiduares bisulfitiques

Deux groupes principaux représentent les constituants de la liqueur résiduaire:

- des lignosulfonates de poids moléculaire varié
- des hydrates de carbone provenant des hémicelluloses partiellement ou totalement hydrolysées lors de la cuisson. Le rendement détermine la proportion relative des différents hydrates de carbone; on pourra trouver des oligosaccharides, des monosaccharides et des acides uroniques.

L'analyse d'une liqueur de cuisson acide à bas rendement effectuée par K. Förrs (3) donne les proportions suivantes:

Lignosulfonates: ~ 60%

Polysaccharides: ~ 7%; ce chiffre est également cité par A.C. Shaw (4).

Monosaccharides: ~ 26%; glucose, xylose, mannose, galactose et arabinose.

Le complément de ces constituants est composé d'acide acétique et de divers corps en très faible quantité. Dans le cas d'une liqueur résiduaire de cuisson à haut rendement, Sapotnitskii et Usacheva (5) avancent une proportion de 1/3 de monosaccharides par rapport à tous les hydrates de carbone présents.

V- Séparation des constituants des liqueurs résiduaire par résines échangeuses d'ions

Dans la littérature on ne trouve pas d'essais de séparation par résines échangeuses d'ions dans le cas de la liqueur à haut rendement.

Par contre, dans le cas des liqueurs résiduaire de cuisson à bas rendement, deux techniques de séparation ont été utilisées:

- Pearl et Beyer (6) fixent les lignosulfonates sur une colonne de résine anionique et les récupèrent ultérieurement par une régénération alcaline de la résine.
- Shaw (7) effectue une séparation directe des lignosulfonates des hydrates de carbone par le procédé d'exclusion d'ions.

La première méthode est imparfaite car Samuelson et Berntsson (8) remarquent que les lignosulfonates de poids moléculaire élevé ne peuvent être fixés sur une résine anionique; d'autre part la régénération de la résine impose une opération supplémentaire. C'est la deuxième méthode, s'appuyant sur le principe d'exclusion d'ions, qui a été retenue dans cette étude.

VI- But du travail

Les recherches effectuées ont porté principalement sur la séparation d'une liqueur résiduaire bisulfite de sodium en deux fractions: l'une riche en lignosulfonates et l'autre riche en hydrates de carbone.

Une étude préliminaire a été faite pour mieux connaître les proportions relatives des constituants principaux de la liqueur utilisée. La comparaison de plusieurs liqueurs de cuisson à haut rendement avec une liqueur de cuisson à bas rendement a été faite: déterminations quantitatives sur les lignosulfonates et les hydrates de carbone présents.

L'étude de la séparation par exclusion d'ions a commencé par le choix de la résine la plus adaptée au procédé. Pour ce faire, la structure de la résine cationique et son comportement en présence du cation sodium ont été analysés, puis une série d'essais d'exclusion a été effectuée en continu avec plusieurs types de résine. Une séparation utilisant la résine sélectionnée a été conduite dans un but d'analyse de la liqueur. Les fractions recueillies ont été soumises à plusieurs déterminations qualitatives et quantitatives.

Deux séries d'expériences ont porté sur une optimisation pour le type de résine choisi. La masse de matières dissoutes présentes dans la liqueur, pouvant être séparée par unité de volume de résine a représenté le premier paramètre étudié. La quantité de liqueur traitée par unité de temps a constitué le deuxième paramètre étudié.

B- RELEVÉ BIBLIOGRAPHIQUE

I- Généralités

L'exclusion d'ions est un procédé de séparation utilisant les résines échangeuses d'ions. Des solutions aqueuses comportant des substances ionisées et neutres peuvent être séparées lorsqu'elles passent dans une colonne contenant de la résine échangeuse. Aucune régénération n'est nécessaire; l'élution est réalisée par de l'eau.

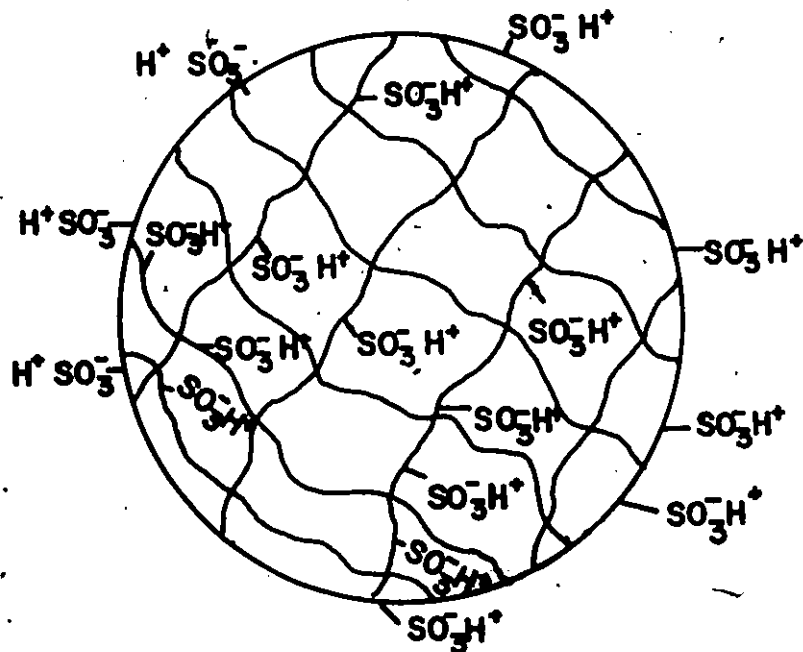
II- Composition de la résine échangeuse d'ions

a) La résine échangeuse comprend deux parties:

- une structure composée d'un polymère.
- des groupements fonctionnels, sites électriquement actifs.

La grande variété de nature et de propriétés des résines échangeuses provient des combinaisons variées de ces deux parties. La résine échangeuse la plus utilisée pour le procédé d'exclusion d'ions est une résine cationique et se présente sous la forme de particules sphériques faites d'un copolymère, de styrène et divinylbenzène, sulfoné: c'est la résine représentée dans la figure 1.

La compagnie "Dow Chemicals" fabrique ce type de résine sous la marque "Dowex 50".



Structure d'une résine échangeuse cationique
FIGURE NUMERO 1

Nombre de mailles par pouce	Diamètre des particules	
	Pouces	Microns
16 - 20	0.0469-0.0331	1190 - 840
20 - 50	0.0331-0.0117	840 - 297
50 - 100	0.0117-0.0059	297 - 149
100 - 200	0.0059-0.0029	149 - 74
200 - 400	0.0029-0.0015	74 - 38

Dimension des grains de resine selon la classification par tamis

TABLEAU NUMERO 3

b) La porosité de cette sorte de résine est reliée au degré de réticulation caractérisé par le pourcentage de divinylbenzène (D.V.B.) ajouté lors de la copolymérisation. Moins le pourcentage de DVB sera élevé, plus la porosité de la particule de résine sera élevée. Inversement, plus le degré de réticulation, ou "cross-linkage", sera important, c'est-à-dire plus il y aura de DVB, moins la porosité sera importante.

c) Par contre, la densité de groupements actifs sur la surface de la résine augmente proportionnellement avec le pourcentage de divinylbenzène.

Les facteurs, porosité et densité des groupements fonctionnels, ont leur importance relative dans le procédé d'exclusion d'ions.

III- Le procédé d'exclusion d'ions

a) Comportement des électrolytes avec la résine:

Le comportement d'une résine échangeuse d'ions placée dans la solution diluée d'un électrolyte a été décrite par Wheaton et Bauman (9). La concentration de cet électrolyte est plus faible dans les pores de la résine que dans la solution entourant les grains de résine. Cette différence peut atteindre un rapport de un (pour la concentration à l'intérieur des pores de la résine) à dix (pour la solution externe). Cela est expliqué par la théorie de la membrane de Donnan (10):

- une résine échangeuse en présence d'un électrolyte fort ayant un ion commun avec la résine; par exemple une résine cationique de type R^-A^+ en présence d'un électrolyte A^+B^- .

Les ions B^- ont tendance à diffuser dans les pores de la résine. Les ions A^+ , étant déjà présents (ion commun) dans les pores de la résine, n'ont pas tendance à diffuser. En raison de la neutralité électrique, si quelques ions B^- diffusent dans les pores, la même quantité d'ions A^+ devrait diffuser. D'une façon générale seulement une petite fraction de l'électrolyte A^+B^- entrera dans la solution interne de la résine. L'électrolyte A^+B^- est ainsi fortement exclu de la solution interne de la résine.

b) Comportement des substances, électriquement neutres, avec la résine:

La théorie de la membrane de Donnan étant réservée aux électrolytes, les substances non ionisées devraient être également concentrées dans les solutions internes et externes à la résine.

En fait pour un très grand nombre de substances, il y a une adsorption supplémentaire qui se produit à la surface de la résine et le rapport des concentrations peut atteindre trois (pour la concentration dans la solution interne) à un (pour la concentration dans la solution externe).

Cela a conduit Wheaton et Bauman (9) à utiliser les résines échangeuses d'ions comme moyen pour séparer des électrolytes de substances neutres; cette méthode est appelée le procédé d'exclusion d'ions.

c) Description du procédé:

Plusieurs séparations ont été réussies par Wheaton et Bauman (9) en appliquant ce principe. Une bonne séparation a été obtenue en alimentant le haut d'une colonne, contenant une résine cationique sous la forme Na^+ , par une solution d'éthanol et de sel de sodium. La substance

ionisée, soit, Na^+Cl^- , est éluée la première, suivie par l'éthanol.
L'élu~~tion~~ était effectuée par de l'eau.

IV- Conditions nécessaires pour une bonne séparation

a) Résines les plus adaptées au procédé d'exclusion:

Wheaton et Bauman (9) ont trouvé que dans le cas du procédé d'exclusion d'ions:

α) La densité des groupements fonctionnels à l'intérieur des pores de résine devait être importante pour produire un bon effet de membrane de Donnan (10).

β) La teneur en eau, soit le gonflement de la résine devait être élevée pour augmenter le volume des pores de la résine.

γ) L'équilibre devait être atteint rapidement; cela implique une vitesse de diffusion élevée, afin que les débits de passage dans la colonne ne soient pas trop faibles.

La condition (α) nécessite une résine fortement réticulée (haut pourcentage en D.V.B.) tandis que la condition (β) nécessite une résine faiblement réticulée (faible pourcentage en D.V.B.). La condition (γ) nécessite soit une résine faiblement réticulée, soit de petits grains de résine ou bien les deux à la fois.

Le volume contenu entre les grains de résine, soit le volume interstitiel, doit être le plus petit possible afin d'augmenter la vitesse de diffusion; cela nécessite de petits grains de résine. L'étape qui détermine la vitesse dans les réactions d'échange d'ions est celle de la diffusion (11): à haute concentration, les vitesses de réaction sont déterminées par la diffusion des particules; à basse concentration

c'est la diffusion au niveau d'un film qui les détermine. Diminuer la dimension des grains de résine, diminue le temps nécessaire à établir l'équilibre. Quand ce temps décroît, le volume de résine utile pour faire la séparation décroît lui aussi.

Cependant de trop petits grains de résine augmentent la perte de charge au travers de la colonne. De plus une faible réticulation décroît la rigidité des sphères de résine et diminue donc le volume interstitiel du fait de la déformation des grains de résine; la perte de charge en est accrue d'autant.

Le degré de gonflement d'une résine, placée dans une solution, est important. Il est relié à la nature de l'ion attaché à la résine mais également à la nature du solvant utilisé (12). Dans une solution aqueuse on peut dire que le gonflement décroît quand on augmente le degré de réticulation de la résine; le gonflement décroît également quand le rayon de l'ion hydraté, fixé à la résine, diminue: cela explique le tassement d'un lit de résine dans une colonne quand par exemple une résine cationique sous la forme H^+ est passée sous la forme Na^+ . Une résine ayant subi un bon gonflement permettra une meilleure diffusion des molécules à l'intérieur des pores de la résine, mais par contre l'effet de membrane de Donnan (10) perdra de son efficacité avec de grands pores.

b) Solutions les mieux adaptées au procédé d'exclusion:

Une bonne différence entre les constantes d'ionisation des substances à séparer contribue à la réussite de la séparation. Plus l'électrolyte est dissocié, plus important est l'effet de membrane de Donnan (10).

Il est ainsi possible de séparer à l'aide du procédé d'exclusion d'ions deux électrolytes ayant des constantes d'ionisation différentes. La concentration de la solution à traiter joue un rôle important en raison de son influence sur la vitesse de diffusion comme on l'a vu auparavant.

La dimension des molécules, relativement au diamètre des pores de la résine, est un autre paramètre important dans la séparation. Selon leur dimension les molécules peuvent ou non diffuser dans les pores.

V- Etude théorique du procédé d'exclusion d'ions

Simpson et Wheaton (13) ont développé une théorie mathématique pour expliciter l'efficacité d'une colonne: à l'aide d'un bilan de masse sur l'ensemble de la colonne elle permet de prévoir, une fois connu le coefficient de partition (ou de distribution), le volume d'effluent précédant la sortie d'un soluté. Utilisant le bilan plateau par plateau développé par Mayer et Tompkins (14) ils évaluent le nombre de plateaux nécessaires à la séparation et à partir de là l'efficacité de la colonne caractérisée par la hauteur équivalente à un plateau théorique.

VI- Le procédé d'exclusion dans le cas de la liqueur résiduaire

Le fait que le procédé d'exclusion d'ions permette de séparer des composés ionisés de composés neutres a conduit certains auteurs à étudier le comportement des liqueurs résiduaires de cuisson au sulfite avec les résines échangeuses d'ions. La liqueur comprend des lignosulfonates, composés aromatiques ionisés et des hydrates de carbone, composés neutres formés de sucres monomères et polymères.

a) Etudes analytiques de séparation:

Shaw (7) dans le but de déterminer quantitativement les sucres présents dans la liqueur résiduaire, sans l'erreur provoquée par l'interférence des lignosulfonates sur la mesure directe, a utilisé l'exclusion.

L'essai a été réalisé sur une colonne de 1.4cm de diamètre intérieur contenant un lit de résine de 100cm de hauteur de résine échangeuse cationique (de marque commerciale Dowex 50 x 2); la résine comportait 2% de réticulant et la maille du tamis caractérisant la dimension des particules était 50-100. Shaw recueillait à la sortie de la colonne une première vague de lignosulfonates, puis une vague de sucres. Ces derniers étaient cependant mélangés à certains composés à base de lignine. Pour obtenir des sucres purs le passage de cette fraction sur une résine échangeuse anionique, fixant les lignosulfonates, s'avérait nécessaire. Il est à noter que les lignosulfonates retenus par la résine anionique étaient de faible poids moléculaire; Samuelson (8) a montré que seuls les lignosulfonates de faible poids moléculaire pouvaient être fixés à une résine anionique, les lignosulfonates de haut poids moléculaire n'étant pas retenus. Dans le cas de l'exclusion d'ions la première vague de lignosulfonates est constituée de grosses molécules tandis que la vague contenant les sucres est mélangée à des lignosulfonates de faible poids moléculaire. On peut remarquer cependant que si on utilisait une liqueur résiduaire dans laquelle les lignosulfonates ont été passés sous la forme acide, tous les acides lignosulfoniques seraient alors retenus par une résine anionique comme Pearl et Beyer (6) le rapportent. Par régénération alcaline ultérieure de la résine, tous les acides lignosulfoniques peuvent alors être récupérés.

Toujours dans un but analytique, Fürss (3) a utilisé le procédé d'exclusion d'ions. En utilisant une très longue colonne contenant de la résine cationique Dowex 50WX2, de maille 100-200, ainsi qu'un débit de passage très faible, une remarquable séparation est effectuée. Des lignosulfonates de différents poids moléculaires ont pu être isolés. Les hydrates de carbone ont été fractionnés en poly et monosaccharides. Pour étudier la structure des lignosulfonates de faible poids moléculaire, Felicetta (15) a effectué une séparation en utilisant le principe d'exclusion: la purification de la fraction contenant les lignosulfonates de faible poids moléculaire a été réalisée à l'aide de butanol.

Toutes les études précédentes avaient été conduites dans un but d'analyse de la composition de la liqueur résiduaire bisulfite d'une cuisson à bas rendement.

b) Etudes de rentabilité du procédé:-

Felicetta (16) a fait un travail très complet pour déterminer quelles seraient les meilleures conditions opératoires. Trois colonnes de diamètres différents et la résine cationique, faite de polystyrène sulfoné, de marque commerciale Dowex 50 ont été utilisées. Trois pourcentages de réticulant ont été sélectionnés, soit 8, 4 et 1% de divinylbenzène. La dimension des grains de résine était caractérisée par le tamis de maille 50 à 100. Dans une première série d'expérience l'auteur a examiné le comportement de différentes substances connues avec la résine: Il exprime le rapport de la concentration de la substance dans les pores de la résine à celui dans la solution contenue entre les grains de résine en utilisant les relations mathématiques

développées par calcul de bilan par Simpson et Wheaton (13). Ce rapport a été déterminé pour les cinq sucres monomères que l'on trouve dans la liqueur, à l'aide d'une résine avec 8% de réticulant. Les conditions opératoires étaient: résine sous la forme H^+ , colonne de 2.2cm de diamètre intérieur, 305cm³ de lit de résine, volume d'alimentation de 10cm³ avec une concentration de 50mg/cm³. Le domaine obtenu pour le rapport s'étendait de 0.38 à 0.83. Il en conclut que, les sucres n'étant pas ionisés, les faibles valeurs du rapport sont dues au fait que certaines molécules ne peuvent diffuser dans les pores de la résine en raison de leur dimension trop élevée. Ainsi la différence de ces rapports, pour la même résine, peut signifier la différence de dimensions, de formes des molécules de sucre bien qu'aucune relation mathématique tenant compte de la masse moléculaire n'ait pu être développée. Dans le cas de substances ionisées, comme par exemple le phénolate de sodium sulfoné, le rapport était très bas (~.15) ce qui démontrait la prédominance du phénomène d'exclusion d'ions sur l'effet d'adsorption.

Il conclut que le comportement d'un soluté dans une colonne de résine échangeuse d'ions est influencé par trois mécanismes: l'exclusion d'ions, l'adsorption, le tri des molécules suivant leur dimension.

Dans une seconde série d'expériences il a séparé les constituants de la liqueur résiduaire en fractions riches en lignine et en fractions riches en sucres.

Utilisant par exemple une liqueur résiduaire au sodium de cuisson à bas rendement à 10% de concentration avec une résine à 8% DVB sous la forme Na^+ , une colonne de 6.6cm² de section, un lit de résine de

164cm de haut, il obtient des rapports de concentration de 0.15 pour les lignosulfonates et 0.56 pour les sucres. Dans d'autres essais il a utilisé des liqueurs dont la concentration variait de 7.5 à 18%. Les rapports de concentration et le nombre de plateaux nécessaires à la séparation ont pu être calculés. Pour établir la rentabilité d'une telle séparation il a évalué la quantité, en livres, de substances réductrices (sucres) produite par année pour un volume d'un pied cube de résine. Les résines contenant 8 et 4% de DVB sont alors plus rentables que celles ne contenant que 1% de DVB, à condition de ne pas utiliser des débits de passage trop faibles.

Plus récemment Benko (17) explique que la théorie des plateaux n'est pas satisfaisante pour représenter cette opération; la diffusion en serait le moteur principal dans le cas de la liqueur résiduaire au sulfite. Cela implique que la longueur de la colonne n'est pas un facteur très important pour réaliser une séparation. Le facteur déterminant est la porosité de la résine qui doit être élevée: 2% de réticulant et une résine dont les grains sont caractérisés par un tamis de maille 50-100. Un autre facteur important est la concentration de la liqueur à traiter: une concentration élevée, augmentant le gradient de concentration (entre la solution dans les pores de la résine et l'extérieur), augmente le phénomène de diffusion. La diffusion étant reliée à la masse moléculaire (la diffusivité est inversement proportionnelle au rayon de la molécule d'après l'équation d'Einstein (18)) il a étudié la distribution des masses moléculaires des fractions. Les faits expérimentaux, à l'appui de l'hypothèse selon laquelle la diffusion est le moteur principal de la séparation, sont les suivants:

- (i) Durant la séparation tout le volume contenu entre les grains de résine peut recevoir de la liqueur concentrée; ce qui contraste avec les expériences précédentes où seulement une petite fraction du volume interstitiel recevait la liqueur.
- (ii) La hauteur du lit de résine n'a pas d'influence déterminante quant à la séparation.
- (iii) Des lignosulfonates de masse moléculaire élevée ont pu être séparés de lignosulfonates polymérisés, ce qui n'aurait pu être le cas si seul le phénomène d'exclusion d'ions avait été mis en jeu.

Une masse de 10,000 g de solides a pu être séparée avec un lit de 1 litre de résine en une journée; seulement 124 grammes pouvaient être séparés suivant la méthode employée par Felicetta (16).

La pression et surtout la température sont des facteurs améliorant l'efficacité de la séparation.

c) Justification de cette étude:

Toute la bibliographie mentionnée plus haut ne traite que du cas de la séparation, par résines échangeuses d'ions, de la liqueur à bas rendement. Aucun travail de ce genre ne semble avoir été entrepris sur la liqueur de cuisson à haut rendement. Comme ce type de cuisson se répand de plus en plus actuellement pour des raisons économiques, il a semblé utile de s'intéresser au problème de la séparation par exclusion d'ions d'une liqueur à haut rendement. D'autre part le procédé de séparation par exclusion d'ions de la liqueur à bas rendement, sur la base de la méthode décrite

par Benko (17), est utilisé à l'échelle industrielle; la rentabilité du procédé ayant permis de traiter industriellement la liqueur à bas rendement, son application au cas de la liqueur à haut rendement se devait d'être étudiée.

C- METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

I- Analyse de la liqueur résiduaire bisulfited'une cuisson à haut rendement

1) Méthodes d'analyse:

La liqueur étudiée provenait d'une usine effectuant une cuisson au bisulfite de sodium; le bois était principalement composé de résineux, la plus grande partie étant de l'épinette. La durée de la cuisson était de six heures, avec une température maximum de 165°C. Le pH variait de 4 à 5 et la teneur totale en SO₂ était d'environ 2.9%.

L'analyse générale d'une liqueur ou de fractions comporte trois mesures principales:

- a) La concentration des matières dissoutes
 - b) La teneur en lignosulfonates
 - c) La teneur en hydrates de carbone
- a) La concentration de matières dissoutes a été mesurée de deux façons:
- α) par séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures d'un certain volume d'une prise d'essai convenablement dilué. La dilution était nécessaire pour assurer un séchage complet dans le cas de la liqueur concentrée. La teneur en "matières sèches" était exprimée en grammes

de matières dissoutes par litre de solution. Il est à noter que les matières dissoutes représentaient l'ensemble des matières solides contenues dans la liqueur car elle ne contenait pas de matières solides en suspension. Cette méthode a servi à mesurer des concentrations de solides inférieures à 10% en masse.

