



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de déstabilisation des substances dissoutes et colloïdales contenues dans les mélanges de pâtes à papier recyclée et mécanique : proposition de solutions pour limiter le nombre de casses stickies

Cédric Cael

► To cite this version:

Cédric Cael. Compréhension des mécanismes de déstabilisation des substances dissoutes et colloïdales contenues dans les mélanges de pâtes à papier recyclée et mécanique : proposition de solutions pour limiter le nombre de casses stickies. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0068 . tel-01749233

HAL Id: tel-01749233

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749233>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits et Environnement
Département de Formation Doctorale Sciences du Bois

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences du bois et des fibres

par

CAEL Cédric

**Compréhension des mécanismes de déstabilisation des substances
dissoutes et colloïdales contenues dans les mélanges de pâtes à
papier recyclée et mécanique en vue de proposer des solutions
pour limiter le nombre de casses stickies**

Soutenue publiquement le 25 avril 2012 devant le jury composé de :

Rapporteurs : **Mr Alain CASTELLAN**
Professeur à l'université de Bordeaux I

Mr Mohammed Naceur BELGACEM
Professeur à l'INP Pagora à Grenoble

Examineurs : **Mr Denilson DA SILVA PEREZ**
Ingénieur de recherche au FCBA à Grenoble

Mr Armand KLEM
Responsable R&D chez Norske Skog à Golbey

Mr Thierry DELAGOUTTE, co-directeur de thèse
Ingénieur de recherche au centre technique du papier à Grenoble

Mme Marie-José STEBE, co-directeur de thèse
Directeur de recherche CNRS à l'université de Nancy I

Mr Philippe GERARDIN, directeur de thèse
Professeur à l'université de Nancy I

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	12
GLOSSAIRE.....	18
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	22
PARTIE 1 : LA FABRICATION DE LA PATE A PAPIER	24
I. LES CONSTITUANTS DU BOIS	24
I.1. La cellulose.....	25
I.2. Les hémicelluloses.....	27
I.3. La lignine	28
I.4. Les extractibles	31
I.5. Les constituants minéraux	31
II. LES PROCEDES DE MISE EN PATE.....	32
II.1. Cas de pâtes mécaniques	32
II.1.1. Procédés utilisant des moyens mécaniques	32
<i>II.1.1.1. Les pâtes mécaniques de meule.....</i>	<i>32</i>
<i>II.1.1.2. Les pâtes mécaniques de raffineur.....</i>	<i>32</i>
<i>II.1.1.3. Les pâtes thermomécaniques</i>	<i>32</i>
II.1.2. Les pâtes chimico-thermomécaniques	33
II.2. Cas des pâtes chimiques.....	34
II.3. Cas des pâtes mi-chimiques.....	34
II.4. Cas des pâtes désencrées	34
II.4.1. La remise en suspension	35
II.4.2. L'élimination des contaminants	37
II.4.3. La dispersion.....	41

II.4.4.	Le blanchiment	42
II.4.5.	La chimie ajoutée	42
III.	LA FABRICATION DU PAPIER	43
III.1.	Le principe	43
III.2.	Les additifs utilisés dans la fabrication du papier	44
III.2.1.	Les charges minérales	44
III.2.2.	Les agents de rétention	44
III.2.3.	Les produits de collage	45
<i>III.2.3.1.</i>	<i>Les résines de colophane</i>	45
<i>III.2.3.2.</i>	<i>Les résines synthétiques</i>	46
III.2.4.	Les produits améliorant la résistance du papier	47
III.2.5.	Autres produits	47
III.3.	Les grandes familles de papier	48
 PARTIE 2 : CONSEQUENCES DES CONTAMINANTS DE LA PATE DESENCREE ET DE LA PATE THERMOMECHANIQUE SUR LA MACHINE A PAPIER		49
I.	CAS DES PATES MECANQUES	49
I.1.	Les composés phénoliques	50
I.2.	Les hémicelluloses et les pectines	50
I.3.	Les composés lipophiles ou résines	51
I.3.1.	Nature	51
I.3.2.	Problèmes liés aux résines : stabilité/instabilité colloïdale	53
<i>I.3.2.1.</i>	<i>Définition d'un système colloïdal</i>	53
<i>I.3.2.2.</i>	<i>Stabilité électrostatique</i>	53
<i>I.3.2.3.</i>	<i>Stabilité stérique</i>	56
<i>I.3.2.4.</i>	<i>Conditions favorisant la déstabilisation</i>	56

II.	CAS DES PATES DESENCREES	58
II.1.	Les problèmes liés aux stickies	58
II.2.	Les sources de stickies	59
II.2.1.	Les adhésifs	60
II.2.2.	Les produits de couchage	63
II.2.3.	Autres	64
II.3.	Classification des stickies	65
III.	CAS DES MELANGES DE PATES	67
IV.	CONCLUSION	68

CHAPITRE 2 :MATÉRIELS ET MÉTHODES 70

I.	DEVELOPPEMENT DU CAPTEUR DE TURBIDITE	72
I.1.	Le préleveur	72
I.2.	La cellule d'analyse	73
II.	PREPARATION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES ET DES FRACTIONS SOLUBLES DES PATES THERMOMECHANIQUE ET DESENCREE	74
II.1.	Les colloïdes modèles	74
II.2.	Les colloïdes natifs	74
II.2.1.	A partir de pâte concentrée	75
II.2.2.	A partir de pâte prélevée en usine	75
II.3.	Préparation de la fraction soluble modèle de la pâte thermomécanique ...	76
III.	TESTS DE STABILITE DES COLLOÏDES	77
III.1.	Test avec le chlorure de calcium	77
III.2.	Test de vieillissement de la pâte désencrée	78
III.3.	Test relatif au vieillissement de la pâte désencrée et ajout de chlorure de calcium	80

IV.	TRAITEMENT DES EAUX ET DES PATES	80
	IV.1. Pré-traitement à la mannanase	80
	IV.2. Blanchiment de la pâte thermomécanique.....	80
	IV.3. Traitements biocides.....	81
V.	COMPTAGES BACTERIENS	82
	V.1. Flore totale aérobie.....	82
	V.2. Flore sulfato-réductrice anaérobie.....	82
VI.	ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE.....	83
	VI.1. Mesure du taux extractibles analysé par chromatographie en phase gazeuse.....	83
	VI.2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	83
VII.	MESURES PHYSICO-CHIMIQUES.....	84
	VII.1. La turbidité	84
	VII.2. Le potentiel redox	84
	VII.3. Dosage du calcium	84
	VII.3.1. Dosage colorimétrique	84
	VII.3.2. Par absorption atomique	84
VIII.	MESURES DES TAILLES DE PARTICULE	85
	VIII.1. Imagerie par FPIA.....	85
	VIII.2. Diffusion élastique de la lumière.....	86
IX.	ANALYSE DES DONNEES PAR LE LOGICIEL BRAINCUBE	86

**CHAPITRE 3 : ANALYSE DE LA FRACTION SOLUBLE ET COLLOÏDALE
DES PÂTES DÉSENCRÉES ET THERMOMÉCANIQUES : LIEN AVEC LA
MARCHE DE LA MACHINE À PAPIER 88**

I.	MISE AU POINT DES METHODES D'ANALYSES DE LA FRACTION LIQUIDE	90
I.1.	Identification des composés hydrosolubles de la pâte thermomécanique .	90
I.2.	Identification des composés lipophiles de la pâte thermomécanique	93
I.3.	Identification des composés solubles de la pâte désencrée	94
I.4.	Identification des extractibles lipophiles de la pâte désencrée	94
II.	INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA FRACTION AQUEUSE SUR LE FONCTIONNEMENT DE LA MACHINE A PAPIER.....	95
II.1.	Corrélation entre fonctionnement machine et nature des extractibles de la pâte thermomécanique	95
II.2.	Corrélation entre le fonctionnement machine et la quantité d'extractibles de la pâte thermomécanique	96
II.3.	Recherche d'un indicateur simple et automatisable reflétant la teneur en extractibles de la pâte thermomécanique	97
II.4.	Mesures de turbidité sur les filtrats de pâte thermomécanique centrifugés	98
II.5.	Développement de l'automate mesurant la turbidité après centrifugation	100
II.6.	Exploitation des données de l'automate	101

CHAPITRE 4 : PHÉNOMÈNES CONDUISANT À LA DÉSTABILISATION DES COLLOÏDES DES PÂTES THERMOMÉCANIQUE ET DÉSENCRÉE EN MÉLANGE

104

I.	STABILITE NATURELLE DES COLLOÏDES DE PATE THERMOMECAIQUE	106
I.1.	Stabilité des colloïdes modèles de pâte thermomécanique	107
I.2.	Stabilité des colloïdes natifs de pâte thermomécanique	108
II.	STABILITE NATURELLE DES COLLOÏDES DE PATE DESENCREE	111
II.1.	Stabilité des colloïdes modèles de pâte désencrée	111
II.2.	Stabilité des colloïdes natifs de la pâte désencrée	112

III. STABILITE DES COLLOÏDES DANS LES MELANGES DE PATES DESENCREE ET THERMOMECHANIQUE.....	114
III.1. Influence de la fraction soluble de la pâte désencrée sur les colloïdes natifs de la pâte thermomécanique	114
III.2. Cas du mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique en usine	115
III.2.1. Prélèvement au cuvier de mélange de la machine à papier	115
III.2.2. Simulation d'un mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique en laboratoire.....	116
IV. RECHERCHE DE FACTEURS POUVANT INFLUENCER LA DESTABILISATION DE LA PATE DESENCREE	118
IV.1. Evaluation de la pâte désencrée à différents stades de sa fabrication	118
IV.2. Effet du vieillissement de la pâte désencrée.....	119
IV.2.1. Premier test	120
IV.2.2. Cinétique de l'impact du vieillissement de la pâte désencrée	121
IV.3. Influence des matières en suspension.....	123
V. TEST CARACTERISANT L'INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE LA PATE DESENCREE SUR LES COLLOÏDES DE LA PATE THERMOMECHANIQUE	127
VI. IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS ET MODIFICATIONS INTERVENANT LORS DU VIEILLISSEMENT DE LA PATE DESENCREE.....	134
VI.1. La microbiologie.....	134
VI.1.1. Mise en évidence du rôle des micro-organismes	135
VI.1.2. Détermination de la population microbienne mise en cause dans le vieillissement de la pâte désencrée.....	140

VI.2. Effet de l'activité microbienne sur la composition physico-chimique de la pâte désencrée	143
VI.2.1. Passage en milieu réducteur : évolution du potentiel redox	143
VI.2.2. Acidification du milieu.....	145
VI.2.3. Evolution des extractibles contenus dans la pâte désencrée	146
VI.2.4. Evolution des sucres solubles	147
VI.2.5. Evolution de la teneur en calcium dissous	148
VII. AGGLOMERATION DES CHARGES MINERALES	150
VII.1. Etude par imagerie	150
VII.2. Etude par diffusion quasi-élastique de la lumière.....	153
CHAPITRE 5 : SOLUTIONS POUR LIMITER LE PHÉNOMÈNE DE VIEILLISSEMENT DE LA PÂTE DÉSENCRÉE	160
I. GESTION DU TEMPS DE STOCKAGE DE LA PATE DESENCREE.....	162
I.1. Influence des niveaux de remplissage du silo de pâte désencrée.....	162
I.2. Corrélation niveau de stockage et casses stickies	164
II. CONTROLE DE LA MICROBIOLOGIE.....	167
II.1. Evaluation de biocides oxydants et non oxydants.....	167
II.2. Optimisation de la dose des biocides non oxydants	171
II.2.1. Sans couplage avec un oxydant	171
II.2.2. Couplage avec un biocide oxydant	174
III. UN FACTEUR AGGRAVANT : LA DITHIONITE	176
CONCLUSION.....	178
RÉFÉRENCES	182

Introduction générale

Le papier est fabriqué à partir de fibres cellulosiques. Il existe deux grandes sources de matières premières pour ces fibres : le bois et les papiers récupérés provenant de la collecte des papiers ayant subi un premier cycle de vie. Chacune de ces matières cellulosiques contient des matériaux collants appelés « stickies » dans le cas des papiers récupérés et « pitch » dans le cas du bois.

Lors de la préparation des pâtes à papier, que ce soit à partir de papiers récupérés (pâte désencrée) ou de bois (pâte mécanique), ces matériaux collants sont dispersés, notamment sous forme colloïdale, dans la phase aqueuse véhiculant les fibres. La nature de ces substances est néanmoins différente selon le type de pâte.

Dans le cas des pâtes mécaniques, il s'agit principalement de résines venant du bois. On retrouve, notamment, des acides résiniques et gras, ainsi que les esters associés. Ces substances sont dispersées dans l'eau, lors de la phase de défibrage du bois, sous forme de gouttelettes de taille colloïdale qui présentent à leur surface une charge négative, permettant la stabilisation de ces particules à l'état dispersé. Cependant, certaines conditions peuvent entraîner la déstabilisation de la dispersion, ce qui conduit à l'agglomération des particules. Un matériau plus ou moins collant se forme, pouvant ensuite se déposer sur différents appareillages, et notamment les habillages de la machine à papier.

Le cas des pâtes désencrées est plus complexe. En effet, on retrouve les composés naturels du bois, semblables à ceux des pâtes mécaniques en concentration moins importante, du fait du procédé de désencrage. Mais, à ceux-ci s'ajoutent de nombreuses substances synthétiques telles que des colles, des vernis, des liants de couchage, des encres... Ces derniers ont été introduits au papier lors de sa fabrication ou de sa transformation provenant de son premier cycle de vie. Ces produits se retrouvent donc dans la pâte et ne sont que partiellement éliminés par le procédé lors des différentes étapes d'épuration. Au final, une partie de ces matériaux se retrouvent donc sous forme colloïdale dans la pâte désencrée qui va alors alimenter la machine à papier. Tout comme les substances naturelles, ces composés synthétiques peuvent être déstabilisés dans certaines conditions, et générer, eux aussi, des agglomérats collants et créer des dépôts, encrassant la machine à papier. De plus, dans ce type de pâte, viennent s'ajouter des particules collantes macroscopiques (macro-stickies), provenant de la fragmentation de film de colles, qui peuvent eux aussi participer au phénomène d'encrassement. Ce type de stickies ne fait pas l'objet de ce travail de thèse.

Les agglomérats formés par déstabilisation des matières colloïdales contenues dans les deux sortes de pâte (appelés parfois « stickies secondaires ») peuvent s'accumuler ensuite sous forme de dépôts collants sur divers équipements du procédé, notamment les rouleaux

sécheurs et les habillages de la machine à papier, mais aussi sur la feuille elle-même. Cette accumulation de matières indésirables peut alors conduire à l'apparition de casses de la feuille au cours de sa fabrication sur la machine à papier qui entraînent des arrêts de la machine, une perte de production et donc une diminution de la rentabilité des usines. Par ailleurs, lors des dernières années, les contraintes environnementales imposées aux papeteries ont conduit ces dernières à limiter leur consommation d'eau fraîche. Ceci a permis de diminuer les rejets en station d'épuration, et vers le milieu naturel, mais a eu pour conséquence d'enrichir les eaux en substances dissoutes et colloïdales. Cette tendance explique pour partie l'augmentation de la fréquence des casses sur machine ayant pour origine les stickies secondaires. D'autre part, il semblerait que l'utilisation sur la machine à papier de mélange de pâtes mécanique et désencrée accroisse le risque d'agglomération des matières colloïdales. Cependant, les mécanismes de déstabilisation et les interactions entre ces deux types de pâtes sont mal connus.

L'objectif de cette thèse est donc d'une part de comprendre les mécanismes de déstabilisation des substances colloïdales se produisant dans les mélanges de pâtes désencrées et mécaniques qui sont ensuite à l'origine de perturbations du fonctionnement de la machine à papier. D'autre part, nous chercherons à proposer des solutions permettant de limiter ces phénomènes.

Le plan du mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier, nous ferons un état de l'art en deux parties. La première sera consacrée à la fabrication des pâtes et du papier : nous y décrirons les constituants du bois, ainsi que les divers procédés de mise en pâte, puis les principes de fabrication du papier. La seconde partie sera consacrée aux contaminants contenus dans les pâtes mécaniques et désencrées. Nous ferons une revue des mécanismes de stabilisation des substances colloïdales évoquées précédemment, ainsi que des causes possibles de déstabilisation. Ensuite, nous décrirons le cas particulier du mélange de pâtes désencrée et mécanique.

Le second chapitre se focalisera sur l'analyse des constituants contenus dans les pâtes mécaniques et désencrées. Nous chercherons également à établir un lien entre d'une part la nature de ces constituants et leur concentration et d'autre part le fonctionnement de la machine à papier. Ces travaux ont débouché sur le développement d'un automate qui permet d'estimer le risque de casses stickies.

Le chapitre 3 sera consacré à l'identification des conditions qui favorisent la déstabilisation des matières colloïdales, en particulier dans les mélanges pâte désencrée/pâte thermomécanique. L'effet de nombreux paramètres (concentration en calcium soluble, en carbonate de calcium, croissance microbienne...) ainsi que leurs éventuelles interactions

seront évalués. Les tests spécifiques permettant d'évaluer la stabilité des matières colloïdales qui ont été mis au point seront décrits.

Pour finir, dans le chapitre 4, nous proposerons des solutions visant à limiter le phénomène d'agglomération des substances colloïdales et par conséquent le risque de casses stickies, notamment au travers de modifications des conditions du procédé et de traitements chimiques spécifiques de la pâte.

Glossaire

ASE	Accelerated Solvent Extractor
CPC	Chromatographie en Phase Gazeuse
DIP	Deinked Pulp
DMH	5,5 dimethylhydantoïne
DP	Degré de Polymérisation
GL	Glutaraldéhyde
HPLC	High Performance liquid Chromatography
MTBE	Methyl <i>Tert</i> -Butyl Ether
PFA	Acide PerFormique
PVAB1	Presse à Vis de la Boucle 1
SDC	Substances Dissoutes et colloïdales
TMP	Thermomechanical Pulp
Tc	Turbidité sur filtrat centrifugé
ZP	Zinc Pyrithione

État de l'art

Afin de situer l'étude, nous allons, dans un premier temps, faire une revue des différents procédés de mise en pâte et de fabrication du papier. Ensuite, nous ferons un état des lieux des différents contaminants susceptibles d'être contenus dans les pâtes à papier, ainsi que de leurs conséquences sur les différentes étapes de fabrication du papier. Pour finir, nous nous intéresseront au cas particulier des mélanges de pâtes mécaniques et désencrées.

Partie 1 : La fabrication de la pâte à papier

La fabrication d'un papier nécessite l'utilisation de pâte à papier produite principalement à partir de bois ou de papiers récupérés. Nous allons décrire les différents constituants du bois, ainsi que les procédés de mise en pâte. Puis, nous aborderons la fabrication du papier à partir de ces pâtes.

I. Les constituants du bois

Les papiers, qu'ils soient fabriqués à partir de pâtes issues de bois ou de papiers récupérés, utilisent la même brique unitaire : la fibre cellulosique. Celle-ci est une cellule de longueur variable (2 à 4 millimètres), comportant plusieurs parois et liée à d'autres fibres par la lamelle mitoyenne (figure 1). Cette lamelle est essentiellement constituée de lignine (environ 70%), d'hémicelluloses, de substances pectiques et d'une très faible quantité de cellulose. La lignine est à l'origine de la rigidité des fibres. Ce polymère thermoplastique se ramollit lors d'une élévation de la température.

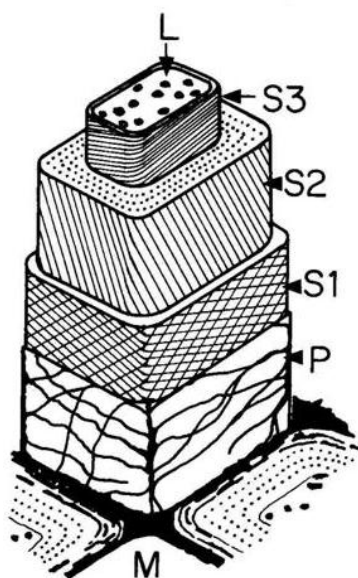


Figure 1 : Représentation schématique d'une fibre de bois
(D'après Vallette et De Choudens, 1989)

L'essentielle de la lamelle mitoyenne (M, middle lamella) est contenue dans la paroi secondaire (S), elle-même constituée de trois sous-couches S1, S2 et S3 riches en cellulose. La lamelle mitoyenne est séparée de la paroi secondaire par une paroi primaire (P). Le lumen (L) est une zone remplie d'air constituant l'intérieur des vaisseaux (feuillus) ou des trachéides (résineux), dans lesquels s'effectuent les activités vasculaires durant la période vivante du bois.

Les parois primaires et secondaires sont constituées de trois polymères principaux : lignine, cellulose et hémicelluloses. A eux seuls, ces polymères représentent 90 à 95% des constituants chimiques du bois (tableau 1). Nous détaillerons ces composés dans les sous-chapitres suivants.

Tableau 1 : Composition moyenne du bois (en %) (Alén)

	Pin (résineux)	Bouleau (feuillu)
Cellulose	40	40
Hémicelluloses	25-30	30-35
Lignine	25-30	20-25
Autre (extraits)	<5	<5

Les 5 à 10% restants sont constitués de substances extractibles telles que cires, graisses, terpènes, composés phénoliques (phénols simples, lignanes, flavonoïdes, tannins...) et de composés minéraux. La composition des extractibles varie suivant les essences (résineux ou feuillus), mais aussi en fonction de leur localisation dans la plante où ils sont considérés.

I.1. La cellulose

La cellulose représente 40 à 60 % de la matière dans le bois, ce qui en fait un des constituants principal des parois. Elle forme le squelette des cellules des plantes. Elle est utilisée sous sa forme originelle dans l'industrie papetière, ou après modification chimique pour produire différents dérivés (fibres textiles, polymères, épaississants, explosifs ...).

La cellulose est un polysaccharide linéaire (figure 2) constitué par un enchainement d'unités anhydroglucose liées entre elles par des liaisons β -(1-4) glucosidiques. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose varie en fonction de l'origine des fibres. Ainsi, des mesures de masse moléculaire ont montré que la cellulose native du coton présente des DP de l'ordre de 15000 unités glucose, alors que celle présente dans le bois présenterait des DP inférieurs, de l'ordre de 10000 (Sjöström, 1981). Ce degré de polymérisation influence directement les caractéristiques mécaniques des pâtes produites : un DP inférieur à 500-600 conduit à une dégradation importante de ces dernières.

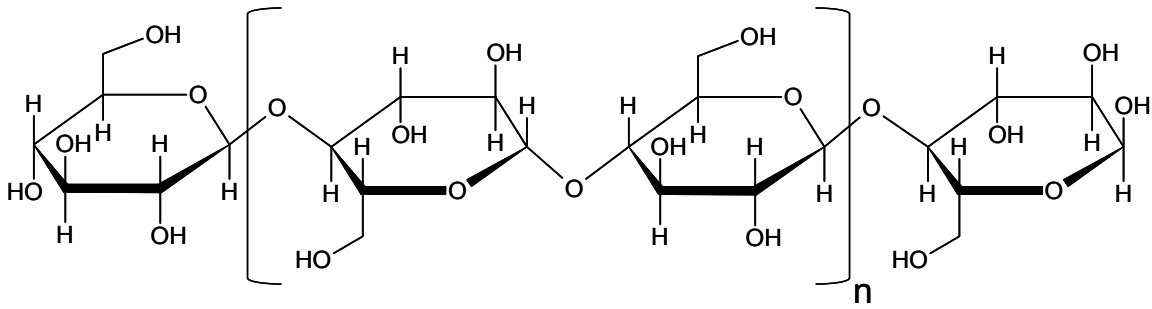


Figure 2 : Formule de la cellulose

Dans la fibre, les macromolécules de cellulose sont assemblées en micro-fibrilles dont l'enchevêtrement constitue la fibre. Dans ces structures, les macromolécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène (figure 3).

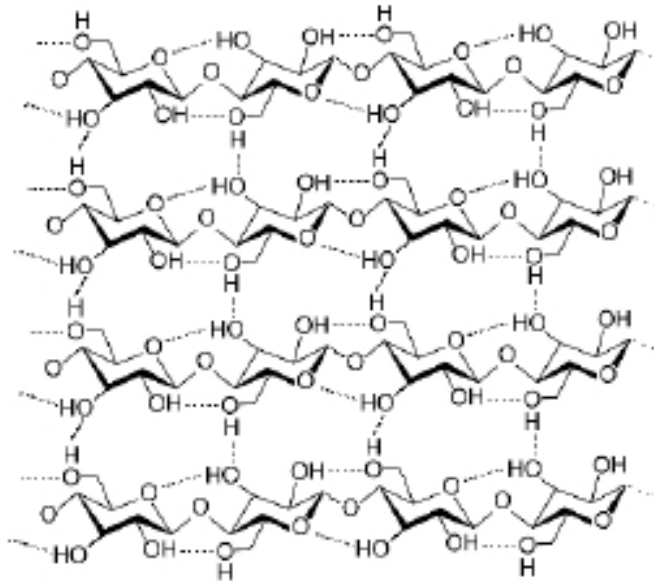


Figure 3 : Structure de la cellulose montrant les liaisons hydrogène

La cellulose, qui possède un caractère polaire de par la présence de ses nombreux groupements hydroxyles, n'a d'affinité qu'avec les composés polaires et tout particulièrement l'eau. Cependant, elle est pratiquement insoluble dans les solutions aqueuses, qu'elles soient alcalines ou acides.

La cellulose peut réagir chimiquement tout comme les alcools, puisqu'elle possède trois groupements hydroxyles sur chaque unité anhydroglucose.

Certains micro-organismes sont capables de dégrader la cellulose, et cette dégradation est identique à celle réalisée par une hydrolyse chimique en milieu acide.

I.2. Les hémicelluloses

Le bois contient en plus de la cellulose d'autres polysaccharides : les hémicelluloses. Ce sont des hétéro-polysaccharides, contenant différents hexoses, pentoses et acides uroniques, qui peuvent être linéaires, ou ramifiés et dont le degré de polymérisation moyen est beaucoup plus faible, de l'ordre de 150 à 200. Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans les milieux alcalins, et regroupent plusieurs familles de composés : (i) les xylanes que l'on trouve principalement dans les feuillus et dont le squelette est constitué d'unités xylose (pentose) pouvant ou non être acétylées, sur lesquelles se greffent des unités arabinose (pentose). (ii) Les mannanes constitués de différents hexoses (glucose, mannose, galactose) présents surtout dans les bois de résineux. Les hémicelluloses contiennent également des acides uroniques tels que l'acide glucuronique ou encore galacturonique, qui dans certaines conditions de pH confèrent une charge anionique au polymère.

Tableau 2 : Composition en hémicelluloses des bois de feuillus et résineux (D'après Vallette et De Choudens, 1989)

	Pentosanes	Hexosanes
Feuillus	15 à 25%	< 5%
Résineux	<15%	5%

De par la présence de fonctions carboxyliques, les hémicelluloses sont très hydrophiles. En général, les pâtes riches en hémicelluloses se raffinent facilement et donnent des papiers de résistance élevée à la traction et à l'éclatement.

Les hémicelluloses les plus abondantes dans les bois de résineux sont les galactoglucomannanes (figure 4) et arabinoglucuronoxylanes (figure 5) (Sjöström 1993). Les hémicelluloses sont beaucoup plus faciles à dégrader que la cellulose, elles sont par ailleurs très sensibles aux milieux acides, alcalins et aux micro-organismes.

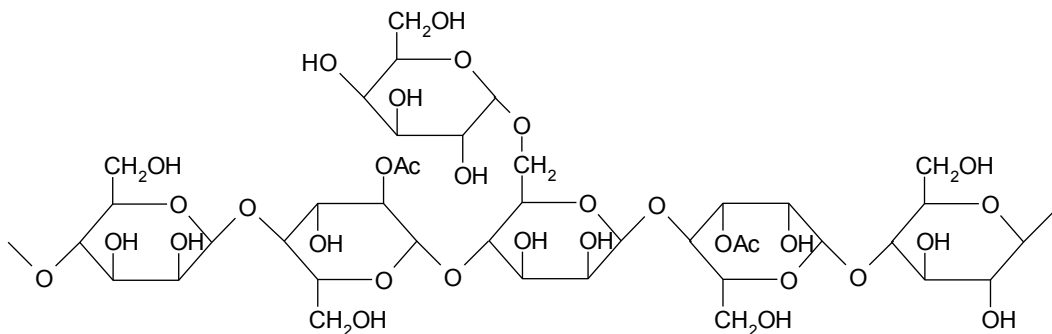


Figure 4 : Structure partielle de galactoglucomannane d'épicéa (Willför et al 2008)

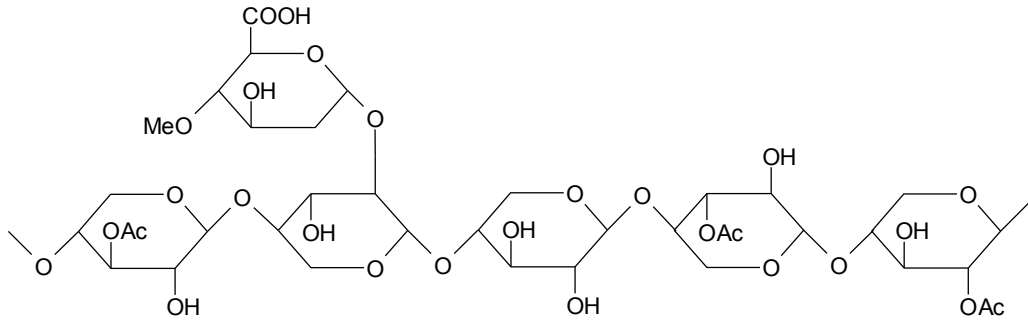


Figure 5 : Structure partielle d'un glucuronoxylane de feuillu

I.3. La lignine

La lignine, contrairement à la cellulose, ne possède pas de structure unique bien définie. C'est un polymère de nature complexe, formant un réseau tridimensionnel dans les parois végétales, qui est à l'origine du port dressé des arbres et des graminées. La lignine diffère d'un végétal à l'autre, mais également au sein d'un même végétal. Elle est un constituant important de la paroi de la fibre de bois, où elle est principalement associée aux hémicelluloses. La lignine est le constituant majeur de la lamelle mitoyenne qui assure la cohésion inter-fibres dans le bois et lui donne sa rigidité. Les procédés de mise en pâte consistent à détruire cette structure par différents moyens mécaniques ou chimiques afin d'individualiser les fibres et d'obtenir la pâte à papier.

D'un point de vue chimique, la lignine est un polymère tridimensionnel dont l'unité de base est l'unité phényl-propane. La lignine ne se trouve jamais à l'état pur, mais associée aux hémicelluloses par des liaisons glycosidique, éther ou ester entre les polysaccharides et les unités phénylpropanes. Les unités phényl-propanes qui composent la lignine peuvent être de trois types : para-hydroxyphénylpropane (H), gajaïcylpropane (G) et syringylpropane (S) (figure 6).

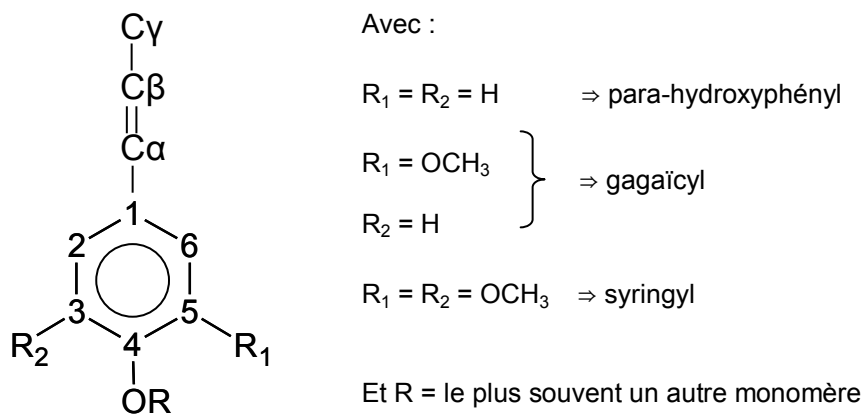


Figure 6 : Unités monomériques constitutives de la lignine (d'après Monties, 1980)

Ces unités sont présentes en proportions variables selon les essences feuillues ou résineuses. Les bois de feuillus renferment principalement des unités G et S en proportions équivalentes et de très faibles quantités d'unités H, alors que les bois de résineux renferment essentiellement des unités G et très peu des deux autres. Le nombre de groupements méthoxyle (OCH₃) sur le noyau aromatique permet de déterminer l'espèce du bois dont a été extraite la lignine.

Les trois motifs de base sont liés par divers types de liaisons, dont principalement des liaisons éther, comme la liaison β -1,4-aryl éther ou les liaisons carbone-carbone (figure 7).

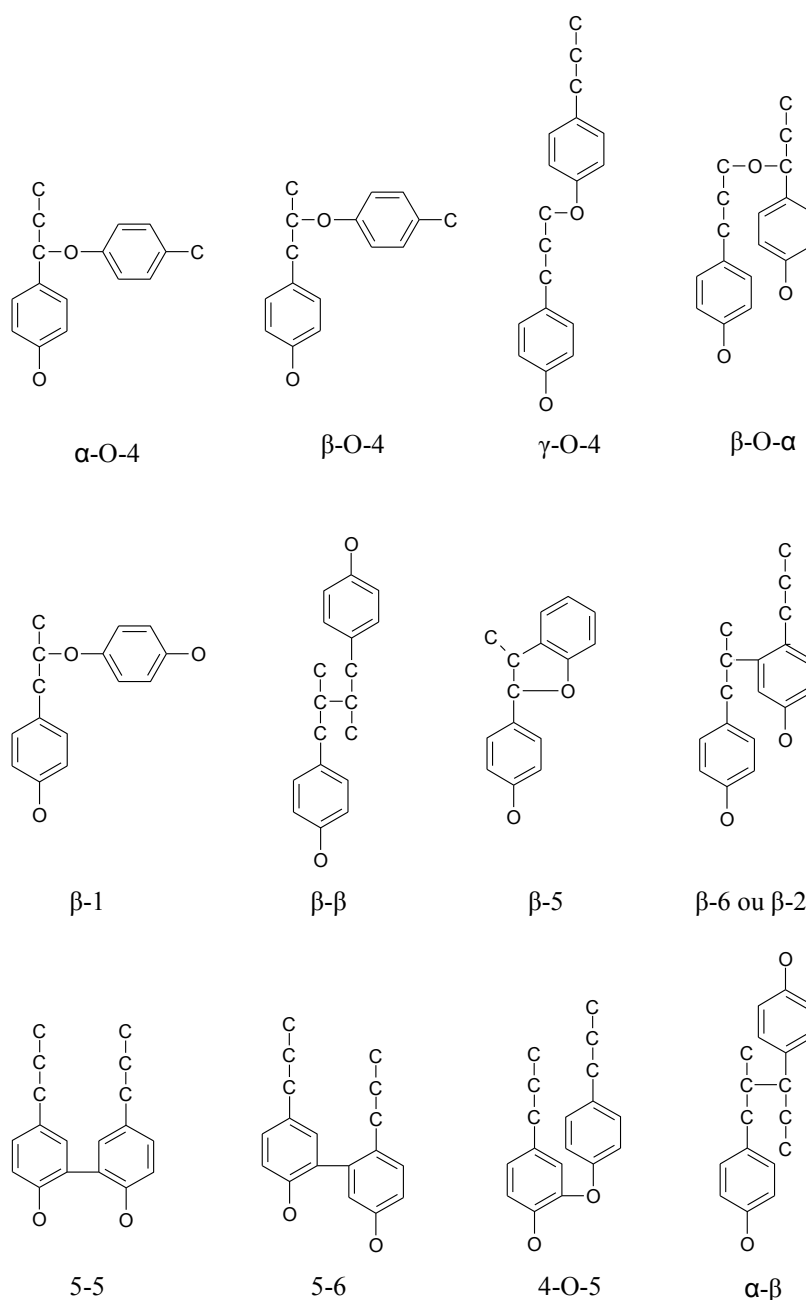


Figure 7 : Principales liaisons entre les unités monomériques constitutives de la lignine (d'après Monties, 1980)

I.4. Les extractibles

Extractibles est un terme générique qui désigne des substances qui peuvent être séparées du bois par extraction à l'eau, ou par différents solvants organiques. Malgré leur faible quantité, ces substances jouent un rôle important dans de nombreuses propriétés technologiques du bois. Elles sont connues pour être à l'origine de la couleur, de l'odeur, de la durabilité naturelle du bois, mais aussi pour occasionner des problèmes de dépôts collants, appelés pitch, sur les machines à papier. Selon les essences, le bois peut contenir jusqu'à 15% en masse d'extractibles dans certaines variétés tropicales. Il s'agit de substances chimiques très diverses, présentes le plus généralement sous forme de mélanges complexes. On y trouve des acides gras saturés ou non sous forme libre ou de glycérides, des sucres, des terpènes, des phénols simples, des lignanes, des flavonoïdes ou encore des tannins. La présence de tannins dans les pâtes à papier est nuisible car ils sont oxydables et colorés et, par conséquent, ils consomment des agents de blanchiment. Il existe deux types de tannins : les tannins condensés (ou catéchiques) et les tannins hydrolysables facilement hydrolysés en acide gallique (ou dérivés) et en sucres par les acides ou les bases en solution diluée.

Le terme de résine souvent utilisé pour décrire les exsudats observés chez les résineux est en fait un mélange de différents produits de consistance semi molle renfermant différentes familles de composés chimiques et présentant des propriétés collantes. Une description détaillée de ces composés sera faite par la suite dans le paragraphe dédié aux contaminants présents dans la pâte à papier.

I.5. Les constituants minéraux

Le bois enfin contient des matières minérales, telles que du calcium, potassium, magnésium, sodium, le plus souvent sous forme de carbonates, phosphates, sulfates, oxalates. On y trouve également, du fer, de l'aluminium, du manganèse... Les minéraux représentent moins de 1% de la matière du bois. La silice peut également, dans certains cas, être un élément perturbateur lors de transformations ultérieures du bois.

En conclusion, le bois contient des substances diverses, dont la cellulose, matériau de base pour la fabrication du papier. Cependant, comme elle n'est pas isolée lors des procédés de mise en pâte, les autres constituants du bois se retrouvent eux aussi dans la pâte à papier, dont certains peuvent avoir un effet perturbateur.

II. Les procédés de mise en pâte

Les pâtes à papier peuvent être obtenues à partir de plusieurs sources de matières premières : le bois, les plantes annuelles, les papiers récupérés issus de collectes La fabrication d'une pâte à papier consiste à désolidariser les fibres cellulosiques les unes des autres sans trop toutefois les dégrader. Cette séparation peut être réalisée selon différents procédés : soit par voie mécanique, soit par voie chimique. Dans le cas de l'utilisation de papiers récupérés, la pâte, dite désencrée, est obtenue par des étapes de repulpage des papiers et de désencrage (élimination de l'encre) de ces derniers.

II.1. Cas de pâtes mécaniques

Il existe plusieurs procédés pour obtenir une pâte dite mécanique, parmi lesquels on peut distinguer deux grands types. Le premier n'utilise que des moyens mécaniques pour défibrer le bois, le deuxième combine des moyens mécaniques et chimiques.

II.1.1. Procédés utilisant des moyens mécaniques

II.1.1.1. Les pâtes mécaniques de meule

Une meule abrasive en rotation permet de défibrer des rondins de bois préalablement écorcés. Les frottements générés entre les rondins et la meule permettent d'échauffer le bois, ce qui engendre un ramollissement de la lignine et facilite la séparation des fibres. La meule est humidifiée évitant au bois de trop se dégrader.

II.1.1.2. Les pâtes mécaniques de raffineur

Un autre procédé faisant appel à des forces mécaniques exclusivement, sépare les fibres au moyen d'un raffineur. Il s'agit de défibreurs à disques qui sont alimentés par des copeaux (plaquettes) de bois. Ce procédé permet d'utiliser des bois de qualité moindre par rapport au procédé par meule, comme des arbres tordus, des déchets de scieries... L'action des défibreurs à disques est différente de celle des défibreurs à meule, les fibres de la pâte mécanique obtenue sont moins dégradées et présentent de meilleures caractéristiques mécaniques que la pâte de meule.

II.1.1.3. Les pâtes thermomécaniques

Afin d'obtenir des caractéristiques mécaniques supérieures aux fibres provenant de pâtes mécaniques de raffineur, les copeaux sont soumis avant le défibrage à un traitement thermique par de la vapeur d'eau. Cette première étape de défibrage se déroule sous pression et à une température comprise entre 110 et 130°C. Dans cette

gamme de température, la séparation des fibres est plus aisée, limitant ainsi leur endommagement. Ensuite, une deuxième étape de raffinage est réalisée à pression atmosphérique. Il en résulte une pâte dite thermomécanique qui possède des caractéristiques mécaniques supérieures à la pâte mécanique de raffineur, une plus faible teneur en bûchettes et une fraction de fibres longues plus importante.

II.1.2. Les pâtes chimico-thermomécaniques

Le deuxième type de procédé pour obtenir de la pâte associe moyen mécanique et moyen chimique, permettant d'obtenir des pâtes dites chimico-thermomécaniques. Dans ce cas, un prétraitement chimique (soude ou sulfite de sodium) est effectué à la place du traitement thermique à la vapeur d'eau. Les pâtes chimico-thermomécaniques possèdent des caractéristiques mécaniques supérieures et une meilleure aptitude au blanchiment que les pâtes thermomécaniques.

D'une manière générale, les procédés conduisant à la production de pâte mécaniques présentent plusieurs avantages. Ces procédés ont un faible coût d'investissement et des rendements supérieurs à 90%. Du fait du mode de fabrication, la composition d'une pâte mécanique est proche de celle du bois, 40 à 50% de cellulose, 25 à 30% de lignine, 25 à 30% d'hémicelluloses et des traces de tanins et résines. La pâte est en réalité constituée d'un mélange de bûchettes, de fibres individualisées, de lambeaux de parois et de fines. Ces pâtes servent à la fabrication de papier journal, de papier magazine, de cartons, de papiers à usages domestiques et sanitaires...Le tableau 3 rassemble, à titre comparatif, les caractéristiques des différentes pâtes en fonction de leur mode d'obtention.

Tableau 3 : Caractéristiques des différents types de pâtes mécaniques obtenues à partir d'un bois de sapin (D'après Vallette et De Choudens, 1989)

	Pâte mécanique de meule	Pâte mécanique de raffineur	Pâte thermo-mécanique	Pâte chimico-thermo-mécanique
Masse volumique (cm ³ /g)	2,60	2,80	2,87	2,88
Longueur de rupture (m)	3000	3600	3800	4800
Teneur en bûchettes (%)	1,6	1,2	0,4	0,2
Indice de déchirement (mN.m ² /g)	3,5	6,5	8,0	9,0
Classage Bauer-Mac-Nett (en %)				
fraction retenue sur tamis 30	15	25	37	42
fraction entre 30 et 200	55	52	39	36
fraction passant à travers le tamis 200	30	23	24	22

II.2. Cas des pâtes chimiques

Les pâtes chimiques sont obtenues par cuisson des copeaux de bois en présence de produits chimiques. Le but du traitement chimique est de dépolymériser et solubiliser la lignine, tout en conservant l'intégrité des fibres cellulosiques. Durant ces traitements, les hémicelluloses très sensibles aux agents chimiques sont généralement fortement dégradées. La composition chimique de la pâte est d'environ 95% de cellulose et 5% de lignine. Le traitement chimique peut se faire sous conditions acides (procédé au bisulfite), ou alcalines (procédé kraft, à la soude ou à la soude-anthraquinone).

- Le procédé au bisulfite est surtout utilisé pour les bois de résineux. Il consiste à cuire des copeaux de bois dans une solution de bisulfite qui peut être de calcium, de sodium, d'ammonium, ou encore de magnésium, en présence d'anhydride sulfureux.
- Le procédé au sulfate (ou procédé kraft) est, de loin, la méthode la plus employée dans le monde, que ce soit à partir de bois de résineux ou de bois de feuillus. Il représente environ 90% des pâtes chimiques. Il consiste à cuire entre 170 et 180°C des copeaux de bois dans une solution de soude et de sulfure de sodium.

II.3. Cas des pâtes mi-chimiques

Ce procédé utilise une légère action chimique et un traitement mécanique. Les copeaux de bois sont imprégnés avec un réactif chimique. Puis, ils sont passés dans des raffineurs où les fibres sont désolidarisées. Deux types de réactifs sont utilisés, la soude ou le sulfite neutre de sodium.

II.4. Cas des pâtes désencrées

Le dernier grand type de pâte existant et qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude est la pâte désencrée. Elle est produite, non pas à partir de bois, mais à partir de vieux papiers récupérés par collecte. Le principe de base pour la fabrication de la pâte désencrée consiste à remettre en suspension les fibres cellulosiques de manière individualisée et à éliminer les constituants indésirables, présents initialement dans les papiers collectés, afin d'obtenir un produit fini de bonne qualité. L'enchaînement des étapes du procédé est fonction de la qualité des papiers récupérés et, surtout, du produit final à fabriquer. Traditionnellement, une ligne de pâte désencrée comprend une étape de remise en suspension des fibres, suivie d'une épuration grossière de la pâte, puis d'une étape de désencrage par lavage ou flottation, et enfin d'une épuration fine. Une étape de blanchiment (figure 9) est parfois ajoutée afin d'améliorer les propriétés optiques de la pâte produite.

Chacune de ces étapes va être décrite de manière détaillée dans les sections suivantes. Généralement, le rendement pour l'obtention d'une pâte désencrée est compris entre 60 et 80% selon le type de procédé utilisé.

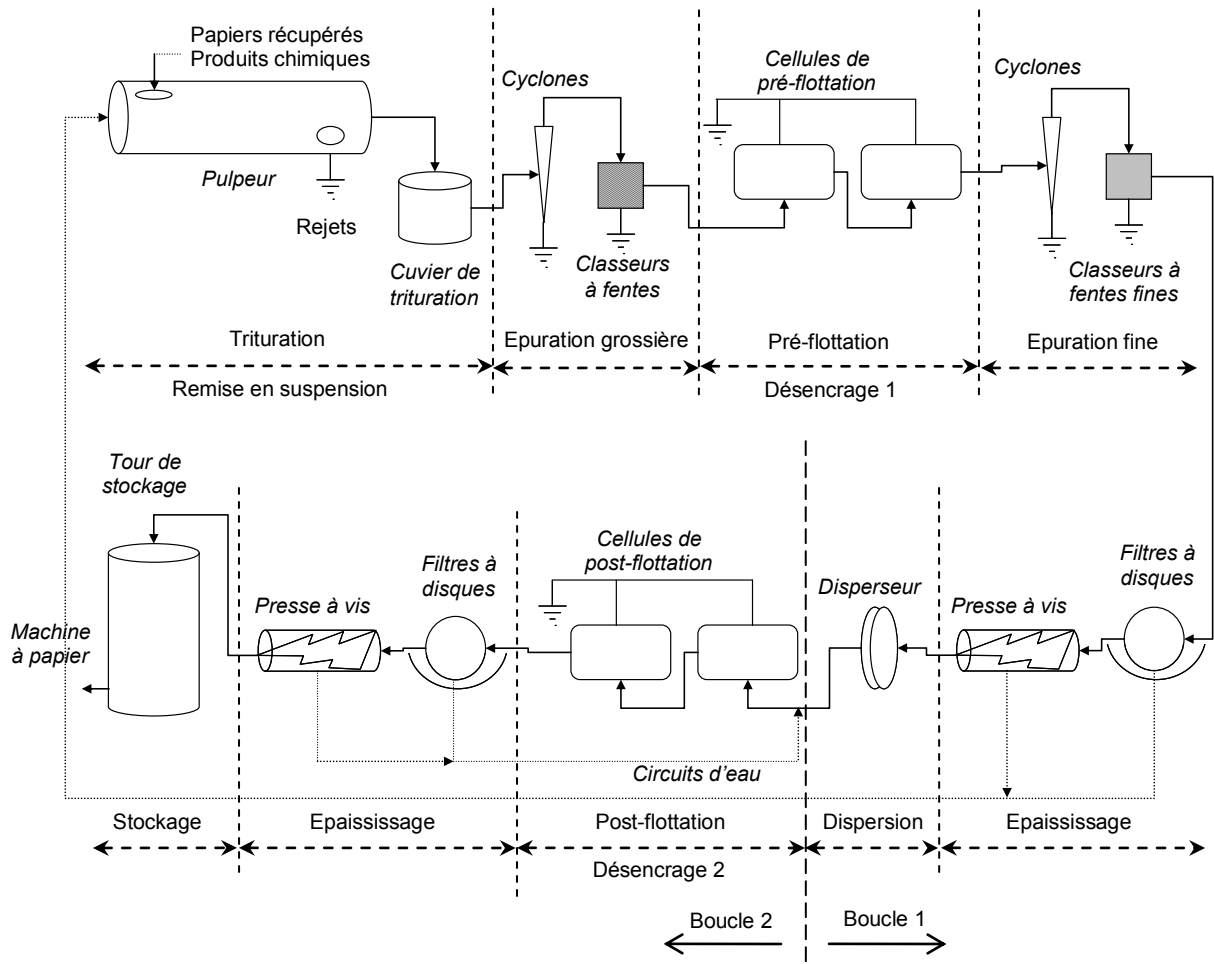


Figure 9 : Schéma type d'une chaîne de désencrage à deux boucles

II.4.1. La remise en suspension

C'est la première étape du procédé. Elle consiste à placer les papiers récupérés dans un pulpeur. Le passage d'un mélange non uniforme papier/eau à un mélange bi-phasique eau/particules solides (essentiellement des fibres) ne peut s'effectuer qu'en brisant les liaisons qui lient les fibres : c'est l'action du défibrage.

L'étape de remise en suspension doit :

- permettre une bonne individualisation des fibres pour rendre la suspension pompable et classable
- décrocher les particules d'encres des fibres cellulosiques, tout en évitant une éventuelle re-déposition, pour favoriser leur élimination par un procédé de lavage ou de flottation
- éviter une fragmentation trop importante du reste des contaminants présents (colles, plastiques, verres...), afin de les éliminer plus facilement par un procédé de classage ou de cyclonage.

Afin d'atteindre le plus rapidement de tels objectifs, des aides d'actions thermique et chimique sont parfois nécessaires (détaillées page 35).

Il existe différentes technologies pour remettre en suspension les fibres dont voici un bref descriptif des plus utilisées:

- Le pulpeur basse concentration permet d'effectuer un défibrage dans une gamme de concentration comprise entre 3 et 8%, ses rotors sont généralement plats, et fragmentent beaucoup les contaminants. Ce type de pulpeur est généralement utilisé pour le recyclage de cartons et a été abandonné pour les procédés de désencrage, d'autres technologies ayant été développées.
- Les pulpeurs moyennes concentrations sont utilisés pour le désencrage moderne. Ils possèdent généralement un rotor hélicoïdal et travaillent avec des concentrations autour de 15%, comme le pulpeur Helico de chez Lamort_Aikawa (Koffinke 1983) (figure 10).

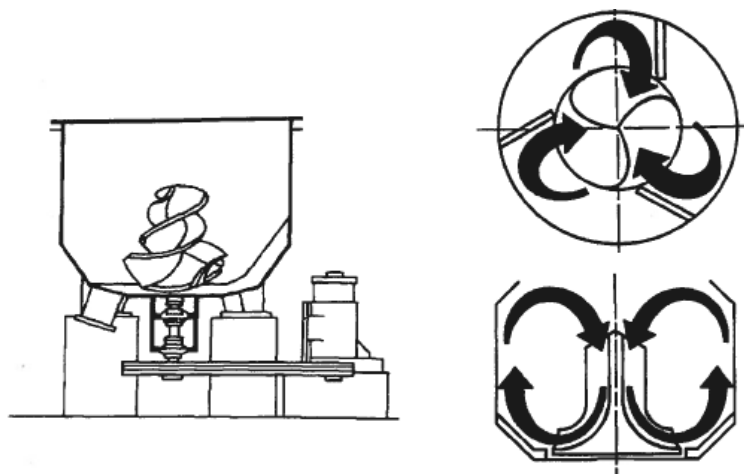


Figure 10 : Pulpeur Hélico de Lamort-Aikawa (Lamort et Lamort de Gail, 1980)

Le système est alimenté de manière discontinue, une fois la remise en suspension effectuée, la pâte est évacuée par le bas. Ce système a beaucoup d'avantages car il permet un meilleur défibrage, un temps de remise en suspension plus court, une fragmentation des contaminants moindre, une meilleure efficacité des produits chimiques, ainsi qu'une réduction des quantités d'eau utilisées. Mais, un des principaux inconvénients, vient du fait que c'est un système discontinu sans extraction des contaminants.

- Les pulpeurs de type tambour travaillent à des concentrations voisines de celles des pulpeurs moyennes concentrations (figure 11). Ils sont constitués d'un ou deux tambours animés par une rotation. L'alimentation en papier récupérés, ainsi que l'évacuation de la pâte, se font en continu. Ils permettraient de diminuer encore la fragmentation des contaminants par rapport aux pulpeurs moyennes concentrations, et d'extraire les gros contaminants (plastiques, feraille, verre...) en continu.

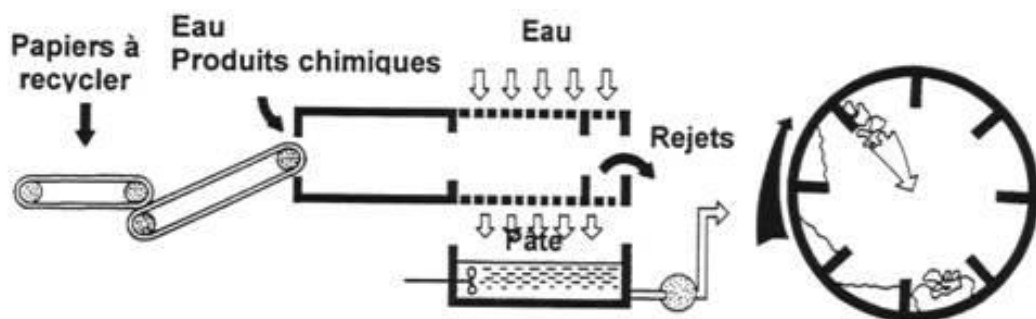


Figure 11 : Principe du procédé Fiberflow (Himanen 1995)

II.4.2. L'élimination des contaminants

Une ligne de désencrage comporte un grand nombre d'appareils d'épuration afin d'éliminer un maximum de contaminants et d'impuretés contenus dans la pâte. Ces impuretés proviennent d'additifs ajoutés lors de la fabrication du papier et de sa transformation (plastiques, colles, encres, agrafes...). Ces étapes d'épuration sont importantes car elles déterminent la qualité de la pâte produite en termes de propriétés mécaniques, optiques et de machinabilité.

L'élimination des contaminants se fait en fonction de leur taille, de leur forme, de leur densité et de leurs propriétés de surface.

- Séparation par différence de taille

- Le classage (figure 12)

La pâte passe à travers un tamis dont les ouvertures sont constituées de fentes ou de trous. Les éléments plus gros sont donc retenus puis éliminés. En jouant sur la taille des ouvertures, un classage plus ou moins fin est réalisé. A cet égard, les premières étapes de classage sont destinées à éliminer de gros contaminants, tels que des plastiques, des collés, agrafes... Ensuite, d'autres systèmes sont associés pour la séparation de particules de tailles plus petites (classage à fentes fines de 0,1 à 0,2 mm), dont un des rôles majeurs est d'éliminer un maximum de petits fragments de colles contenus dans la pâte (stickies). Cependant, l'élimination de ces particules fines est difficile, car celles-ci sont souvent souples et déformables, et par conséquent, parviennent, pour certaines, à passer au travers des fentes.