β) par mesure avec un réfractomètre "Bausch and Lomb" à la température de 20°C, contrôlée par un bain à circulation d'eau. La transformation de l'indice de réfraction en unités de concentration était faite à l'aide d'une courbe étalon (19). La teneur en "matières sèches" était alors exprimée en grammes de matières sèches pour 100 grammes de solution. La conversion du pourcentage en masse à la concentration exprimée en masse par unité de volume utilisait une mesure de densité effectuée avec des picnomètres d'environ 25cm³ de volume. Cette mesure de concentration est très rapide et suffisamment précise pour des concentrations supérieures à 10% en masse.

b) La mesure de la teneur en lignosulfonates se base sur leur caractère aromatique. Dans l'ultra-violet les lignosulfonates présentent un maximum d'absorption à 280 mμ, du fait de leur noyau benzénique (20). On peut exprimer l'absorptivité à cette longueur d'onde:

$$A = a_{280} \times C_l \times l \quad (1)$$

où la longueur de la cellule d'analyse est de 1cm. L'absorptivité a_{280} s'exprimera en $\ell \times g^{-1} \times cm^{-1}$. La connaissance de l'absorptivité nous permet de déterminer la concentration en lignosulfonates, C_l , d'une solution; cette mesure est directe car les hydrates de carbone ne provoquent aucune absorption décelable à 280 mμ, comme ils ne contiennent aucun noyau aromatique. Aucune interaction de la part des

hydrates de carbone n'est donc à craindre. Dans le cas d'une liqueur de cuisson à bas rendement au sodium les travaux de Fürss (3) permettent d'exprimer la valeur de l'absorptivité comme étant d'environ $11.5 \text{ l} \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$. Un travail effectué à l'UQTR a confirmé ce résultat dans le cas d'une liqueur de cuisson à haut rendement au sodium (21). L'identité des résultats obtenus pour deux types de cuisson peut s'expliquer par le fait qu'elles utilisaient toutes les deux de l'épinette et qu'en conséquence la lignine pouvait être la même, car le type de lignine dépend principalement du bois utilisé. Pour évaluer la teneur en lignosulfonate dans la liqueur ou les fractions on peut exprimer:

- Le pourcentage de lignosulfonates en masse, soit le rapport des concentrations en lignosulfonates à la concentration totale.
- l'absorptivité de la prise d'essai:

$A = a'_{280} \times C_T \times l(2)$, où C_T est la concentration des matières dissoutes. La valeur de l'absorptivité a'_{280} caractérise la teneur plus ou moins grande en lignosulfonates selon qu'elle est proche ou non de $11.5 \text{ l} \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

Une mesure qualitative des lignosulfonates a été effectuée en faisant réagir de l'acide sulfurique concentré avec la liqueur résiduaire. Selon la "méthode de Klason" (22) la lignine est mesurée gravimétriquement comme résidu insoluble (noir foncé) de l'attaque par l'acide sulfurique à 70% en poids sur un végétal. Lorsque la teneur en lignine est assez faible, au lieu d'obtenir un précipité net, on obtiendra un jus d'hydrolyse très foncé; cette méthode est parfois employée pour mesurer colorimétriquement la lignine résiduelle dans les pâtes blan-

chies. Si la cellulose est pure le jus d'hydrolyse est incolore; si le pourcentage de lignine augmente, la coloration du jus d'hydrolyse augmente. Cette méthode a été appliquée au cas des liqueurs résiduelles diluées. Les mesures qualitatives ont été effectuées avec de l'acide sulfurique à 95% en volume et une mesure d'absorption à 620 m μ : ces conditions expérimentales ont été choisies pour des raisons pratiques, car la mesure de la teneur en hydrates de carbone s'effectuait à cette longueur d'onde et avec cette concentration d'acide (voir plus loin).

c) La mesure de la teneur en hydrates de carbone a été effectuée selon trois techniques: deux techniques utilisaient un dosage colorimétrique, une technique utilisait un dosage gravimétrique.

- Les dosages colorimétriques comportaient les étapes suivantes: d'abord une hydrolyse des hydrates de carbone avec de l'acide sulfurique concentré et chaud entraînant la formation de furfural, principalement dans le cas des pentosanes (23). Le furfural se combinait avec un réactif combiné pour former un complexe présentant un maximum d'absorption pour une certaine longueur d'onde. Deux réactifs colorés ont été employés: l'orcinol et l'antrone. Les conditions opératoires ont été les suivantes:

Pour l'orcinol, préparation d'une solution de 0.10% d'orcinol dans de l'acide sulfurique à 70% en volume. La réaction s'effectuait en continu à l'aide d'un appareil Technicon. Une pompe volumétrique à rouleaux pompait environ 1/4 de solution à analyser pour un volume de réactif (acide + orcinol). Le mélange s'effectuait dans un serpentín, puis était dirigé dans un bain chauffant à 95°C avec un temps de rétention de 20 minutes. Un serpentín de refroidissement précédait ensuite

un colorimètre, relié à un enregistreur, où une lecture d'absorption s'effectuait à 420 m μ .

Pour l'anthrone, préparation d'une solution de 0.2% d'anthrone (avec 1% de thiourée pour stabiliser la réaction) dans de l'acide sulfurique à 95% en volume (24). La réaction utilisait un mélange de 1/2 volume de solution pour 1 volume de réactif (acide + anthrone et thiourée), un temps de rétention de 2.5 minutes dans le bain à 95°C et une absorption à 620 m μ .

La teneur en hydrates de carbone pouvait s'exprimer en grammes de glucose par litre de solution en déterminant l'absorption obtenue pour une solution contenant une quantité connue de glucose. On peut déjà remarquer que le fait d'utiliser de l'acide sulfurique concentré dans une solution contenant des lignosulfonates introduisait une interférence dans la lecture de l'absorption, l'acide réagissant avec les lignosulfonates pour donner une solution colorée comme vu précédemment: il ne semble pas exister de mesure colorimétrique représentative pour l'ensemble des sucres sans utiliser d'acide.

La méthode gravimétrique s'appuie sur le fait que les sucres présents dans la liqueur résiduaire comportent un groupement réducteur. Ces groupements réduisent une solution de sel cuivrique à l'état cuivreux et on obtient un précipité rouge brique, d'oxyde cuivreux. Ce précipité est séparé par filtration, lavé à l'eau chaude, séché et pesé. Les conditions opératoires sont fixées par la méthode de Munson et Walker (25). On passe du poids d'oxyde cuivreux au poids correspondant de glucose à l'aide de tables.

Cette méthode a l'inconvénient de ne mesurer que le pouvoir réducteur des hydrates de carbone. Le groupement réducteur se trouvant en bout de chaîne, les molécules courtes auront donc une importance accrue relativement aux molécules plus longues. On mesurera principalement les monosaccharides avec cette méthode. Cette mesure a été pour cette raison moins utilisée dans cette étude car elle n'est pas très adaptée aux polysaccharides qui sont plus nombreux dans une liqueur à haut rendement. Il est à noter d'autre part que les lignosulfonates comportent des groupements réducteurs et cette mesure en est affectée selon Shaw (7) de 12 à 15%.

2) Analyse de plusieurs liqueurs résiduales:

Pour déterminer les quantités relatives de lignosulfonates et d'hydrates de carbone présents dans une liqueur résiduale bisulfite de cuisson à haut rendement, plusieurs analyses quantitatives ont été effectuées selon les méthodes décrites précédemment. Ces analyses ont porté sur plusieurs liqueurs résiduales provenant de la même usine et prélevées à des dates différentes. L'ensemble des résultats devait permettre de vérifier la représentativité d'un échantillon de liqueur. Dans un but de comparaison, les mêmes analyses ont porté sur une liqueur résiduale bisulfite de cuisson à bas rendement utilisant la même base, soit le sodium. Les résultats portent sur quatre liqueurs à haut rendement LNB5, LNB6, LNB8, LNB12 et une liqueur bas rendement LNA et figurent dans le Tableau 1. Les liqueurs étaient à différentes concentrations. Les deux dernières lignes du tableau comportent:

- le pourcentage de lignosulfonates, évalué d'après l'absorption

U.V. à 280 m μ et une absorptivité de 11.5 l g⁻¹ cm⁻¹ relativement à la concentration des matières dissoutes en g/l.

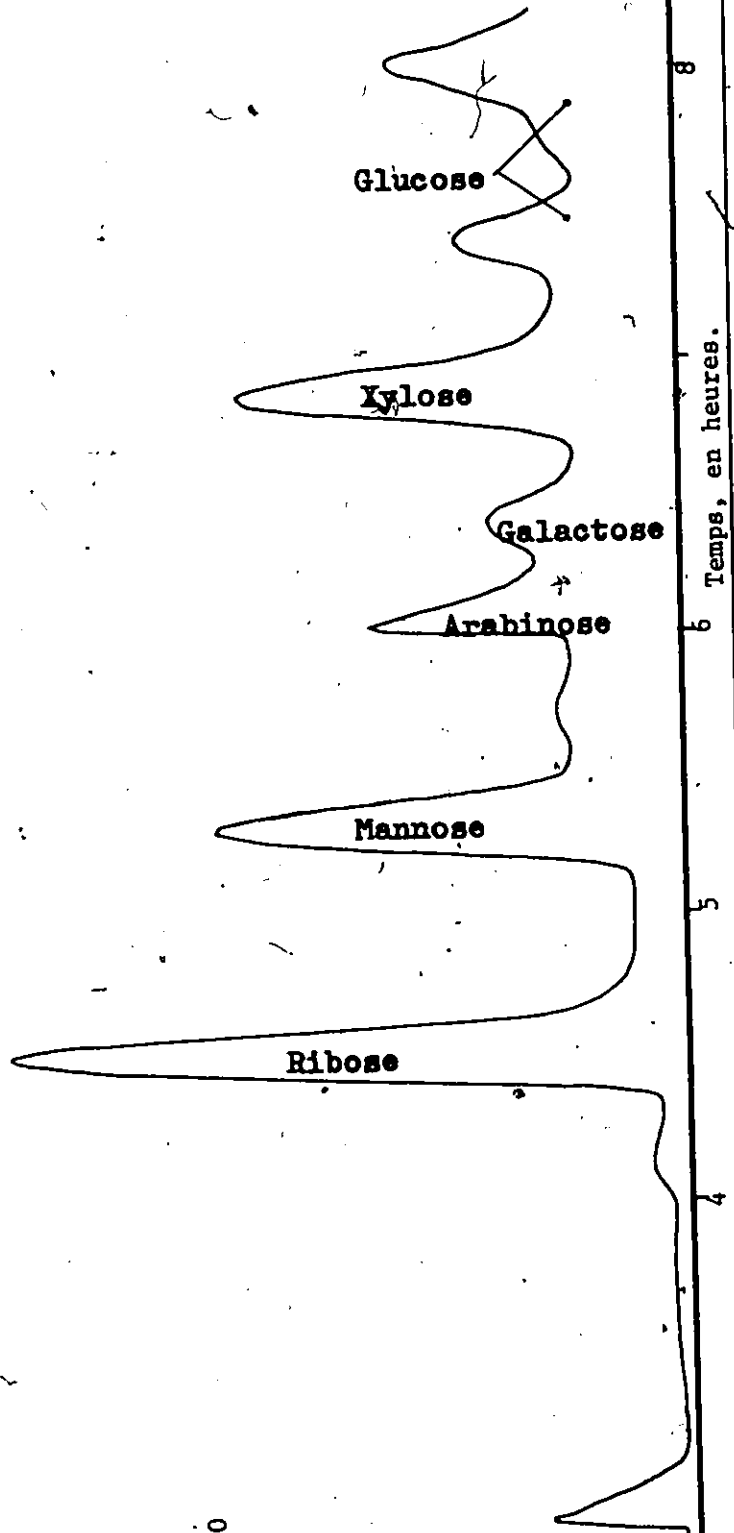
- la teneur en hydrates de carbone, exprimée en glucose en g/l d'après une mesure colorimétrique à l'antrone. Il est à noter que cette valeur n'est pas corrigée en ce qui concerne l'interférence due aux lignosulfonates. Afin de mieux connaître la composition des hydrates de carbone, une mesure des sucres contenus dans la liqueur, après hydrolyse, a été faite. La méthode utilisée était une chromatographie sur une résine anionique contenue dans une colonne de 75 x 0.63 cm formant un lit de 65 cm. L'élution était effectuée par une solution tamponnée de pH 8 à 9.5 suivant le temps. La colonne était manchonnée, la température étant de 50°C et le débit d'environ 0.75 ml/min. L'hydrolyse des substances dissoutes a été réalisée selon la méthode employée par Enkvist et Turunen (26): hydrolyse par de l'acide sulfurique à 72% en poids à froid puis dilution avec de l'eau et ébullition suivie d'une neutralisation par du carbonate de baryum et filtration. L'échantillon ainsi hydrolysé était placé sur la colonne de résine. La sortie de la colonne était branchée sur le système mesurant les sucres par réaction colorimétrique. L'orcinol était le réactif coloré. Les figures 2 et 3 montrent deux chromatogrammes. Un sucre témoin non détectable dans la liqueur a été ajouté à la liqueur hydrolysée: 50 microgrammes de ribose. Un chromatogramme de référence de 12 sucres connus de 50 microgrammes chacun a été effectué; il permet de déterminer le temps d'élution relatif à chacun des sucres, figure 4.

LIQUEURS	LNB5	LNB6	LNB8	LNB 12	LC.I.P.
Concentration en g/100g	45.8	20.0	45.2	7.6	13.5
Densité	1.25	1.10	1.25	1.03	1.07
Concentration en g/l	570	220	568	78	143.5
U.V. à 280m μ	3340	1160	2990	457	1004
Anthrone en glucose g/l	185	67	170	24	33.3
% de lignosulfonates	51	46	46	51	61
% d'hydrates de carbone	32	31	30	30	23
COMPARAISON DES PROPRIETES DE DIVERSES LIQUEURS. TABLEAU NUMERO I					

FIGURE NUMERO 2: Analyse des sucres.

Liqueur LNB5 hydrolysée.

Absorption à 420m μ
à l'orcinol.

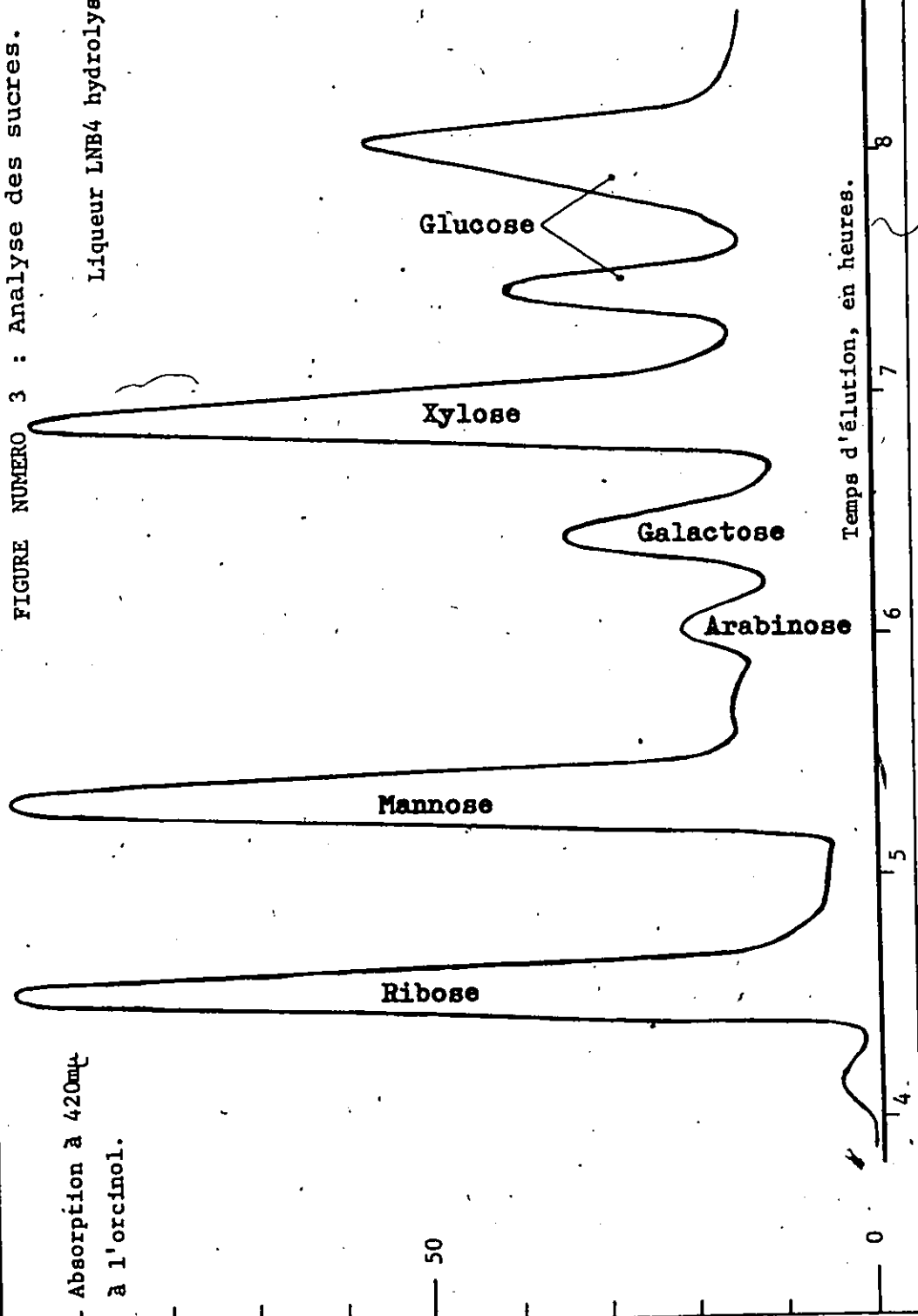


Temps, en heures.

6

FIGURE NUMERO 3 : Analyse des sucres.

Liqueur LNB4 hydrolysée.



Absorption à 420mμ
à l'orcinol.

50

Temps d'élution, en heures.

0

4

5

6

7

8

Les sucres détectés dans la liqueur sont soulignés.

On peut alors préciser la nature des sucres présents dans la liqueur hydrolysée et leur quantité. La figure 3 représente un échantillon de liqueur haut rendement hydrolysée portant le numéro LNB4. La figure 2 représente un échantillon de liqueur haut rendement hydrolysée portant le numéro LNB5.

Les quantités de sucres obtenus sont calculées d'après les surfaces figurant sous les pics des chromatogrammes selon la méthode de calcul préconisée par la firme "Technicon". Les résultats sont rapportés dans le tableau 2. On peut expliciter les calculs de la façon suivante: pour le mannose par exemple, l'essai de référence de 12 sucres a donné une surface de 13 cm^2 pour une masse de 50 microgrammes de mannose. Avec la liqueur LNB4 (figure 3) la surface du pic correspondant au mannose était de 45.2 cm^2 .

Le ribose dans l'essai de référence représentait 32.6 cm^2 et dans l'essai avec LNB4, 43.4 cm^2 . La masse de mannose était:

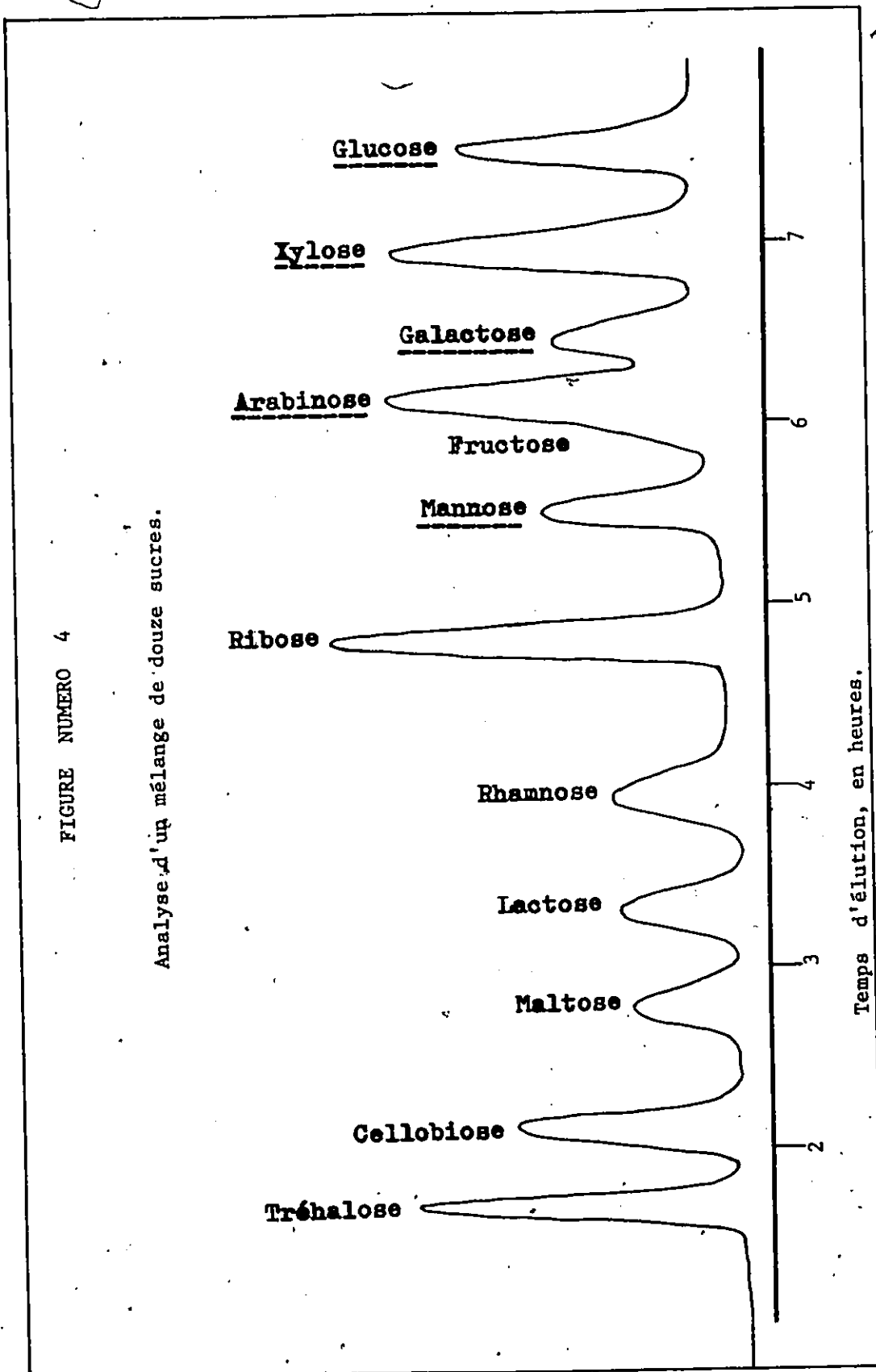
$$\frac{45.2 \times 32.6 \times 50}{13 \times 43.4} = 131 \text{ microgrammes.}$$

3) Discussion concernant l'analyse de la liqueur haut rendement:

L'analyse des lignosulfonates a révélé dans le tableau 1 une quantité plus importante de lignosulfonates dans le cas de la liqueur bas rendement que pour la liqueur haut rendement. Ceci est explicable par le mécanisme de la cuisson au sulfite. Dans les premiers stades d'une cuisson au sulfite acide, soit une cuisson

FIGURE NUMERO 4

Analyse d'un mélange de douze sucres.



Temps d'élution, en heures.

TABLEAU NUMERO 2

Sucres	Référence		LNB4			LNB5		
	cm ²	kg	cm ²	kg	%	cm ²	kg	%
Témoin: Ribose	32.6	50	43.4	50	—	24.6	50	—
Mannose	13	50	45.2	131	47	18.4	93.8	40.2
Galactose	15.3	50	12	30	10.7	6.6	28.6	12.2
Glucose	24.8	50	34.3	52	18.7	15.8	42.5	18.1
Hexoses	—	—	—	213	76.4	—	164.9	70.5
Xylose	30.8	50	40.2	49	17.6	16.5	35.7	15.5
Arabinose	18.6	50	8.4	17	6	9	32.4	14
Pentoses	—	—	—	66	23.6	—	68.1	29.5
Total	—	—	—	279	100	—	233	100

Analyse des sucres monomères de deux liqueurs
"haut rendement" après hydrolyse.

à bas rendement, les hémicelluloses sont éliminées en proportion plus importante que la lignine, puis cette élimination diminue au fur et à mesure de la dissolution des hémicelluloses les moins résistantes et l'élimination de la lignine devient prépondérante. Dans le cas d'une cuisson à haut rendement, le mécanisme qui intervient est équivalent à celui d'une cuisson au sulfite acide incomplète. Ceci explique que la plus faible proportion des lignosulfonates dans le cas d'une liqueur de cuisson à haut rendement. Il est donc normal de trouver une plus grande part d'hydrates de carbone dans cette liqueur. Cela est confirmé par l'analyse colorimétrique à l'antrone des hydrates de carbone. Il faut cependant rappeler que la mesure avec la réaction colorimétrique à l'antrone ne représente pas uniquement les hydrates de carbone mais aussi les lignosulfonates du fait de l'utilisation de l'acide sulfurique concentré. Cependant bien qu'une relation additive, concernant les absorptions relatives des lignosulfonates et des hydrates de carbone semble difficile à établir, une importance plus grande dans l'absorption due aux hydrates de carbone a pu être confirmée. La variation du chiffre trouvé pour la quantité de lignosulfonates peut s'expliquer par l'utilisation de bois différents pour la cuisson. Si la cuisson s'effectuait principalement avec de l'épinette, le sapin et aussi certains bois feuillus ont été utilisés. On peut aussi noter que si le bilan de matières ne semble pas bouclé, c'est pour beaucoup le fait de la mesure à l'antrone: les hydrates de carbone sont rapportés en concentration de glucose et de là le pourcentage est établi. Tous les hydrates de carbone en quantités égales ne donnent pas cependant la même absorption à l'antrone qu'une quantité équivalente de glucose. Certains d'entre eux peuvent donner une absorption supérieure qui hausserait d'autant le

pourcentage d'hydrates de carbone mesuré. En ce qui concerne la nature des hydrates de carbone, l'hydrolyse révèle des monosaccharides dont la quantité relative est représentée dans le tableau 2. La proportion plus importante d'hexoses, dans les deux liqueurs examinées, est due à la nature du bois utilisé: les hexosanes sont plus abondants, dans les bois résineux, que les pentosanes. Le constituant principal des monosaccharides est le mannose ce qui doit être attendu dans le cas d'une cuisson d'épinettes. Il est à noter que dans les chromatogrammes (figures 2 et 3) le glucose est divisé en deux pics: ce phénomène n'a pu être expliqué.