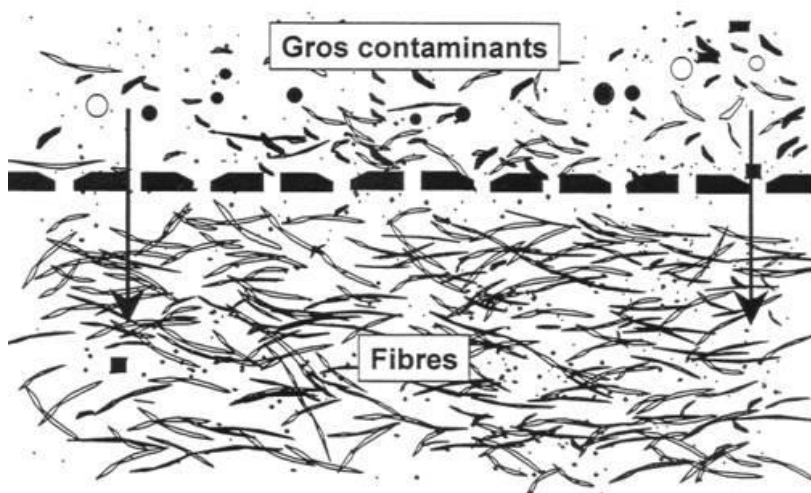


Figure 12 : Principe du classage (Julien Saint Amand 1999a)

- Le lavage (figure 13)

C'est un procédé de filtration voisin du classage permettant d'éliminer de fines particules inférieures à environ 30 μm . Les fibres sont retenues par un tamis alors que les particules de petite taille passent au travers et sont donc séparées. Les substances dissoutes, colloïdales, les charges minérales, les fines cellulosiques, les stickies de petite taille et les particules d'encre sont éliminées par ce biais. Le lavage est en Europe principalement utilisé dans les usines produisant de la pâte destinée à la fabrication de papier « tissu » (papiers sanitaires et domestiques). En effet, outre l'élimination de l'encre, cette technique permet d'éliminer les charges minérales indésirables pour ce type de

production. En Amérique du nord (Etats-Unis, Canada), le lavage est également utilisé pour la production de pâte pour les papiers destinés à l'impression (journal par exemple).

Afin d'améliorer l'efficacité du lavage, il est possible de rendre les contaminants plus hydrophiles par ajout de dispersant. Le cycle de lavage complet comporte aux moins 3 à 4 phases d'épaississage-dilution. L'avantage du lavage est qu'il permet d'éliminer aussi bien les produits inorganiques qu'organiques. Par contre, cette technique génère de grandes quantités d'effluents de lavage et occasionne des pertes importantes de fibres et de charges minérales. La tendance des dernières années allant vers la fermeture des circuits d'eau, l'utilisation du procédé par flottation est préférée en Europe, notamment lorsque la teneur en charges minérales de la pâte produite n'est pas un critère déterminant.

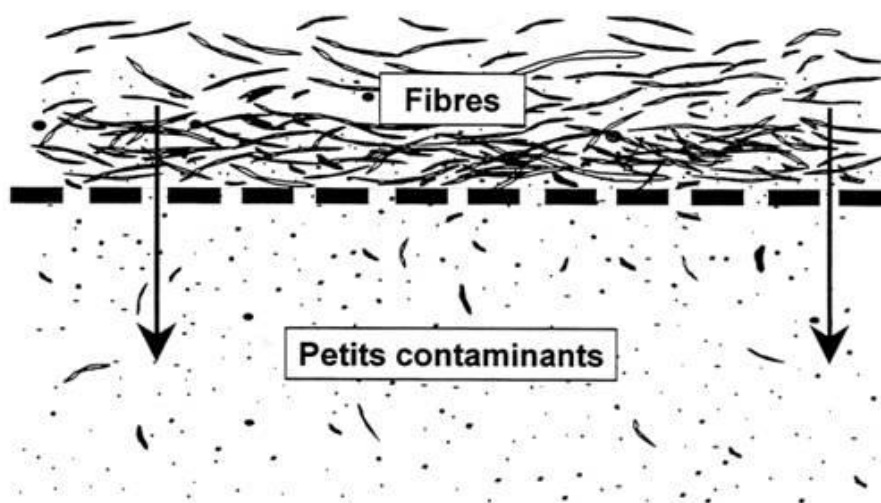


Figure 13 : Principe du lavage (Julien Saint Amand 1999b)

- Séparation par différence de densité

Les épurateurs cycloniques (figure 14) permettent la séparation de particules de taille moyenne et de densité supérieure ou inférieure à la pâte, par la force centrifuge. Un mouvement tourbillonnaire est créé dans la pâte par l'écoulement tangentiel de celle-ci à l'entrée dans l'épurateur. Il se forme alors un vortex à l'origine de la force centrifuge qui s'applique sur les particules de la suspension. Cette technologie est basée sur la différence de densité des matériaux, mais son efficacité dépend aussi de la forme et de la taille des particules en suspension.

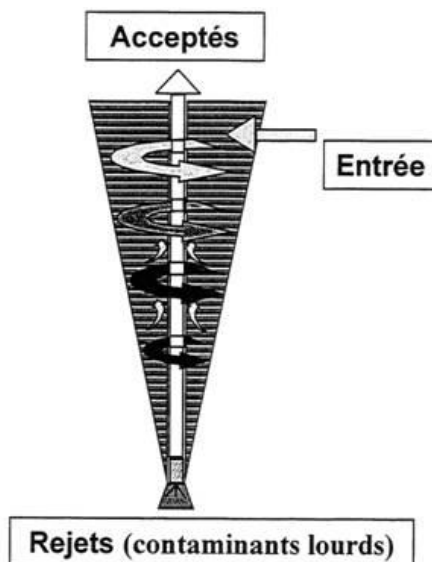


Figure 14 : Principe de l'épuration centrifuge (Julien Saint Amand 1999c)

- Séparation par différence de propriétés de surface (la flottation)

Le but premier de cette étape est d'extraire l'encre de la pâte cellulosique. La flottation, particulièrement utilisée en Europe et au Japon, consiste à collecter les particules hydrophobes contenues dans la suspension fibreuse après adsorption sur des bulles d'air.

En pratique, de fines bulles d'air sont injectées dans la pâte à une concentration d'environ 1%. Ces gouttelettes collectent les particules hydrophobes et les entraînent vers la surface, où se forme une mousse enrichie en contaminants (figure 15).

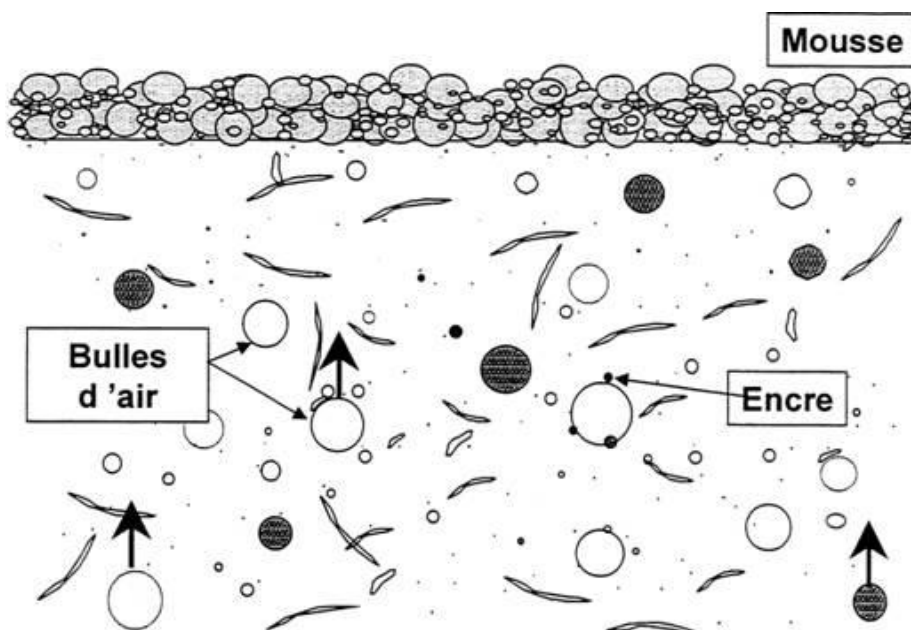


Figure 15 : Principe de la flottation (Julien Saint Amand 1999b)

Cette technique est très sélective pour les particules d'encre. Néanmoins, stickies, charges, pigments et liants de couchage peuvent également être entraînés. Du point de vue de la taille, il semble que la flottation soit adaptée pour une gamme de taille de 2 à 100 μm (Julien Saint Amand et Perrin, 1991). En revanche, les fibres hydrophiles sont peu collectées par moussage. La mousse générée est éliminée par débordement ou par extraction sous vide. Notons que seules les particules libres (non liées aux fibres) peuvent être éliminées sélectivement par cette technique.

La perte de matière engendrée par la flottation peut représenter de 5 à 15% de la quantité de matière première introduite au pulpeur. Concernant l'élimination des petites particules de colles (stickies), l'efficacité de la flottation est inégale. En effet, il semble que certains procédés de désencrage soient capables d'obtenir des taux d'élimination intéressants (70%). Néanmoins, ce n'est pas toujours le cas et un certain nombre d'usines voient leur flottation incapable d'éliminer significativement les stickies. En outre, il apparaît que c'est le plus souvent la post-flottation (cas des usines à deux boucles) qui peut présenter une action efficace sur les stickies (Delagoutte et al. 2010).

En ce qui concerne l'organisation de ces différentes techniques, la figure 9 montre un procédé classique en deux boucles permettant la production d'une pâte utilisée pour la fabrication de papier impression/écriture (journal). Ce type de production présente un rendement de l'ordre de 80%. Néanmoins, certaines usines ne possèdent qu'une boucle, ce qui est favorable au rendement, mais défavorable à la qualité de la pâte produite, surtout en terme de propriétés optiques. Les épurateurs permettent de se débarrasser d'une grande partie des contaminants, mais, les industriels doivent faire face à des compromis entre épuration la plus efficace possible tout en limitant la perte de matière.

II.4.3. La dispersion

Le but de la dispersion est d'une part, de fragmenter points noirs dus aux encres et stickies afin de les rendre plus facilement éliminables (en post-flottation), ou suffisamment petits pour ne plus être visibles à l'œil nu. La dispersion permet aussi de décrocher les particules d'encre encore liées aux fibres, ce qui favorisera leur élimination ultérieure par la post-flottation, si elle est présente. Cette étape permet d'augmenter, par action mécanique, les propriétés de résistance des fibres. Aucune élimination de matériaux n'a lieu lors de cette étape. La dispersion à chaud est réalisée sur une pâte concentrée (25 à 30%), par passage entre deux plaques profilées et rapprochées, dont l'une est en rotation. Cette étape est généralement effectuée entre deux boucles de désencrage.

II.4.4. Le blanchiment

L'utilisation de pâte désencrée ne se limite pas nécessairement à la production des papiers à faible blancheur. Aujourd'hui, la pâte recyclée est aussi utilisée pour des papiers à blancheur élevée (SC, LWC...). Une étape de blanchiment peut donc être nécessaire après le désencrage, le seul ajout de peroxyde d'hydrogène au pulpeur n'étant pas suffisant. Les blanchiments se font couramment avec le peroxyde d'hydrogène, la dithionite (hydrosulfite de sodium), le FAS (acide sulfinique formamidine), ou l'ozone (ce dernier étant néanmoins peu utilisé).

II.4.5. La chimie ajoutée

L'ajout de produits chimiques lors de la remise en suspension des papiers recyclés a pour but d'améliorer le défilage et d'aider à l'élimination des particules indésirables (encre, colle) lors des étapes de lavage ou de flottation. Les principaux produits utilisés sont :

- La soude ou hydroxyde de sodium (NaOH)

Elle a pour fonction d'ajuster le pH de la suspension à un niveau alcalin. L'ionisation des groupements carboxylates des fibres, due au pH alcalin, permet d'améliorer, le gonflement de ces dernières (Gurnagul, 1995), ainsi que les répulsions électrostatiques entre fibres, et entre fibres et particules d'encre. Ce phénomène améliore la dispersion de l'encre dans la phase aqueuse et limite la redéposition de l'encre (Carré et al. 1994 et 1995). Bien qu'essentielle au procédé de désencrage, la soude a pour inconvénient de faire jaunir les pâtes « avec bois » (pâtes mécaniques).

- Le peroxyde d'hydrogène

Il est utilisé dans le pulpeur pour décolorer les groupements chromophores formés à la suite des conditions alcalines. Le peroxyde d'hydrogène peut être décomposé par des ions métalliques présents dans la pâte. Il est donc nécessaire de le protéger à l'aide d'agents séquestrants qui piègent les ions métalliques.

Le peroxyde d'hydrogène peut aussi être consommé par la catalase. La catalase est une enzyme produit par des microorganismes pour se protéger contre cet oxydant.

- Le silicate de sodium

Il est utilisé comme tampon ($pK_a=11,3$), c'est aussi l'agent de stabilisation du peroxyde d'hydrogène qui sert de séquestrant aux ions métalliques. Ali et al. (1991) ont montré que

l'utilisation de silicate de sodium présente également d'autres intérêts lors du procédé de désencrage. En effet, il a une action dispersante et d'anti-redéposition sur les particules d'encre, mais aussi il permettrait d'agglomérer ces dernières.

- Les tensioactifs

Ce sont des substances largement utilisées au cours des différentes étapes de fabrication du papier. Ce sont des molécules possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. De telles molécules ont tendance à se positionner préférentiellement aux interfaces, ce qui permet de décrocher et disperser les particules d'encres. Lors de l'étape de flottation, le tensioactif doit permettre d'agréger les particules d'encre pour obtenir une taille adéquate et il doit être capable de les rendre suffisamment hydrophobes.

III. La fabrication du papier

III.1. Le principe

Pour fabriquer une feuille sur machine à papier, il faut produire un film de fibres cellulosiques par la filtration d'une suspension fibreuse très diluée (environ 1%). Les étapes suivantes complètent l'élimination de l'eau (figure 16).

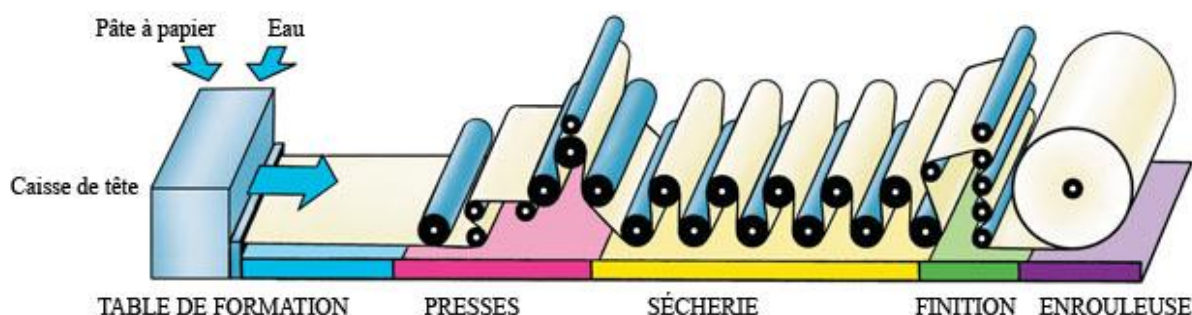


Figure 16 : Schéma d'une machine à papier (Site internet « le papier »)

Ainsi, la machine à papier comprend, généralement trois sections distinctes. Tout d'abord, la section où le matelas fibreux est fabriqué. Celui-ci est formé sur une ou plusieurs toiles grâce à une arrivée du jet de suspension fibreuse très diluée, par l'intermédiaire d'une caisse de tête. Ensuite, la section des presses, a pour but de retirer le maximum d'eau uniquement par pressage. En sortie, la siccité de la feuille est d'environ 45%. Ces deux premières sections forment la partie humide de la machine. Ensuite, vient la section de sécherie, elle permet l'évaporation du reste de l'eau par passage sur des cylindres chauffés à la vapeur, afin d'arriver à une siccité de 95%. Pour finir, la feuille maintenant sèche, passe dans une

calandre pour la rendre plus lisse et lui donner des propriétés de surface spécifiques, puis elle est enroulée sur une bobine.

A l'échelle industrielle, de nombreux facteurs peuvent perturber la fabrication de la feuille comme la formation de trous ou des problèmes de casses. En ce qui concerne les casses, les contaminants contenus dans les pâtes sont décrits comme une origine majeure, en particulier sur les machines utilisant des fibres recyclées. De nombreux papiers nécessitent également des ajouts de produits afin de leur donner une qualité désirée.

III.2. Les additifs utilisés dans la fabrication du papier

Le papier n'est pas uniquement constitué de fibres cellulosiques, différents produits peuvent être ajoutés pour lui donner des propriétés spécifiques, pour améliorer la rétention de certains éléments dans la feuille ou encore apporter une coloration. Un bref descriptif des principaux adjuvants est donné ci-dessous.

III.2.1. Les charges minérales

Elles sont surtout utilisées dans les papiers impression-écriture (journaux, magazines...), dont elles améliorent l'opacité, l'état de surface et la blancheur dans certains cas. Par contre, elles affectent négativement les propriétés mécaniques des papiers. Les charges peuvent être ajoutées dans la masse du papier, ou en surface lors de l'étape de couchage. Les charges minérales, notamment le carbonate de calcium (CaCO_3), étant moins chères que la fibre cellulosique, sont également ajoutées pour des raisons économiques. Le taux de charges peut aller de 5 à 35% par rapport aux fibres.

Les plus utilisées sont le kaolin, le talc, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane. Les charges ne sont pas toujours très bien retenues dans la feuille durant sa formation sur machine et partent avec les eaux lors des étapes d'égouttage. Des produits de rétention sont alors ajoutés pour favoriser leur rétention.

III.2.2. Les agents de rétention

Ces produits permettent d'améliorer la rétention des éléments fins comme les fines cellulosiques ou les charges minérales dans la feuille de papier lors de sa formation sur machine. En effet, ces éléments, de par leur petite taille ne sont que peu retenus dans le matelas fibreux, et par conséquent, passent dans les eaux d'égouttage où ils se concentrent. L'ajout d'agent de rétention permet, donc, d'avoir des eaux sous toile moins concentrées en matières en suspension et ainsi, de limiter les pertes de matières.

Il existe différents produits, tels que les produits inorganiques comme le sulfate d'aluminium, ou encore l'aluminate de sodium. Des produits organiques naturels, tels que les amidons modifiés par cationisation, mais aussi synthétiques comme les polyacrylamides, généralement cationiques (produits parmi les plus classiques à cet usage), ou encore les polyéthylènimines. Ces produits favorisent la formation d'amas (flocs), incluant fibres et éléments fins qui sont alors mieux retenus.

III.2.3. Les produits de collage

Ils permettent de modifier la capacité d'absorption d'eau du papier, qui est un matériau très hydrophile du fait de nombreux groupements hydroxyles de la cellulose et de la structure poreuse de la feuille. Cependant, pour certains papiers, de par leur application, il est nécessaire de réduire ce pouvoir d'absorption et c'est le but du collage. Ainsi, le degré de collage va être différent suivant l'utilisation finale du papier. Les agents de collage sont donc des substances hydrophobes qui vont recouvrir la surface des fibres et modifier ces dernières. On trouve principalement deux types de produit, soit les résines de colophane, soit les résines synthétiques.

III.2.3.1. Les résines de colophane

La colophane est un produit naturel issue des résines de pin. Elle est constituée à 90% d'acides résiniques sous forme d'un mélange d'isomères de formule brute $C_{19}H_{29}COOH$ (figure 17).

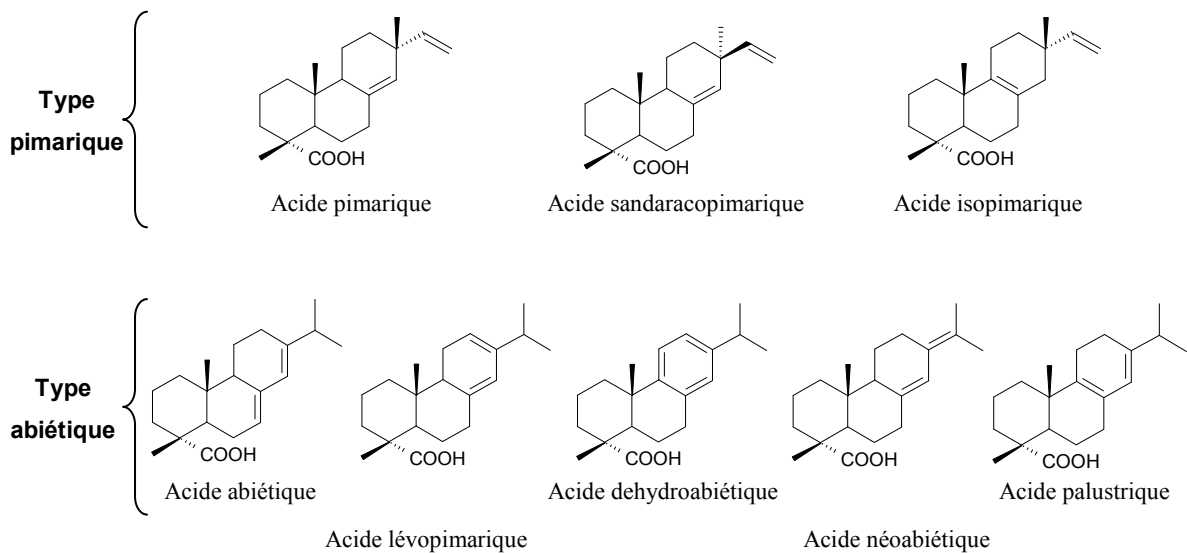


Figure 17 : Principaux acides résiniques contenus dans le bois (Sundberg and al. 2009)

L'acide abiétique est le principal constituant de ces acides résiniques. Les produits commerciaux (résine) se présentent sous forme de savons ou d'émulsions. Les émulsions contiennent un mélange d'acides résiniques sous forme protonnée (RCOOH), d'acides résiniques neutralisés par de la soude (RCOO⁻ Na⁺) et de tensioactifs pour stabiliser l'émulsion. Il faut, en général, ajouter 1 à 1,5% de résine. Ces produits s'utilisent avec du sulfate d'aluminium (2 à 3%) permettant d'abaisser le pH de la suspension afin de faire précipiter les acides résiniques. Les fibres acquièrent alors un caractère cationique par adsorption ions aluminium, permettant la précipitation des acides résiniques sur les fibres. L'effet de collage n'est cependant obtenu qu'après passage en sécherie, la résine y atteint alors sa température de ramollissement (70°C) et va s'étaler tout au long de la fibre (Gess J.M., (1991).

III.2.3.2. Les résines synthétiques

Il existe 2 grandes familles de résines de synthèse (Roberts J.C., 1991) :

- De type alkyl cétène dimère (ACD), en anglais alkyl ketene dimere (AKD)

Ce type de molécules réagit avec les hydroxyles de la cellulose pour former des liaisons covalentes.

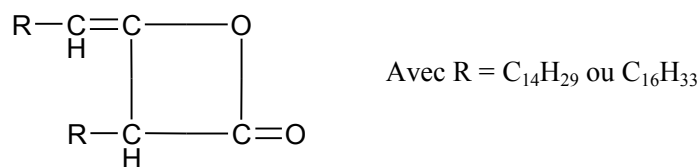


Figure 18 : Formule d'AKD

- De type anhydride d'acide gras ou anhydride succinique substitué (ASA)

Ces produits forment avec la cellulose des liaisons ester selon les réactions favorisées par l'élévation de la température. Le composé le plus utilisé de cette famille est l'anhydride succinique alkénylé ou en anglais alkenyl succinic anhydre (ASA) (figure 19).

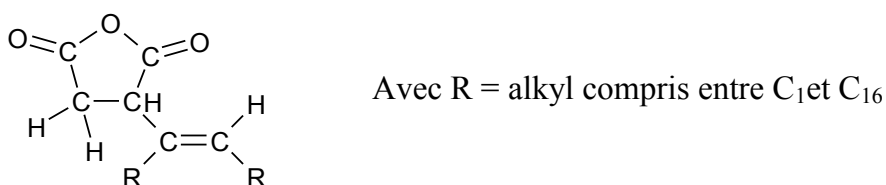


Figure 19 : Formule de l'ASA

Avec les produits de synthèse, le collage n'est pas obtenu par précipitation mais par réaction chimique. Les quantités de résines ajoutées sont moindres que pour les résines de colophane (environ 0,2 à 0,3%). Les résines de synthèse peuvent être utilisées en milieu neutre. Les caractéristiques mécaniques et la tenue au vieillissement du papier en sont améliorées. Néanmoins, le collage par ces produits des papiers contenant un fort taux de pâte mécanique est difficile. De plus la réaction entre la cellulose et l'AKD étant relativement lente, des problèmes peuvent survenir au niveau de la sécherie.

III.2.4. Les produits améliorant la résistance du papier

Certains papiers nécessitent des résistances mécaniques importantes. Dans ce cas des produits comme des amidons modifiés (cationisés) ou des polymères hydrophiles sont ajoutés. Ces produits permettent d'augmenter la force de liaison fibre à fibre en favorisant la création de liaisons hydrogène. L'amidon est, dans ce but, le produit le plus utilisé. Sous sa forme native, il a une faible rétention sur les fibres (50%). Mais, des variétés cationisées ont été développées par fixation de groupements aminés puis quaternisation, qui présentent alors beaucoup plus d'affinité avec la cellulose (rétention de 90 à 95%).

III.2.5. Autres produits

- **Les colorants**

Les papiers colorés sont généralement obtenus par addition à la pâte de matières colorantes synthétiques. Différentes variétés de produits existent, mais il ne seront pas détaillés ici.

- **Antimousses et démoussants**

La pâte à papier peut contenir de l'air provenant des turbulences dans les conduites ou les cuiviers et générer des mousses. Ces bulles d'air sont néfastes, car elles peuvent notamment générer des trous dans la feuille lors de sa formation. Afin de limiter ces problèmes, des anti-mousses ou des démoussants, qui empêchent la formation ou provoquent la destruction des mousses dans les pâtes à papier, sont incorporés à la suspension avant l'envoi sur machine.

- **Biocides**

Les bactéries et les champignons trouvent dans les eaux du procédé des conditions idéales pour leur développement : températures adaptées, présence de nutriments. Ces micro-organismes sont à l'origine d'amas visqueux de couleurs grise ou noire (biofilm) qui s'accumulent dans les zones mortes (moins turbulentes) des circuits. Parfois, ces amas se détachent de leur support et viennent souiller la feuille ou provoquer une casse. Pour éviter, ces problèmes et limiter le développement des bactéries ainsi que des champignons, des traitements de biocides sont effectués.

Il existe 2 grandes classes de biocides (Zippel F. 2001) : les composés de première classe ont des propriétés oxydantes, comme l'acide peracétique, le peroxyde d'hydrogène, l'acide hypochlorique (javel) ou le DMH. Ces composés sont rapidement efficaces mais ne sont pas durables. L'autre classe de composés a une action rapide et rémanente. Ce sont des biocides non oxydants, comme le glutaraldéhyde, le DBNPA (2,2 dibromo-3-nitrilopropionamide) ou le BNPD (2-dibromo-2-nitropropane-1,3-diol).

III.3. Les grandes familles de papier

Il existe au moins deux cents types de papier différent que l'on peut globalement classer en cinq grandes familles:

- Les papiers à usage graphique : journal, magazine, enveloppe, livres
- Les papiers d'emballages : emballage kraft, papier pour carton ondulé
- Les cartons
- Les papiers à usage sanitaires et domestiques : mouchoir, papier hygiénique, essuie-tout, nappe, serviette, essuyage industriel
- Les papiers industriels et spéciaux : papier peint, filtre, cigarette, papier de banque, condensateur

Partie 2 : Conséquences des contaminants de la pâte désencrée et de la pâte thermomécanique sur la machine à papier

Nous venons de voir que les pâtes à papier n'étaient pas seulement constituées de fibres cellulosiques, mais qu'elles véhiculaient également beaucoup d'autres substances, soit naturelles apportées par le bois, comme les substances extractibles, soit ajoutées par les papetiers et les transformateurs. Dans le cas des pâtes désencrées. Dans la partie qui suit, nous allons faire l'inventaire et classer les différents contaminants trouvés dans les pâtes mécaniques et désencrées. Nous nous intéresseront particulièrement à ceux susceptibles d'être à l'origine de la formation de dépôts collants sur machine. Les conséquences liées à la présence de ces contaminants sur le fonctionnement de la machine à papier seront également décrites.

I. Cas des pâtes mécaniques

Leur contamination se trouve principalement sous la forme de matières dissoutes et colloïdales. En effet, près de 5% de substances du bois sont libérées dans la phase aqueuse lors de la fabrication des pâtes à papier (Auhorn et Melzer 1979), ce qui représente 40 kg par tonne de pâte produite (Thornton 1993a). Les substances sont principalement des hémicelluloses, des pectines, des résines et de la lignine (Thornton 1993b ; Thornton et al. 1994 ; Holmbom 1998). De plus, des petites quantités de lignanes, d'acide acétique, d'acide formique, ainsi que différents composés inorganiques peuvent aussi être présents (Eckman et Holmbom 1989; Sjöström 1990; Holmbom 1998). Des facteurs, comme la température ou bien le pH affectent la libération de substances dissoutes et colloïdales (Thornton et al. 1994 ; Örsa et al. 1997).

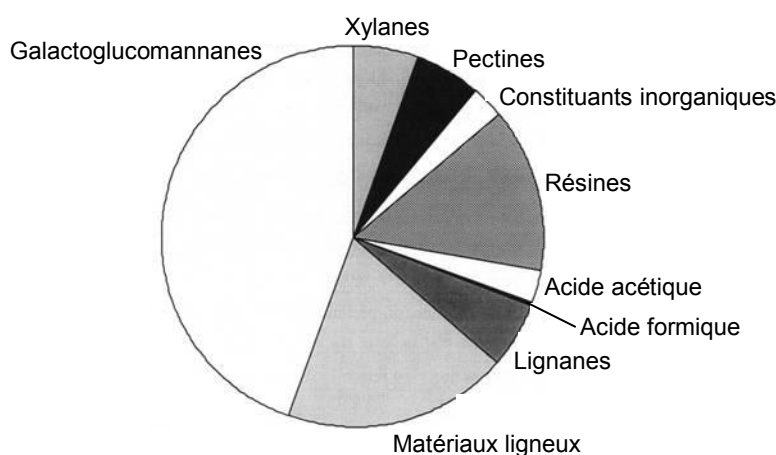


Figure 20 : Substances dissoutes et colloïdales d'une pâte thermomécanique libérées dans la phase aqueuse (Holmbom 1998)

I.1. Les composés phénoliques

Les extraits du bois contiennent une grande diversité de composés phénoliques (Ekman, Holmbom 1989 ; Ekman et al. 1990 ; Pranovich et al. 1994). Certains d'entre eux sont des résidus et des produits de la biosynthèse de la lignine. On trouve également des lignanes qui sont constitués de deux unités phénylpropane liées de plusieurs façons.

Les lignines et les lignanes n'interagissent pas très fortement avec les produits chimiques de papeterie et ne participent pas à la formation de dépôts (Holmbom 1997). Cependant, ces substances peuvent s'accumuler dans les circuits d'eau et contribuer à leur noircissement, ainsi qu'à la diminution de la blancheur du papier, en particulier, dans les cas de circuits d'eaux très fermés.

I.2. Les hémicelluloses et les pectines

Les hémicelluloses libérées dans l'eau lors de la l'élaboration d'une pâte thermomécanique d'épicéa sont des O-acetyl-galactoglucomannanes et des arabinogalactanes acides (Thornton et al 1994 ; Holmbom 1997). Des pectines et arabinoglucuronoxylanes sont aussi libérés. Elles sont dissoutes et s'accumulent dans les eaux du procédé.

- Les hémicelluloses

Ces hétéropolysaccharides ont été décrits dans le chapitre 1 page 20. Dans les bois de résineux, on retrouve principalement les galactoglucomannanes, qui sont particulièrement intéressants. En effet, Sundberg (2000) a montré que leur présence dans du papier, fait à partir de pâtes thermomécanique ou kraft, diminuait l'effet négatif des résines du bois sur la résistance du papier. D'autre part, les hémicelluloses dissoutes, issues de pâte mécanique, permettent de stabiliser la résine colloïdale. En effet, elles vont s'adsorber à la surface des colloïdes qui sont alors stabilisés stériquement ce qui empêche leur agglomération. Cette stabilisation conduit à limiter la formation de dépôts sur machine à papier (Johnsen, 2004). La présence d'hémicelluloses a donc un rôle plutôt positif, si l'on considère les substances colloïdales comme un élément déterminant dans les phénomènes d'encrassement de la machine à papier.

- Les pectines

Les pectines sont des macromolécules composés essentiellement d'acide galacturonique (figure 21) qui sont présentes à moins de 1% dans le bois, et sont insolubles dans l'eau du fait de la présence de fortes interactions intra et intermoléculaires dues aux groupements

carboxyliques qu'elles renferment (Bernard et al., 1980). Cependant, leur solubilisation peut être favorisée par la présence de groupements méthyle issus de l'estérification des fonctions acides par du méthanol. D'une manière générale, tous les facteurs tendant à réduire les possibilités d'association intra et intermoléculaire favorisent leur solubilisation, comme l'ionisation des groupements carboxyliques par un traitement alcalin (notamment un blanchiment au peroxyde d'hydrogène) (Monties et al. 1980, Sundberg et al. 1998). Les pectines solubilisées sont gênantes pour le procédé, elles se trouvent sous forme anionique et peuvent interagir avec des polymères cationiques utilisés dans le procédé papetier (Sundberg et al. 1998 ; Reid et al. 2000). Elles sont par ailleurs sensibles au calcium dissout qui favorise leur co-précipitation avec les particules de résines colloïdales. La présence de pectines dans les pâtes peut donc être considérée comme un facteur aggravant du point de vue de la formation de dépôts (Sundberg K et al 1994).

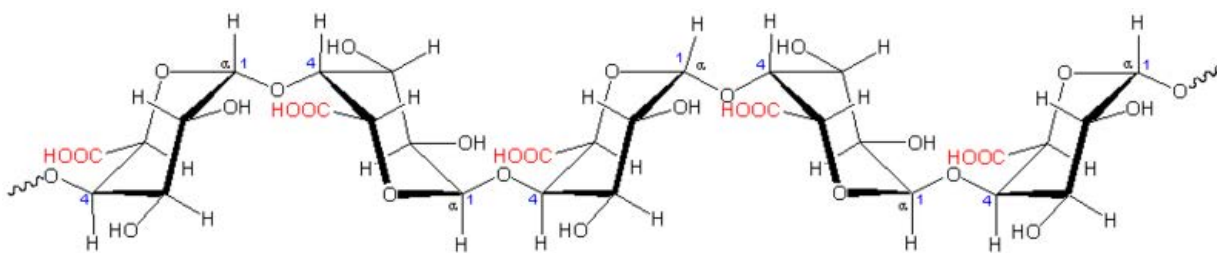


Figure 21 : Molécule d'acide poly-galacturonique

I.3. Les composés lipophiles ou résines

I.3.1. Nature

Ce sont des substances que l'on peut extraire par l'intermédiaire de solvants peu polaires, comme l'éther de pétrole ou le méthylterbutyléther (MTBE). Ils sont composés principalement d'acides gras, d'acides résiniques, de stérols et d'esters d'acides gras et de stérols. Ces substances sont sans doute parmi les plus perturbatrices, en conséquence leur description sera détaillée.

- Les acides résiniques

Ce sont des acides diterpéniques dont le pKa se situe entre 5,5 et 6,5. Ces acides sont faiblement solubles en milieu acide ou neutre et sont connus pour être des substances toxiques dans les effluents (Peng et Roberts, 2000). On les retrouve dans les eaux des pâtes mécaniques sous forme colloïdale ou adsorbés sur les fibres. A pH alcalin, ces acides sont parfaitement solubles. Ils sont présents dans la plupart des bois de résineux à une

concentration de 0,2 à 1% par rapport au bois sec. Les acides résiniques peuvent être classés en deux familles, suivant qu'ils sont de type abiétique ou pimarique (voir figure 17). Le type abiétique possède un groupe isopropyle sur le C₁₃, alors que le type pimarique possède deux groupements sur le C₁₃, un méthyle et un vinyle.

- Les acides gras

Ce sont des acides carboxyliques possédant une chaîne linéaire alkyle, pouvant comporter des insaturations ou non. Les acides gras les plus couramment rencontrés dans le bois ont une chaîne de 16 à 24 atomes de carbone, avec une grande majorité de C₁₈ comportant une, deux ou trois insaturations.

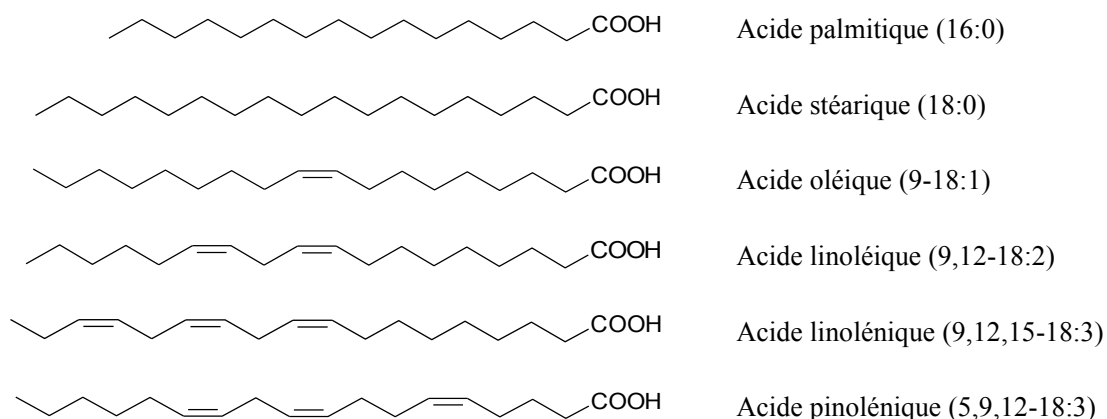


Figure 22 : Exemples de d'acides gras contenus dans le bois

- Les triglycérides et les esters de stérols

Les triglycérides sont des esters d'acides gras et de glycérol. Ils sont insolubles en milieu aqueux. Quant, aux esters de stérol, ce sont des esters composés d'un acide gras et d'un stérol. Cependant, durant le stockage du bois et le traitement alcalin, ces esters sont en partie hydrolysés et les acides gras retrouvent leur forme libre.

Tous ces composés lipophiles vont se disperser dans les eaux de procédé, notamment dans le cas des pâtes mécaniques, lors de l'étape de raffinage. A cause de leur faible solubilité en milieu neutre, ils forment une dispersion colloïdale de résine qui pourra ensuite générer des problèmes lors de la fabrication du papier. Ces aspects sont décrits dans la section suivante.

- Les stérols

Ils constituent un groupe de lipides caractérisés par un noyau cyclopentanophénanthrénique. Chez les plantes, le β -sitostérol (figure 23) est le stérol le plus fréquemment rencontré. Les stérols se distinguent les uns des autres par le nombre et/ou la position des doubles liaisons, ou encore la présence de fonctions alcool ou cétone, de groupements méthyles ou éthyles.

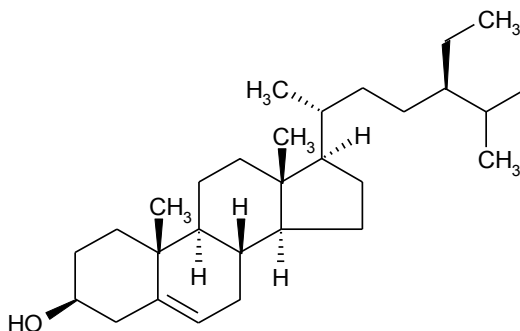


Figure 23 : Formule du β -sitostérol

1.3.2. Problèmes liés aux résines : stabilité/instabilité colloïdale

1.3.2.1. Définition d'un système colloïdal

Le domaine colloïdal est défini à partir de quelques lois décrivant un comportement spécifique de la matière pour une échelle de ses composants colloïdaux s'étalant du nanomètre au micromètre. Le système colloïdal est un mélange, constitué d'au moins une phase dispersée dans un milieu **de dispersion**. La caractérisation principale de ce mélange est l'effet négligeable des effets de gravitation par rapport à ceux de l'agitation thermique, dont la conséquence est l'absence de **sédimentation** des particules colloïdales. À l'autre bout de l'échelle, les particules colloïdales doivent être suffisamment grosses pour que ce ne soit pas un mélange vrai (dans lequel les particules sont dissoutes et non suspendues), c'est-à-dire que ces particules ont une taille supramoléculaire et sont beaucoup plus grosses que les molécules du milieu porteur.

1.3.2.2. Stabilité électrostatique

En premier lieu, la stabilité de la dispersion colloïdale dépend en grande partie de la charge électrique de surface portée par les particules. Cette charge dépend de différents facteurs :

- De la nature des groupements fonctionnels présents sur la surface (-OH, -COOH, -NH₂)
- De l'adsorption d'ions présents dans la solution
- De l'adsorption de polymères

La charge de surface portée par les particules colloïdales est diminuée par la présence d'ions de charge opposée présents dans la fraction aqueuse. En effet, il se forme une couche dans laquelle se trouvent essentiellement des ions de charge opposée (couche de Stern) et plus loin une couche diffuse dans laquelle la concentration en ions de charge opposée est plus faible (figure 24).

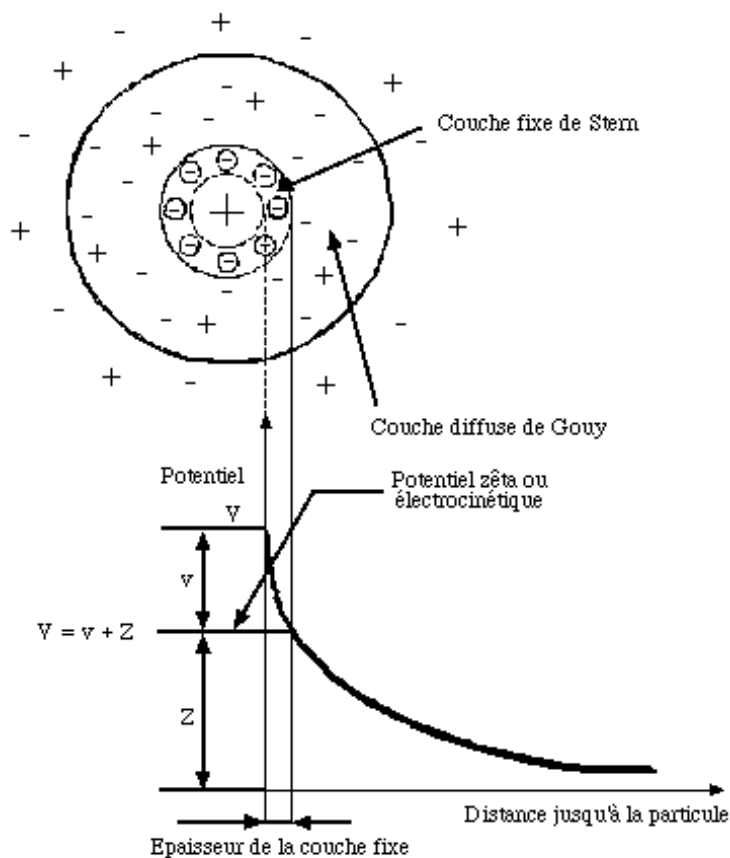


Figure 24 : Représentation schématisée de la couche de Stern et de la couche diffuse dans le cas d'une particule de charge positive (Tardat-Henry et Beaudry J.P. 1992)

Dans la couche diffuse, le potentiel électrique évolue selon l'équation de Gouy et Chapman, où Ψ_0 est le potentiel à la surface de la particule, r est le rayon de la particule, X est la distance de la particule et κ est la longueur de Debye. Cette équation s'applique lorsque le potentiel à la surface de la particule est faible et lorsqu'il y a peu d'adsorption d'ions à la surface.

$$\Psi_x = \Psi_0 \frac{r}{r + X} \exp(-\kappa X)$$

La longueur de Debye est définie par l'expression : $\kappa = \left(\frac{e^2 n_0 Z^2}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}}$

Où e est la charge élémentaire d'un électron, n_0 le nombre d'ions par unité de volume dans la solution, Z le nombre de charges, k la constante de Boltzmann, T la température et ϵ la constante diélectrique du milieu.

Entre ces deux couches (fixe et mobile), se trouve une surface appelé plan de cisaillement. C'est à ce niveau que, lors d'un mouvement de la particule, s'opère la séparation entre la fraction de contre-ions fortement liée à la particule, du fait de sa proximité, et celle insuffisamment liée. Le potentiel électrique mesuré à ce niveau (plan de cisaillement) est une caractéristique de la particule et va traduire son degré de stabilité électrostatique. Ce potentiel est connu sous le nom de potentiel zêta. Un système colloïdal parfaitement stable a généralement un potentiel zêta supérieur à 10 mV (en valeur absolue) Le potentiel zêta est fonction d'une part des caractéristiques de charge de la particule et, d'autre part, de la concentration en ions dans la phase aqueuse. En effet, plus celle-ci est élevée plus la couche de Stern sera importante et par conséquent plus le potentiel électrique au plan de cisaillement sera faible (Alén et Selin 2007). Il est donc possible de modifier la stabilité électrostatique des dispersions colloïdales en modifiant la force ionique du milieu.

La stabilité des particules est gouvernée par la répulsion électrostatique et les forces de Van der Waals. Ces interactions sont décrites par la théorie DLVO (Derjaguin, Landeau, Verwey et Overbeek) : l'énergie d'interaction est la somme de l'énergie d'attraction de Van der Waals et de l'énergie de répulsion électrostatique.

Dans le cas des émulsions de résines de bois, les gouttelettes sont stabilisées électrostatiquement dans les systèmes d'eaux propres. Les acides gras et résiniques sont localisés à l'interface gouttelette-eau avec les groupements carboxyles orientés vers la solution. Les composés neutres comme les triglycérides, les esters de stérols et les stérols forment le corps de la gouttelette (Qin et al. 2003). La taille de ces particules généralement rapportée est comprise entre 0,1 à 1 μm avec une valeur moyenne de 0,2 à 0,3 μm (Allen 1975 ; Sundberg et al. 1996). Le pH n'aurait pas d'effet significatif sur la taille des particules (Alén et Selin 2007).

Dans la pâte, les particules de résines colloïdales portent donc le plus souvent une charge de surface négative, qui les stabilise du fait de la présence de forces de répulsion et préviennent leur agglomération (Holmbom 2004). La stabilité de la solution peut être estimée par mesure du potentiel zêta. En effet, plus le potentiel zêta augmente (en valeur absolue), plus la stabilité de la solution augmente.

1.3.2.3. Stabilité stérique

La stabilisation stérique des colloïdes est liée à la présence de polymères dans la phase aqueuse. Ces polymères peuvent avoir la capacité de s'adsorber à la surface des particules colloïdales. Dans le cas des pâtes mécaniques, les hémicelluloses et plus particulièrement les galactoglucomannanes sont décrits comme pouvant s'adsorber sur les particules de résines colloïdales. L'adsorption de ces hémicelluloses permet alors de former une couche externe qui prévient de l'agglomération des particules colloïdales par encombrement stérique.

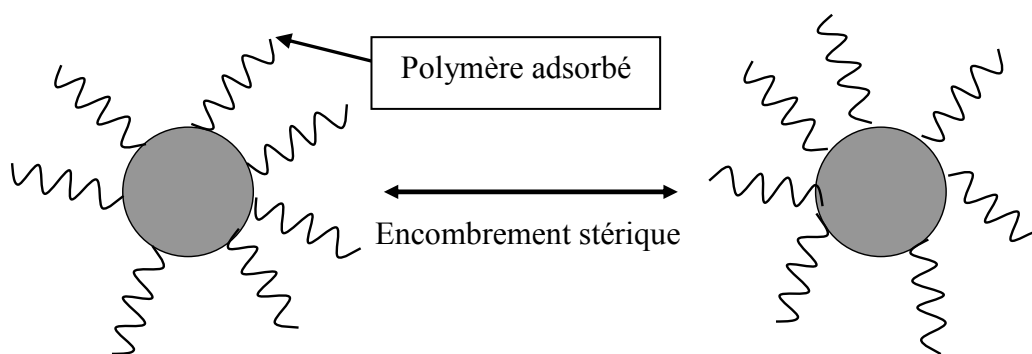


Figure 25 : Schéma de la stabilisation stérique

La présence de cette couche protectrice d'hémicelluloses à la surface des colloïdes est rapportée dans la littérature et elle augmente la résistance des particules aux phénomènes de déstabilisation par neutralisation de charge (Swerin et al. 1993 ; Thornton et al. 1994).

La stabilisation stérique est donc décrite comme particulièrement importante pour éviter l'agglomération des colloïdes et le phénomène de formation de dépôts sur machine à papier.

1.3.2.4. Conditions favorisant la déstabilisation

- **Influence de la force ionique**

La présence d'ions favorise la génération d'agglomérats et de points collants. L'addition de CaCl_2 , par exemple, a été utilisée en laboratoire pour montrer la stabilité et les phénomènes d'agglomération des colloïdes présents dans les résines (Swerin et al. 1993 ; Sundberg K. et al 1994 ; Otero et al. 2000). Les cations réduisent le potentiel de surface des colloïdes et par conséquent, la répulsion entre les colloïdes, ce qui favorise l'agglomération des particules. Néanmoins, les résines du bois, du fait de leur bonne stabilité stérique, résistent généralement très bien à l'augmentation de la force ionique. Inversement, les colloïdes provenant de la pâte désencrée sont très sensibles à l'augmentation de la concentration en

sels comme CaCl_2 du fait de leur faible stabilisation stérique. Ce manque de stabilité peut être associé au plus faible rapport glucomannanes/colloïdes (Delagoutte et al. 2006). De plus, la déstabilisation est accentuée sans doute du fait des conditions alcalines du repulpage.

- **Influence du pH**

Dans les usines, les problèmes de dépôts sont le plus couramment rencontrés entre pH 6.0 et 8.5 (Allen 1988 ; Back 2000). En effet, un pH acide diminue le potentiel zêta ce qui a pour conséquence de favoriser l'agglomération de particules dispersées. A l'inverse, un pH alcalin favorise la solubilisation de la résine qui devient alors sensible à la complexation par des cations divalents tels que Ca^{2+} . Il en résulte la formation de savons de calcium qui sont susceptibles de se déposer (Sihvonen et al 1998).

- **Influence des polyélectrolytes**

L'adsorption de polymères cationiques, tels que le polychlorure de diallyldiméthylammonium (polydadmac), la poly(éthylèneimine) (PEI), la polyamine (PAM) ou le chlorure de polyaluminium (PAC) à la surface de particules de résines colloïdales, permet de réduire le potentiel zêta des particules (en valeur absolue) et, par conséquent, de les agglomérer et de les sédimenter par centrifugation (Zabihian et al. 2002 ; Sundberg et al.1993 ; Ravnjak et al. 2003). La concentration optimale en polymère (pour obtenir une déstabilisation maximale) dépend de la densité de charge de ces polymères. Les polymères ayant des densités plus élevées ont les concentrations optimales les plus faibles (Zabihian et al. 2002).

- **Influence du blanchiment alcalin**

Le blanchiment, notamment celui au peroxyde d'hydrogène, peut avoir une forte influence sur les substances dissoutes et colloïdales. Par exemple, les glucomannanes sont désacétylés à cause des conditions alcalines imposées par le blanchiment au peroxyde (Holmbom et al. 1991). La solubilité plus faible des glucomannanes désacétylés dans l'eau conduit à une réadsorption des glucomannanes sur les fibres (Holmbom et Al. 1995) qui ne sont plus disponibles pour s'adsorber à la surface des particules de résine. Le blanchiment provoque la libération d'acide acétique dû à la désacétylation des glucomannanes, ce qui conduit à une moins bonne stabilité stérique des substances colloïdales.

II. Cas des pâtes désencrées

Les contaminants décrits précédemment (résines, hémicelluloses) sont présents également dans ces pâtes. Néanmoins, leurs teneurs seront réduites par rapport aux pâtes mécaniques. En effet, la fabrication du papier (avant son recyclage) a permis le lavage d'une partie de ces substances. D'autre part, le procédé de désencrage est, la plupart du temps, conçu façon à favoriser l'élimination des matières dissoutes et colloïdales par le biais des différentes étapes d'épaississement et de re-dilution de la pâte produite, générant un effet de lavage à contre-courant.

Cependant, la pâte désencrée comporte des contaminants spécifiques qui trouvent leur origine dans les différents additifs qui ont été ajoutés au papier lors de sa fabrication ou de sa transformation. Parmi les contaminants les plus perturbateurs, les stickies jouent un rôle important. Cette dénomination regroupe toutes les particules collantes qui sont retrouvées dans la pâte désencrée. Ces matériaux collants sont très gênants car ils peuvent être à l'origine de perturbations importantes de la machine à papier.

L'origine des stickies peut cependant être très variable (colles, polymères...), tout comme leurs manifestations durant la fabrication du papier (dépôts, casses, dégradation de la qualité du papier ...). Nous allons donc décrire ces différents aspects en détail dans les sections qui suivent.

II.1. Les problèmes liés aux stickies

Les contaminants collants ou stickies, causent de nombreux problèmes à tous les niveaux depuis la mise en pâte jusqu'à l'utilisation du papier. Par exemple, ils peuvent se déposer en divers endroits du circuit de préparation de la pâte. En effet, certaines de ces particules ont tendance à flotter à la surface des cuiviers et y forment un film qui est susceptible de se déposer sur les parois lors des changements de niveau, ou lors des vidanges (Allen, 1980). De plus, ces stickies peuvent encrasser les équipements, tels que les épurateurs, ce qui réduit leur efficacité (Hayes et Kauffman, 1993). On peut aussi retrouver des dépôts dans les lignes de désencrage (Andrews, 1993) ou à la caisse de tête (Fogarty, 1993).

Un encrassement des toiles et des feutres de la machine peut aussi apparaître du fait de l'accumulation de ces matériaux collants. Il en résulte une diminution de l'égouttabilité qui entraîne une diminution de la vitesse de la machine et donc une baisse de production. A ce problème de perte de machinabilité s'ajoute aussi la nécessité d'arrêter la machine à papier pour nettoyer ou changer les habillages (feutres, toiles) encrassés, ce qui engendre des coûts additionnels (produits de nettoyage, toiles, pertes de production lors des arrêts...)

Des dépôts peuvent également apparaître sur les rouleaux au niveau de la section presse qui peuvent ensuite s'arracher après avoir pris du volume et provoquer des taches sur la feuille voire des casses machine. On peut retrouver enfin ce problème sur les rouleaux sécheurs : des stickies s'y déposent, puis les fibres y adhèrent, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du sécheur et occasionne aussi parfois des casses de la feuille (Coenen, 1990; Guest, 1990).

Les stickies ont également un impact négatif sur la qualité de la feuille. En effet, ils provoquent des trous et des tâches translucides (Duffy et Aston, 1989). Ces tâches apparaissent lors du séchage lorsque certains adhésifs thermo-fusibles fondent dans la feuille. De plus, les stickies posent aussi des problèmes lors de l'impression à grande vitesse et de la transformation du papier (Doshi, 1991).

Ainsi, les stickies représentent une perte d'argent considérable. A titre d'exemple, cette perte était estimée à plusieurs millions d'euros pour l'usine qui fabrique du papier journal, avec laquelle nous avons travaillé dans le cadre de cette étude. Il est donc primordial de comprendre le mécanisme de formation de ces stickies pour espérer les éliminer.

II.2. Les sources de stickies

La lutte contre les stickies est rendue particulièrement difficile du fait de leurs origines extrêmement variées. La figure 26 décrit les principales sources de matières collantes.

On distingue deux grandes familles de composés. Les substances naturelles provenant du bois et dont nous avons fait une description dans le chapitre précédent et les produits d'origine synthétique. Parmi ces derniers toute une variété de produits peuvent être rencontrés : adhésifs, souvent décrits comme une source majeure, produits de couchage, encre... Ces différents produits vont être décrits dans les paragraphes qui suivent.