Cette étude ne révèle pas la proportion relative des monosaccharides aux polysaccharides présents dans la liqueur car tous les polysaccharides, soumis à l'hydrolyse, sont transformés en monosaccharides. Une analyse directe de la liqueur sans hydrolyse n'a pas donné de résultats très satisfaisants; la détermination de la quantité relative des poly et monosaccharides est approfondie plus loin.

II- Essais d'exclusion d'ions

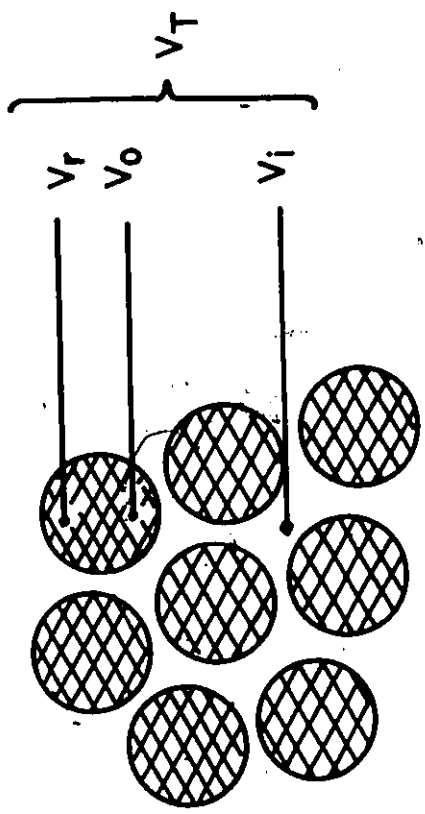
1) Caractéristiques des résines:

La structure et les propriétés des résines échangeuses cationiques ont été rappelées précédemment. Les dimensions des grains de résine selon la classification par tamis ainsi que les valeurs correspondantes en pouces et en microns sont rappelées dans le tableau 3. Afin de caractériser l'aptitude d'une résine quant au procédé d'exclusion, on a défini (voir la figure 5):

- le volume interstitiel, V_i : volume de vide contenu entre les grains de résine.
- le volume de vide, V_o : volume des pores de la résine.
- le volume de résine sèche, V_r : volume représenté par le copolymère lui-même.
- le volume total du lit de résine, V_T : c'est la somme des trois volumes précédents.

Pour réaliser l'exclusion, la résine devait se trouver sous la forme sodium dans le cas de la liqueur résiduaire. C'est pourquoi la valeur des trois volumes V_i , V_o , V_r a été déterminée pour trois résines, sous la forme sodium; les résines étaient de même dimension (dans le domaine fixé par le tamis 50-100, soit 149 à 297 microns de diamètre) mais de teneur différente en D.V.B.: 2,4 et 8%. Une méthode analogue à celle employée par Wheaton et Bauman (9) a été utilisée; les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

La résine était mise sous la forme Na^+ , puis placée dans une éprouvette graduée. L'eau en excès (après décantation de la résine dans le fond de l'éprouvette) éliminée par aspiration, le lit de résine était versé dans un creuset filtrant taré. On centrifugeait la résine à 1000 trs/



ϕ des particules = 297 - 149 microns

FIGURE NUMERO 5 : Les différents volumes de la résine.

Degré de réticulations (% divinylbenzène)	Centrifuge 1000 trs/min. V_i	Séchage (105°C , 24 hrs.)		V_T
		V_r	V_o	
2	29.74	13.33	56.93	100
4	30.66	15.63	53.71	100
6	30.59	28.06	41.35	100

TABLEAU NUMERO 4 : Analyse des volumes de la résine.

minute pendant environ deux minutes.

Le creuset et son contenu étaient pesés. La différence avec le poids du creuset donnait le poids d'eau enlevé, représentant l'eau contenue entre les grains de résine: c'est à dire le volume interstitiel V_1 .

Un essai sans résine permettait de faire la correction nécessitée par le poids d'eau restant dans le verre fritté. Connaissant le volume total V_T on pouvait exprimer le pourcentage représenté par V_1 .

Le creuset contenant la résine centrifugée était alors placé dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. L'eau évaporée, obtenue par pesée, représentait en volume les pores de la résine.

2) Mode expérimental et montage utilisés pour les essais d'exclusion d'ions: voir figure 6.

Le montage expérimental comprenait:

- une colonne manchonnée, contenant la résine, alimentée par une bouteille, servant de réservoir d'eau d'élution.
- une pompe volumétrique réglant le débit de l'élution.
- un collecteur de fractions fonctionnant en fonction du nombre de gouttes désiré.

La résine, reçue sous la forme H^+ était au préalable placée dans un bûcher et mélangée à de l'eau puis agitée. Les particules surnageantes et l'eau colorée étaient éliminées. L'opération était effectuée plusieurs fois afin d'obtenir une résine dépourvue de substances dissoutes et de microparticules en suspension.

La résine était placée dans une colonne de verre de un pouce de diamètre terminée par un disque en verre fritté coincé entre deux rondelles de caoutchouc; le verre fritté a semblé préférable à la fibre de verre pour

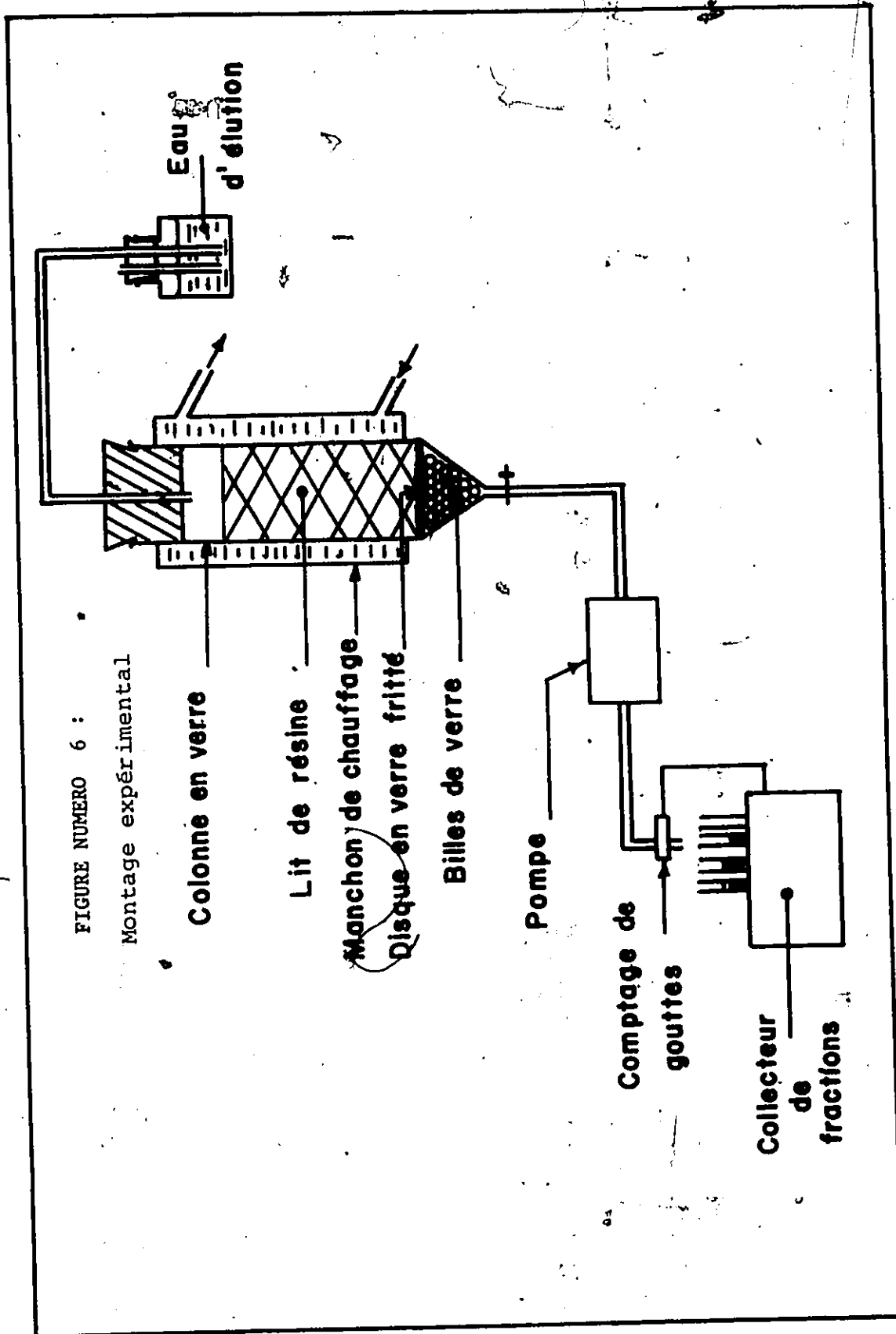


FIGURE NUMERO 6 :
Montage expérimental

Colonne en verre

Lit de résine

Manchon de chauffage

Disque en verre fritté

Billes de verre

Pompe

Comptage de
gouttes

Collecteur
de
fractions

éliminer le problème de remontée des particules de fibre de verre lors du lavage à contre courant. Le haut de la colonne était relié par du tube de plastique à une bouteille, contenant une solution de chlorure de sodium à 5%, placée au-dessus de la colonne. La solution d'élution était récupérée par fractions successives dans un béccher et le pH de chaque fraction contrôlé. Lorsque l'acidité de la solution disparaissait la bouteille de Na^+Cl^- était remplacée par une bouteille d'eau distillée pour laver la résine. La résine était alors prête pour les essais d'exclusion car elle était sous la forme sodium, qui représentait le cation commun avec la liqueur (10). La résine était transvasée dans un béccher contenant de l'eau pour remplir une nouvelle colonne ou, si la même colonne était utilisée, en effectuant un lavage à contre courant pour former un lit de résine régulier. Le manchon de la colonne était relié à un bain à circulation d'eau à température contrôlée. Pour régler le débit de sortie de la colonne, deux types de pompe volumétrique ont été utilisés:

- pour les essais de type analytique où les quantités de liqueur étaient très faibles, la pompe volumétrique à rouleaux du système Technicon a été utilisée.

- pour les essais comportant une quantité importante de liqueur, une pompe Sigma a été employée.

Le collecteur de fractions, Ultrac de LKB, a permis de recueillir des fractions variant de 5 à 20 cm^3 selon les essais.

Pour des quantités très faibles de liqueur, la sortie de la colonne pouvait être branchée au système d'analyse colorimétrique, en continu, décrit plus haut (Méthode expérimentale).

3) Choix d'une résine:

C'est ce dernier type de montage qui a été utilisé pour choisir la résine la plus apte à ce genre de séparation. L'anthrone avec l'absorption à 620 m μ constituait la méthode colorimétrique employée. Une colonne de marque Sephadex, manchonnée, de un pouce de diamètre intérieur a été utilisée. La température était de 20°C et le débit fixé à 0.84 cm³/min. Les trois résines, étudiées dans le tableau 4, ont été essayées: résines Dowex 50W.

La liqueur LNB6 à 220g/l de concentration a été utilisée pour les essais caractérisant l'exclusion d'une liqueur à haut rendement: voir les figures 7, 9 et 10. La liqueur LNA à 143.5g/l de concentration a été utilisée pour les essais caractérisant l'exclusion d'une liqueur à bas rendement: figures 8 et 11. Dans tous les cas 0.10 cm³ de liqueur ont été employés. Pour les résines à 2 et 8% DVB, outre la méthode à l'anthrone (courbes en traits pleins), l'acide sulfurique seul à 95% a été utilisé pour déterminer la position des lignosulfonates (courbes en pointillés).

4) Essais analytiques de séparation:

La résine Dowex 50WX2 (2% DVB) ayant donné les meilleurs résultats (voir le chapitre concernant la discussion de cette partie), une résine de même degré de réticulation mais à grains plus fins a été employée. Cette résine devait permettre une meilleure définition du fait de la finesse de ses grains, cependant son prix ne pouvait la réserver qu'à un usage analytique. On a utilisé de la résine Dowex 50WX2 caractérisée par le tamis 200/400 (voir tableau 3). Quatre essais d'analyse en continu et un essai avec analyse fraction par fraction ont été effectués.

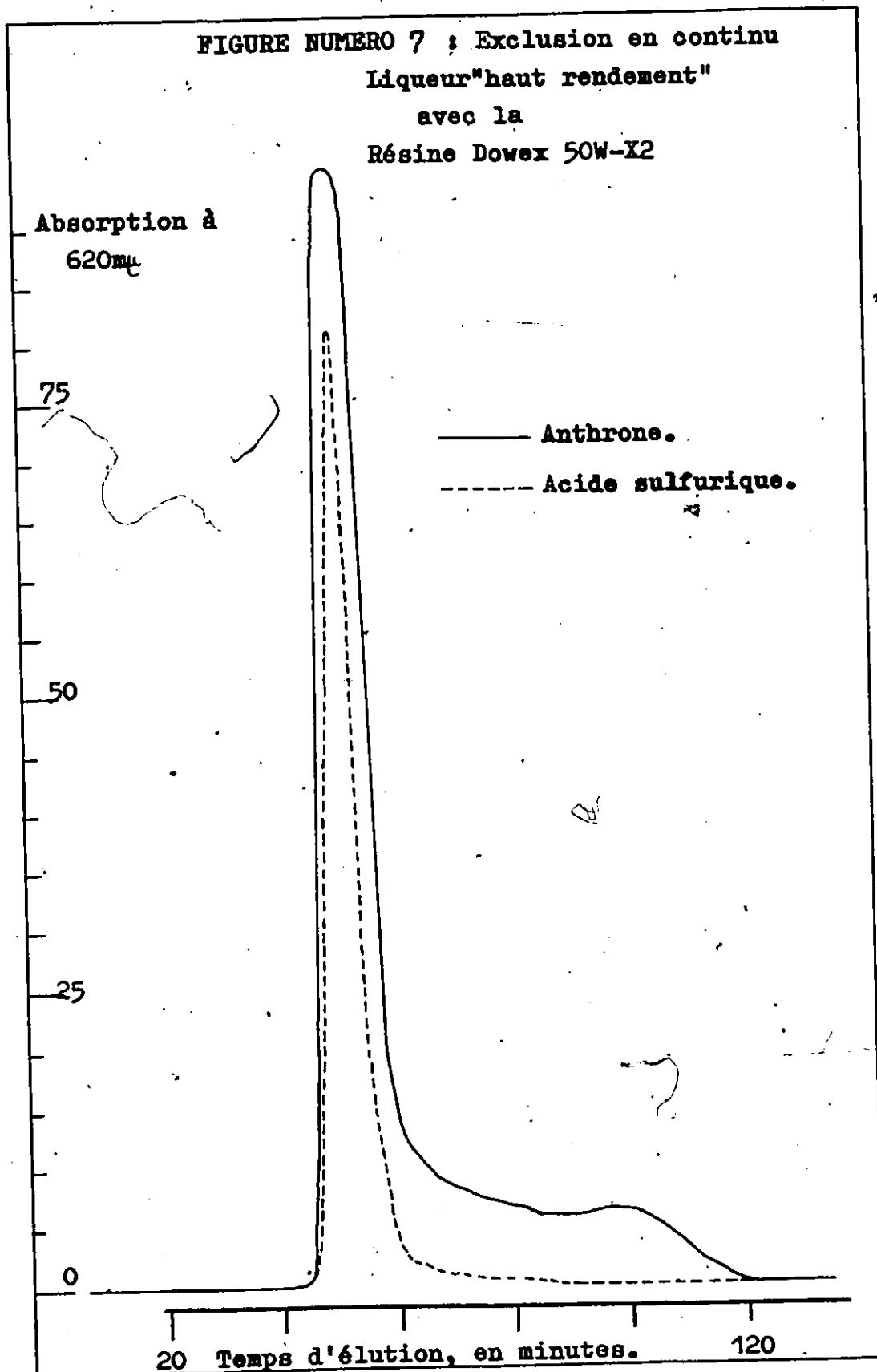
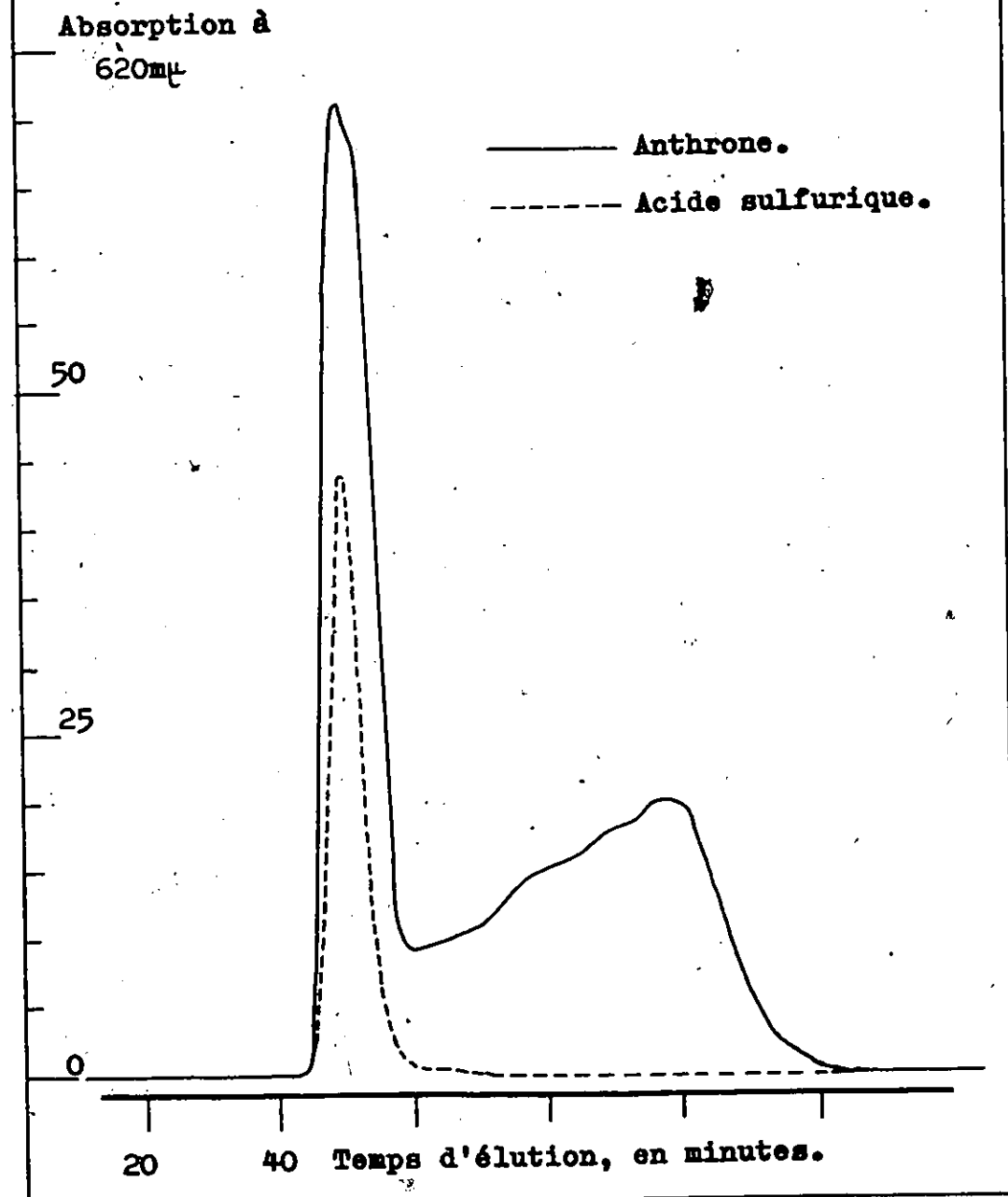
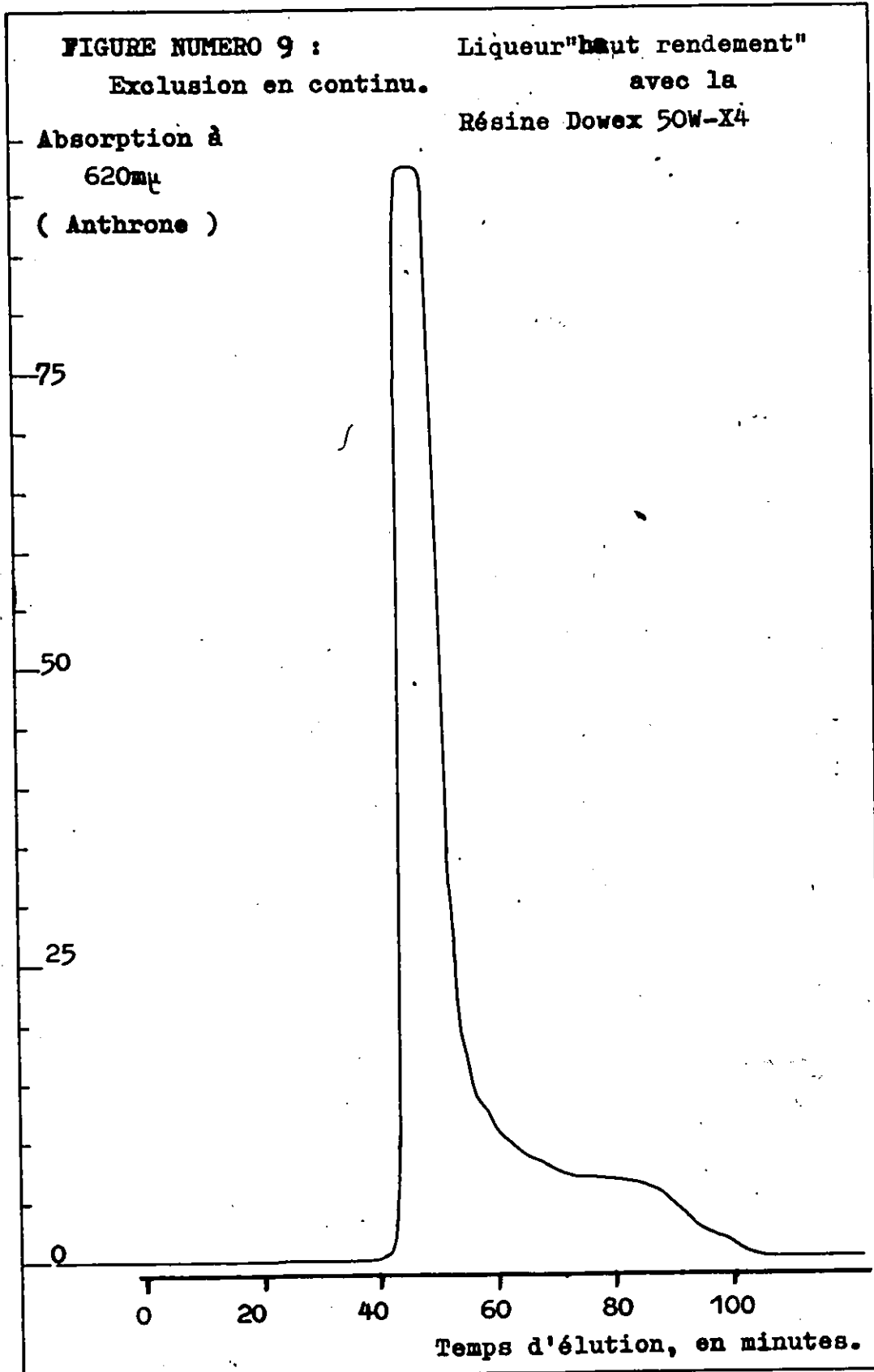
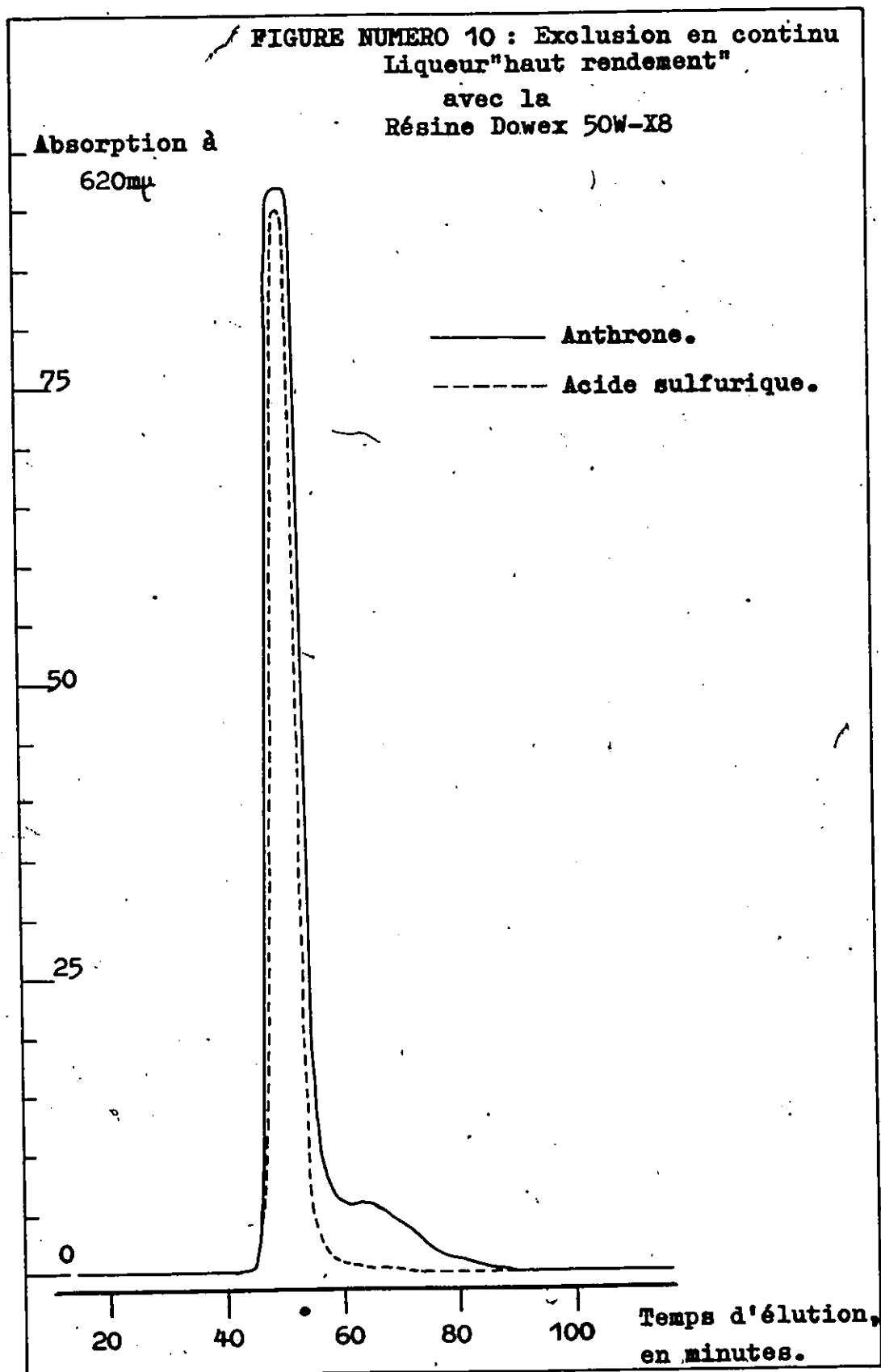
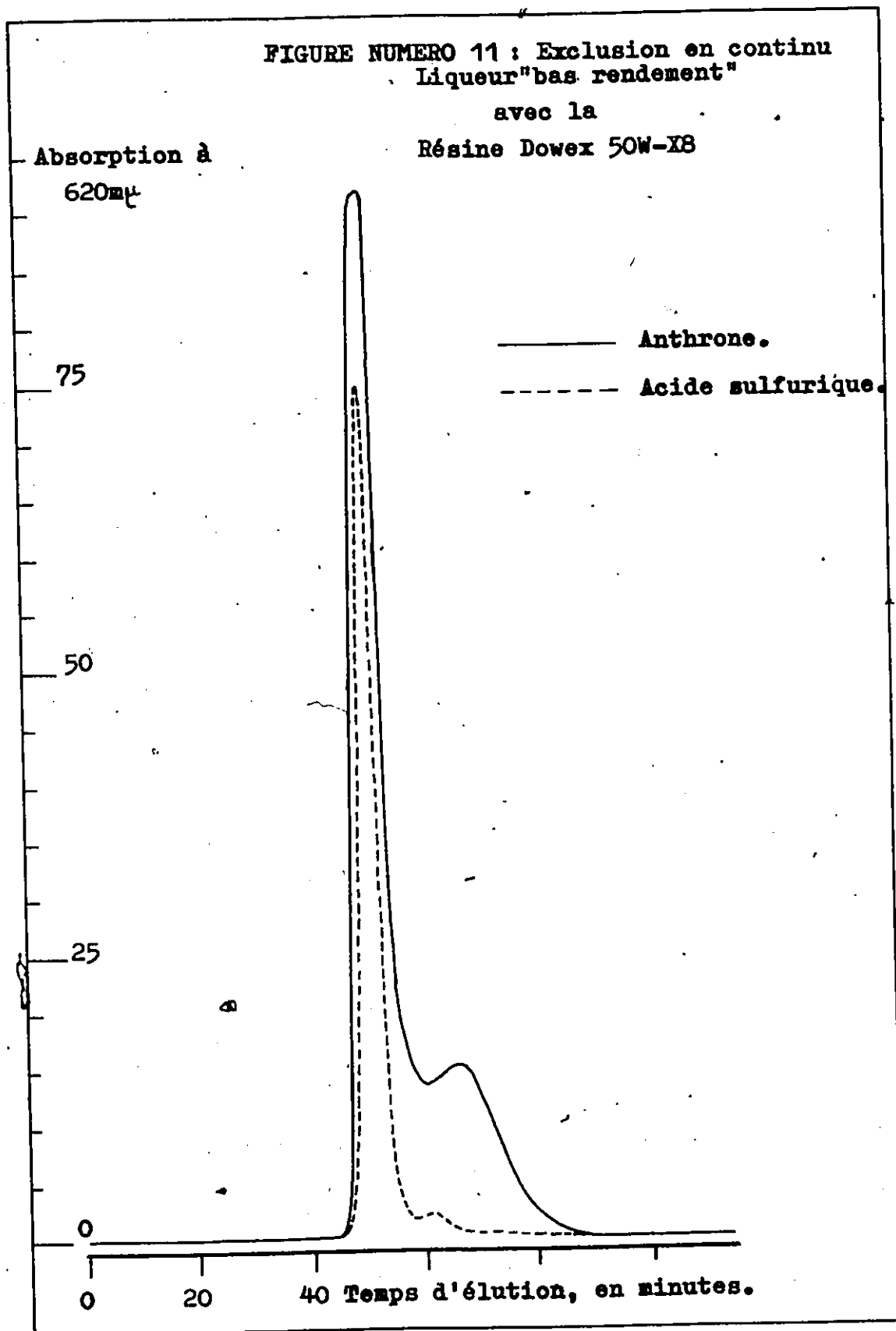