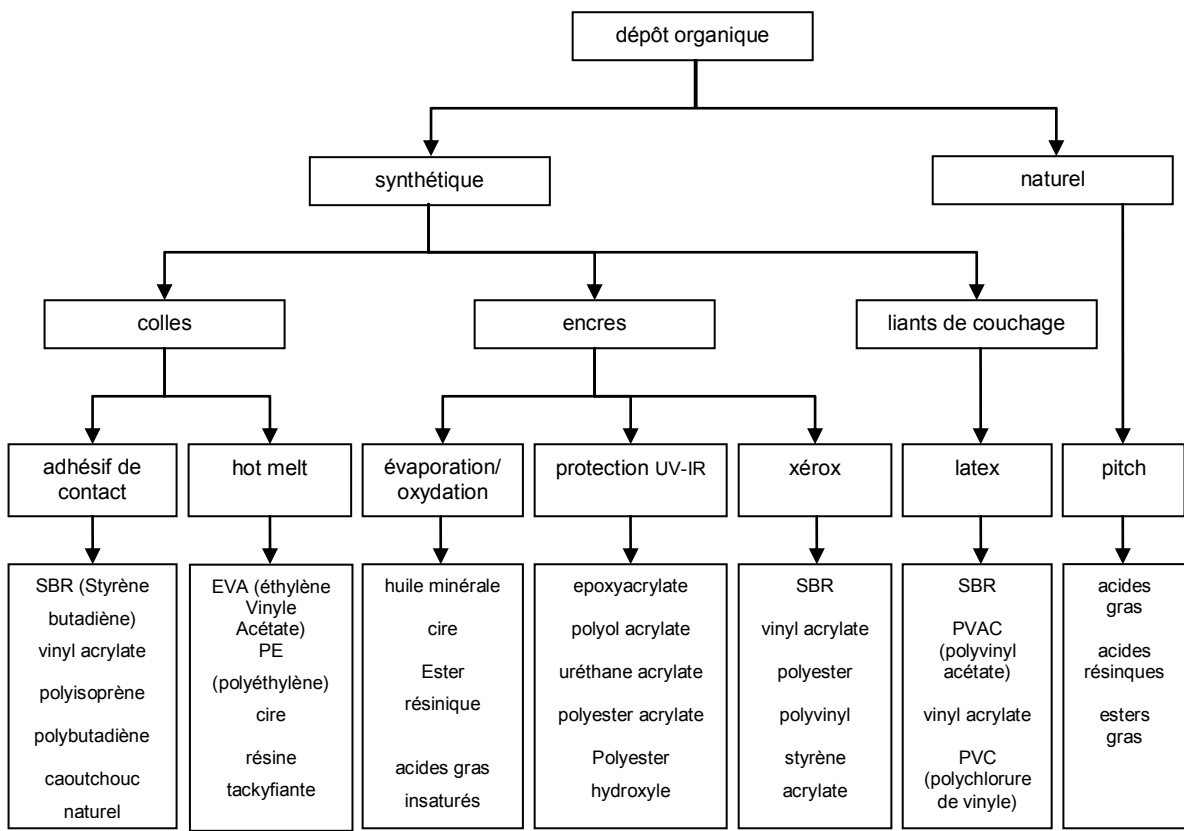


Figure 26 : Contaminants collants retrouvés dans les vieux papiers (D'après Moreland, 1986)

II.2.1. Les adhésifs

Cette première source de stickies regroupe tous les adhésifs ajoutés lors de la transformation des papiers et cartons. Les colles sont présentes sous différentes formes, reliures de livres, rabats d'enveloppes, rubans adhésifs, étiquettes... Les adhésifs sont décrits comme une source très importante de stickies lors du recyclage des vieux papiers (Hayes et Kauffman, 1993). Ils sont composés de constituants très variés comme le montrent les tableaux 4 et 5. En effet, ils sont généralement constitués d'un ou plusieurs polymères de base, de résine collante appelée « tackifiant », de cire, de plastifiants... Le mélange des polymères et des additifs change considérablement les propriétés et les caractéristiques des adhésifs. En papeterie, les familles d'adhésifs les plus utilisées sont les colles thermo-fusibles (à base de polymère de type EVA), les colles sensibles à la pression (souvent à base de polymères acryliques) dites « PSA » (pour Pressure Sensitive Adhesives), ainsi que les dispersions d'acétate de polyvinyle ou de polyéthylène vinyl acétate. Ces films d'adhésifs se fragmentent plus ou moins lors de la remise en suspension du papier et donnent naissance à de petites particules souvent collantes, déformables, et par conséquent, difficiles à éliminer et particulièrement perturbatrices.

**Tableau 4 : Différents types de polymères utilisés dans la formulation d'adhésifs
(D'après Wade, 1987)**

Utilisation	Polymères rencontrés
Enveloppes autocollantes	Amidon, acryliques, caoutchouc naturel, polyisoprène
Sac papier	Amidon
Cartons ondulés	Copolymère éthylène vinyle acétate, polyéthylène
Ruban adhésif	caoutchouc naturel, amidon, styrène butadiène
Reliure de magazine	styrène butadiène-styrène, acétate de vinyle éthylène
étiquettes	styrène butadiène
Papiers cirés	Polyéthylène, copolymère éthylène vinyle acétate
Carton de lait	Polyéthylène

**Tableau 5 : Composés utilisés pour la fabrication des colles dans l'industrie papetière
(Blanco and Al., 1997)**

Polymères		Résines collantes (tackifiant)	Cires	Autres additifs
Système thermoplastique	Système réactif			
Copolymères d'acide	Époxyds	Résines de styrène	Paraffines	Antioxydants
Polyoléfines amorphes	Polyesters	Résines de copolymères de styrène	Microcristallines	Plastifiants liquides et solides
Caoutchouc butylique et oléinique	Polyuréthanes	Résines α-pinène	Microcristallines oxydées	Charges
Dialcools		Résines β-pinène	Synthétiques	Agents anti-mousses
Copolymères d'éthylène acétate de vinyle		Résines de dipentènes	Synthétiques oxydées	Dispersants
Copolymères d'acrylique éthylène		Rosines	Cires d'ester	Conservateurs
Terpolymères d'éthylène		Gommes hydrocarbonées	Cires de polyéthylène	
Polyacyliques		Gommes estérifiées		
Polyamides		Résines hydrocarbonées C-5		
Polyisobutènes		Résines hydrocarbonées C-9		
Polyesters		Résines phénoliques		
Polystyrènes		Résines aromatiques		
Acétate de polyvinyle		Résines de phénol terpène		
Polyvinyle butyral		Polyterpènes		
Polyéthylènes		Huiles de paraffine		
Polyéthylènes atactiques		Résines indènes		
Copolymères de styrène		Polybutadiènes		
Copolymères de styrène isoprène		Copolymères d'éthylène méthyle toluène		
Copolymères de styrène éthylène butadiène		Copolymères d'éthylène vinyle toluène		
Polychloropènes		Méthyle indène		
Polyisoprènes				
Acrylonitriles				
Copolymères du glycol				
Caoutchouc naturel				

II.2.2. Les produits de couchage

De nombreux papiers et cartons sont dits « couchés », c'est-à-dire qu'une couche à base de pigments est déposée sur une ou deux faces du papier. Le couchage permet de modifier les caractéristiques de surface, notamment en obtenant un état de surface plus lisse qui permet une meilleure qualité d'impression. D'autres caractéristiques sont améliorées comme la blancheur, le brillant, la douceur.

Les « sauces » de couchages se composent en général de 80 à 92% de pigments fins, de 8 à 20% de liants assurant la cohésion de la couche et enfin, d'additifs souvent rajoutés afin d'améliorer les propriétés rhéologiques (Vallette et De Choudens, 1989).

- **Les pigments**

Ce sont, en général, les mêmes matières minérales que celles ajoutées au papier, elles sont appelés charges lorsqu'elles sont ajoutées à la suspension fibreuse et pigments quand elles sont déposées à la surface du papier. Cependant, pour leur utilisation en couchage, la granulométrie de ces particules doit être beaucoup plus fine, avec une pureté supérieure. Les deux produits les plus utilisés sont le kaolin et le carbonate de calcium, qui représentent 90% des pigments utilisés dans cette application. Sont utilisées également d'autres substances minérales comme le dioxyde de titane, le talc, le sulfate de calcium ou bien des pigments plastiques comme le polystyrène.

Ces pigments sont utilisés en dispersion dans l'eau afin d'augmenter leur surface spécifique. Mais, les matières minérales ayant tendance à s'agglomérer, un dispersant est ajouté en faible quantité (0,2 à 1%) tels que le tri-polyphosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium ou bien le polyacrylate de sodium.

- **Les liants**

Une fois les pigments dispersés, un liant, appelé également adhésif, est ajouté, afin d'assurer la cohésion entre la couche déposée et le papier.

Les liants peuvent être de trois origines différentes :

- *Végétale* : les amidons de maïs ou de blé, les féculs et les protéines de soja (USA)
- *Animale* : la caséine, provenant du lait de vache, utilisée de façon plus anecdotique.
- *Synthétique* : les latex, les styrène-butadiènes, les acryliques, les acétates de polyvinyle ou bien les alcools polyvinyliques.

Un autre liant utilisé est la CMC (carboxyméthylcellulose), elle est préparée à partir de cellulose purifiée et possède diverses propriétés telles que pouvoir liant, filmogène, dispersant, gélifiant, stabilisant.

- **Les problèmes associés aux produits de couchage**

Les produits de couchage se dispersent relativement bien au cours de la remise en suspension, mais il arrive qu'ils forment des pastilles (agglomérats mal désintégrés incluant pigments et liants). Par ailleurs, les latex deviennent collants à haute température et possèdent dans ces conditions des propriétés similaires à celles des adhésifs sensibles à la pression. Enfin, certains latex sont aussi des collecteurs de substances colloïdales chargées (Doshi, 1991).

II.2.3. Autres

- **Les agents de collage**

De part leur nature (acide résiniques, ester comportant des chaînes hydrophobes), les agents de collage peuvent, après dispersion dans l'eau lors du repulpage, contribuer aux problèmes de stickies. Cependant, le rôle de ces agents semble toutefois relativement limité.

- **Les encres**

Il existe différentes techniques d'impression : typographie, offset, héliogravure, flexographie, laser et xérogaphie. La formulation des encres est fonction du procédé d'impression, du type de support, du mode de séchage... Cependant une encre est formulée selon trois composantes principales (Blayo 1999) :

- Le pigment : substance colorée de structure cristalline variée, insoluble dans le liquide servant à véhiculer l'encre et très finement divisée. Il est responsable de la couleur.
- Le liant : il a pour rôle de fixer le pigment au support d'impression. Il dépend essentiellement du mode de séchage.
- Les additifs : ce sont des produits de nature variée utilisés pour améliorer certaines propriétés de l'encre.

En raison de la variété dans leur composition, les particules d'encre ne peuvent pas être éliminées par une stratégie unique, certaines sont solubles dans l'eau et ne peuvent pas être éliminées par les techniques conventionnelles basées sur le caractère hydrophobe (Galland et al. 1998). De plus, la taille des particules d'encre après la remise en suspension est assez dispersée suivant le type d'impression (Schriver 1996). Cependant, même si de par leur nature il est probable qu'elles participent aux problèmes de stickies, les encres ne semblent pas avoir, malgré tout, une contribution très importante en regard d'autres matériaux tels que les adhésifs par exemple.

II.3. Classification des stickies

Il existe différentes possibilités de classement de ces particules : selon leur origine, leurs propriétés, leur taille ou leur façon d'être générées dans le procédé. Néanmoins, il semble que leur taille et leur mode de formation soient les moyens de classement les plus utilisés. En ce qui concerne la taille, nous distinguons deux populations de particules. Celles ayant une taille supérieure à 100-150 μm de diamètre (Doshi, 1997 2003) en considérant des particules sphériques, appelés macro-stickies et celles ayant une taille inférieure à cette limite appelées micro-stickies. Cette distinction est importante, car seule la population de macro-stickies sera sensible aux étapes d'épuration par classage fin. En revanche, les micro-stickies seront davantage sensibles à la flottation qui permet souvent de les éliminer partiellement.

Une autre approche couramment utilisée repose sur le concept de stickies primaires et secondaires. Dans le cas des stickies primaires, il s'agit de fragments de colles insolubles qui se forment par fragmentation de film d'adhésifs contenus dans les papiers récupérés. Ces particules collantes sont dites primaires, car elles sont présentes dès le début du procédé. A l'inverse, les stickies secondaires se forment dans un deuxième temps et, le plus souvent, à l'approche de la machine à papier. Ces matières collantes résultent de la précipitation de matières dissoutes ou colloïdales consécutivement à des modifications des conditions de la pâte. Contrairement, au cas des stickies primaires qui ne sont rencontrés que dans les pâtes désencrées, les stickies secondaires peuvent, eux, se former dans tous les types de pâtes suffisamment riches en matières dissoutes et colloïdales. Les pâtes mécaniques sont, de ce point de vue, particulièrement sensibles à ce phénomène connu davantage sous le nom de « pitch ».

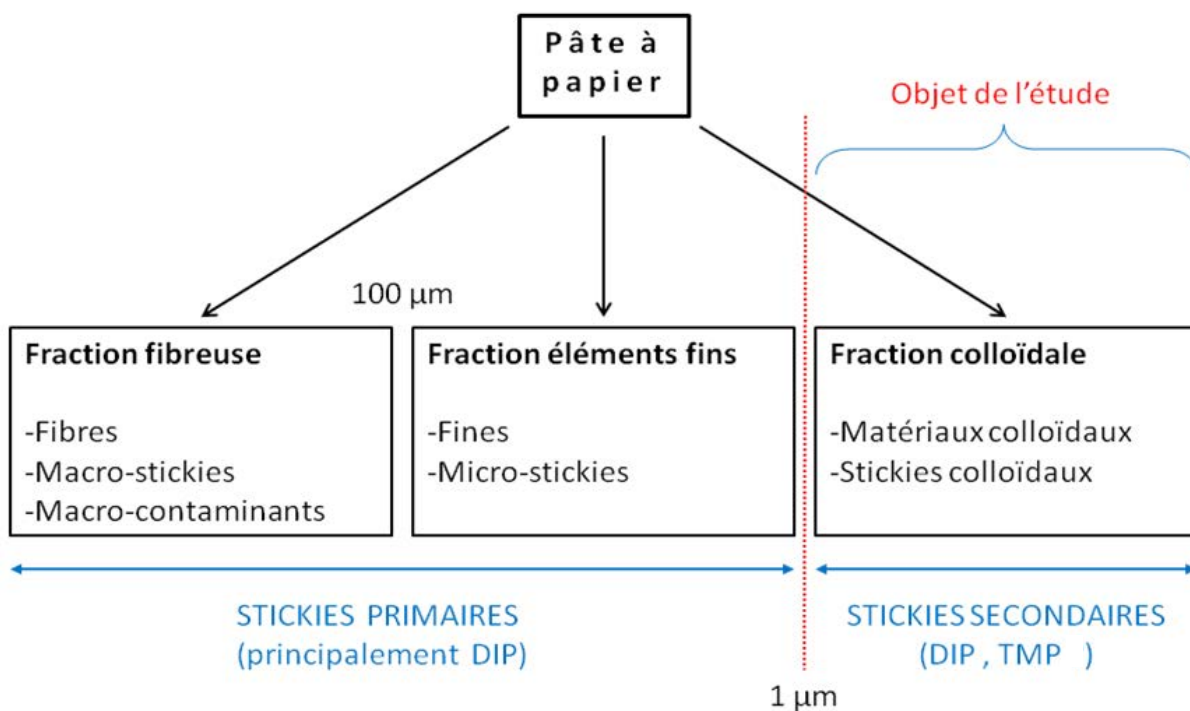


Figure 27 : Classification des stickies

De plus, la fermeture progressive des circuits d'eau durant les dernières années afin de limiter la consommation d'eau fraîche, contribue à augmenter la concentration en matières dissoutes et colloïdales et par conséquent le risque de formation de stickies secondaires. Si la gestion des stickies primaires est relativement bien maîtrisée (épuration, flottation...), il n'en est pas de même pour les stickies secondaires. En effet, hormis quelques cas particuliers bien identifiés (annulation de charge, par exemple), les phénomènes d'agglomération et de précipitation sont très difficiles à prévoir. Ainsi, les usines subissent parfois de véritables crises de stickies sans en comprendre complètement les origines. Il semble, par ailleurs, que l'utilisation de mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique soit un facteur aggravant qui renforce l'apparition de ces phénomènes.

Contrôler la formation de ces stickies et trouver une stratégie pour limiter leur apparition est devenu un enjeu majeur. Il est donc important de faire un état des lieux des substances dissoutes et colloïdales présentes dans le procédé papetier, ainsi que de connaître les interactions entre elles et avec d'autres substances chimiques.

III. Cas des mélanges de pâtes

Le mélange des pâtes thermomécaniques et désencrées est considérée par les papetiers comme problématique. Les usines utilisant de tels mélanges font souvent face à une augmentation des phénomènes d'encrassement, liés à l'apparition de stickies secondaires consécutifs à des interactions entre composés de la pâte thermomécanique et de la pâte désencrée (Dechandt et al. 2004 ; Lenes et al. 2001 ; Allen 2002). Ce phénomène n'est encore pas très bien compris, mais il semble que la précipitation de substances dissoutes et colloïdales en soit la principale origine. Des études en laboratoire simulant le mélange de pâtes désencrée et thermomécanique ont montré clairement cet effet (Lenes et al. 2001).

Cependant, Johnsen et Lenes (2004) ont mis en évidence que les xylanes et les acides galacturoniques des eaux de la pâte désencrée pouvaient avoir un effet stabilisant sur les résines du bois, meilleur encore que les galactoglucomannanes de la pâte thermomécanique. Ce résultat est toutefois en contradiction avec ce que montre Sundberg et al. 1994. Ceux-ci au contraire montrent que les acides galacturoniques libérés lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène d'une pâte mécanique ont la capacité d'agglomérer les résines colloïdales en présence de calcium.

La différence de pH entre ces deux types de pâtes avant leur mélange est aussi une raison avancée par certains auteurs pour expliquer cette déstabilisation. Pourtant, Castro et Dorris (2004) ont remarqué une augmentation des phénomènes d'encrassement alors que le pH de la pâte thermomécanique était augmenté donc plus proche de celui de la pâte désencrée. De plus il n'y aurait pas réellement de choc de pH du fait de la présence de carbonate de calcium qui tamponne le milieu. D'autre part, la teneur en calcium dissout plus élevée de la pâte désencrée pourrait être une cause possible favorisant l'agglomération des colloïdes de pâte thermomécanique.

En laboratoire, il a été montré que les matériaux dissous et colloïdaux de la pâte thermomécanique non blanchie s'agglomèrent et précipitent en présence de pâte désencrée, ou plus probablement s'adsorbent sur les fibres de la pâte désencrée lors du mélange des pâtes (Sarja 2007).

IV. Conclusion

L'état des lieux relatif à la fois à la contamination des pâtes (désencrée et thermomécanique), aux perturbations qu'elles engendrent sur les machines à papier et aux mécanismes proposés concernant l'origine de ces dernières montrent bien la complexité des phénomènes mis en jeu. Les interactions entre pâte désencrée et thermomécanique sont bien décrites en termes de conséquences (augmentation des casses stickies...), mais peu de travaux décrivent les mécanismes expliquant l'origine de ces problèmes. De nombreux points restent donc à étudier concernant le rôle des différents éléments contenus dans ces pâtes. Reste néanmoins que les travaux de Sarja (2007) semble constituer un bon départ mettant en évidence une interaction entre colloïdes de pâte thermomécanique et MES de pâte désencrée. C'est donc dans cette direction que nous orienterons nos travaux.

Matériels et méthodes

I. Développement du capteur de turbidité

Le capteur permet d'estimer la concentration en colloïde de la pâte thermomécanique. Il a été installé sur la conduite de pâte juste avant son stockage en silo. Cet équipement est composé de 2 modules : un préleveur et une cellule de centrifugation couplée à la mesure de turbidité.

I.1. Le préleveur

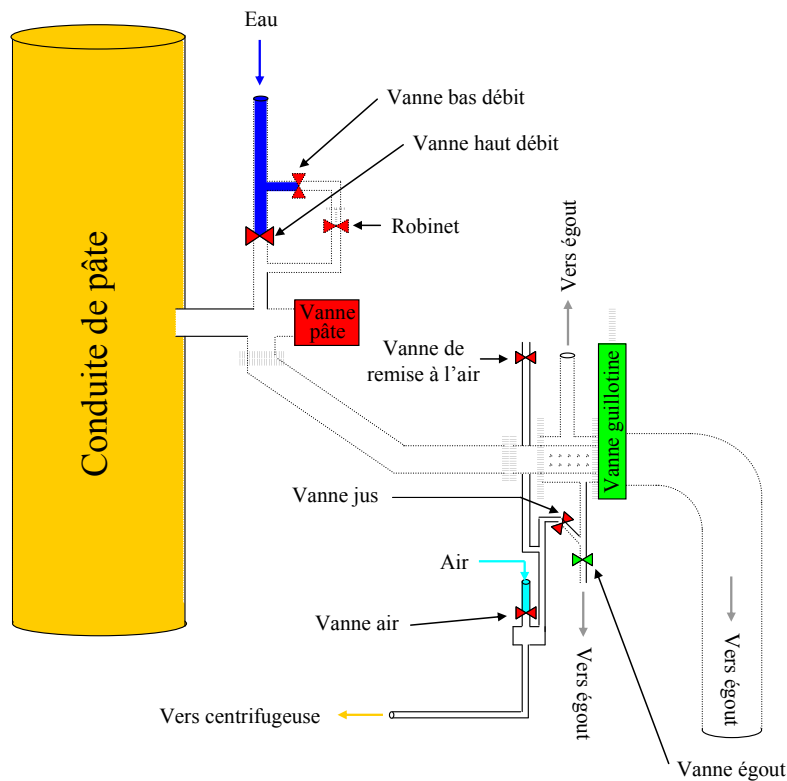


Figure 28 : Schéma de principe du préleveur

Le préleveur est directement connecté à la conduite de pâte thermomécanique et permet de produire un filtrat à partir de la pâte, qui est concentrée à ce niveau (10% de consistance). Le prélèvement de pâte thermomécanique est effectué grâce à la pression existant dans la conduite principale de pâte. Lorsque la vanne de pâte s'ouvre, la pâte est injectée dans un tube muni de petits trous (de 1 mm), puis cette vanne se referme. Ensuite, la pâte est poussée par de l'eau à faible débit (4l/min) et un filtrat s'écoule par l'intermédiaire des trous. Le filtrat est recueilli dans un petit réservoir avant d'être envoyé vers la cellule d'analyse grâce à un flux d'air. Après chaque prélèvement, le système est totalement nettoyé par de l'eau fraîche à haut débit (120l/min), pour éviter tout risque d'encrassement.

I.2. La cellule d'analyse

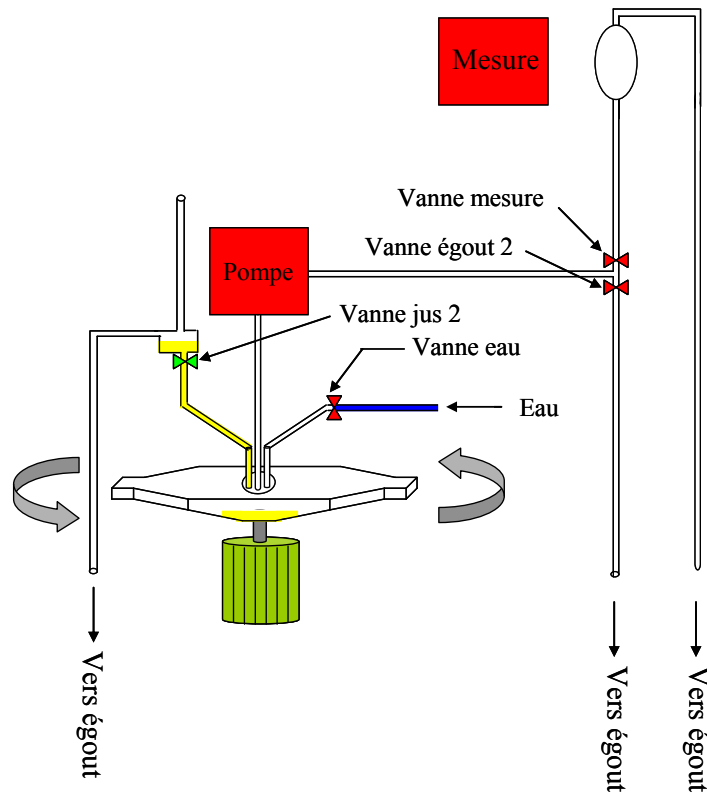


Figure 29 : Schéma de principe de la cellule d'analyse

A son arrivée à la cellule d'analyse, le filtrat est de nouveau stocké dans un réservoir qui a pour fonction de fixer le volume de filtrat à centrifuger à 20ml. Le surplus de filtrat est évacué vers l'égout par débordement. Une fois, le volume de filtrat ajusté, la vanne « jus 2 » s'ouvre et le filtrat s'écoule par gravité dans un rotor pour y être centrifugé 8 minutes à 1500 g. Le surnageant du filtrat centrifugé est alors transféré à l'aide d'une pompe péristaltique vers une cellule de mesure où la turbidité est déterminée à l'aide d'un faisceau lumineux émis par une diode de longueur d'onde $\lambda=870$ nm qui passe à travers le surnageant. Les intensités transmise et diffusée (à 90°) sont mesurées et la turbidité est donnée par l'équation :

$$T_c \propto \frac{I_{\text{Diff}}}{I_{\text{Trans}}}$$

Avec T_c = turbidité centrifugée
 I_{Diff} = intensité diffusée
 I_{Trans} = intensité transmise

Les données fournies par le capteur sont stockées et sont analysées par la suite. Le module d'analyse est lavé à l'eau claire avant la mesure suivante.

II. Préparation des suspensions colloïdales et des fractions solubles des pâtes thermomécanique et désencrée

Au cours de l'étude, différents types de colloïdes ont été utilisés, tous issus de pâte thermomécanique ou de pâte désencrée, mais avec des procédures de préparation différentes.

II.1. Les colloïdes modèles

Les substances extractibles de la pâte (désencrée ou thermomécanique) sont extraites à l'hexane grâce à un extracteur Soxhlet. L'hexane est ensuite évaporé et la quantité d'extrait sec est pesée avant d'être dissous dans une petite quantité d'acétone. La solution résultante est diluée dans un grand volume d'eau distillée provoquant la précipitation des extractibles sous la forme d'une dispersion colloïdale dont la concentration est de l'ordre de 80 mg/l et correspond à une turbidité d'environ 100 fnu. Pour finir, l'acétone résiduelle contenue dans la phase aqueuse est éliminée par dialyse à l'aide d'une membrane de 12 kd (Sundberg A. et al. 1996).

Ces colloïdes sont très sensibles à la déstabilisation électrostatique et sont de bons modèles pour étudier l'action de différents systèmes vis-à-vis de leur stabilité.