FIGURE NUMERO 8: Exclusion en continu
Liqueur "bas rendement"
avec la
Résine Dowex 50W-X2









a) Essais en continu:

On a comparé les liqueurs haut et bas rendement avec l'orcinol (figure 14), puis avec l'anthrone (figures 12 et 13).

Dans le cas de l'orcinol, le volume de résine était de 331 cm³, dans celui de l'anthrone, 740 cm³. Le débit était de 0.84 cm³/min., la température était de 20°C pour tous les essais. La colonne utilisée avait un diamètre intérieur de 2.2 cm.

b) Essai avec analyse fraction par fraction:

La liqueur haut rendement LNB8 utilisée était à 568 g/l de concentration. Le volume de la prise d'essai a été de 1 cm³ et le débit de 0.21 cm³/min. Le volume de résine était de 740 cm³. On a recueilli 43 fractions.

Les vingt-huit premières fractions ont été analysées:

- pour les substances dissoutes: par séchage à l'étuve à 105°C (voir les tableaux 5 et 6).
- pour les hydrates de carbone: à l'aide de la réaction colorimétrique à l'anthrone et sous la forme de substances réductrices.
- pour les lignosulfonates: par l'absorption aux ultra-violets à 280 mμ.

Les quinze dernières fractions ont été analysées pour l'absorption à 280 mμ et la réaction colorimétrique à l'anthrone (tableau 7). La trop faible quantité de matières dissoutes, dans ces fractions, ne permettait pas leur détermination gravimétrique. Les résultats ont été interprétés graphiquement à l'aide des figures 15 (pour les 28 premières fractions) et 15 bis (pour les 15 dernières fractions).

Afin de mieux caractériser la séparation du groupe des lignosulfonates

FIGURE NUMERO 12 : Exclusion en continu; Liqueur à haut rendement. Résine Dowex 50WX2-200/400.

Absorption à

1' anthrone à 620m μ

— Anthrone.

- - - - - Acide sulfurique.

50

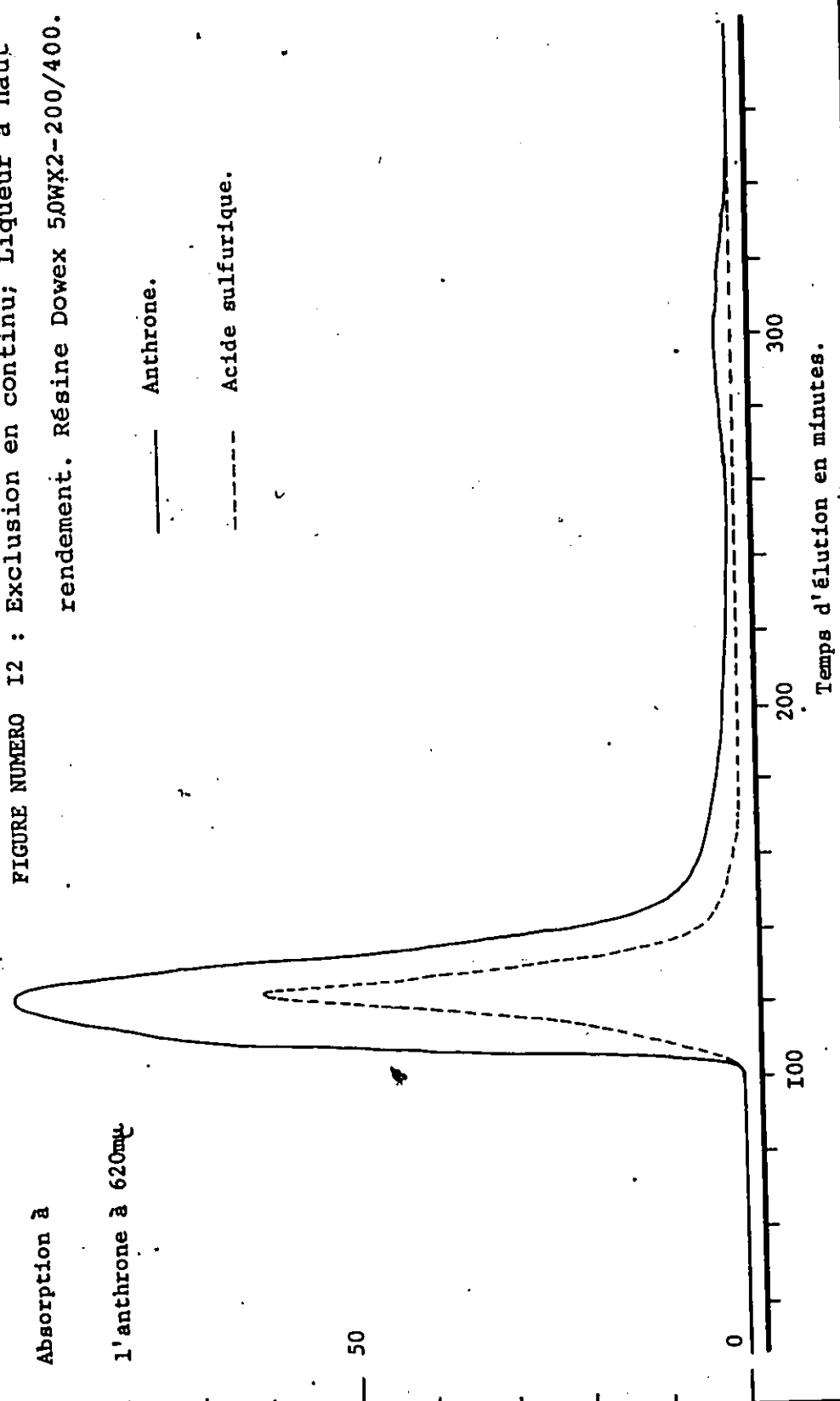
0

100

200

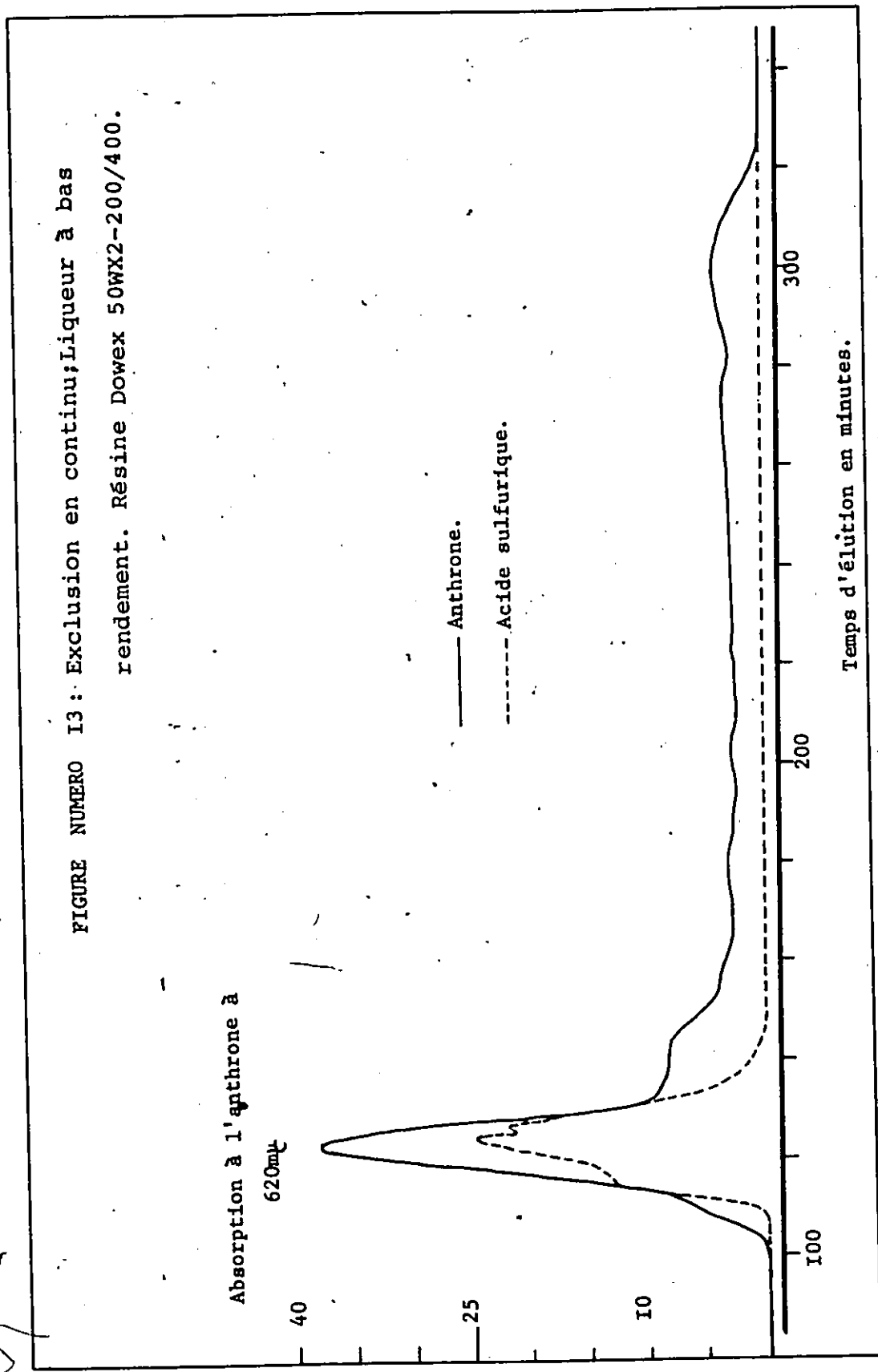
300

Temps d'élution en minutes.



c

FIGURE NUMERO I3: Exclusion en continu; Liqueur à bas rendement. Résine Dowex 50WX2-200/400.



UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY

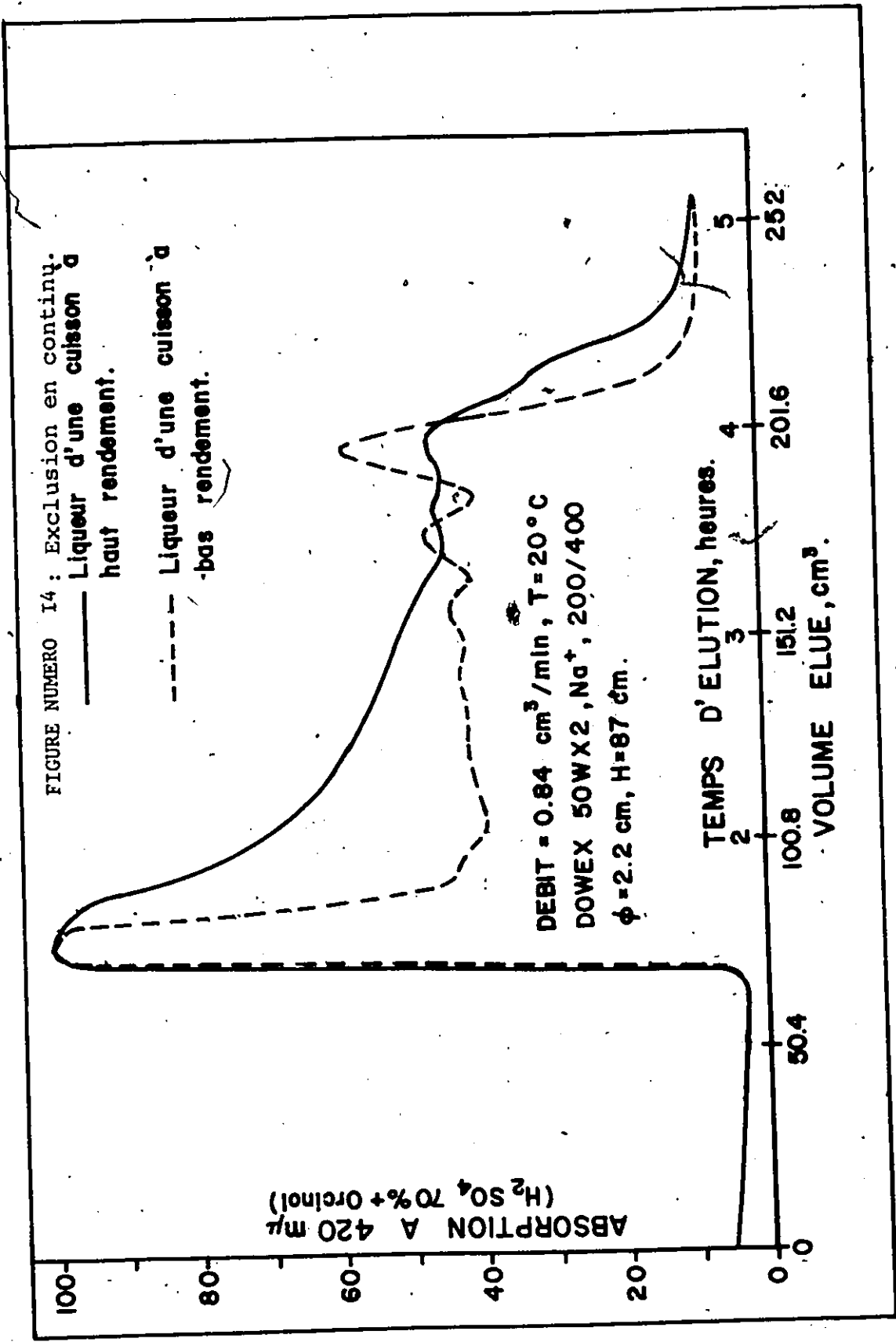


TABLEAU NUMERO 5: Résine Dowex X2-200/400.

No.	Absorption U.V. à 280 μ	Anthrone à 620 μ en glucose, g/l	Matières sèches en g/l	Substances réductrices en glucose, g/l
1	0.174	0	0.36	0
2	2.035	0.068	0.23	0
3	9.269	0.285	1.25	0.4144
4	18.347	0.584	3.04	0.2588
5	33.789	1.182	5.43	1.1460
6	59.129	1.970	8.61	1.1520
7	73.160	2.609	11.66	1.1380
8	66.080	2.581	12.04	1.3830
9	50.550	2.337	9.19	1.8220
10	44.520	2.147	8.29	1.7920
11	32.140	1.861	6.38	1.8390
12	26.990	1.440	4.53	1.5860
13	18.620	1.114	2.83	2.1840
14	9.880	0.883	2.38	1.1240

TABLEAU NUMERO 6: Résine Dowex X2-200/400.				
No.	Absorption U.V. à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l	Matières sèches en g/l	Substances réductrices en glucose, g/l
15	5.740	0.734	1.65	0.9520
16	4.820	0.748	1.51	0.7210
17	5.530	0.783	2.09	1.6360
18	5.620	0.800	1.64	2.2290
19	3.460	0.574	0.86	3.0670
20	2.470	0.353	0.63	2.2980
21	1.774	0.348	0.64	1.0020
22	1.391	0.296	0.04	0.4940
23	1.270	0.261	0.51	1.0360
24	1.009	0.244	0.53	0.7600
25	0.904	0.226	0.34	0.6250
26	0.817	0.226	0.38	0.5610
27	0.765	0.209	0.19	0.5880
28	0.748	0.244	0.51	0.5960

de celui des hydrates de carbone, on a défini pour chacune des vingt-huit premières fractions les expressions: a'_{280} et r (tableau 8 et 9).

On avait vu que:

$$A = a'_{280} \times C_F \times l \quad (2)$$

où C_F est la concentration des matières dissoutes pour la fraction et A son absorption aux U.V. à 280 μ .

Le rapport r est défini arbitrairement comme étant:

$$r = \frac{A}{C_2} \quad (3)$$

où C_2 est la concentration en glucose, en g/l dans la fraction, obtenue par la réaction colorimétrique à l'anthrone.

On a calculé les grandeurs a'_{280} et r pour la liqueur LNB8 avant la séparation.

D'après les valeurs du tableau 1:

$$A = 2,990 \text{ et } C_T = \text{g/l}$$

$$\text{soit: } a'_{280} = 5.29 \text{ l} \times \text{g}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$$

$$C_2 = 170 \text{ g glucose/litre}$$

$$\text{soit: } r = 17.65 \text{ unités d'absorption à } 280 \mu/\text{g glucose par litre.}$$

Les variations de ces deux grandeurs sont représentées graphiquement dans la figure 16.