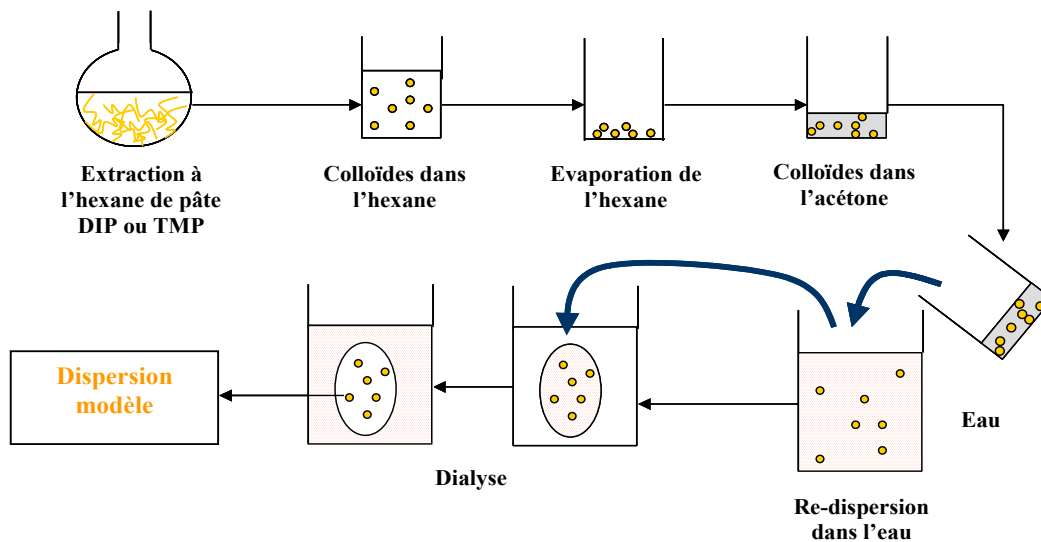


Figure 30 : Protocole pour la préparation de dispersions de colloïdes modèles (Delagoutte T. 2007)

II.2. Les colloïdes natifs

Ces colloïdes natifs contrairement aux modèles, conservent leur environnement naturel et sont stabilisés stériquement. Ils peuvent être obtenus soit à partir de pâte concentrée, soit à partir de pâte prélevée en usine.

II.2.1. A partir de pâte concentrée

La pâte désencrée ou thermomécanique (environ 30%) est désintégrée dans de l'eau distillée à 60°C, à 2% de concentration durant 1 heure. L'enrichissement de l'eau en matières colloïdales est atteint après 2 ou 3 cycles. Pour ce faire, la pâte est épaissie et le filtrat produit est utilisé pour diluer un nouvel apport de pâte. L'eau enrichie au dernier cycle est centrifugée (10 min à 3000 g) et le surnageant qui contient les substances dissoutes et colloïdales de la pâte est recueilli.

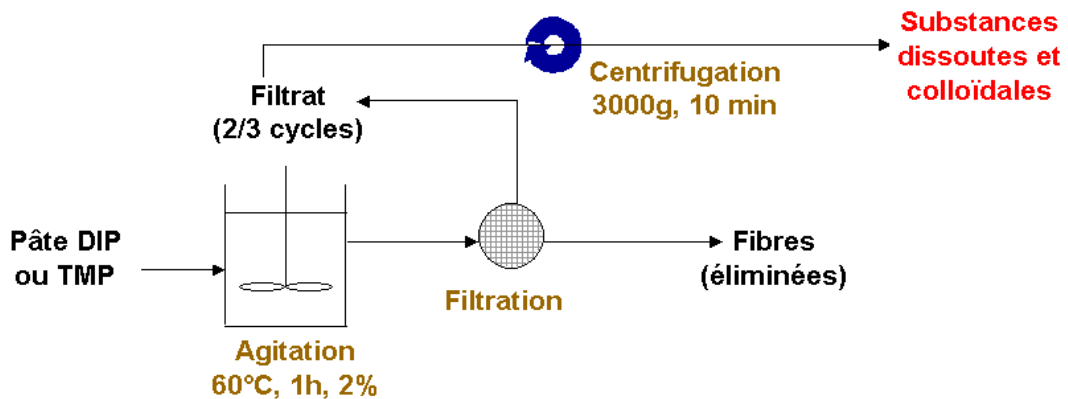


Figure 31 : Protocole pour la préparation de dispersions de colloïdes modèle

II.2.2. A partir de pâte prélevée en usine

En usine, les colloïdes ont été directement extraits de la pâte (désencrée ou thermomécanique) par filtration sur tamis de 100 µm puis par centrifugation du filtrat à 3000 g pendant 30 et 10 min pour la pâte désencrée et la pâte thermomécanique, respectivement.

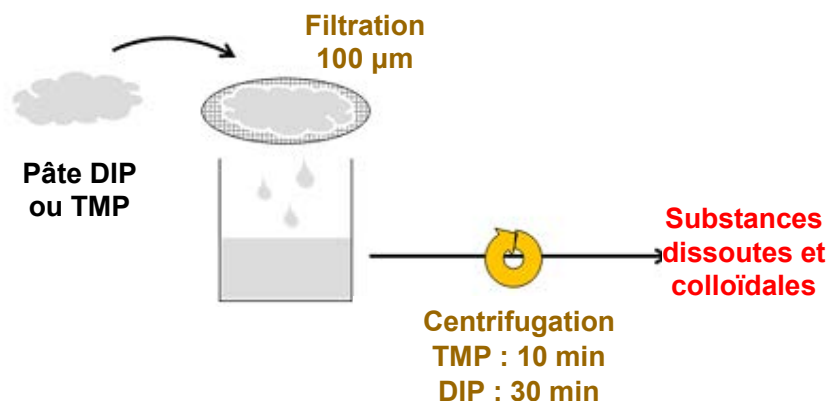


Figure 32 : Protocole pour la préparation de dispersions de colloïdes natifs à partir de pâte prélevée en usine

Un protocole a également été mis en place en usine afin d'obtenir un surnageant enrichi en colloïdes, décrit sur la figure 33.

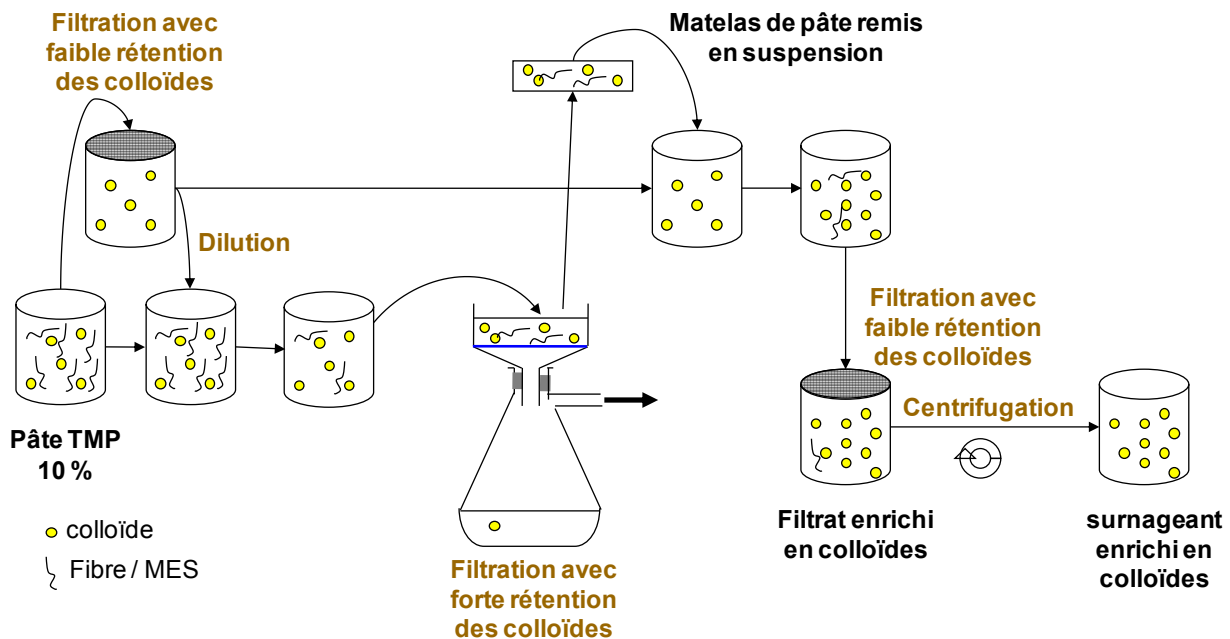


Figure 33 : Protocole d'enrichissement en colloïdes d'une pâte thermomécanique

La pâte thermomécanique à 10%, est filtrée sur un tamis d'ouverture 100 microns. Une partie du filtrat sert à diluer la pâte de départ, alors que l'autre est conservée. La pâte ainsi diluée à environ 3% est filtrée sur un filtre papier afin de former un matelas épais permettant une forte rétention des matières colloïdales. Ce matelas enrichi en colloïdes est ensuite remis en suspension dans la fraction de filtrat conservée. Cette nouvelle pâte est filtrée sur le tamis de 100 microns permettant de séparer efficacement les colloïdes. Un filtrat enrichi en colloïdes est obtenu qui est ensuite centrifugé pendant 10 min à 3000 g.

II.3. Préparation de la fraction soluble modèle de la pâte thermomécanique

Dans un premier temps, la pâte thermomécanique concentrée est extraite à l'hexane dans le but de supprimer les constituants de la résine qui génèrent les colloïdes dans l'eau durant la phase de désintégration. L'hexane est ensuite éliminé avec les colloïdes. La pâte, préalablement séchée, est extraite à l'eau afin de dissoudre les substances solubles. Finalement, les substances solubles recueillies dans la phase aqueuse sont concentrées par lyophilisation dans le but d'obtenir une concentration voisine à celle de la pâte en fin de procédé. Le contrôle se fait par une mesure de demande chimique en oxygène dont la cible est 1700 mg/l. L'ensemble de la méthode est décrit sur la figure 34.

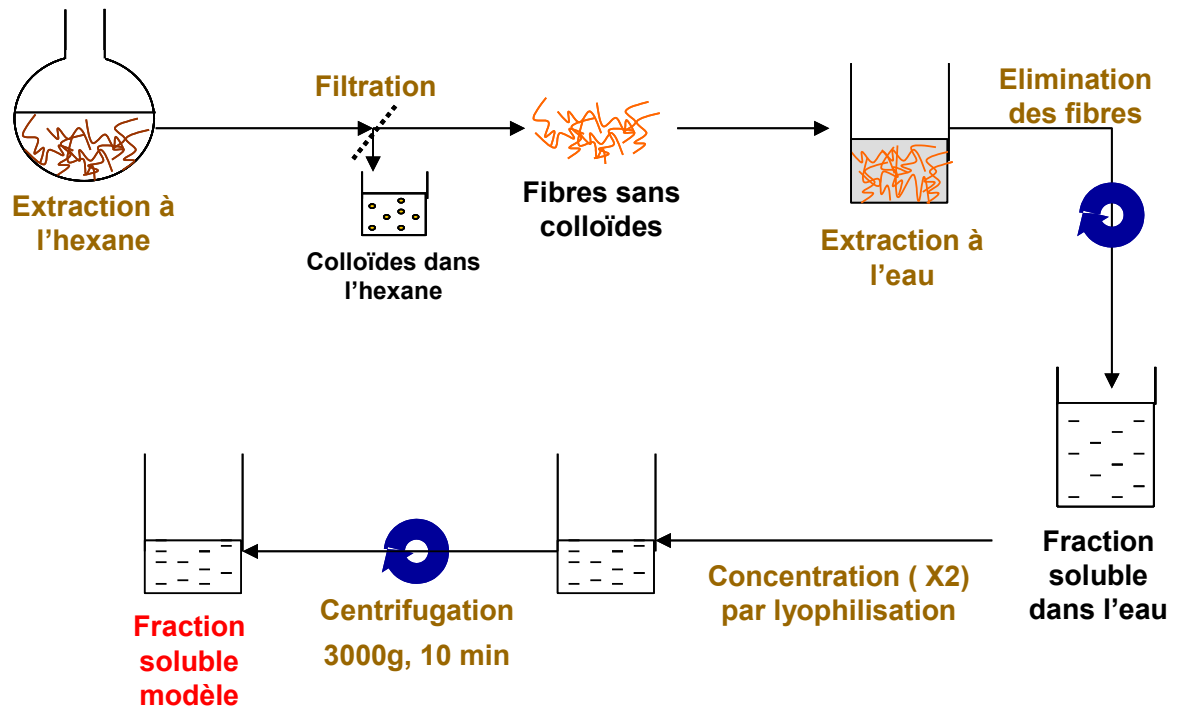


Figure 34 : Protocole pour la préparation des fractions solubles

III. Tests de stabilité des colloïdes

L'objectif de ces tests est d'évaluer l'influence des conditions du milieu sur la capacité des colloïdes à s'agglomérer. Deux tests principaux ont été effectués : l'un test pour examiner la capacité de stabilisation des colloïdes par ajout d'ions Ca^{2+} et l'autre pour étudier les modifications de la pâte désencrée induites par son vieillissement.

III.1. Test avec le chlorure de calcium

Ce test permet d'estimer la stabilité stérique des colloïdes contenus dans les eaux et a été mis au point par Sundberg (1996). L'addition de sel, notamment de chlorure de calcium, neutralise les répulsions électrostatiques, la surface des colloïdes étant chargée négativement. Ce test a été appliqué, soit sur des surnageants centrifugés, soit sur des filtrats non centrifugés d'eaux issues de pâtes désencrée ou thermomécanique.

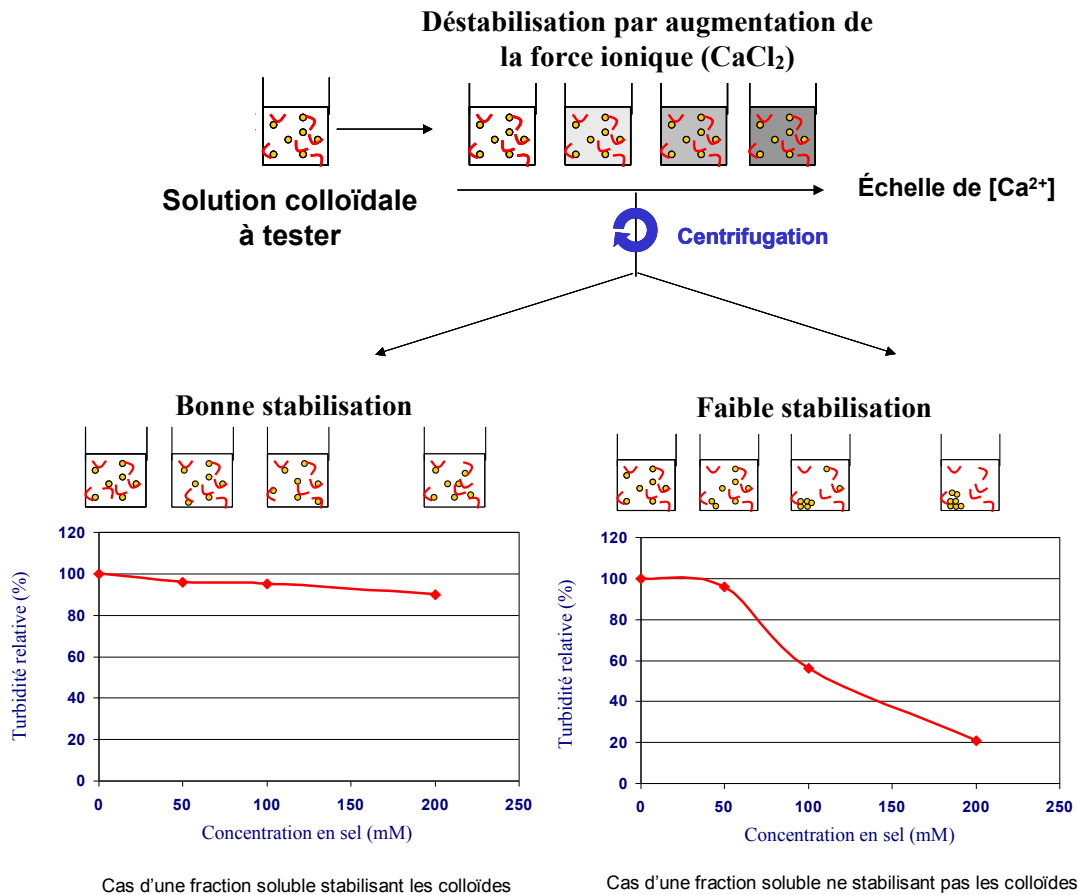


Figure 35 : Test de déstabilisation par ajout de chlorure de calcium

La solution (centrifugée si besoin) est mise en contact avec des doses croissantes de chlorure de calcium allant de 0 à 150 mmol/l. Après l'addition de chlorure de calcium, la solution est mise sous agitation dans un bain-marie à 50°C pendant une heure. Les solutions sont ensuite centrifugées pendant 10 min à 3000 g, puis la turbidité est mesurée sur les surnageants.

Dans le cas de l'évaluation de la pâte désencrée à différentes étapes de la production, le test a été réalisé sur des filtrats centrifugés avec un ajout de chlorure de calcium à 150 mmol/l et un taux de pâte désencrée/pâte thermomécanique de 70/30.

III.2. Test de vieillissement de la pâte désencrée

Le test a été mis en place pour évaluer le rôle du vieillissement de la pâte désencrée dans la déstabilisation des colloïdes. Il permet de quantifier le phénomène d'agglomération par estimation de la capacité de la pâte désencrée à différents niveaux de vieillissement à déstabiliser puis à agglomérer les colloïdes de la pâte thermomécanique.

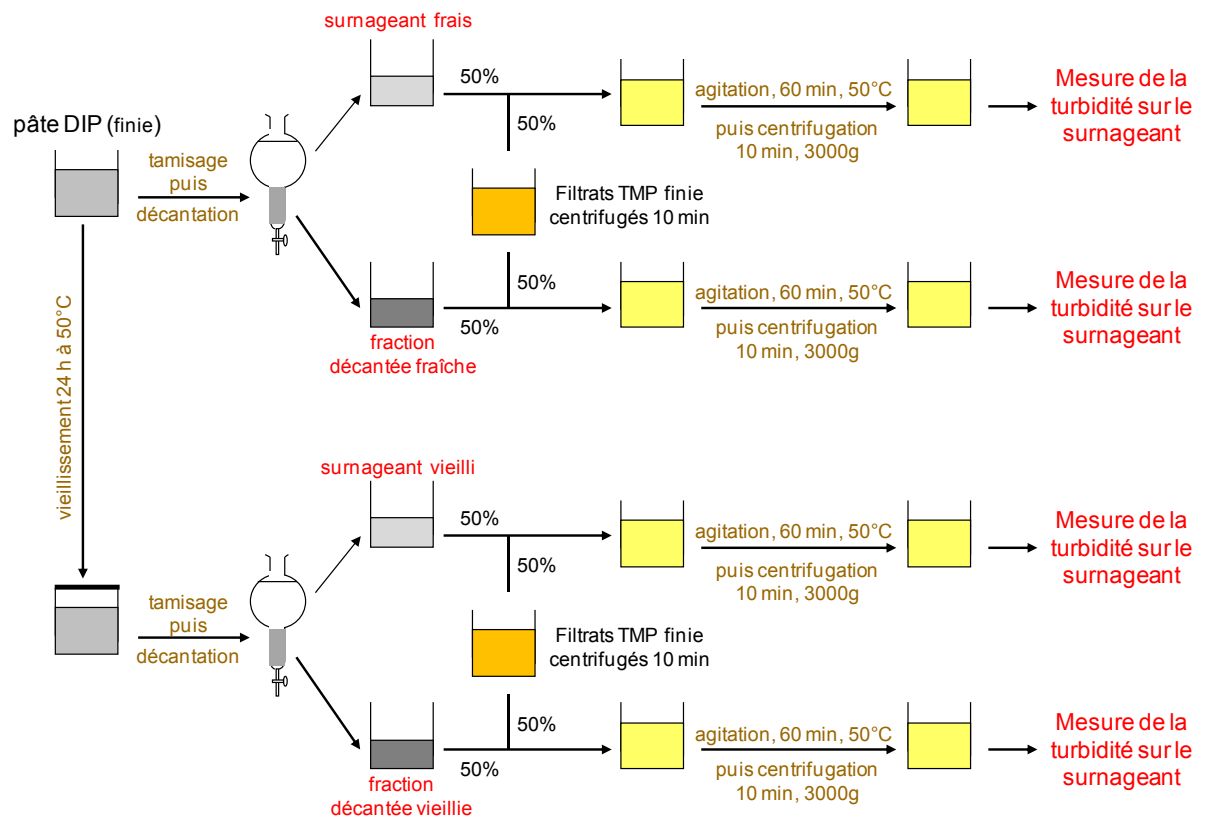


Figure 36 : Test de déstabilisation lié au vieillissement de la pâte désencrée

La pâte désencrée est prélevée dans le procédé et une suspension colloïdale de pâte thermomécanique est préparée. Une partie de la pâte désencrée est mise à vieillir à 50°C pendant 24h (simulation du temps de stockage de la pâte).

Une fraction de la pâte prélevée est directement filtrée sur un tamis d'ouverture 100 microns afin de recueillir un litre de filtrat qui est mis à décanter dans une ampoule pendant 20 min. 10 ml de la fraction décantée sont récupérés et mis en contact avec 10 ml de surnageant de pâte thermomécanique pendant une heure à 50°C, sous agitation. Ensuite, ce mélange est centrifugé 10 min à 3000g. La turbidité est mesurée sur le surnageant. On procède de la même façon avec la pâte désencrée vieillie. Les mesures de turbidité sont comparées avec celle obtenue à partir de la pâte désencrée fraîche. Les différences éventuellement enregistrées caractérisent l'influence du stockage de la pâte désencrée sur sa capacité à déstabiliser et agglomérer les colloïdes de la pâte thermomécanique. De plus, un témoin est préparé en mélangeant 10 ml d'eau distillée à 10 ml de surnageant de pâte thermomécanique. Après une heure de contact à 50°C, ce mélange est centrifugé. La turbidité du surnageant permet de contrôler l'activité déstabilisatrice de la pâte désencrée avant vieillissement.

III.3. Test relatif au vieillissement de la pâte désencrée et ajout de chlorure de calcium

Certaines expériences ont été réalisées en combinant le vieillissement de la pâte désencrée à un ajout de chlorure de calcium. La pâte désencrée est prélevée et une partie est vieillie pendant 24h à 50°C dans un récipient fermé. A partir des pâtes fraîche et vieillie, des filtrats sont produits puis centrifugés. Aux surnageant qui en résultent, sont ajoutés 150 mmol/l de chlorure de calcium et un volume équivalent de suspension colloïdale de pâte thermomécanique. Ces mélanges sont placés pendant une heure sous agitation dans un bain marie à 50°C, puis centrifugés 10 min à 3000g. Ensuite, la turbidité est mesurée sur chaque surnageant.

IV. Traitement des eaux et des pâtes

IV.1. Pré-traitement à la mannanase

La fraction soluble de la pâte thermomécanique a été prétraitée par une mannanase. Ensuite, un test de déstabilisation au chlorure de calcium est réalisé. Le rapport entre dispersion colloïdale et fraction soluble prétraitée ou non est de 50/50.

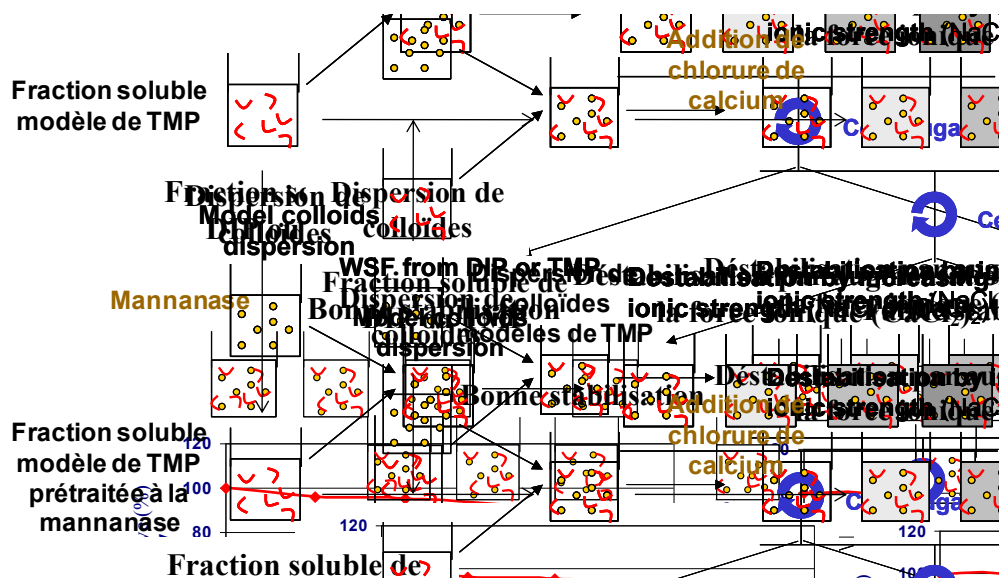


Figure 37 : Protocole de mise en évidence le rôle des glucomannanes dans le mécanisme de stabilisation des colloïdes

IV.2. Blanchiment de la pâte thermomécanique

La pâte thermomécanique a été blanchie selon deux types de blanchiment, l'un au peroxyde d'hydrogène et l'autre à l'hydrosulfite de sodium (ou dithionite). Un descriptif des conditions est donné ci-après :

Blanchiment au peroxyde d'hydrogène

- H₂O₂: 4%
- NaOH: 2%
- Silicate: 1,4 %
- DTPA: 0,1 %
- Concentration de la pâte = 24%
- 70°C
- 2 heures
- Dilution avec SO₂ pour être à pH 6-7
- Dilution avec de l'eau à 1% de concentration

Blanchiment à l'hydrosulfite de sodium

- Hydrosulfite de sodium : 2%
- Concentration de la pâte = 3%
- 80°C
- 1 heure (sans contact avec l'air ambiant)
- Dilution avec de l'eau à 1% de concentration

IV.3. Traitements biocides

Différents traitements biocides ont été effectués sur la pâte désencrée, avec des agents, tels que le glutaraldéhyde, le fennocide ZP11, l'acide performique et le 5,5 Dimethylhydantoïne (DMH). Ces produits ont été fournis par la société Kemira.

Les biocides ont été ajoutés à différentes concentrations à la pâte désencrée prélevée en fin de procédé et donc à une concentration d'environ 10%.

- Le glutaraldéhyde

Ce produit est concentré à 50% dans sa forme commerciale.

- Le fennocide ZP11

Il s'agit d'un mélange de zinc pyrithione, de 1,2 benzisothiazolin-3-one et d'oxyde de zinc.

- L'acide performique

Il est obtenu à partir du d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène.

A 1 ml de peroxyde d'hydrogène placé dans un tube à essai, maintenu sous courant d'eau froide, est ajouté lentement 1 ml d'acide formique.

Il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas de bulles d'air, ensuite laisser la solution à 20°C pendant 20 minutes.

La concentration d'acide performique contenue dans la pâte est de 80 ppm.

- Le DMH

10 ml de DMH sont mélangés doucement à 12 ml de javel (à 145 g/l de chlore actif). La solution est prête immédiatement et est stable pendant une heure environ.

La concentration en DMH ajoutée à la pâte est de 100 ppm.

V. Comptages bactériens

Les comptages bactériens en flore totale aérobie ou en flore sulfato-réductrice anaérobie ont tous été réalisés sur de la pâte désencrée finie (avant stockage en silo).

V.1. Flore totale aérobie

La pâte désencrée à 12% (environ 1g en poids humide) est diluée 10 fois à l'aide d'une solution stérile de Ringer (diluant isotonique). Ensuite, une série de dilutions est réalisée au dixième dans cette solution. La suspension mère et les différentes dilutions sont ensemencées dans un milieu gélosé de type Tryptone Glucose Agar[®]Petrifilm 3M. Les[®]Petrifilm 3M sont incubées à 37°C ± 1°C pendant 48 heures, puis les colonies de la flore totale aérobie sont dénombrées.

V.2. Flore sulfato-réductrice anaérobie

Pour ces comptages, on procède de la même manière, en se plaçant cependant en atmosphère dépourvue d'oxygène et en sélectionnant un milieu adapté. Celui de type Tryptose Sulfite contenant de la Cyclosérine a été choisi. L'incubation se fait ici à 46°C ± 1°C en anaérobiose pendant 20h. Pour le comptage, seules les colonies caractéristiques noires, sont dénombrées.

VI. Analyses par chromatographie

VI.1. Mesure du taux extractibles analysé par chromatographie en phase gazeuse

Pour mesurer le taux d'extractibles d'un surnageant ou d'une fraction décantée, les échantillons sont tout d'abord lyophilisés. Le lyophilisat est placé dans un appareil de marque dionex ASE (accelerated solvent extractor). L'extraction est effectuée au méthyl *tert*-butyl ether (MTBE).