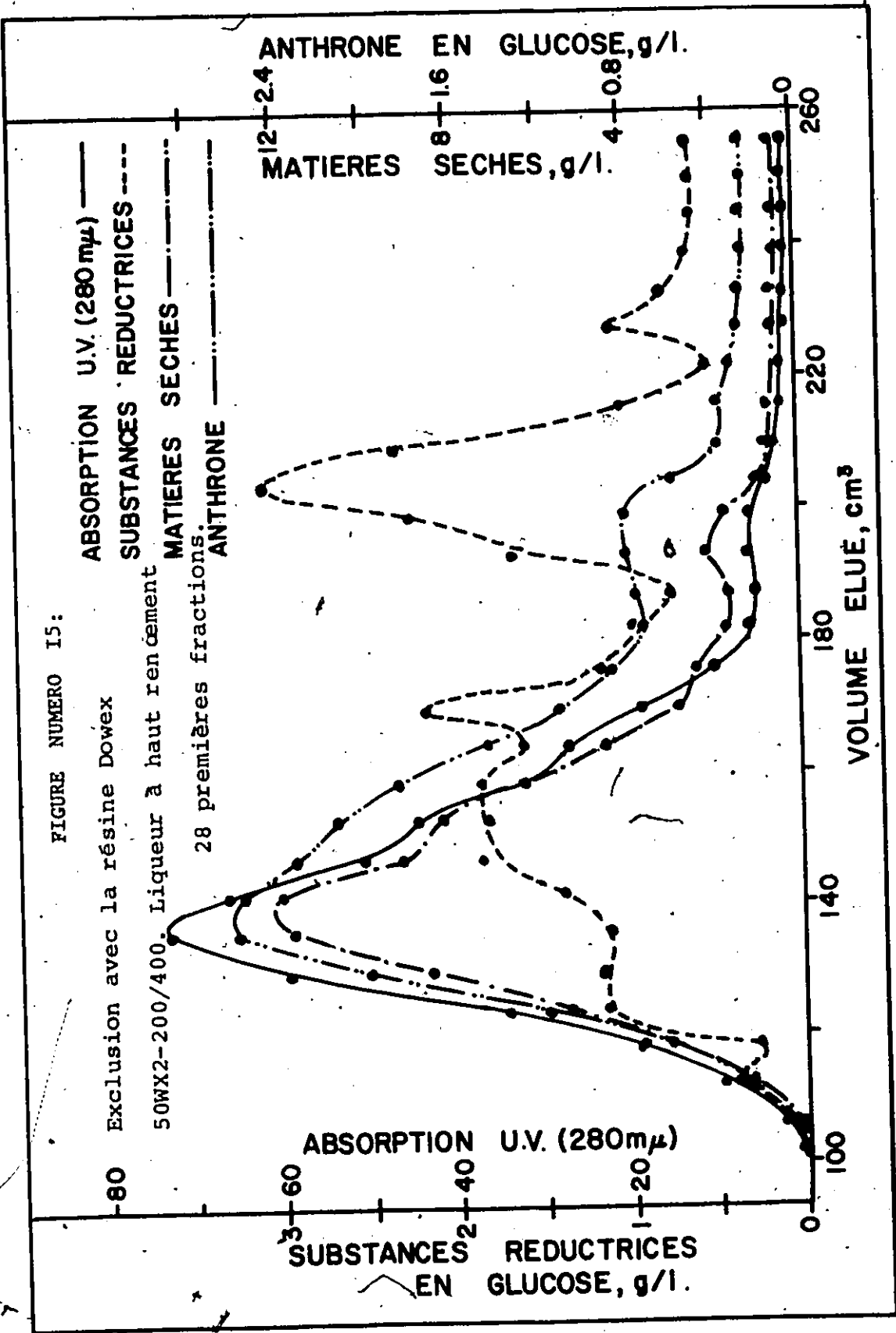
5) Essais pour caractériser l'efficacité de la séparation:

Deux séries d'essais d'exclusion ont été effectués sur la liqueur LNB8 concentrée à 568 g/l de matières dissoutes.

Une première série a servi à l'optimisation de la séparation des ligno-sulfonates des hydrates de carbone en fonction du volume de liqueur à séparer pour une quantité de résine et un débit d'élution donnés. Une deuxième série a servi à l'étude de l'influence du débit sur la séparation

TABLEAU NUMERO 7 : Résine Dowex X2-200/400.

No.	Absorption U.V. à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose en g/l
29	0.678	0.226
30	0.678	0.226
31	0.661	0.226
32	0.661	0.226
33	0.643	0.226
34	0.609	0.226
35	0.574	0.226
36	0.539	0.209
37	0.504	0.209
38	0.487	0.191
39	0.470	0.157
40	0.452	0.139
41	0.470	0.104
42	0.487	0.070
43	0.504	0.035



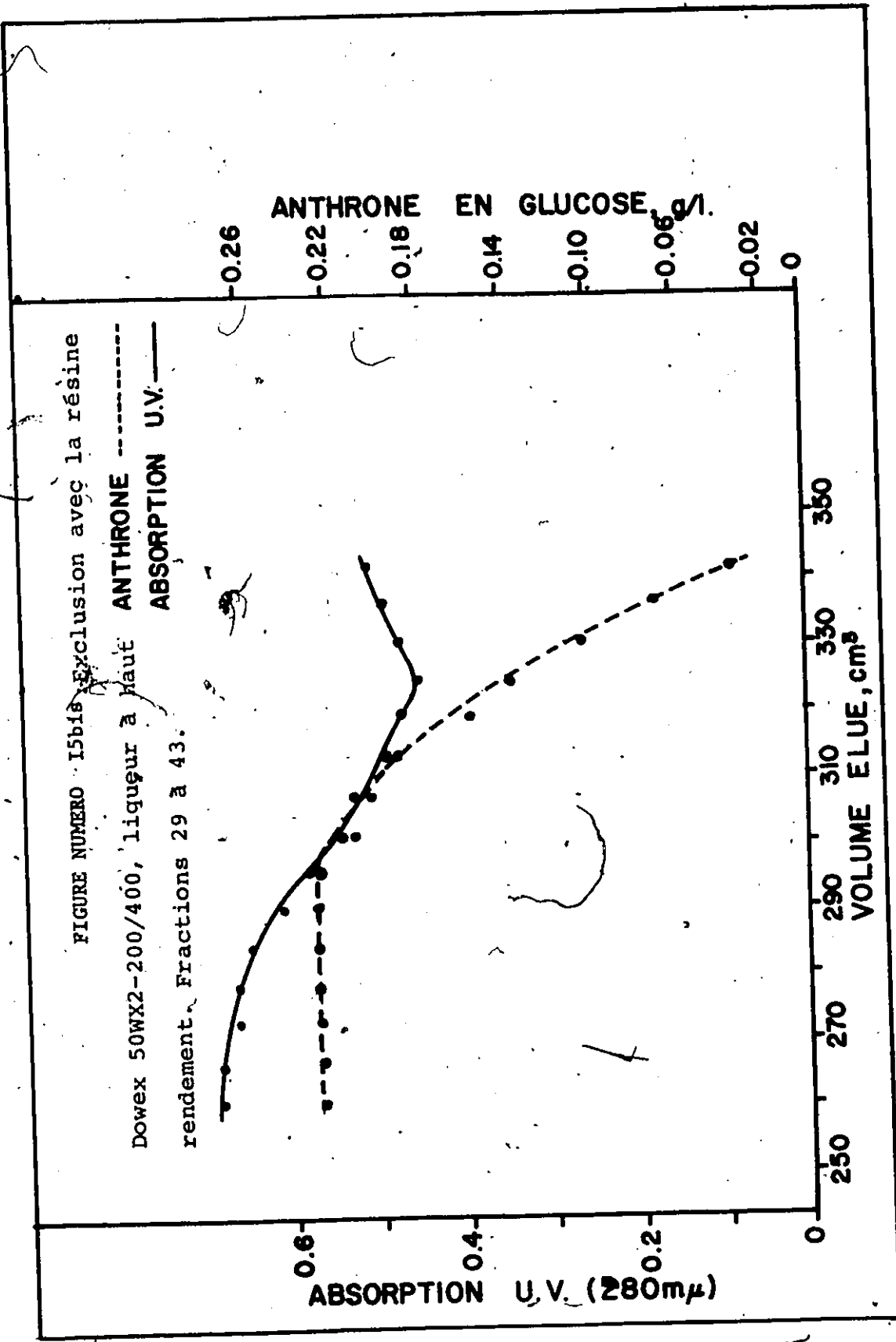


TABLEAU NUMERO 8 : Résine Dowex X2-200/400.

No.	a ₂₈₀	F
1	0.48	-
2	8.85	29.93
3	7.42	32.52
4	6.04	31.42
5	6.22	28.59
6	6.87	30.02
7	6.27	28.04
8	5.49	25.60
9	5.50	21.63
10	5.37	20.74
11	5.04	17.27
12	5.96	18.74
13	6.58	16.72
14	4.15	11.20

TABLEAU NUMERO 9 : Résine Dowex X2-200/400

No.	a ₂₈₀	F
15	3.48	7.82
16	3.19	6.82
17	2.65	8.14
18	3.43	8.80
19	4.02	7.72
20	3.92	7.00
21	2.82	5.09
22	-	4.70
23	2.49	4.87
24	1.90	4.14
25	2.66	4.00
26	2.15	3.62
27	4.03	3.66
28	1.47	3.07

pour la même quantité de résine que dans la série précédente et un volume de liqueur intermédiaire. La quantité de résine utilisée, de type Dowex 50WX2, de dimension caractérisée par le tamis 50/100, était de 120 cm^3 . Du fait de la haute concentration de la liqueur, les essais ont été effectués à une température d'environ 45°C pour diminuer la viscosité de la liqueur. Une colonne de 1 pouce de diamètre, manchonnée, a été utilisée dans ces séries.

a) Essais réalisés en faisant varier le volume de liqueur:

Six essais ont été réalisés avec les quantités de liqueur suivantes:

. 2 cm^3 ou $1/18$ du volume interstitiel, ou 0.94 g de matières dissoutes.

Rappelant que: $V_T = 120 \text{ cm}^3$ et $V_I = 0.30 \times V_T$, on a:

$$V_I = 36 \text{ cm}^3.$$

. 4 cm^3 ou $1/9 V_I$, ou 1.95 g de matières dissoutes.

. 9 cm^3 ou $1/4 V_I$, ou 4.92 g de matières dissoutes.

. 18 cm^3 ou $1/2 V_I$, ou 9.36 g de matières dissoutes.

. 27 cm^3 ou $3/4 V_I$, ou 14.23 g de matières dissoutes.

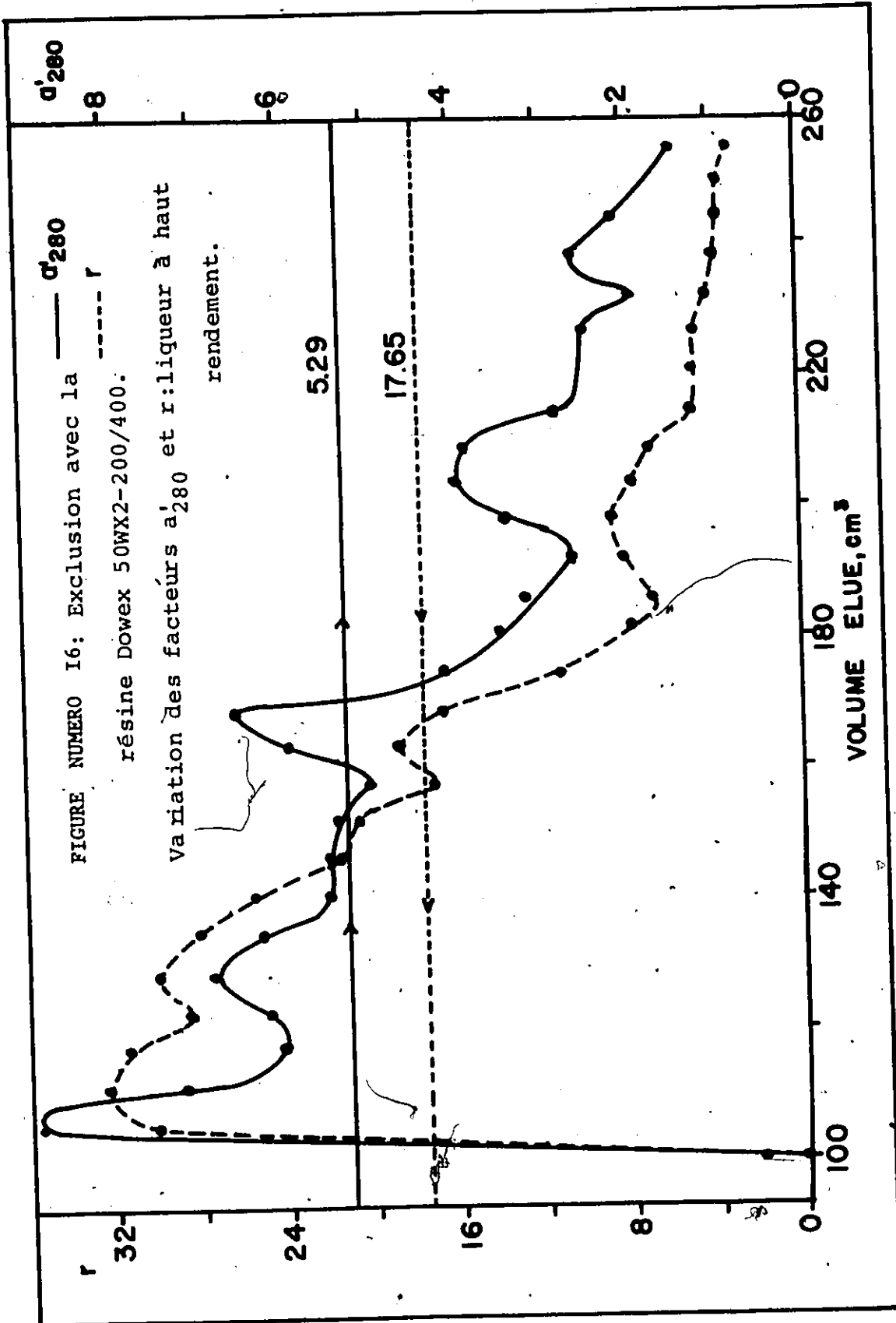
. 35 cm^3 ou $\sim V_I$, ou 17.90 g de matières dissoutes.

Le même débit de $1.70 \text{ cm}^3/\text{min}$ a été utilisé; le nombre de fractions recueillies a varié suivant les essais de 8 à 20 suivant le volume de chaque fraction. Pour chaque fraction, la quantité de matières dissoutes de même que la réaction à l'antrone et l'absorption à $280 \text{ m}\mu$ due aux lignosulfonates ont été mesurées.

Ces résultats sont transcrits graphiquement et regroupés en tableaux:

$V_F = 1/18 V_I$: figure 17 et tableau 10 (appendice I)

$V_F = 1/9 V_I$: figure 18 et tableau 11 (appendice I)



$V_F = 1/4 V_1$: figure 19 et tableau 12 (appendice I)

$V_F = 1/2 V_1$: figure 20 et tableaux 13 et 14 (appendice I)

$V_F = 3/4 V_1$: figure 21 et tableau 15 (appendice I)

$V_F = V_1$: figure 22 et tableau 16 (appendice I)

La quantité, en masse, de lignosulfonates a été calculée pour chacune des fractions:

$$m_l = \frac{A}{a_{280} \times l} \times v_1 \quad (4)$$

où v_1 était le volume de la fraction exprimée en litres.

Si m_F est la masse de matières dissoutes dans la fraction en grammes, la différence:

$$(m_F - m_l) \quad (5)$$

peut être interprétée comme étant la masse d'hydrates de carbone dans la fraction. On peut alors exprimer les masses de lignosulfonates et d'hydrates de carbone de façon cumulative et également le pourcentage cumulé de ces deux substances pour une fraction donnée.

Une transcription graphique de ces valeurs cumulatives tirées des tableaux cités précédemment a été effectuée dans la figure 23.

b) Essais réalisés en faisant varier le débit de la liqueur:

Quatre essais ont été réalisés avec quatre débits différents de liqueur:

Débit de 2.612 ml/min.: tableau 20 (appendice II)

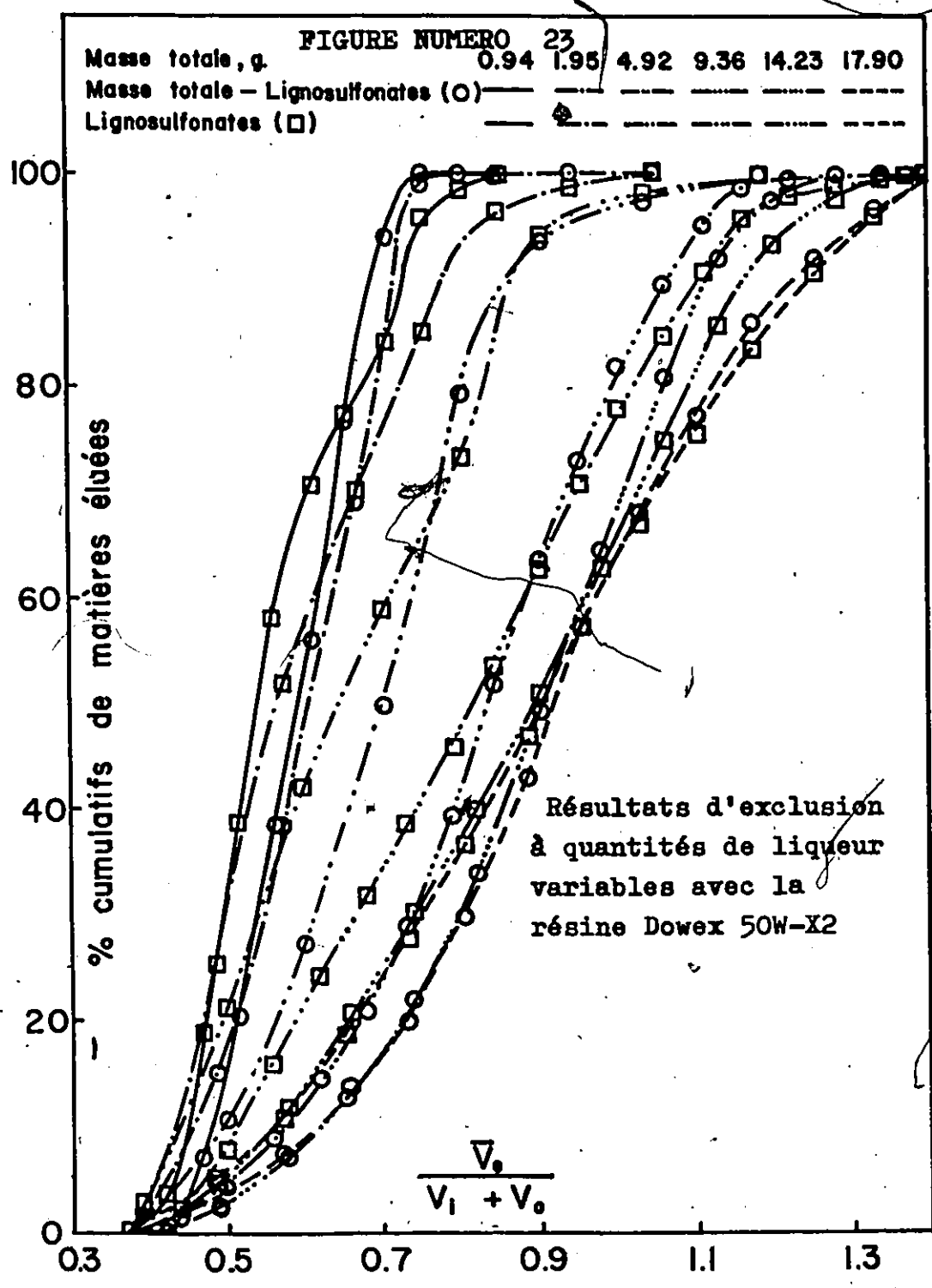
Débit de 2.079 ml/min.: tableau 19 (appendice II)

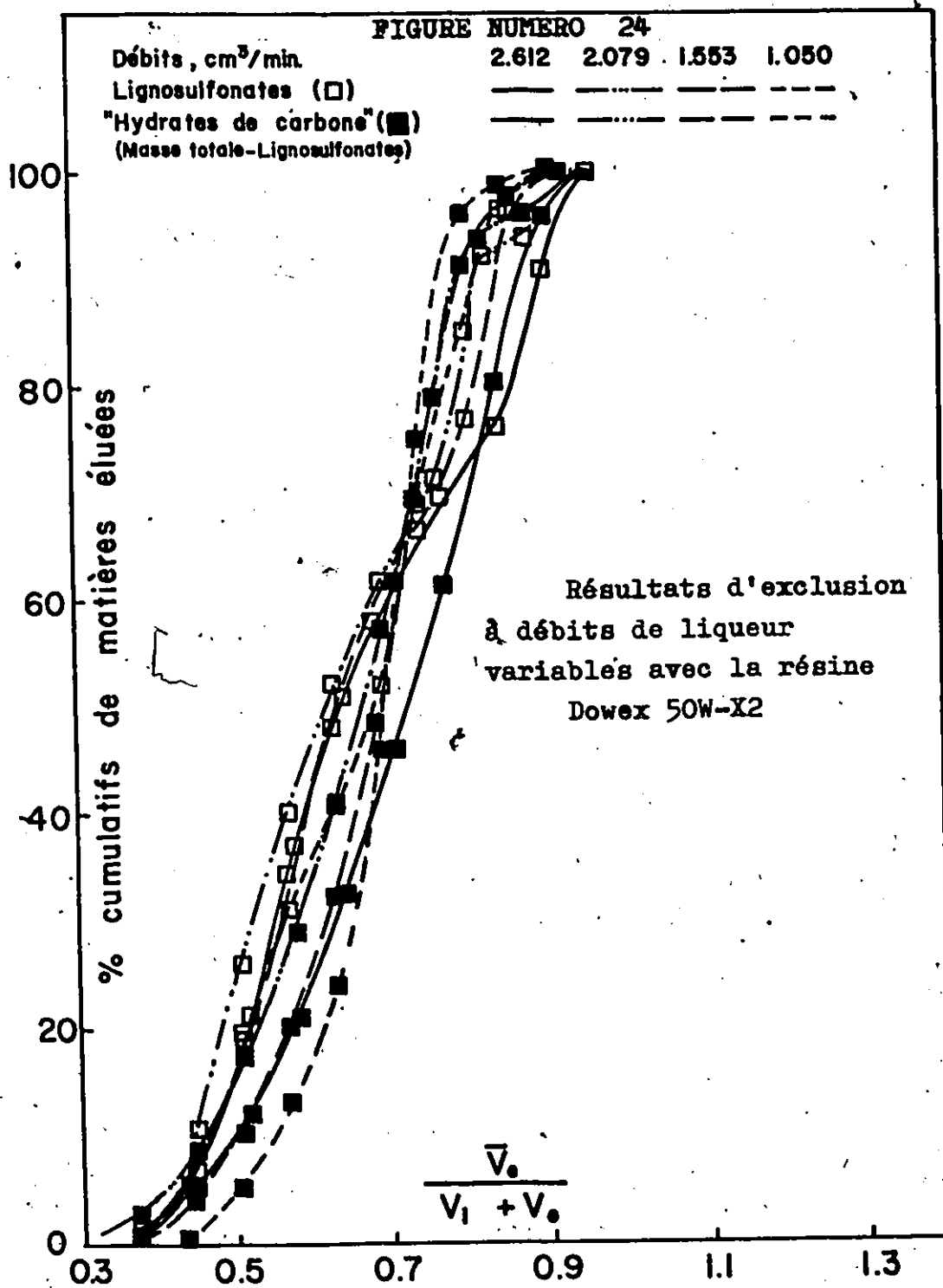
Débit de 1.553 ml/min.: tableau 18 (appendice II)

Débit de 1.050 ml/min.: tableau 17 (appendice II)

Un même volume de 5 cm³ de liqueur et un même nombre de fractions recueillies, 10, pour ces essais. La même interprétation, relativement

aux hydrates de carbone, a été faite; les résultats cumulatifs sont transcrits graphiquement dans la figure 24.





D- DISCUSSION DES RESULTATS

I- Choix d'une résine

Dans une première partie la structure de la résine et tout particulièrement sa porosité a été étudiée. Les différentes techniques utilisées, rapportées dans le chapitre "Méthode expérimentale et résultats", ont donné les résultats regroupés dans le tableau 4. Si on compare les résultats obtenus pour une résine contenant 8% de divinylbenzène à ceux de Wheaton et Bauman (9), on fait les constatations suivantes: en prenant une résine Dowex 50W-X8 de dimension 50/100 sous la forme Na^+ avec un lit de résine de volume total, V_T , de 100 cm^3

- dans cette étude le volume de vides, V_0 , représente 41.35 cm^3 . Or pour Wheaton et Bauman (9) V_0 est égal à 42 cm^3 , ce qui est très comparable.