Puis, les échantillons sont dérivatisés. Pour cela un échantillon d'environ 1 mg d'extrait sec est dissout dans 200µl de N,O-bis-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide contenant 1% de trimethylchlorosilane (Acros Organics). La solution est ensuite soniquée 1 minute et chauffée à 60°C pendant 20 minutes. Après l'évaporation du solvant par un courant d'azote, le résidu est dilué dans 1 ml d'acétate d'éthyle anhydre. L'analyse par GC-MS est faite sur un chromatographe gaz Clarus® 500 (Perkin Elmer Inc., USA), couplé à un spectromètre de masse quadrupôle Clarus® 500 MS (Perkin Elmer Inc., USA)

La chromatographie gazeuse est réalisée sur une colonne 5 % diphenyl / 95 % dimethyl polysiloxane sur silice (DB-5ms, 30 m x 0.25 mm, J&W Scientific, USA). L'échantillon de 1µl est injecté à 250°C, l'hélium utilisé comme gaz porteur avec un flux constant de 1ml/min. Le programme de température du four a été optimisé : 80°C pendant 2 min, augmentation de la température à 190°C à un rythme de 10°C/min, puis à 280°C à 15°C/min et enfin à 300°C à 5°C/min. cette température est maintenue constante pendant 17 min. L'ionisation est faite en mode d'impact d'électron (énergie d'ionisation de 70eV). La détection est réalisée en scan mode : de m/z 35 à m/z 700. Le détecteur est coupé durant les 2 premières minutes (délai du solvant). Les composés sont identifiés par comparaison avec les spectres de masse de référence de la librairie du NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).

VI.2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Avant de réaliser une analyse par HPLC, l'échantillon doit être hydrolysé. 50 mg de lyophilisat sont mis en contact avec de l'acide sulfurique à 6% pendant 2 heures à 90°C. Puis une filtration et une neutralisation à pH 4,5-5,5 au Ba(OH)₂ sont effectuées. La solution est ensuite centrifugée pendant 15 min à 3000 g et le surnageant est récupéré et évaporé. L'extrait sec est re-dilué dans de l'eau et pour finir cette solution est filtrée à 0,45µm. L'analyse de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un détecteur à diffusion de lumière, d'une colonne NH₂ (250 mm x 4,6 mm i.d.) d'un éluant CH₃CN 80%/ H₂O 20% et d'une boucle d'injection de 20 µL.

VII. Mesures physico-chimiques

VII.1. La turbidité

Hormis les mesures de turbidité effectuées par le capteur, toutes les autres mesures de turbidités ont été effectuées à l'aide d'un turbidimètre néphélométrique Hach 2100 P ISO. Cette mesure consiste à déterminer l'intensité de lumière diffusée, par les particules dispersées dans l'échantillon, à un angle de 90° par rapport au faisceau incident. L'intensité de la lumière diffusée dépend du nombre de particules, ainsi que de leur taille. Cette mesure permet de faire une bonne estimation des concentrations en particules colloïdales dispersées dans les différentes eaux, qui sont troubles.

Les mesures de turbidité ont été réalisées exclusivement sur des eaux centrifugées, afin d'éliminer les matières en suspensions qui perturbent la mesure, ne conservant ainsi que la fraction dissoute et colloïdale. Les échantillons sont généralement centrifugés pendant 10 minutes à 3000 g (centrifugeuse Sigma 3-16).

VII.2. Le potentiel redox

Les mesures de potentiel redox ont été réalisées avec une sonde Sentix®ORP fournie par WTW. La sonde est équipée d'une électrode de platine et l'électrolyte est une solution de KCl à 3M. Le potentiel redox est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

VII.3. Dosage du calcium

VII.3.1. Dosage colorimétrique

Un kit de dosage de la société WTW a été utilisé dans lequel les ions calcium forment, avec le pourpre de phtaléine, un complexe violet qui est dosé par photométrie. La gamme de dosage s'étend de 10 à 250 mg/l de calcium. Le mode opératoire est disponible avec le kit.

VII.3.2. Par absorption atomique

L'échantillon est placé dans l'appareil à une température supérieure à 2000°C afin d'obtenir une dissociation complètes des différentes combinaisons chimiques dans lesquelles l'élément considéré peut se trouver engagé. On accède à la concentration totale de l'élément et dans notre cas, on ne distinguera pas les cations libres, des cations complexés. Les mesures ont été réalisées sur un appareil Varian 220 FS muni d'un brûleur

alimenté par un mélange gazeux air/acétylène. La solution à analyser est nébulisée puis entraînée à débit constant dans la flamme. La concentration en élément est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément qui sont restés à l'état fondamental, lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse choisie pour émettre la raie correspondant à l'élément analysé (mesures faites à longueur d'onde fixe). Pour connaître la concentration en élément dans l'échantillon, on mesure l'absorbance de l'élément et on en déduit la concentration grâce à une courbe d'étalonnage précédemment établie.

VIII. Mesures des tailles de particule

Nous avons utilisé deux techniques pour mesurer la taille des particules dispersées dans les eaux, soit par imagerie (FPIA) ou par diffusion quasi élastique de la lumière (QELS)

VIII.1. Imagerie par FPIA

Le Sysmex FPIA-3000 permet de caractériser des tailles et des formes de particules entre 250 nm et 320 μm . Dans notre cas nous nous sommes focalisés sur des tailles de particule allant de 0,5 à 160 μm . L'appareil possède un système à deux lentilles qui permet de distinguer deux classes de particules qui sont choisies. Nous avons sélectionné les classes 0,5-40 μm et 8-160 μm .

Le principe de cette mesure consiste à créer un écoulement plan dans une canalisation hydrodynamique de la solution à analyser. Cette technique, utilisant un liquide support, permet à la fois une individualisation de toutes les particules ainsi que leur orientation dans la zone de netteté de la caméra. Cet appareil permet d'obtenir une image pour chaque particule détectée. Les images obtenues sont alors analysées de par leur taille ou leur forme.

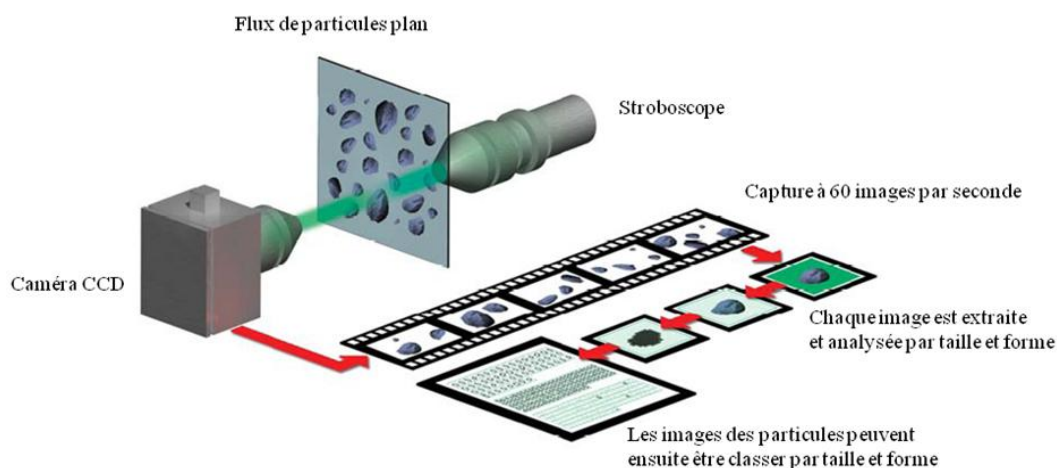


Figure 38 : Schéma de principe du Sysmex FPIA-3000

VIII.2. Diffusion élastique de la lumière

Cette mesure de la taille des particules est basée les phénomènes de mouvements browniens : les particules en suspension sont animées d'un mouvement aléatoire dans l'espace. Par l'intermédiaire de la détermination du coefficient de diffusion des particules

(D), la loi de Stockes-Einstein donne : $d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D}$ avec d_h le diamètre hydrodynamique de

la particule, k la constante de Boltzmann, η la viscosité dynamique e permet d'atteindre le rayon hydrodynamique des particules ainsi que la distribution de taille des particules.

Les expériences sont réalisées avec un zétasizer de Malvern. Les mesures ne peuvent être faites qu'avec des systèmes stables. Dans notre cas, nous nous sommes parfois heurtés aux limites de l'appareil, puisque certaines solutions ont sédimenté au cours de la mesure.

Cet appareil permet également d'accéder au potentiel zêta des particules.

IX. Analyse des données par le logiciel Braincube

L'exploitation des données, obtenues par le capteur de turbidité, ainsi que celles fournies par l'usine, a été faite à l'aide d'un logiciel d'analyse non statistique appelé Braincube développé par la société IP Learnware. Ce logiciel permet, par l'intermédiaire d'une base de données de l'usine (plus de 700 données), d'établir des corrélations entre un paramètre de sortie et tous les autres paramètres. Cependant, cet outil est non statistique, il ne se fonde que sur l'historique de l'usine et n'est pas prédictif. Toutefois, nous ne sommes pas servis de toutes ses fonctionnalités. Cet outil nous a permis d'exploiter la base de données de l'usine et de manipuler les données de manière très intuitive.

**Analyse de la fraction soluble et colloïdale
des pâtes désencrées et thermomécaniques :
lien avec la marche de la machine à papier**

Lors de la préparation des pâtes thermomécaniques et désencrées, des substances dissoutes et colloïdales sont libérées dans les eaux du procédé, tels que des composés lipophiles, provenant de la résine, ou encore des polysaccharides issus de la dégradation partielle des fibres. Comme il a été décrit dans l'analyse dans le premier chapitre, toutes ces substances peuvent perturber le fonctionnement de la machine en provoquant des encrassements pouvant conduire à des casses de la feuille.

Ainsi, le travail présenté dans ce chapitre a eu pour objectif de rechercher parmi les composés dissous ou dispersés dans l'eau des pâtes, ceux responsables des perturbations enregistrées sur la machine. Des techniques d'analyses ont été mises en œuvre afin de caractériser et quantifier ces substances dans des pâtes désencrée et thermomécanique, prélevées dans le procédé de l'usine à des moments bien identifiés, en particulier du point de vue du fonctionnement de la machine. Enfin, sur la base des résultats obtenus, nous nous sommes focalisés sur un indicateur qui semblait permettre une prédiction du risque de casses encouru par la machine à papier. Une mesure automatisée de ce dernier a alors été développée puis testée.

I. Mise au point des méthodes d'analyses de la fraction liquide

Des méthodes d'analyses ont été mises en place afin d'identifier les composés hydrophiles et lipophiles de la fraction aqueuse de pâtes thermomécanique et désencrée. Certaines d'entre elles sont décrites dans la littérature (Sundberg and al. 1996 ; Holmbom 1998). La chromatographie liquide haute performance (HPLC) et la chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse ont été utilisées.

I.1. Identification des composés hydrosolubles de la pâte thermomécanique

Nous avons étudié des fractions solubles de pâte thermomécanique, principalement constituées d'hémicelluloses qui sont majoritairement des galactoglucomannanes et des arabinoglucuronoxylanes, la pâte étant produite à partir de bois de résineux. Ainsi, nous avons effectué une hydrolyse acide des hémicelluloses pour obtenir des oses simples qui sont ensuite analysées par HPLC. Des exemples de résultats de filtrats de pâte thermomécanique finie sont donnés sur la figure 39. Afin de mieux visualiser les lieux de prélèvements, la figure 40 présente les différents points d'échantillonnage.

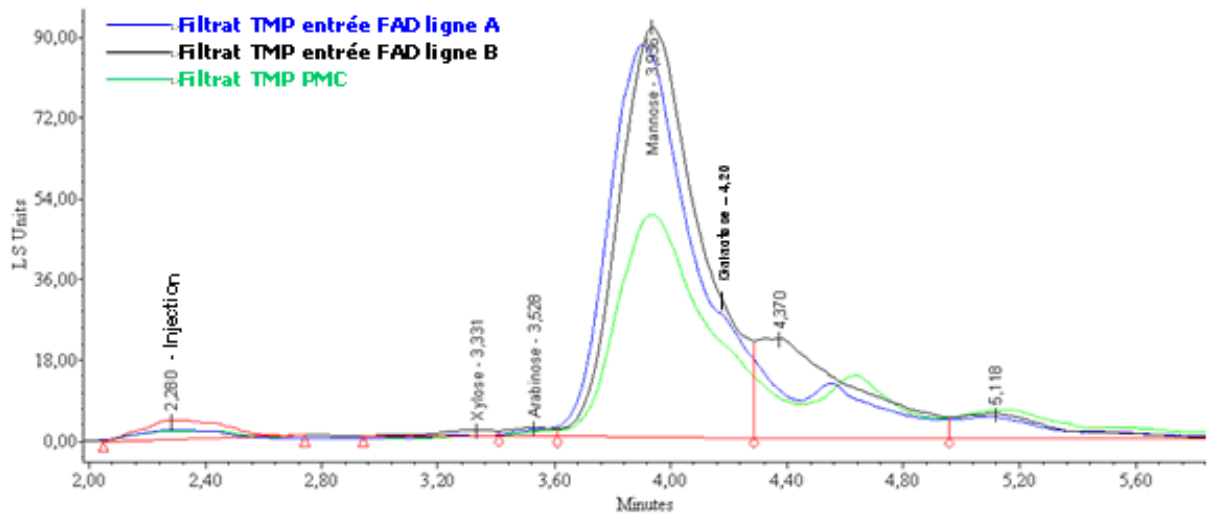


Figure 39 : Chromatogrammes HPLC d'eaux de pâte thermomécanique

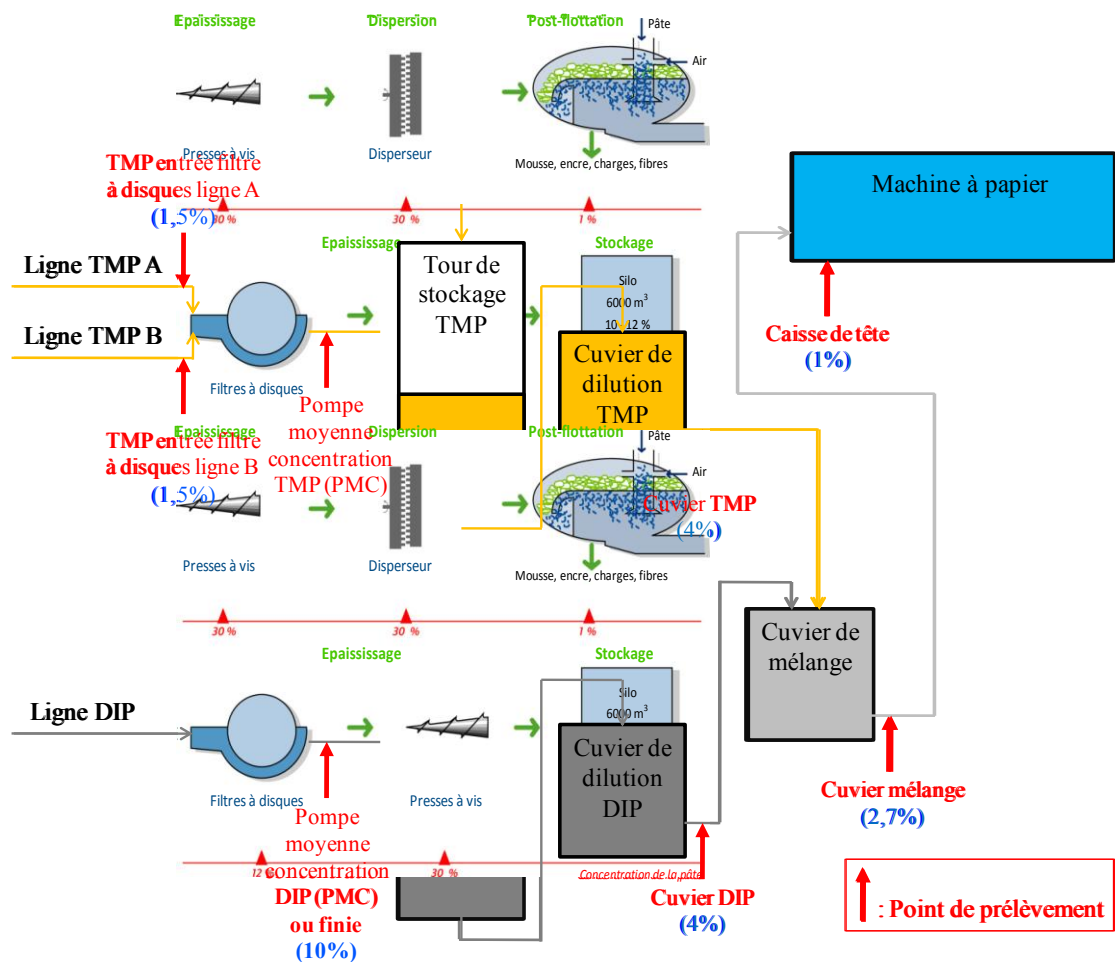


Figure 40 : Schéma simplifié des points de prélèvements des pâtes

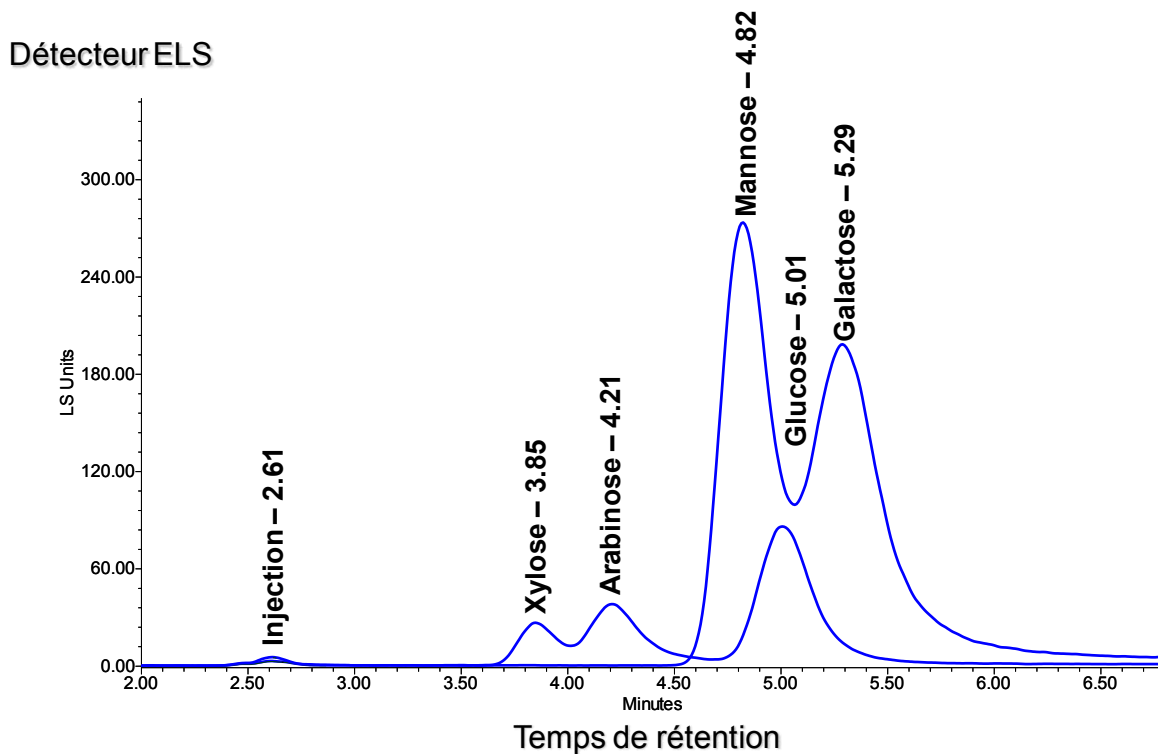


Figure 41 : Chromatogrammes réalisés avec des solutions étalon des monomères

L'identification des monosaccharides présents dans les différents échantillons est réalisée grâce aux produits purs disponibles commercialement (figure 41). A titre d'exemple, la figure 39 présente la superposition des chromatogrammes d'échantillons de pâte thermomécanique prélevés à différents endroits du procédé. Les temps de rétention des pentoses sont de 3,3 minutes pour le xylose et de 3,5 minutes pour l'arabinose. Les hexoses (mannose, glucose et galactose) sont élués juste après et se séparent plus difficilement. Il est toutefois possible d'identifier le mannose comme composé majoritaire des mélanges provenant principalement des glucomannanes. Le glucose, présent en plus faible proportion, est difficilement décelable du fait de sa superposition avec le signal du mannose. Les résultats obtenus à partir des échantillons d'eau de pâte thermomécanique sont semblables à ceux rapportés dans la littérature (Mosbye 2003 ; Sundberg A. et al. 1996) pour des échantillons issus de pâte de bois d'épicéa. La technique a donc été utilisée dans la suite des travaux.

I.2. Identification des composés lipophiles de la pâte thermomécanique

La méthode d'analyse des substances colloïdales provenant principalement des extractibles lipophiles du bois par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été mise au point sur la pâte thermomécanique. Ces extractibles sont des composés lipophiles appartenant à plusieurs familles chimiques telles que les acides gras, les acides résiniques, les stérols, les esters de stérols, les triglycérides ainsi que les lignanes.)

Le chromatogramme de l'échantillon extrait au methyl tert-butylether (MTBE) d'une eau de pâte thermomécanique est très complexe. A titre d'exemple, la figure 42 présente les produits détectés après extraction au MTBE d'un échantillon de pâte thermomécanique prélevé avant son stockage en silo. L'identification des différents signaux est réalisée par comparaison des spectres de masses des différents composés avec ceux de molécules connues répertoriées dans la base de données NIST disponible au laboratoire.

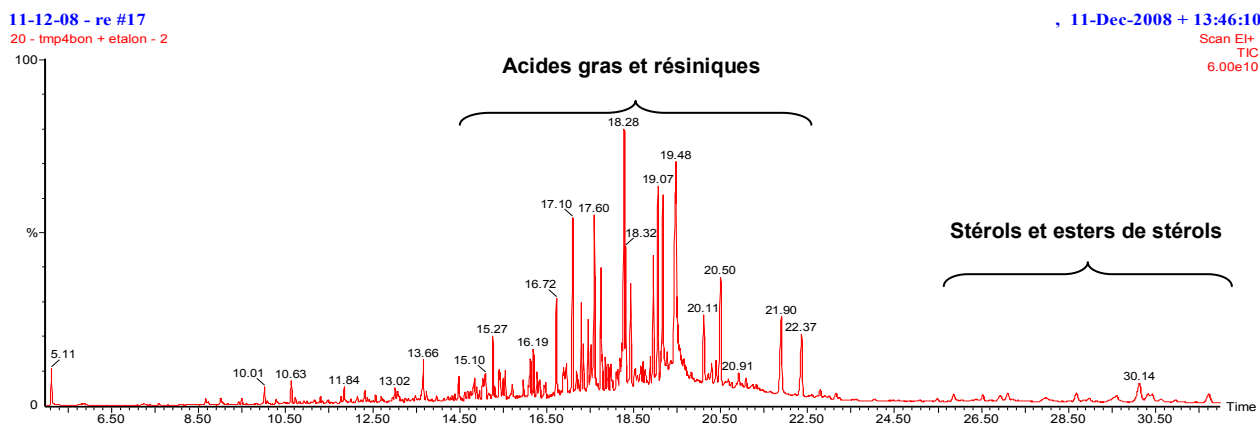


Figure 42 : Chromatogramme GC d'un extrait au MTBE de pâte thermomécanique

L'analyse plus fine des produits présents dans le mélange indique la présence d'acides gras comme les acides, palmitique (17,10 min) et stéarique (18,78 min), d'acides résiniques, tels que les acides pimarique (19,07 min) et déshydroabiétique (19,33 min). On identifie également le β -sitostérol qui est élué à 20,50 minutes. Nos résultats sont en bon accord avec de ceux obtenus par l'équipe de Homlbom qui a publié de nombreux articles relativement à l'identification de ces substances lipophiles (Homlbom 1998 ; Sundberg A. et al. 1996 ; Ekman et al. 1990).

I.3. Identification des composés solubles de la pâte désencrée

De la même manière que pour la pâte thermomécanique, l'identification des composés solubles de la pâte désencrée a été réalisée par HPLC après hydrolyse. Un exemple de résultats est donné sur la figure 43.

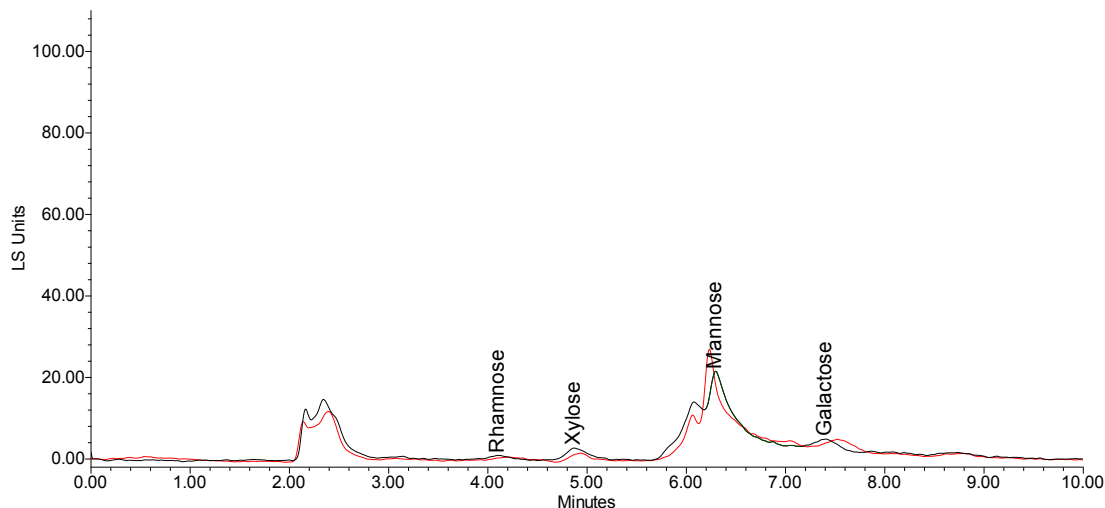


Figure 43 : Chromatogramme HPLC d'une eau de pâte désencrée

Nous retrouvons les mêmes composés que pour la pâte thermomécanique, mais en concentration beaucoup plus faible.

I.4. Identification des extractibles lipophiles de la pâte désencrée

Les extractibles lipophiles de la pâte désencrée ont été identifiés par CPG-MS à partir de la pâte finie avec le même protocole que celui utilisé pour la pâte thermomécanique. Un exemple est rapporté sur la figure 44.

07-01-09 - re #35
38 - dip5b + etalon - 2

, 07-Jan-200

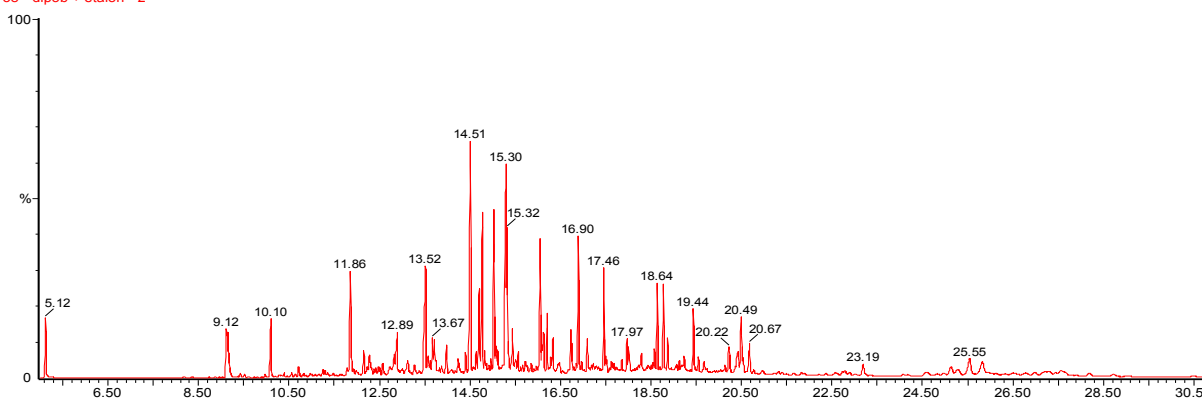


Figure 44 : Chromatogramme GC d'un extrait au MTBE de pâte désencrée

Nous trouvons la plupart des composés lipophiles présents dans le cas de la pâte thermomécanique mais en plus faible quantité, ainsi que de nombreuses substances difficilement identifiables, provenant sans doute de la première utilisation du papier, comme des colles ou des encres.