- dans cette étude le volume interstitiel, V_I , de 30.59 cm^3 est également proche de celui obtenu par Wheaton et Bauman (9): 30 cm^3 . D'après Brown (27) un volume interstitiel égal à 31% du volume total est ce qu'on peut attendre de petites sphères de diamètre négligeable relativement au diamètre de la colonne qui les contient; le cas de la résine échangeuse formée de très petites particules sphériques s'approche de cette géométrie. On vérifie donc bien ici expérimentalement la constatation de Brown (27). Les essais d'exclusion effectués en continu confirment

également ce résultat: pour toutes les résines utilisées, quel que soit le degré de réticulation retenu, la sortie des substances à analyser commence après 45 minutes d'élution. On peut voir en effet sur les figures 7, 8, 9, 10 et 11 que les courbes en pointillés et en traits pleins, représentant les substances absorbées à 620 m μ respectivement après réaction avec l'acide sulfurique à 95% et après réaction avec la solution d'anthrone, enregistrent une absorption après 45 minutes. Ces courbes représentent les substances contenues dans la liqueur qui commencent à quitter la colonne de résine après 45 minutes d'élution, soit 45 minutes après avoir commencé à faire passer de l'eau sur la colonne, l'échantillon de liqueur ayant été préalablement placé au sommet de la colonne de résine. Dans toutes ces expériences le volume total du lit de résine est de 120 cm³ et le débit d'élution de 0.84cm³/min. La quantité d'eau d'élution nécessaire à la sortie des substances est donc:

$$45 \times 0.84 = 37.8 \text{ cm}^3$$

Ce volume représente un certain pourcentage du volume total:

$$\frac{45 \times 0.84}{120} \times 100 = 31\%$$

Le front d'élution des substances ne peut apparaître qu'après un volume d'éluant correspondant à une fois le volume interstitiel. On constate que ce volume est identique à celui obtenu par la méthode de mesure par centrifugation: voir le tableau 4.

Les résultats obtenus pour les autres types de résine et regroupés dans le tableau 4 vérifient que la porosité est inversement proportionnelle au pourcentage de divinylbenzène.

Les essais d'exclusion avec les différents types de résine appellent d'autres commentaires. Dans le cas des courbes en pointillés des figures 7, 8, 9, 10 et 11, représentant les lignosulfonates, on peut voir que ceux-ci n'ont pas diffusé à l'intérieur des grains de résine puisqu'ils sont élués en une seule "vague" de grande amplitude mais de courte durée après la sortie de la colonne d'un volume d'éluant équivalent à une fois le volume interstitiel de résine. Un étalement dans le temps de la vague des lignosulfonates montrerait que les molécules de lignosulfonates ont diffusé à l'intérieur des pores de la résine et qu'un volume d'éluant supérieur à une fois le volume interstitiel de la résine deviendrait nécessaire pour les faire apparaître. Par contre, les courbes en traits pleins, qui représentent les hydrates de carbone, après une première vague au niveau de celle des lignosulfonates montre soit une épaule plus ou moins marquée, avec la liqueur à haut rendement (figures 7, 9 et 10) soit une deuxième vague avec la liqueur à bas rendement (figure 8 et 11).

La surface enveloppée par la courbe en traits pleins est directement proportionnelle à la quantité d'hydrates de carbone se trouvant dans la solution éluee. La surface enveloppée par la courbe en pointillés est directement proportionnelle à la quantité de lignosulfonates se trouvant dans la solution éluee. Si dans une certaine zone on peut constater que l'une des courbes enveloppe une surface tandis que l'autre montre une absorption nulle, on peut dire que l'une des substances est en partie éluee séparément de l'autre. Autrement dit, après le passage de la liqueur sur le lit de résine on a pu obtenir une séparation des deux substances. Dans tous les cas on a pu constater que les lignosulfonates

(courbes en pointillés) étaient élués entre 45 minutes et 60 minutes. Il n'en est pas de même pour les hydrates de carbone (courbes en traits pleins). Dans le cas de la liqueur à haut rendement on peut considérer le temps d'élu-tion correspondant à la sortie des différentes substances:

- Résine Dowex 50W-X2 (figure 7):

Première vague: 45 à 60 minutes d'élu-tion.

Epaule: 60 à 120 minutes d'élu-tion.

- Résine Dowex 50W-X4 (figure 9):

Première vague: 45 à 60 minutes d'élu-tion.

Epaule: 60 à 100 minutes d'élu-tion.

- Résine Dowex 50W-X8 (figure 10):

Première vague: 45 à 60 minutes d'élu-tion.

Epaule: 60 à 90 minutes d'élu-tion.

Pour le même volume de résine, la même quantité de liqueur et le même débit d'élu-tion, la surface de l'épaule décroît en importance de la résine X2 à la résine X8. Autrement dit, il y a moins de substances réagissant à l'antrone (hydrates de carbone) séparées des lignosulfonates dans le cas de la résine X8 qu'avec la résine X2.

Dans le cas de la liqueur à bas rendement (figures 8 et 11) la séparation des lignosulfonates d'une partie des hydrates de carbone a été également supérieure avec la résine 50W-X2. La résine la plus poreuse, soit la résine avec le degré de réticulation le plus faible, a donné le meilleur résultat de séparation: la résine Dowex 50W-X2 a donc été retenue pour les essais ultérieurs de séparation.

Ces différents essais permettent d'autre part de comparer le comportement des liqueurs haut et bas rendement. On peut comparer les surfaces

enveloppées par la courbe en traits pleins (anthrone) pour les deux types de liqueur. Dans le cas de la liqueur à bas rendement, figure 8, on peut voir que la deuxième partie de la courbe (zone où la courbe en pointillés enveloppe une surface nulle) enveloppe une surface d'importance au moins égale à la première partie (zone où se situent les lignosulfonates). Ce n'est pas le cas, dans la figure 7, qui représente la liqueur à haut rendement. On retrouve un fait analogue avec les courbes des figures 10 et 11.

On peut rappeler maintenant la répartition des deux composés principaux,

lignosulfonates et hydrates de carbone, entre les liqueurs à haut et à bas rendement. Cette discussion fait partie d'une part de l'Introduction et d'autre part du chapitre Méthode expérimentale et résultats.

Les lignosulfonates représentent de 50 (liqueur à haut rendement) à 60% (liqueur à bas rendement) des matières sèches; les hydrates de carbone qui constituent le complément des matières sèches se répartissent entre deux groupes principaux: les monosaccharides, plus abondants dans les liqueurs à bas rendement, et les polysaccharides, plus abondants dans les liqueurs à haut rendement. Il faut alors remarquer que dans le cas de l'exclusion d'ions, le moteur principal de la séparation pour les molécules neutres, ici les hydrates de carbone, est la diffusion (11).

La relation de Stokes-Einstein (18) qui exprime la diffusion des particules dans les liquides montre que la diffusivité est inversement proportionnelle au rayon des particules. Les petites particules, ici les petites molécules de monosaccharides, diffusent plus rapidement dans les pores de la résine que les grosses particules, les polysaccharides. Ainsi les polysaccharides qui n'ont pas diffusé à l'intérieur des pores de la résine sont élués plus rapidement de la colonne que les monosaccharides

qui ont pénétré par la diffusion dans ces mêmes pores. Ceci explique les différences obtenues pour les expériences réalisées dans cette étude dans la répartition des surfaces enveloppées par les courbes en traits pleins qui représentent les hydrates de carbone.

Dans le cas de la résine Dowex 50W-X2, on peut comparer les figures 7 et 8. Pour chacune de ces deux figures on peut examiner le rapport de deux surfaces: appelons S_A la surface enveloppée par la courbe en traits pleins entre 45 et 60 minutes d'élution et appelons S_B la surface enveloppée par la courbe en traits pleins entre 60 et 120 minutes d'élution. Le rapport $\frac{S_A}{S_B}$ pour la liqueur à haut rendement (figure 7) est supérieur au rapport $\frac{S_A}{S_B}$ pour la liqueur à bas rendement (figure 8). Autrement

dit une plus grande quantité de grosses molécules, éluées rapidement, sont présentes dans la liqueur à haut rendement que dans la liqueur à bas rendement. Ceci vérifie encore qu'il y a plus de petites molécules (monosaccharides) dans la liqueur à bas rendement que dans la liqueur à haut rendement. On retrouve un fait analogue avec une résine moins poreuse que la résine X2, soit la résine X8: figures 10 et 11. Les surfaces à considérer sont ici:

- S_A : surface enveloppée par la courbe en traits pleins entre 45 et 60 minutes d'élution.
- S_B : surface enveloppée par la courbe en traits pleins entre 60 et 90 minutes d'élution.

La résine X8 moins poreuse a permis une séparation moindre, se traduisant par une surface S_B moins étendue dans le temps, mais on peut vérifier encore ici qu'il y a plus de monosaccharides que de polysaccharides dans la liqueur à bas rendement.

II- Essais analytiques de séparation

La résine Dowex 50W-X2, ayant donné les meilleurs résultats de séparation, on a utilisé une résine X2 à fines particules, caractérisées par un tamis à maille 200/400, pour effectuer une série d'essais d'exclusion dans un but d'analyse de la liqueur résiduaire.

Dans un premier temps on a comparé les résultats obtenus avec le réactif à l'anthrone, figures 12 et 13, et le réactif à l'orcinol, figure 14. Les principales différences entre ces deux méthodes d'analyse des hydrates de carbone sont le temps de réaction et la concentration de l'acide utilisé:

- anthrone: 2 minutes de réaction avec H_2SO_4 à 95% et à $95^\circ C$.
- orcinol: 20 minutes de réaction avec H_2SO_4 à 70% et à $95^\circ C$.

La réaction à l'anthrone permet d'arriver aux mêmes conclusions que celles obtenues avec la résine X2 de dimension 50/100, mais ces conclusions sont encore plus significatives. Si on définit les surfaces suivantes:

- S_A : surface enveloppée par la courbe en traits pleins entre 100 et 140 minutes d'élution.
- S_B : surface enveloppée par la courbe en traits pleins entre 140 et 320 minutes d'élution.

Le rapport $\frac{S_A}{S_B}$ de la liqueur à haut rendement (figure 12) est supérieur au rapport $\frac{S_A}{S_B}$ de la liqueur à bas rendement (figure 13): la diffusion, voir le paragraphe précédent, explique que cette différence est due aux monosaccharides plus abondants dans la liqueur à bas rendement. On peut remarquer qu'on obtient un pic très marqué avec la liqueur à bas

rendement (figure 8) à 90 minutes d'élution et qu'avec la liqueur à haut rendement (figure 7) on obtient un pic moins marqué au même temps d'élution, ce pic étant précédé d'une épaulement légèrement décroissante. Le phénomène de diffusion fait éluer les molécules selon leur dimension, les plus grosses avant les plus petites, en fonction du temps. La présence d'un pic à un même temps élevé d'élution montre l'existence d'un groupe de molécules identiques, de petite dimension, distinctement séparées des lignosulfonates à la fois dans les liqueurs à haut et à bas rendement. On retrouve ce groupe avec la résine X2 de dimension 200/400 pour les liqueurs à haut rendement, figure 12, à 300 minutes d'élution. La zone située entre ce groupe et les lignosulfonates, correspondant à un temps d'élution de 140 à 280 minutes, montre une répartition uniforme des molécules dans le cas de la liqueur à bas rendement car la valeur de l'absorption reste sensiblement constante (figure 8) et décroissante dans le cas de la liqueur à haut rendement (figure 7). On peut dire que la liqueur à bas rendement contient des molécules d'hydrates de carbone de dimension variée en quantités égales alors que la liqueur à haut rendement contient une quantité décroissante de molécules d'hydrates de carbone de la plus grande à la plus petite. La réaction avec l'orcinol (figure 14) appelle les mêmes commentaires quant à la distribution des molécules dans les liqueurs à haut et à bas rendement. Il convient de remarquer cependant que dans cet essai (figure 14) la quantité de résine X2-200/400 est de 331 cm³ comparativement aux 740 cm³ utilisés dans les essais à l'antrone avec la même résine: ceci explique l'épaulement et les pics suivant la sortie des lignosulfonates soient écourtés dans ces essais. On note aussi que le

premier pic, où se situe la sortie des lignosulfonates est d'une importance moindre (figures 14 et 12) que dans les essais à l'anthrone, par rapport à l'épaule et aux pics qui le suivent. On peut l'expliquer en remarquant que la concentration de l'acide utilisé lors de la réaction à l'anthrone est plus élevée (95%) que dans le cas de l'orcinoI (70%): l'hydrolyse des hydrates de carbone de masse moléculaire élevée est fonction de la concentration de l'acide employé. L'étape d'hydrolyse est déterminante pour la réaction colorimétrique, car le produit de l'hydrolyse est le furfural (23) qui forme avec le réactif coloré (anthrone ou orcinoI) un complexe dont on mesure le pouvoir absorbant. De plus, la réaction avec les lignosulfonates est moins prononcée avec un acide moins concentré. Ces deux raisons contribuent à donner une amplitude plus faible au premier pic dans le cas de la réaction à l'orcinoI.

Les essais de séparation par exclusion d'ions avec des colonnes de différentes dimensions, soit dans les essais qui précèdent avec des lits de résine X2 de 120, 331 et 740 cm³, montrent (figures 7,8,12, 13 et 14) une distribution différente des substances éluées suivant qu'il s'agisse d'une liqueur à haut ou à bas rendement. Cette différence fait apparaître une séparation distincte en deux groupes principaux dans le cas de la liqueur à bas rendement alors que la liqueur à haut rendement présente une distribution décroissante à partir d'un premier pic. Ce caractère décroissant, dû à la composition de la liqueur à haut rendement, fait apparaître un recouvrement des substances à séparer: au lieu de deux pics nettement séparés on a un étalement dans le temps de la deuxième moitié du premier pic. Ce phénomène de recouvrement est l'indi-

cation d'une séparation plus difficile dans le cas de la liqueur à haut rendement.

Pour préciser davantage cette distribution des substances dans le cas de l'exclusion d'une liqueur à haut rendement, on a effectué un essai avec 740 cm³ de résine X2 - 200/400 et un très faible débit: des fractions successives de volumes identiques ont été recueillies. Ces fractions ont permis quatre séries de mesure (figures 15 et 15 bis): une analyse de lignosulfonates, une analyse des substances réagissant à l'anthrone et une analyse des substances réductrices.

- la répartition des matières sèches montre un premier pic à 140 cm³, puis deux épaules à 150 et 175 cm³, et un pic assez marqué à 195 cm³. La quantité de matières sèches devient alors très faible et décroît régulièrement.
- la répartition des substances qui absorbent à la longueur d'onde de 280 mμ, soit les lignosulfonates, révèle, après un pic à 140 cm³, deux épaules à 150 et 165 cm³ et un petit pic à 195 cm³.
- la courbe des analyses à l'anthrone comporte un premier pic à 140 cm³ puis une épaule vers 150 cm³ et un pic très marqué à 195 cm³. La courbe prend alors une décroissance lente qui s'accroît à 300 cm³ et toutes les substances qui réagissent à l'anthrone disparaissent à 340 cm³.
- la détermination des substances réductrices montre principalement deux pics: un premier avec un maximum vers 150 cm³ et un deuxième à 195 cm³. A l'exception des substances réductrices, les différentes courbes ont la même allure générale. Il faut constater cependant que les courbes représentant les lignosulfonates et les analyses à l'anthrone inversent leur position l'une par rapport à l'autre

au cours de l'élution: les échelles qui rapportent ces deux grandeurs étant linéaires, on peut en conclure que chaque fraction ne comporte pas une proportion égale de lignosulfonates et de substances réagissant à l'antrone, ce qui est le signe d'une séparation de ces deux substances. Cette proportion est étudiée par la suite avec la variation du facteur "r". On peut comparer la courbe de variation à l'antrone (figures 15 et 15 bis) avec celle obtenue de façon continue avec l'appareil Technicon (figure 12): le seul paramètre différent est le débit. L'aspect général des deux courbes est sensiblement identique: une même quantité de résine (740 cm^3) et la même colonne (2.2 cm de diamètre) ont servi dans ces essais; le débit très faible ($0.21 \text{ cm}^3/\text{min}$) dans le cas de la figure 15 représente le seul paramètre modifié. Du point de vue de l'étalement dans le temps des substances éluées, l'écart est un peu plus restreint dans le cas de l'élution à vitesse plus élevée:

- Figure 12: les substances ont été éluées entre 100 et 340 minutes d'élution, soit entre 84 et 252 cm^3 .
- Figures 15 et 15 bis: substances éluées entre 100 et 340 cm^3 .

L'influence du débit de passage de la liqueur sur la séparation est étudiée plus loin. Cependant on peut voir dès maintenant que les courbes représentant les substances réagissant à l'antrone ont la même allure générale, mais qu'elles diffèrent un peu dans la forme de leur partie décroissante (entre 140 et 295 cm^3 pour les figures 15 et 15 bis et entre 110 et 252 cm^3 pour la figure 12); la décroissance est régulière depuis le premier pic à 110 cm^3 (ou 130 minutes d'élution), avec la figure 12, pour arriver à un pic peu marqué vers 252 cm^3 (ou 300 minutes d'élution). Les figures 15 et 15 bis présentent une épaulement et un pic marqués à 150 et 195 cm^3 , avant un dernier pic peu marqué vers 295 cm^3 .

La présence de pics et épaules supplémentaires dans les figures 15 et 15 bis montre une meilleure séparation des substances. Pour la préciser davantage on peut observer la courbe représentant les substances réductrices. Alors que la réaction à l'anthrone caractérise l'ensemble des hydrates de carbone, quelle que soit la dimension des molécules, les substances réductrices caractérisent principalement les petites molécules d'hydrates de carbone (voir le chapitre où sont définies les méthodes d'analyse). Sur la figure 15 on observe deux pics principaux sur la courbe représentant les substances réductrices: le deuxième pic a une amplitude supérieure au premier. Le premier pic correspond à l'épaule de la courbe à l'anthrone à 150 cm^3 et le deuxième pic correspond au pic situé à 195 cm^3 sur la courbe des substances réagissant à l'anthrone. D'après la diffusion, pendant la période d'élution correspondant au premier pic les molécules sont plus grosses que pendant la période d'élution correspondant au deuxième pic: la différence entre les amplitudes des pics (substances réductrices) de la figure 15 corrobore cette explication. Il convient de remarquer également que la courbe des substances réductrices comporte une première épaule entre 120 et 130 cm^3 : Shaw (7) rapporte que les lignosulfonates présentent des groupements réducteurs qui produisent une interférence lorsqu'on analyse une liqueur résiduaire.

On remarque également sur la figure 15 que la courbe des lignosulfonates comporte une forme assez proche de celle de la courbe des substances réagissant à l'anthrone, montrant en particulier le même pic à 195 cm^3 : l'hypothèse d'une liaison chimique entre les lignosulfonates et les hydrates de carbone (28) peut expliquer ce parallélisme de deux courbes. L'analyse des figures 15 et 15 bis permet de montrer que pour les con-

ditions de séparation employées, on a pu obtenir une séparation plus marquée que, lors des expériences précédentes: la répartition des hydrates de carbone ne suit plus une courbe régulièrement décroissante mais présente une succession d'épaules et de pics, dans la région où se situent les molécules de poids moléculaire élevé. On a donc pu améliorer dans cet essai à faible débit la séparation des substances contenues dans la liqueur à haut rendement.

En dehors de la courbe représentant les substances réductrices, les courbes des hydrates de carbone (anthrone) et des lignosulfonates des figures 15 et 15 bis présentent une similitude de forme qui rend assez difficile l'interprétation directe de la séparation. Pour mieux caractériser le fait de la séparation, il est bon de se référer à la liqueur d'origine si la séparation n'a pas réussi, la proportion de lignosulfonates par rapport aux hydrates de carbone doit rester inchangée dans toutes les fractions, une dilution ou une concentration n'affectant en rien cette proportion. Par contre si cette proportion vient à changer dans certaines fractions, la proportion n'est plus la même que dans la liqueur d'origine et les deux substances sont éluées de façon différente. On peut aussi étudier la proportion des lignosulfonates par rapport aux matières sèches. Ces deux facteurs de proportion ont été définis dans le chapitre "méthode expérimentale et résultats":

- d'une part le paramètre r , facteur de répartition entre les lignosulfonates et les hydrates de carbone:

$$r = \frac{A}{C_2} \quad (3)$$

où r s'exprime en unités d'absorption à 280 μ sur la concentration en hydrates de carbone exprimée en glucose en g/l.

- d'autre part le paramètre a'_{280} , caractérisant la proportion des lignosulfonates dans les matières sèches:

$$a'_{280} = \frac{A}{C_F \times l} \quad (2)$$

où a'_{280} s'exprime en $\ell \times g^{-1} \times cm^{-1}$.

On a déterminé la valeur de chacun de ces paramètres pour la liqueur à haut rendement employée:

$$r = 17.65$$

$$a'_{280} = 5.29$$

Pour les fractions où:

- $r > 17.65$, on a plus de lignosulfonates comparativement à la liqueur avant séparation. Quand r devient très élevé, on approche de fractions ne contenant que des lignosulfonates. De la même façon quand $a'_{280} > 5.29$, on a davantage de lignosulfonates. La valeur maximum qu'on puisse obtenir pour a'_{280} est $a'_{280} = 11.5 \ell \times g^{-1} \times cm^{-1}$, absorptivité des lignosulfonates purs.

- $r < 17.65$ ou $a'_{280} < 5.29$, on a des conclusions opposées.

On a rapporté les variations de ces deux paramètres dans la figure 16: les lignosulfonates les plus purs, qui correspondent aux fortes valeurs de a'_{280} , approchant $11.5 \ell \times g^{-1} \times cm^{-1}$, sont élués très tôt: de 100 à 120 cm^3 d'élution. Les fractions recueillies à ce niveau présentent, une fois sèches, un caractère cristallin très marqué: d'après Benko (29) c'est la caractéristique de lignosulfonates de haut poids moléculaire purs. Les épaules ou les pics successifs remarqués sur la figure 15 pour les courbes des lignosulfonates et des hydrates de carbone (anthrone) se retrouvent sur la figure 16 en une succession de pics d'amplitude décroissante; une décroissance régulière des deux courbes de la figure 16

signifierait que progressivement on passe de fractions riches en lignosulfonates et pauvres en hydrates de carbone à des fractions plus riches en hydrates de carbone et s'appauvrissant en lignosulfonates. La présence de pics rompant la régularité de la décroissance révèle la présence de groupes distincts de lignosulfonates. Ainsi on peut voir sur la figure 16 des maxima d'absorptivité, a'_{280} , et du facteur r à 110, 125, 165 et 190 cm^3 d'élution. Entre ces pics successifs les courbes décroissent régulièrement. On peut donc penser que la distribution des hydrates de carbone est régulièrement décroissante depuis les grosses molécules jusqu'aux petites molécules, la diffusion justifiant cette hypothèse, alors que les lignosulfonates se divisent en plusieurs groupes distincts depuis les grosses molécules jusqu'aux petites molécules. La décroissance des deux courbes de la figure 16 peut nous permettre de séparer les fractions recueillies en deux groupes principaux:

- un premier groupe comprenant les fractions recueillies entre 100 et 160 cm^3 d'élution; ce groupe contient des fractions à forte valeur d'absorptivité et du facteur r , donc un groupe riche en lignosulfonates comparativement à la liqueur avant le passage sur la résine.
- un deuxième groupe comprenant les fractions recueillies entre 160 et 220 cm^3 d'élution; il est à noter que les fractions recueillies après 220 cm^3 d'élution contiennent une très faible quantité de substances d'après la courbe des matières sèches des figures 15 et 15 bis. Ce deuxième groupe contient des fractions riches en hydrates de carbone et plus pauvres en lignosulfonates que dans la liqueur avant le passage sur la résine.

On peut donc envisager la séparation de la liqueur à haut rendement sur un lit de résine en deux fractions et optimiser cette séparation.

III- Essais pour caractériser l'efficacité de la séparation

Divers paramètres peuvent être considérés pour optimiser la séparation par exclusion d'ions d'une liqueur à haut rendement. Dans cette étude on en a retenu deux: dans une première série d'essais on a choisi la quantité de liqueur à traiter. Dans une deuxième série d'essais on a retenu le débit de passage de la liqueur à traiter. Dans les deux cas la liqueur à haut rendement était concentrée à 45.8 g/100 g.

a) La première série de séparations comporte six essais, soit six masses croissantes de matières sèches: le tableau 21 compare la quantité de matières sèches en grammes placée sur le haut de la colonne de résine à la somme des matières sèches recueillies avec les différentes fractions. La figure 23 regroupe les résultats cumulatifs des fractions pour les lignosulfonates et les matières autres que les lignosulfonates, soit principalement les hydrates de carbone. Les quantités rapportées dans la figure 23 sont sans dimension: en ordonnée les pourcentages cumulatifs de matières éluées et en abscisse le rapport du volume d'éluion au volume total de vide de la résine (c'est-à-dire la somme du volume interstitiel et du volume des pores de la résine). Pour toute quantité de lignosulfonates élués, on peut considérer la quantité d'hydrates de carbone qui lui est associée au même moment. Si les deux quantités sont égales, c'est-à-dire si les deux courbes sont identiques, cela signifie qu'aucune séparation n'a eu lieu. On peut constater sur la figure 23 que la courbe des lignosulfonates présente une ordonnée supérieure à celle des hydrates de carbone pour les premières fractions

TABLEAU NUMERO 21

Bilan des matières sèches dans le cas des
essais à volumes de liqueur variables.

V_F (cm ³)	$\frac{V_F}{V_i}$	Conc.liq. (g/l)	Mat.sèches ⁺		Variation %
			Alim. (g)	Tot.fr. (g)	
2	$\frac{1}{18}$	568	1.14	0.94	17.5
4	$\frac{1}{9}$	568	2.28	1.95	14.4
9	$\frac{1}{4}$	568	5.11	4.92	3.7
18	$\frac{1}{2}$	568	10.22	9.36	8.4
27	$\frac{3}{4}$	568	15.34	14.23	7.2
35	$\frac{7}{9}$	568	19.88	17.90	9.9

+Première colonne: matières sèches dans la liqueur
alimentant la colonne de résine.

Deuxième colonne: somme des matières sèches de
toutes les fractions.

puis que les courbes se rejoignent et qu'elles inversent leur position l'une par rapport à l'autre jusqu'à la fin de l'élution. A tout moment de l'élution il est possible de considérer une fraction formée de tous les lignosulfonates et de tous les hydrates de carbone élués jusqu'à cet instant et de comparer la solution de cette fraction à la liqueur avant la séparation. On a choisi pour illustrer la séparation de constituer deux fractions:

- la première comprenant d'une part 50% de la totalité en masse des lignosulfonates et d'autre part les hydrates de carbone, élués pour le volume d'élution correspondant.
- la deuxième constituée des 50% restant de la totalité en masse des lignosulfonates et du restant des hydrates de carbone.

Plus la masse d'hydrates de carbone associée à chaque fraction sera distincte de la moitié de la totalité des hydrates de carbone présents dans la liqueur avant la séparation, plus la composition des deux fractions ainsi constituées sera différente de la liqueur avant la séparation. Pour chacune des courbes de la figure 23, à partir d'une ordonnée de 50% pour les courbes des lignosulfonates on détermine les abscisses correspondantes. A partir de ces abscisses qui représentent les rapports du volume d'élution au volume total de vide du lit de résine, on détermine l'ordonnée correspondant à chacune des courbes d'hydrates de carbone. A l'aide de cette construction on peut voir que pour les courbes tracées pour les valeurs de 17.90, 14.23 et 9.36 grammes de matières sèches, les pourcentages cumulatifs d'hydrates de carbone, pour 50% de lignosulfonates, sont sensiblement de 50% ce qui ne révèle aucune séparation. Au fur et à mesure que la quantité de liqueur diminue, la quantité d'hydrates de carbone, associés aux 50% de lignosulfonates, décroît:

pour 4.92 grammes de matières sèches, on obtient 37% de la totalité des hydrates de carbone. Pour 1.95 grammes, on obtient 34% des hydrates de carbone. Enfin pour 0.94 grammes, on obtient 30% des hydrates de carbone. Pour illustrer ce dernier cas on peut donc dire que pour 0.94 grammes de matières sèches alimentées au sommet de la colonne de résine on constitue deux fractions contenant chacune 50% de lignosulfonates, soit: $0.94 \times 0.50 \times 0.50 = 0.235$ grammes de lignosulfonates (on a supposé 50% de lignosulfonates dans la liqueur). Pour la première fraction, la quantité d'hydrates de carbone étant de 30% du total des hydrates de carbone: $0.94 \times 0.50 \times 0.30 = 0.141$ grammes d'hydrates de carbone. Pour la deuxième fraction: $0.94 \times 0.50 \times 0.70 = 0.329$ grammes d'hydrates de carbone. On peut résumer cette séparation dans la table suivante:

	Liqueur avant la séparation	Première fraction	Deuxième fraction
Lignosulfonates (g)	0.470	0.235	0.235
Hydrates de carbone (g)	0.470	0.141	0.329

Cette série d'essais, rapportés dans la figure 23, permet de constater que la séparation est pratiquement inexistante pour une quantité de liqueur d'alimentation supérieure à 4.92 grammes de matières sèches; cela représente pour la concentration de la liqueur à haut rendement employée, 568 g/l (voir le tableau 21), un volume de 9 cm^3 soit $1/4$ du volume interstitiel V_i du lit de résine. Comme V_i compte pour 30% du volume total de résine, le volume de liqueur traitée est de:

$0.25 \times 0.30 = 7.5\%$ du volume total du lit de résine. On peut exprimer cette valeur en masse: la résine est à environ 53 lb/pi^3 à 55% de siccité, soit:

$0.55 \times 53 = 29.2$ lb de résine sèche par pied cube de lit de résine (30).
Le volume maximum de liqueur à 568 g/l que l'on peut traiter pour 1 pied cube de résine est de 0.075 pi^3 ; cela représente une masse de matières sèches de:

$0.075 \times 568 \times \frac{1}{453.29} \times 28.316 = 2.7$ lb de matières sèches pouvant être traitées par une masse de 29.2 lb de résine soit: 9.1% en masse.

b) Dans une deuxième série d'essais on a utilisé le débit de passage de la liqueur à traiter comme paramètre de la séparation. La Figure 24 regroupe les résultats cumulatifs de quatre séparations correspondant à quatre débits. Les courbes sont sensiblement identiques pour trois débits, soit 1.050, 1.553 et 2.079 cm^3/min . Seules les courbes correspondant au débit le plus élevé, 2.612 cm^3/min , présentent une légère différence. On peut donc considérer que dans ce domaine de débits la séparation par exclusion d'ions n'est pas influencée par ce paramètre.

IV- Interprétation des résultats obtenus

Les essais d'exclusion effectués en continu pour permettre de choisir la résine la mieux adaptée au procédé d'exclusion ont permis aussi de comparer des liqueurs à haut et à bas rendement. Si on considère la courbe représentant les hydrates de carbone (substances réagissant à l'antrone) on a relevé une différence notable entre les courbes correspondant aux liqueurs à haut et à bas rendement (voir les figures 7 et 8). Il devient donc possible de contrôler de cette façon une cuisson de pâte chimique du point de vue de la dégradation des hémicelluloses. Un échantillon de liqueur résiduaire, passé sur une colonne de résine échangeuse, est élué par de l'eau et l'effluent est analysé en continu avec une réaction colorimétrique comme celle de l'antrone. Il est possible

d'envisager l'addition d'un spectrophotomètre d'un modèle à lecture continue travaillant dans l'ultra violet pour la détermination des lignosulfonates. On disposerait alors de deux enregistrements simultanés et l'importance de la surface enveloppée par la courbe tracée par le colorimètre, lorsque les lignosulfonates sont absents, nous renseignerait sur la quantité de monosaccharides présents dans la liqueur. Cette étude a l'avantage de ne demander qu'une prise d'essai contrairement à la méthode employée dans notre étude où l'essai à l'acide sulfurique nécessitait une deuxième prise d'essai. D'autre part la mesure directe de l'absorption à 280 m μ est beaucoup plus sensible pour l'évaluation des lignosulfonates que la mesure à 620 m μ après réaction avec l'acide sulfurique. Une autre application de cette méthode d'analyse pourrait être la mesure des sucres réducteurs à différents stades d'une cuisson au sulfite. On sait que les sucres apparaissent dans un certain ordre (31) au cours d'une cuisson au sulfite. La méthode d'analyse en continu permettrait d'effectuer ces déterminations très rapidement et quantitativement en prélevant plusieurs échantillons pendant une cuisson. A côté des possibilités analytiques offertes par la méthode d'exclusion d'ions quant à la liqueur résiduaire, cette méthode présente l'intérêt de séparer certains hydrates de carbone des lignosulfonates en quantités notables. Dans l'étude consacrée à la caractérisation de l'efficacité de la séparation, l'importance de la hauteur du lit de résine a été mise en évidence. Contrairement au cas de la liqueur à bas rendement, la méthode employée par Benko (17) n'a pas donné une séparation aussi importante avec la liqueur à haut rendement.

E- CONCLUSION

Le caractère particulier de la liqueur à haut rendement ne permet pas une séparation aussi importante avec le procédé d'exclusion d'ions que dans le cas de la liqueur à bas rendement. On a pu constater avec les analyses effectuées en continu que la proportion d'hydrates de carbone que l'on pouvait séparer de l'ensemble des matières dissoutes était beaucoup plus faible que dans le cas de la liqueur à bas rendement. Cette constatation est reliée à la présence plus abondante de monosaccharides, dans le cas de la liqueur à bas rendement, qui représentent les hydrates de carbone qui peuvent être séparés par l'exclusion d'ions. La liqueur à haut rendement, pauvre en monosaccharides, mais plus riche en polysaccharides ne se prête pas aussi bien à la séparation des lignosulfonates des hydrates de carbone selon le procédé d'exclusion d'ions. Par contre le procédé utilisé comme méthode d'analyse continue a donné d'intéressants résultats; on peut disposer d'un moyen de séparation rapide et simple pour déterminer la nature d'une liqueur résiduaire au sulfite. Les avantages du procédé sur le plan analytique ne doivent pas cependant faire négliger l'intérêt présenté par une séparation rationnelle des lignosulfonates des hydrates de carbone. A côté des paramètres retenus dans cette étude, comme la hauteur du lit de résine utilisé ou le débit de passage de la liqueur, plusieurs autres paramètres pourraient être étudiés pour améliorer l'effi-

cacité du procédé. Comme la diffusion est le mécanisme le plus vraisemblable de la séparation, le gradient de concentration entre le liquide situé dans les pores de la résine et à l'extérieur (volume interstitiel) est important: c'est pourquoi dans cette étude on a utilisé une liqueur à concentration élevée. Des essais d'exclusion à différentes concentrations de liqueur donneraient une bonne mesure de l'influence de ce paramètre sur la séparation. Dans le même ordre d'idées, la température est un facteur important pour le phénomène de diffusion: la diffusivité dans les liquides est reliée à la viscosité du liquide d'après la loi de Stokes Einstein (18). L'utilisation d'une colonne manchonnée permettrait de faire des essais à différentes températures. Afin d'augmenter le débit de passage de la liqueur à traiter, il faut vaincre la perte de charge due au passage au travers du lit de résine; pour résoudre ce problème on peut alimenter la colonne de résine sous pression. Pour le même débit de solution soutirée, du bas de la colonne, plusieurs pressions d'alimentation peuvent être essayées.

Pour améliorer la séparation obtenue dans le cas de la liqueur à haut rendement, une connaissance plus précise de la composition des fractions où coexistent lignosulfonates et hydrates de carbone s'avère nécessaire: le passage de ces fractions sur une colonne contenant un gel de type Sephadex permettrait d'infirmer la présence possible de complexes lignosulfonates-hydrates de carbone (32). En effet, si les lignosulfonates sont totalement séparés des hydrates de carbone à l'aide du gel, aucune liaison chimique ne pourrait exister entre les lignosulfonates et les hydrates de carbone; par contre le cas contraire ne prouverait pas nécessairement l'existence d'une telle liaison.

Pour mieux interpréter et de là mieux réussir la séparation par l'exclusion d'ions, une détermination expérimentale de la diffusivité des lignosulfonates et des différents hydrates de carbone contenus dans la liqueur à haut rendement serait une possibilité (16), (29).

L'utilisation du procédé d'exclusion d'ions pour séparer les deux constituants majeurs des liqueurs de cuisson bisulfiteuses à haut rendement a conduit à une séparation simple dont les limites ont été décrites dans cette étude. Une analyse des coûts (16) de production, tenant compte de la mise en oeuvre d'une unité de séparation, sera l'étape préliminaire à une application pratique du procédé.

F- BIBLIOGRAPHIE

- (1) Environnement Canada; Protection de l'environnement.
Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers.
Règlements, codes et accords. Rapport 1.
Direction générale de la lutte contre la pollution des eaux,
Novembre 1971.
- (2) Environnement Canada; Environmental protection.
Sulfite pulping, spent liquor recovery and effluent treatment.
Technical Appraisal, Report EPS2-WP-72-2, p. viii.
Water Pollution control directorate, December 1972.
- (3) K. Förss.
The composition of a spent spruce sulphite liquor.
Dissertation, Åbo Akademi, 1961.
- (4) A.C. Shaw.
Polysaccharides from waste sulphite liquor.
Pulp Paper Magazine of Canada, 57, no:1: 95-97, 1956.
- (5) Sapotnitskii, S.A. et Usacheva, V.T.
The composition of sugars in spent sulfite liquors from high-yield
sulfite pulping.
Sb.Tr., Gos. Nauch-Issled Inst. Hidroliz sulfitno-spirit,
Prom, no: 12: 199-203, 1964.
- (6) J.A. Pearl and D.L. Beyer.
Separating lignosulfonates from carbohydrates in aspen spent
sulfite liquor by ion exchange.
Forest products journal, pp. 381-385, October 1959.
- (7) A.C. Shaw.
Determination of sugars in waste sulfite liquor.
Pulp Paper Magazine of Canada, 58, no: 10: 170-171, 1957.
- (8) Svante Berntsson and Olof Samuelson.
Fractionation of sulfite waste liquor by means of ion exchange.
Svensk papperstidning, 60, pp. 388-391, no: 10, Mai 1957.
- (9) R.M. Wheaton and W.C. Bauman.
Ion exclusion: a unit operation utilising ion exchange materials.
Industrial and Engineering Chemistry, vol. 45, no:1, 1953.
- (10) Kirk-Othmer.
Encyclopedia of chemical technology, 2nd edition.
Volume 11, page 883,
John Wiley and Sons, 1966.

- (11) Kirk-Othmer.
Encyclopedia of chemical technology, 2nd Edition.
Volume 11, p. 885,
John Wiley and Sons, 1966.
- (12) Kirk-Othmer.
Encyclopedia of chemical technology, 2nd Edition.
Volume 11, p. 882,
John Wiley and Sons, 1966.
- (13) D.W. Simpson and R.M. Wheaton.
Ion exclusion: column analysis.
Chemical Engineering Progress, vol. 50, no: 1, 1954.
- (14) Stanley W. Mayer and Edward R. Tompkins.
Ion exchange as a separation method. IV. A theoretical analysis
of the column separation process.
Journal American Chemical Society, vol. 69, 1947.
- (15) Vincent F. Felicetta, Douglas Glennie, Joseph L. Mc Carthy.
Crystalline low molecular weight lignin-type sulfonates.
Isolation from spent sulfite liquor.
Tappi, vol. 50, no: 4, 1967.
- (16) Vincent F. Felicetta, Michael Lung, Joseph L. Mc Carthy.
Sugars lignin-sulphonates separation using ion exchange resins.
Tappi, vol. 42, no: 6, 1959.
- (17) Julius Benko.
Separation of liquor materials by diffusion.
US Patent 3,509,121; April 28, 1970.
- (18) R. Byron Bird, Warren E. Stewart and Edwin N. Lightfoot.
Transport Phenomena, p. 514,
John Wiley and Sons, 1960.
- (19) Lo S.N. et Garceau J.J.
Rapid Estimation of Percent Solids in Spent Liquors by Refractometry.
Can. J. Chem. Eng., 53, 1, 104 (1975).
- (20) Sven A. Rydholm.
Pulping Processes, p. 182,
Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1965.
- (21) Lo S.N.
Rapport de recherche non-publié, Groupe de recherche en
Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, 1974.

- (22) Sven A. Rydholm.
Pulping Processes, p. 173.
Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1965.
- (23) Sven A. Rydholm.
Pulping Processes, p. 520.
Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1965.
- (24) Sam Seifter, Seymour Dayton, B. Novic and Edward Muntwyler.
The Estimation of Glycogen with the Anthrone Reagent.
Arch. Biochem., 25, p. 191, 1950.
- (25) Maple sugar producers of Quebec.
Munson-Walker general method.
Edifice Desjardins, 59 avenue Bégin, Lévis, P. Qué.
- (26) Terje Enkvist, Kerttu Turunen.
Some simple fractionations of concentrated calcium base sulfite
spent liquors.
Papper och Trä, 4a, 1960.
- (27) Brown and al.
Unit operations, p. 213-215.
John Wiley and Sons, 1950.
- (28) Sven A. Rydholm.
Pulping Processes, p. 193,
Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1965.
- (29) Julius Benko.
Fingerprinting of spent sulphite liquor materials.
Unpublished results, 1970.
- (30) A laboratory manual on ion exchange, p. 24.
The Dow Chemical Company, 1971.
- (31) Sven A. Rydholm.
Pulping processes, p. 505.
Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1965.
- (32) Knut P. Kringstad and Cheng W. Cheng.
Studies on lignin-hemicellulose complexes.
Tappi, vol. 52, no: 12: p. 2382-2385, December 1969.

APPENDICE L: Résultats des essais à volumes
de liqueur variables.

FIGURE NUMERO 17

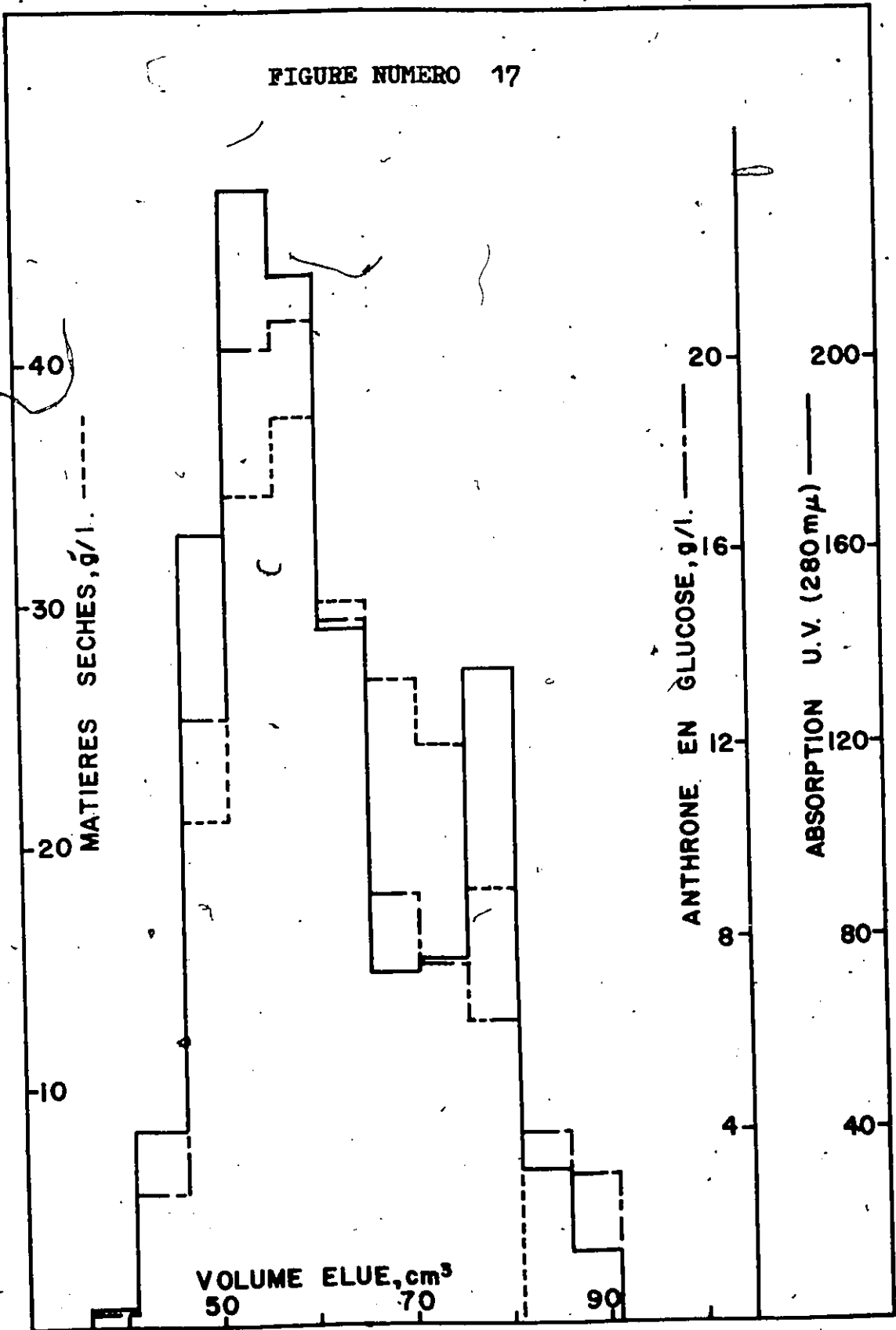


TABLEAU NUMERO 10

N ^o fraction	Volume élué, \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l	% lignosulfonates élués	% "hydrates de carbone" élués
1	38.6	0.370	0	3.46	0.34	0	0
2	43.8	0.420	0	40.59	2.77	3.7	10
3	48.9	0.468	20.92	164.33	12.61	18.8	6.9
4	53.9	0.516	34.36	234.75	20.25	39.2	20.6
5	58.7	0.562	37.50	217.05	20.83	57.9	38.6
6	63.6	0.609	29.93	144.10	14.58	70.5	56
7	68.5	0.656	26.67	73	8.93	77.1	76.4
8	73.5	0.704	24	76.40	7.50	83.9	93.9
9	78.4	0.751	18.06	136.44	6.32	95.7	100
10	83.4	0.789	0	31.88	3.95	98.6	100
11	88.6	0.849	0	14.69	3.12	100	100

FIGURE NUMERO 18

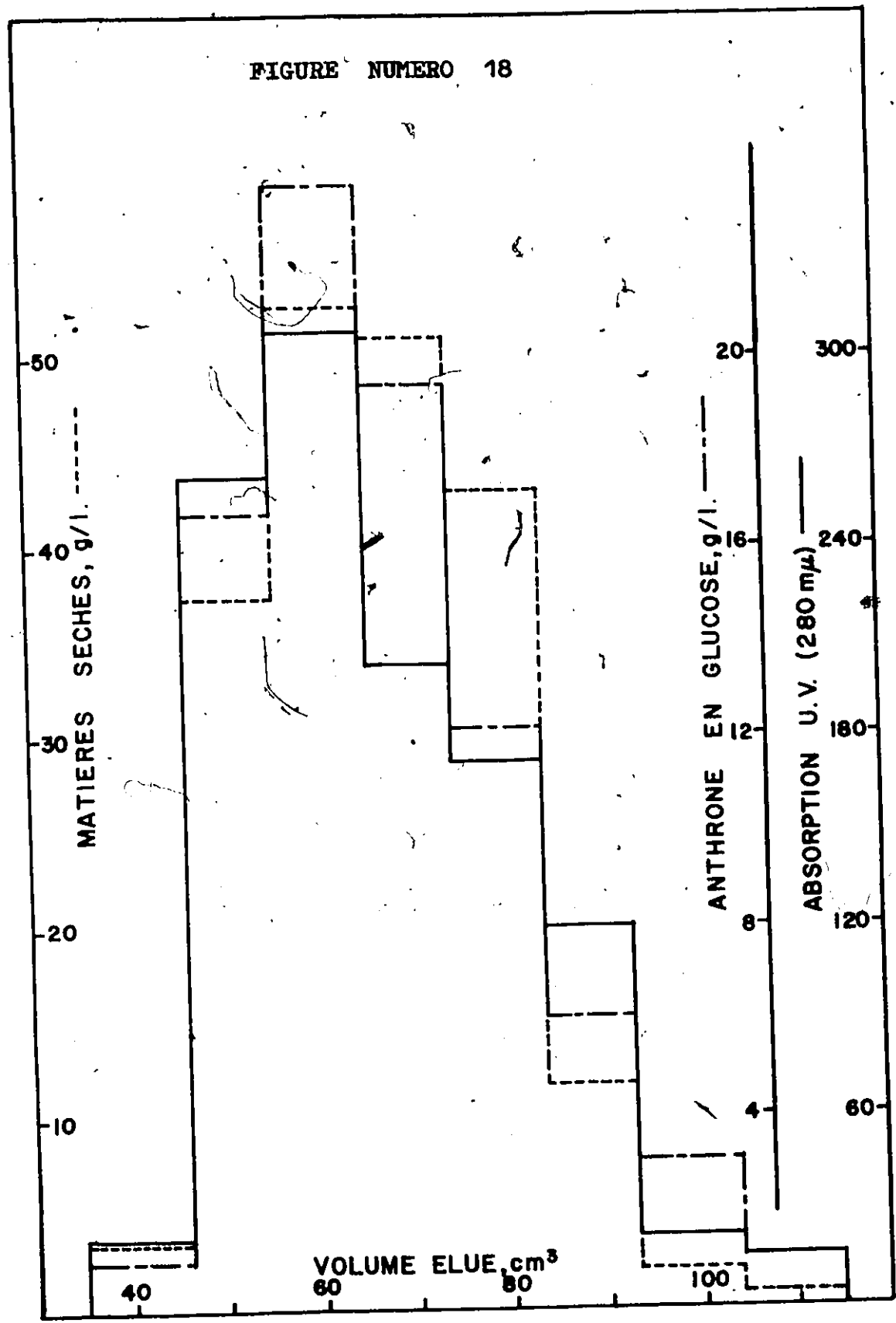


TABLEAU NUMERO II

N° frac-tion	Volume élué \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_0}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l	%lignosulfonates élúés	% "hydrates de carbone" élúés
1	40.5	0.388	3.67	23.30	1.00	2.4	1.8
2	50.7	0.485	37.20	261.20	16.70	25.5	15.1
3	60.1	0.575	52.40	306.30	23.61	52	38.4
4	69.4	0.665	51.10	206	19.43	70	68.8
5	78.8	0.754	48.70	176	12.16	85.2	99.1
6	88.3	0.845	11.70	123.30	6.05	96.4	100
7	98.4	0.943	1.90	22.50	3.08	98.6	100
8	109.1	1.045	0.70	13.80	1.02	100	100

FIGURE NUMERO 19

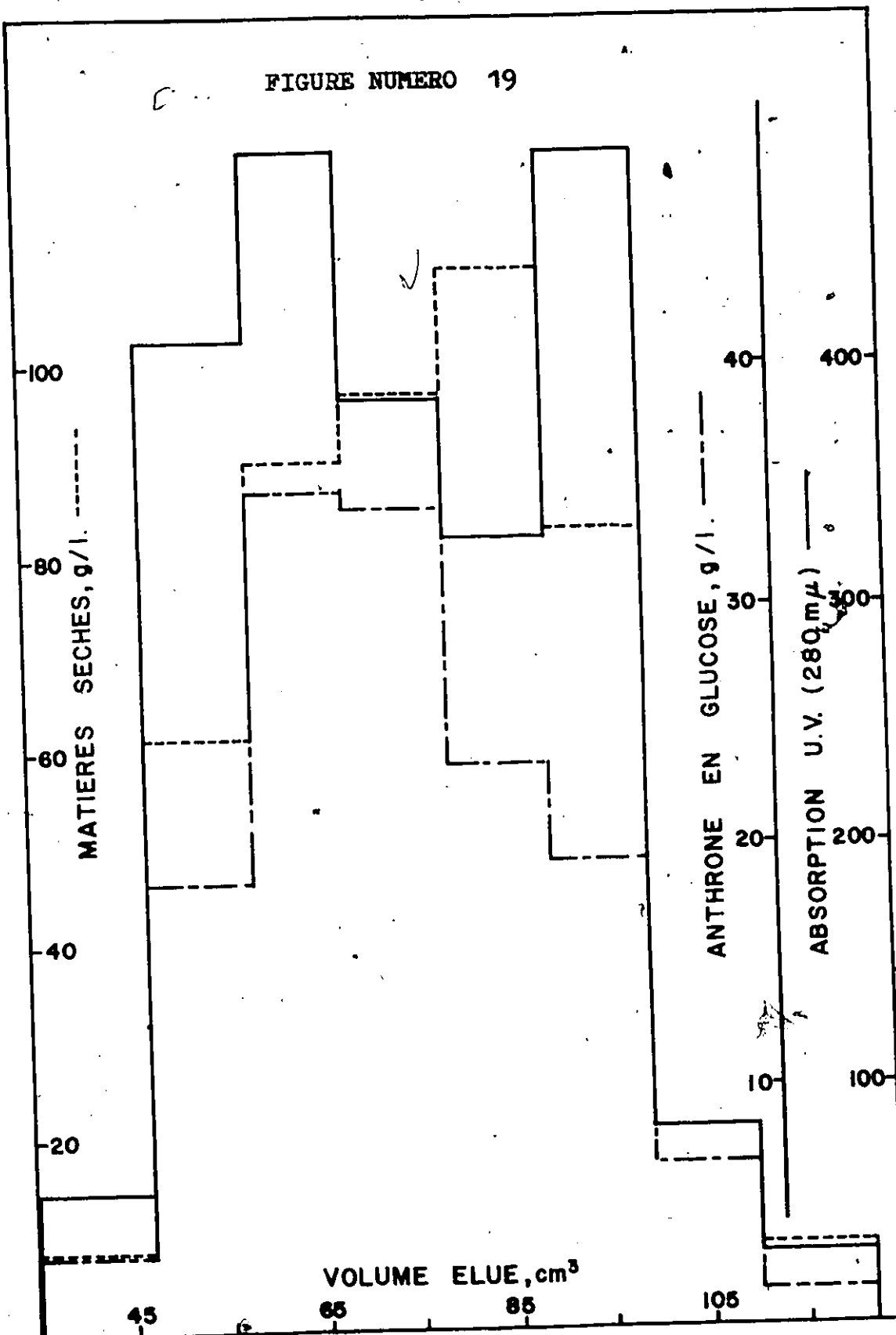


TABLEAU NUMERO I2

N° fraction	Volume élué \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_{i_0} + V_0}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l	%lignosulfonates élués	%"hydrates de carbone" élués
1	41.1	0.394	8.40	58.20	3.15	3	I.4
2	52.6	0.504	61.40	411.10	18.60	21.7	11.1
3	63.1	0.604	89.70	488	34.82	42.7	27.4
4	73.3	0.702	97.10	386.10	34.13	59.3	50.2
5	83.6	0.800	110	328.80	23.47	73.6	79.5
6	93.8	0.899	82.70	487.10	19.51	94.6	93.9
7	104.6	1.001	16.60	83.10	6.71	98.6	97.6
8	116.2	1.113	8.40	29.40	1.50	100	100

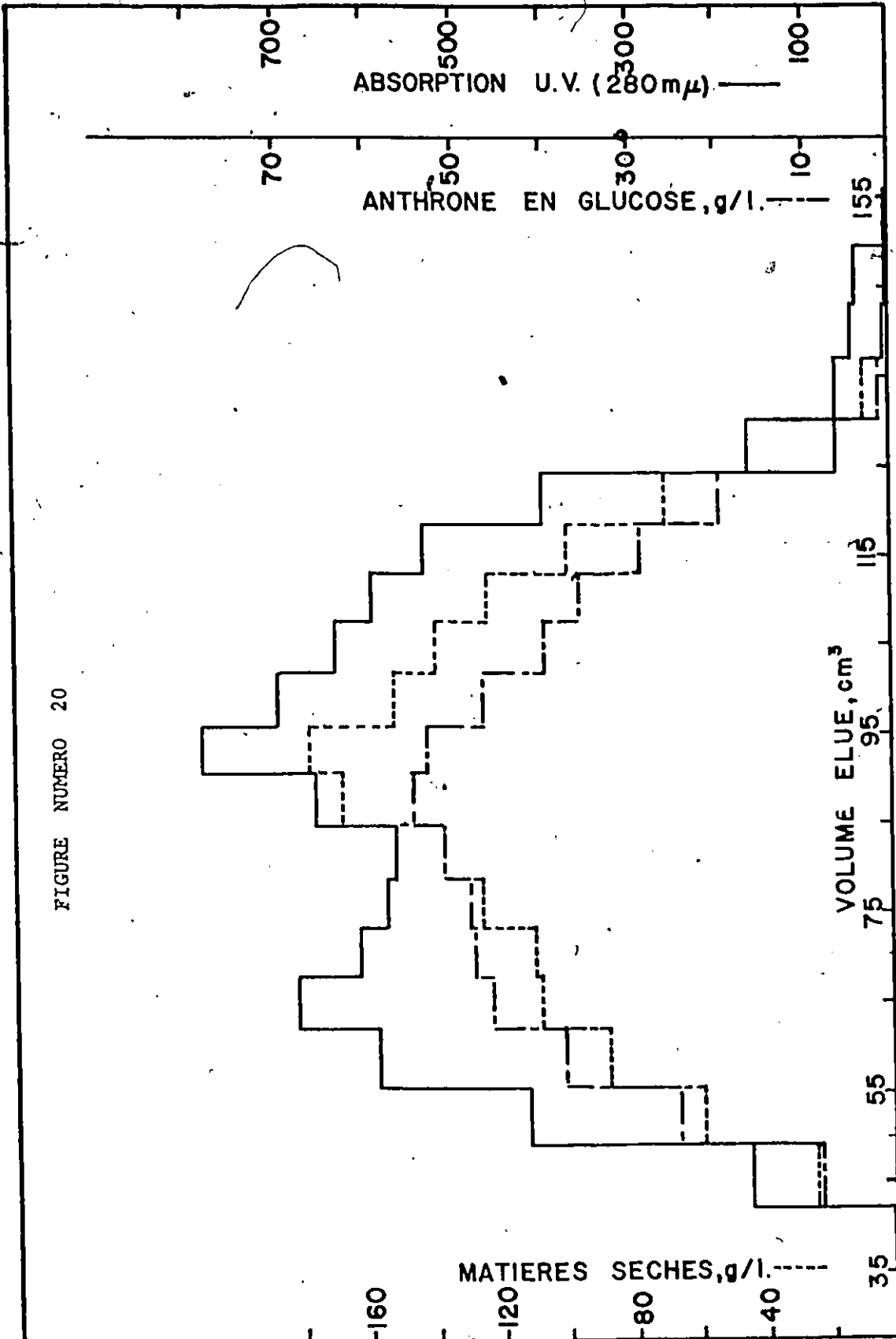


FIGURE NUMERO 20

TABLEAU NUMERO 13

N° fraction	Volume élué $\frac{V_e}{V_i + V_0}$ en cm ³	$\frac{V_e}{V_i + V_0}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ -en glucose, g/l	% lignosulfonates élués	% "hydrates de carbone" élués
1	38,6	0.37	0	0	0	0	0
2	45,7	0.44	26.10	168.20	9.06	2.4	1.5
3	52,3	0.50	60.30	422.30	24.99	8.8	4.4
4	58,6	0.56	88.90	591.50	38.05	15.8	8.9
5	64,7	0.62	106.70	681.40	45.93	24.4	14.3
6	70.6	0.68	110.30	612.30	47.91	31.8	20.7
7	76.4	0.73	125.90	577.90	48.53	38.8	29.1
8	82.2	0.79	144.80	571	51.60	45.7	39.6
9	88	0.84	168.40	658	55.31	53.6	51.8
10	93.6	0.90	178.20	786.20	53.62	62.6	63.4

TABLEAU NUMERO 14

N ^o frac-tion	Volume élué $\frac{V_e}{V_i + V_0}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l	% lignosulfonates élués	% "hydrates de carbone" élués
11	99.1	151.80	703.50	46.99	70.8	73.1
12	104.7	140	637.70	39.98	78.2	82
13	110.2	123.60	594.80	36.08	85	89.6
14	115.7	100	533.30	29.25	91.2	95.2
15	121.2	69.60	403.10	19.82	95.9	98.9
16	127.1	19.40	162.60	6.61	98	99.5
17	133.5	9.20	64.40	1.65	98.9	100
18	140	3.10	46.50	0.83	99.5	100
19	146.4	1.60	40.10	0.57	100	100
20	152.7	0	0	0	100	100

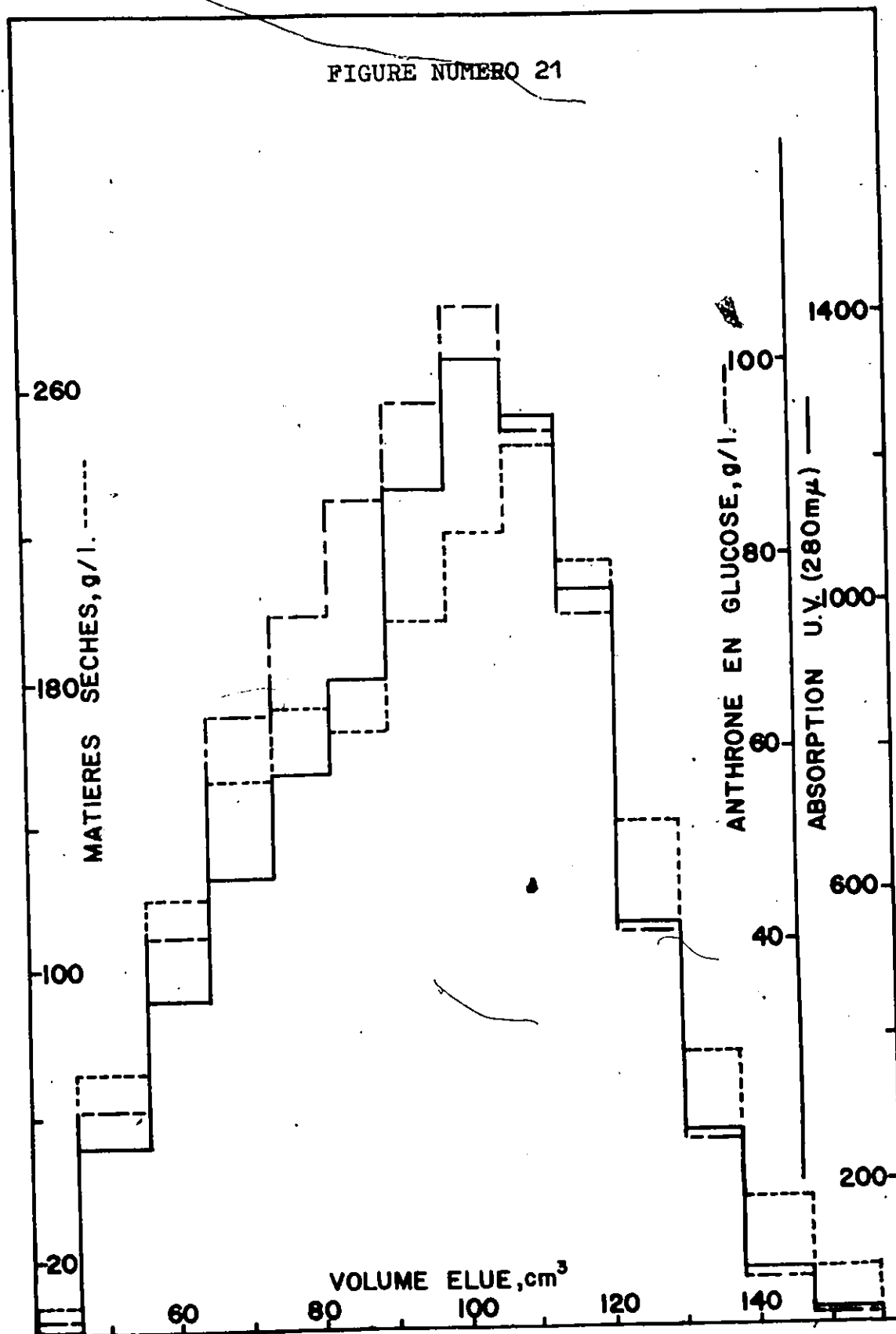


TABLEAU NUMERO I5

N° fraction	Volume élué, \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l.	% lignosulfonates élués	%hydrates de carbone" élués
1	40.6	0.39	0.60	36.04	1.61	0	0
2	51	0.49	51	362.60	23.08	4.8	2.5
3	60.5	0.58	92.40	594.20	41.41	12.2	7.3
4	69.4	0.66	125.50	768.60	64.42	21	13.8
5	77.7	0.74	153.70	861.80	74.04	30.6	22.1
6	86	0.82	181	841.30	85.74	40.1	33.8
7	94.4	0.90	232	979.90	96.09	51.1	49.5
8	102.5	0.98	266.70	1090.30	106.23	62.7	67
9	110.2	1.06	253.30	1217.80	92.85	75.1	81.3
10	117.7	1.13	204.40	1061.40	73.62	86	92.3
11	125.5	1.20	111.70	691.60	40.92	93.4	97.6
12	133.8	1.28	54.10	384.30	19.61	97.8	99.9
13	142.7	1.37	15.80	172	5.12	100	100
14	152.2	1.46	4.10	88.40	1.22	100	100

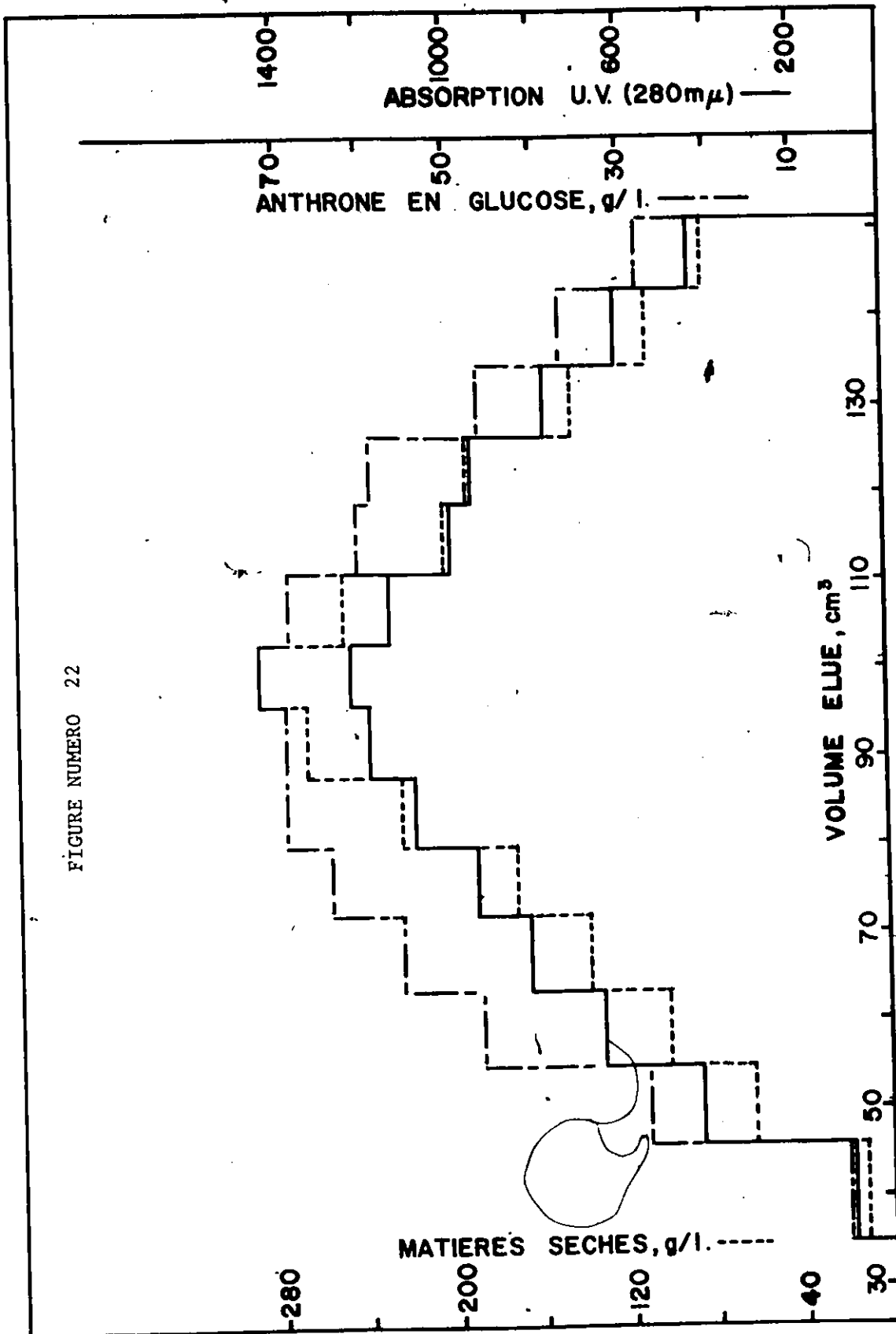


FIGURE NUMERO 22

L A

TABLEAU NUMERO I6

N° fraction	Volume élué, \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche, g/l	Absorption UV à 280m μ	Anthrone à 620m μ en glucose, g/l.	% lignosulfonates élués	% hydrates de carbone" élués
1	40.3	0.39	11.98	86.80	4.92	I	0.5
2	50.4	0.48	66.28	439.70	28	5.7	3.1
3	59.4	0.57	103	658.60	46.60	11.2	7.3
4	67.7	0.65	138.55	829	56.32	18.8	12.9
5	75.9	0.73	172.80	953	63.87	27.3	20.1
6	83.8	0.80	223.90	1092.30	68.84	36.7	30.2
7	91.7	0.88	265.80	1190	68.80	47.1	43
8	99.5	0.95	287.60	1231	71.60	57.5	56.8
9	107.1	1.03	249.10	1144.90	67.52	67.1	68.1
10	114.8	1.10	201.70	997.30	60.41	75.4	77.1
11	122.5	1.17	193.20	943.60	59.08	83.5	85.8
12	130.4	1.25	144.13	775	46.47	90.4	91.9
13	138.5	1.33	108.17	612.20	36.59	95.9	96.4
14	146.8	1.41	81.30	437.90	28.04	100	100

APPENDICE II: Résultats des essais à débits
de liqueur variables.

TABLEAU NUMERO I7

N° Fraction	Volume élué \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche g/l	Absorption UV à 280m μ	% lignosul- fonates élués	% "hydrates de carbone" élués
1	38.4	0.37	0	4.78	0.3	0
2	45.2	0.43	8	95.86	5.2	0
3	51.7	0.50	33.5	274.10	18.6	5.1
4	58.1	0.56	35.6	251	30.8	12.4
5	64.5	0.62	38.7	195.94	40.4	24
6	70.7	0.68	67	255.20	52.1	46
7	76.6	0.73	92.8	377.50	68.5	74.3
8	82.2	0.79	81.6	395.90	85.2	95.7
9	87.8	0.84	30.5	288.50	97.7	98.3
10	93.8	0.90	7.3	46.64	100	100

TABLEAU NUMERO 18

N° Fraction	Volume élué \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche g/l	Absorption UV à 280m μ	% lignosul- fonates élués	% "hydrates de carbone" élués
1	38.6	0.37	1.9	14.08	0.8	0.3
2	45.4	0.44	20.3	132.70	7.7	4.4
3	51.8	0.50	37.8	256.30	20.4	11.2
4	58	0.56	47.8	296.50	35	20.7
5	64.2	0.62	51.6	279.80	48.5	32.5
6	70.3	0.67	54	197.50	58.2	48.6
7	76.5	0.73	64.8	181.20	67	69.7
8	82.6	0.79	68	200.50	76.7	91.5
9	88.6	0.85	52.2	421.70	96.5	98
10	94.8	0.91	10.1	67.27	100	100

TABLEAU NUMERO I9

N ^o Fraction	Volume élué \bar{V}_e en cm ³	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche g/l	Absorption UV à 280m μ	% lignosul- fonates élués	% hydrates de carbone élués
1	38.6	0.37	8.5	17.12	0.9	2.6
2	45.5	0.44	32.5	185.50	10.1	8.5
3	52.2	0.50	54.8	329.73	26.1	17.6
4	58.7	0.56	61.6	311.25	40.4	29.1
5	65	0.62	58.4	257.70	52.3	41.1
6	71.4	0.68	63.9	192.10	61.7	57.6
7	78	0.75	79.3	201.36	71.2	78.8
8	84.2	0.81	87.1	465.50	91.7	93.5
9	90.5	0.87	10.3	37.73	93.5	95.9
10	97.2	0.93	22.3	129.20	100	100

TABLEAU NUMERO 20

N° Fraction	Volume élué \bar{V}_e en cm^3	$\frac{\bar{V}_e}{V_i + V_o}$	Teneur en matière sèche g/l	Absorption UV à 280m μ	% lignosul- fonates élués	% hydrates de carbone élués
1	38.6	0.37	3.8	9.17	0.6	1.3
2	45.8	0.44	17.9	107.36	6.9	5.2
3	52.7	0.51	39.1	262.40	21.7	12.3
4	59.4	0.57	46.4	281.60	37.3	21.5
5	66	0.63	48.5	252	51.2	32.7
6	72.6	0.70	48.5	193.70	61.8	46
7	79.4	0.76	46.4	134.70	69.5	61.3
8	86.2	0.83	54.9	119.60	76.3	80.5
9	92.8	0.89	61.4	272.50	90.8	95.9
10	99.8	0.95	23.9	165.60	100	100