II. Influence de la composition de la fraction aqueuse sur le fonctionnement de la machine à papier

Suite au développement des méthodes d'analyses des composés contenus dans les phases aqueuses de la pâte désencrée et de la pâte thermomécanique, nous nous sommes intéressés aux éventuelles corrélations entre la nature et la quantité de ces substances et l'apparition de casses sur la machine identifiées comme provenant de la formation de stickies.

II.1. Corrélation entre fonctionnement machine et nature des extractibles de la pâte thermomécanique

Des échantillons de pâte thermomécanique ont été prélevés lors de périodes de bon fonctionnement de la machine (moins de 2 casses par jour), puis lors de périodes perturbées par des casses stickies (supérieur à 5 casses par jour). Une comparaison de la nature des composés extractibles contenus dans ces échantillons a alors été effectuée. La figure 45 présente les chromatogrammes obtenus après extraction au MTBE d'échantillons de pâte thermomécanique prélevée un jour de bon fonctionnement (A) et un jour de forte perturbation (B).

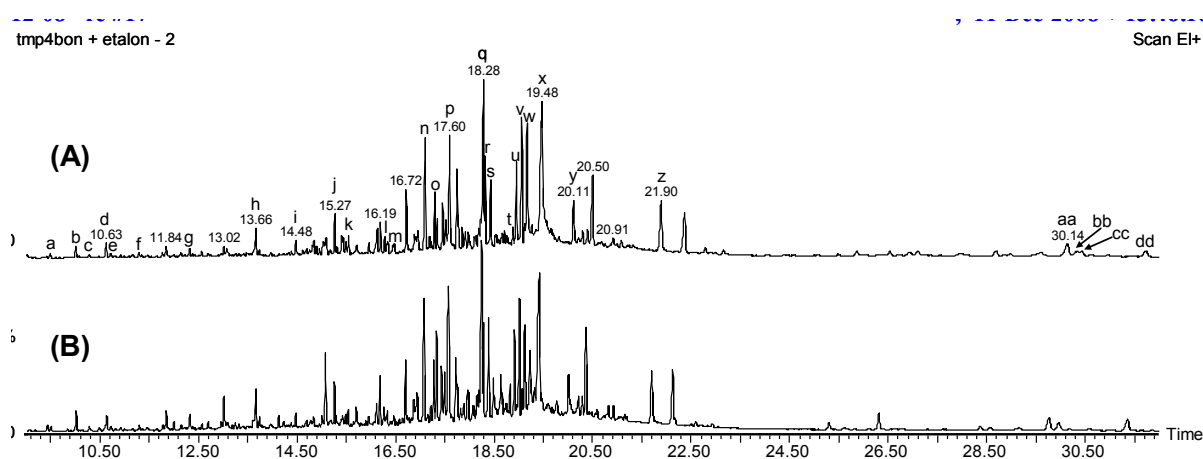


Figure 45 : Chromatogrammes GC d'extraits de pâte thermomécanique prélevée lors d'une période de bon (A) et très mauvais fonctionnement de la machine à papier (B)

Les 2 chromatogrammes présentent des profils similaires qui correspondent à des compositions d'extractibles comparables. Les mêmes familles de produits sont présents dans les deux cas : acides gras et résiniques ainsi que stérols, ces composés couramment identifiés dans la littérature (Willför S. et al. 2000 ; Eckman R. et al. 1990 ; Nugent H. M. et al. 1977). Nous notons par ailleurs la quasi absence de triglycérides dans les deux cas. Ce résultat semble en contradiction avec certaines données de la littérature qui montrent que l'influence du rapport triglycérides/acides gras est déterminant du point de vue de la formation des dépôts (Blazey et al. 2002). Finalement, l'ensemble des analyses que nous avons effectués tendent à montrer que la nature des extractibles n'est pas un paramètre clé dans l'apparition des casses stickies sur la machine à papier.

II.2. Corrélation entre le fonctionnement machine et la quantité d'extractibles de la pâte thermomécanique

Cette fois, nous nous sommes intéressés à la variation du taux d'extractibles des échantillons de pâte thermomécanique prélevés lors de périodes de bon fonctionnement et d'épisodes de casses. Sur ces prélèvements, les quantités de substances dissoutes et colloïdes (SDC) et d'extraits au MTBE contenue dans ces SDC, ont été évaluées. Les résultats sont rapportés sur la figure 46.

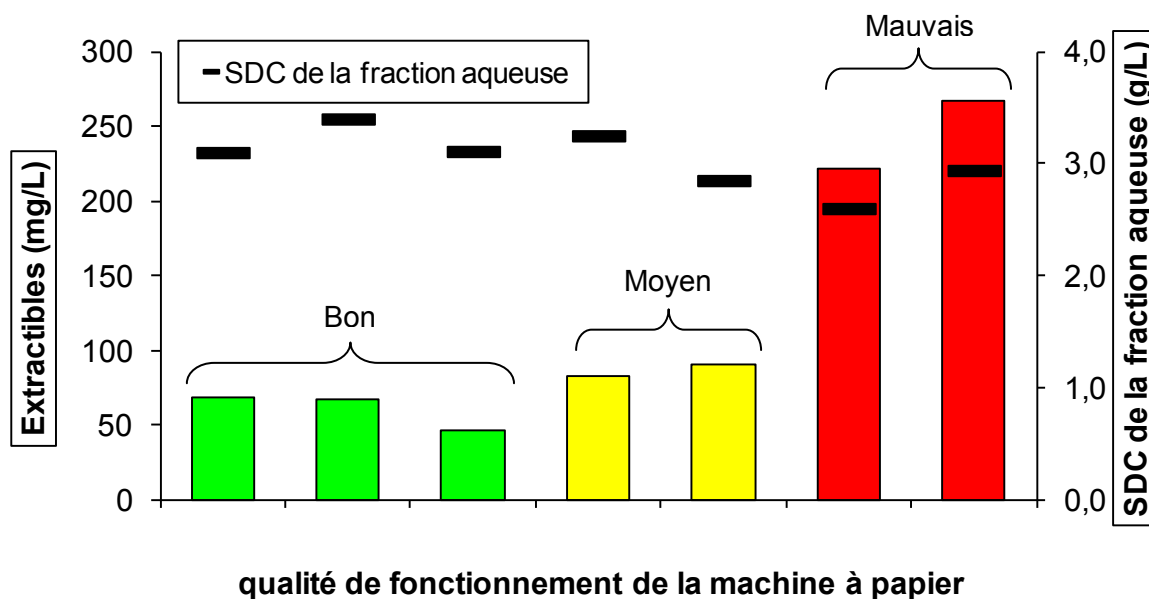


Figure 46 : Influence de la quantité d'extractibles et la quantité de SDC de la fraction aqueuse de la pâte thermomécanique sur le fonctionnement de la machine à papier

Les résultats montrent que les quantités de matières dissoutes et colloïdales globales sont très voisines (environ 3g/l), quel que soit le fonctionnement de la machine. Par contre, les quantités d'extractibles sont très différentes, notamment, entre un bon fonctionnement et des périodes comportant de nombreuses casses. En effet, les échantillons prélevés lors d'une période extrêmement perturbée par des casses stickies (6-7) présentent un fort taux d'extractibles comparés aux échantillons prélevés les jours de bon fonctionnement (moins de 2). Lors d'une période moyennement perturbée, les échantillons semblent aussi présenter un taux en extractibles légèrement supérieur. Ainsi, ces résultats semblent donc montrer que l'augmentation de la proportion d'extractibles lipophiles présents dans la pâte thermomécanique pourrait être un facteur favorisant l'apparition de casses stickies sur la machine à papier. Cependant, ce paramètre reste difficile à suivre en continu, afin d'en faire un indicateur prédictif du risque d'apparition des casses

L'analyse des sucres n'est pas rapportée ici car nous n'avons pas mis en évidence de réelle corrélation entre la nature ou la quantité de sucres et le fonctionnement de la machine à papier.

II.3. Recherche d'un indicateur simple et automatisable reflétant la teneur en extractibles de la pâte thermomécanique

Le taux d'extractibles lipophiles contenu dans les substances dissoutes et colloïdales de la pâte thermomécanique semble permettre d'estimer le risque d'apparition de casses stickies. Cependant, une telle mesure n'est pas réalisable en usine pour un suivi en continu. Nous avons donc cherché un paramètre plus facilement mesurable qui pourrait traduire cette teneur. Selon les travaux de Mosbye (2003), la mesure de turbidité effectuée sur une eau centrifugée donne une bonne estimation du taux d'extractibles lipophiles contenus dans les SDC. La centrifugation permet d'éliminer les matières en suspension, ainsi la turbidité mesurée reflète la concentration en colloïdes de l'eau analysée. Cette mesure de turbidité est facile à réaliser en usine. Nous avons vérifié dans un premier temps si turbidité et teneur en extractibles pouvaient être reliées. Des filtrats de pâte thermomécanique ont été produits dans des conditions permettant d'obtenir des teneurs en extractibles différentes (matériels et méthodes). Nous avons mesuré la turbidité de ces filtrats après centrifugation et la teneur en extractibles après extraction au MTBE. Les résultats sont rapportés sur la figure 47.

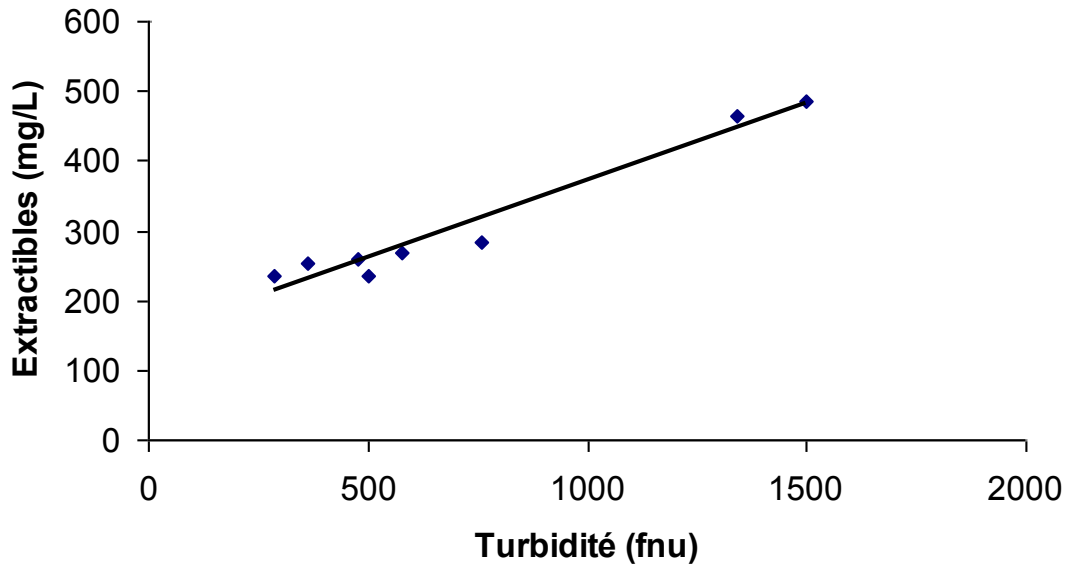


Figure 47 : *taux d'extractibles des eaux de pâte thermomécanique en fonction de la turbidité*

Les résultats montrent une bonne corrélation entre le taux d'extractibles et la turbidité après centrifugation des échantillons prélevés. Ces résultats valident donc la possibilité d'utiliser la mesure de turbidité sur une eau centrifugée, comme une grandeur physico-chimique représentative du taux d'extractibles contenu dans la phase aqueuse de la pâte thermomécanique pour prévoir le risque d'apparition de casses stickies. Différentes séries de mesures ont été alors réalisées, tout d'abord de manière manuelle, pour confirmer l'intérêt de cette approche

II.4. Mesures de turbidité sur les filtrats de pâte thermomécanique centrifugés

4 à 5 mesures de turbidité sur des filtrats de pâte thermomécanique centrifugés ont été effectuées quotidiennement en usine, parallèlement au suivi des casses stickies sur la machine à papier. L'interprétation des résultats obtenus s'est faite à l'aide de la méthode des Cusum (outil statistique utilisé chez les papetiers de Norske Skog). Le cusum représente la somme des déviations par rapport à une référence choisie comme cible. Cette grandeur est calculée de la manière suivante :

$$S_0 = 0$$

$$S_{n+1} = \max(0, S_n + x_n - \omega_n)$$

$$x_n = \text{cible}$$

$$\omega_n = \text{temps entre 2 événements}$$

Dans le cas de notre système, deux cibles sont sélectionnées : casse et turbidité. La cible des casses est de 1 casse pour 12 heures et celle pour la turbidité après centrifugation correspond à la moyenne de la période sur laquelle s'étendent les mesures. Ainsi, lorsque la valeur de cusum casse s'accroît, cela signifie que la situation s'est dégradée (soit plus d'une casse pour 12 heures) par rapport à la cible choisie. Inversement, une décroissance de la valeur indique un meilleur fonctionnement de la machine. Dans le cas de la turbidité après centrifugation, un accroissement du cusum correspond à une situation pour laquelle la valeur de turbidité est supérieure à la moyenne de la période : ce qui représente un risque potentiel d'apparition de casses.

La figure 48 rapporte les données obtenues et exprimées de cette manière sur toute la durée de la période (1 mois) sur laquelle se sont effectuées les mesures.

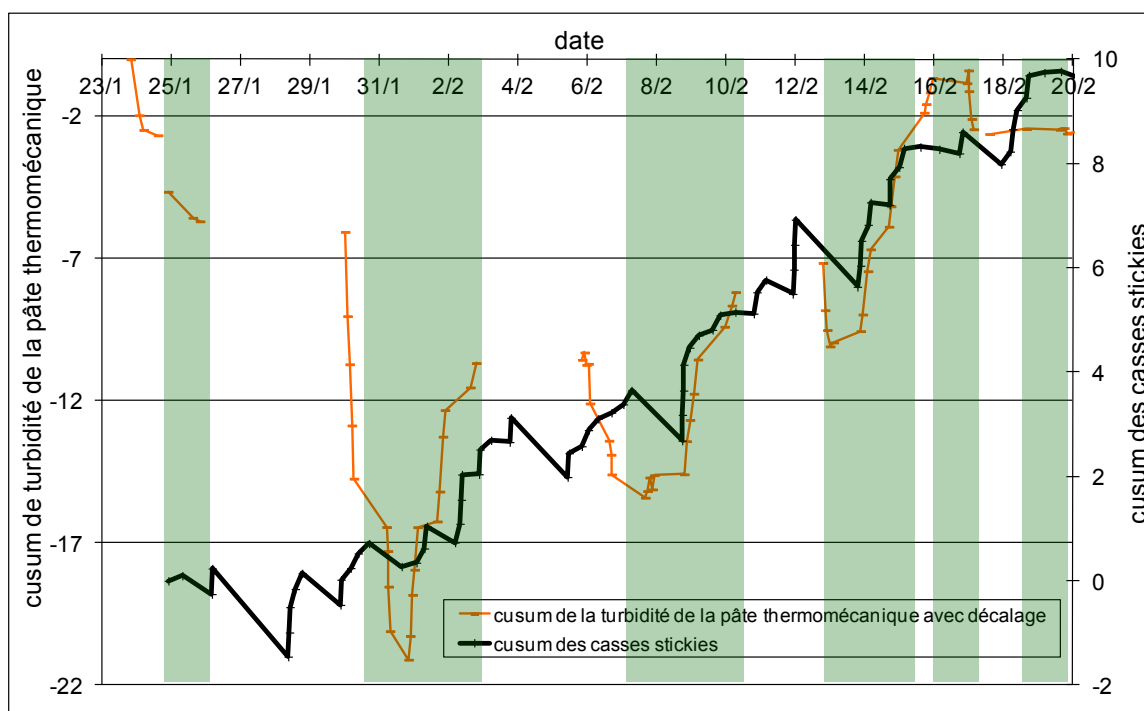


Figure 48 : *Corrélation entre la turbidité de la pâte thermomécanique et les casses stickies de la machine à papier*

L'analyse « cusum » montre que pendant ce mois où les données ont été collectées le fonctionnement de la machine à papier en termes de casses stickies est perturbé, car le cusum des casses est ascendant sur toute la période. La moyenne de la turbidité est de 887 FNU sur cette période. Pour le cusum de la turbidité de la pâte thermomécanique, nous avons pris en compte le décalage de temps entre le prélèvement et l'arrivée de la pâte à la machine, grâce aux relevés des niveaux dans les silos de pâtes. Le prélèvement étant effectué avant la tour de stockage de la pâte qui se trouve avant la machine à papier. Cette correction permet de mieux comparer les deux phénomènes.

Il apparaît à trois reprises (1/02, 9/02, et 14/02) une croissance du cusum de la turbidité qui coïncide avec des périodes de casses sur la machine à papier (cusum casses stickies ascendant également). D'autre part, les périodes de marche peu perturbée coïncident la plupart du temps avec un cusum de turbidité décroissant. Il manque des valeurs sur la courbe de cusum de turbidité de pâte thermomécanique (nuits, week-end...), ainsi toutes les apparitions de casses dont la fréquence dépasse la cible, notamment celle du 28 janvier ne peuvent pas être corrélés à la turbidité. Il en est de même pour les périodes de bon fonctionnement (26 au 28/01 et 4 au 6/02). Cependant, la majorité des évolutions de la fréquence de casses est, sur la période concernée, corrélée à la mesure de turbidité après centrifugation de filtrats de pâte thermomécanique (zones vertes sur le graphique). Ces résultats encourageants nous ont convaincus que le développement d'un automate effectuant des mesures de turbidité à partir de pâte thermomécanique avant son envoi sur machine à papier permettrait de prévoir les casses et de prendre les mesures nécessaires pour les éviter.

II.5. Développement de l'automate mesurant la turbidité après centrifugation

Afin d'obtenir un suivi régulier de cette valeur de turbidité, un automate a été développé, dont les photos sont présentées sur la figure 49. L'appareil est composé de deux modules : un préleveur qui permet de préparer, à partir de la pâte thermomécanique à 10% de concentration, un filtrat contenant la fraction colloïdale et une partie des éléments fins de la pâte. Le deuxième module est une cellule d'analyse, dans laquelle le filtrat est centrifugé. La turbidité du surnageant obtenu est ensuite mesurée. Cette mesure de turbidité est effectuée toutes les 15 minutes. La description détaillée du système est faite dans le chapitre « matériels et méthodes ».



Figure 49 : Photos de l'automate mesurant la turbidité installé en usine

II.6. Exploitation des données de l'automate

Afin de valider l'hypothèse selon laquelle la concentration en résine colloïdale contenue dans la phase aqueuse de la pâte thermomécanique serait un indicateur prédictif de l'apparition des casses, les données du capteur de turbidité ont été analysées et corrélées avec les casses enregistrées par l'usine. Pour cela, nous avons utilisé un logiciel d'analyse non statistique nommé Braincube dont le principe de fonctionnement est décrit dans le chapitre « matériels et méthodes ». Le résultat de cette analyse est rapporté sur la figure 50.

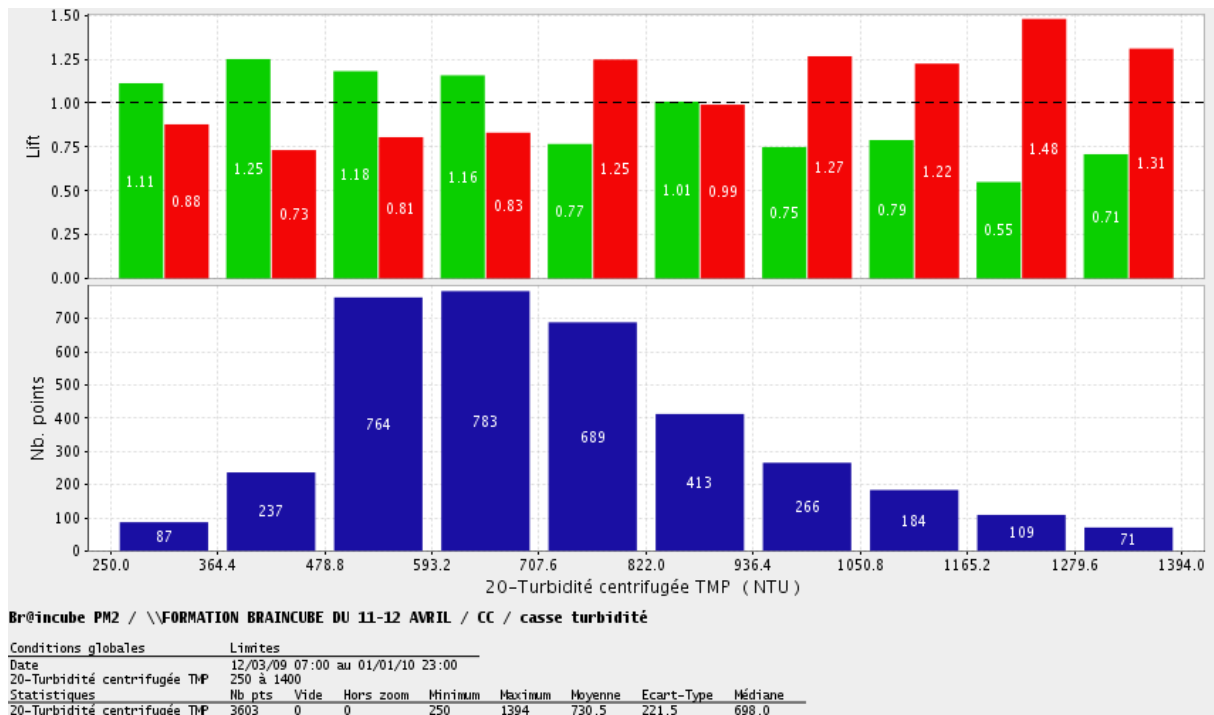


Figure 50 : Corrélation entre niveau de turbidité de la pâte thermomécanique et nombre de casses machine d'origine stickies

La figure 50 exprime des gammes de turbidité (histogramme bleu) par rapport au fonctionnement de la machine décrit en termes de risque d'apparition de casses (histogrammes rouge et vert). L'histogramme bleu représente les valeurs de turbidité regroupées suivant 10 gammes allant de 250 à 1394 fnu.

Les casses stickies sont exprimées sous la forme d'un risque de casse sur une plage de temps : la zone à risque s'étend sur une période de 13 heures (6 heures avant et 6 heures après la détection de la casse plus l'heure durant laquelle la casse a eu lieu). Ceci permet de considérer des zones de risque au lieu de la casse en elle-même au moment où elle se produit. L'ensemble des variables est calculé toutes les heures.

Le fonctionnement de la machine est alors divisé en 2 situations : une situation verte correspondant aux heures sans risque de casse et une autre rouge qui regroupe toutes les heures représentant un risque de casse. Nous obtenons par ce biais, une répartition égale (50/50) d'heures sans casses et d'heures avec risque de casses sur la période étudiée. Ensuite, nous avons examiné l'influence de la turbidité de la pâte thermomécanique mesurée par l'automate sur la répartition de ces deux populations (figure 50).

Il ressort de cette représentation que la proportion des heures présentant un risque de casses augmente pour les valeurs de turbidité hautes, alors que les heures sans risque sont plus nombreuses pour les petites valeurs de turbidité.

Ceci permet de confirmer l'impact de la turbidité de la pâte thermomécanique sur les casses, dont les stickies sont l'origine. Cependant, cette corrélation n'est pas aussi marquée que ce que nous prévoyions, compte tenu des résultats obtenus lors de la campagne de mesure de turbidité faite manuellement. Il apparaît donc que d'autres paramètres interviennent dans le mécanisme de déstabilisation des substances colloïdales que nous décrivons dans le chapitre suivant.

**Phénomènes conduisant à la déstabilisation
des colloïdes des pâtes thermomécanique
et désencrée en mélange**

Nous avons montré que la quantité d'extractibles de la pâte thermomécanique apparaît être un paramètre important pour évaluer le risque de formation de stickies secondaires et ainsi l'encrassement machine mais ce paramètre n'est pas le seul à prendre en compte. Cela nous a conduit à examiner dans le procédé les facteurs déclenchants possibles qui pourraient conduire à une déstabilisation de suspensions colloïdales responsables des casses stickies. Nous nous sommes ainsi intéressés à la stabilité des suspensions colloïdales contenues dans les pâtes thermomécaniques et désencrées étudiées séparément puis en mélange, pour tenter d'identifier les paramètres susceptibles de causer l'agglomération des substances colloïdales. Finalement, un test permettant d'évaluer le risque d'agglomération des colloïdes a été mis au point.

I. Stabilité naturelle des colloïdes de pâte thermomécanique

Les colloïdes de la pâte thermomécanique sont connus pour posséder une bonne stabilité naturelle, notamment grâce la présence de galactoglucomannanes qui en s'adsorbant à leur surface, leur confèrent une stabilisation stérique limitant leur agglomération, phénomène largement décrit dans le cas de pâtes non blanchies (Thornton et al. 1994 ; Sundberg 2004 ; Johansen et al. 2004). Cette stabilisation stérique permet aux colloïdes de résister à l'agglomération induite par la présence de sels. Dans le cas de pâtes blanchies au peroxyde d'hydrogène, les galactoglucomannanes sont désacétylés et ont tendance à se fixer sur les fibres, ce qui réduit leur concentration dans la phase aqueuse et, par conséquent, conduit à une perte de stabilité stérique des colloïdes (Laffend et Swenson 1968 ; Thornton et al. 1991 ; Holmbom et al. 1991 ; 1995).

Dans un premier temps, une étude de la stabilité de colloïdes dits « modèles » obtenus par extraction à partir de pâte thermomécanique, et de colloïdes provenant d'une pâte thermomécanique non blanchie et blanchie à la dithionite a été conduite. L'objectif de cette étude était de vérifier les résultats décrits dans la littérature concernant la stabilisation des colloïdes de pâte thermomécanique et d'évaluer quantitativement la stabilité de ces derniers.

La stabilité a été évaluée par ajout de calcium (Ca^{2+}), introduit sous forme de chlorure de calcium à différentes concentrations dans des suspensions colloïdales provenant de bois ou de pâte thermomécanique. Ce test développé par Sundberg (1996), permet d'estimer la stabilisation de type stérique d'une suspension colloïdale. En effet, l'addition de sel, notamment de chlorure de calcium, neutralise les répulsions électrostatiques provenant des charges négatives présentes à la surface des colloïdes. La stabilité est estimée à partir de la différence de turbidité sur les surnageants centrifugés.

La figure 35 (page 69) présente le principe du test et les courbes de turbidité en fonction de la concentration en sel dans le cas de deux types de suspensions.

Lorsque des colloïdes d'un procédé papetier sont mis en contact avec du chlorure de calcium, ils peuvent plus ou moins s'agréger. S'ils sont bien stabilisés stériquement, les colloïdes formeront peu d'agglomérats, alors que si la stabilisation stérique n'est pas très importante, beaucoup de colloïdes s'aggloméreront. Ces agglomérats formés seront éliminés par centrifugation ce qui aura pour conséquence de faire chuter la turbidité du surnageant. La turbidité relative correspond au rapport de la turbidité mesurée d'un surnageant centrifugé ayant subi un traitement au chlorure de calcium sur la turbidité d'un surnageant centrifugé non traité.

I.1. Stabilité des colloïdes modèles de pâte thermomécanique

La figure 51 représente la stabilité de colloïdes modèles qui ont été mis en contact avec différentes proportions de fraction soluble de pâte thermomécanique. Les colloïdes modèles sont préparés par extraction à l'hexane qui est ensuite dissout dans l'acétone puis précipités dans l'eau. Cette procédure est détaillée dans la chapitre « matériels et méthodes ». Les colloïdes ainsi obtenus sont particulièrement instables et donc très sensibles à la déstabilisation électrostatique. En conséquence, il est possible d'évaluer l'action stabilisatrice des substances dissoutes contenues dans la phase aqueuse de la pâte.

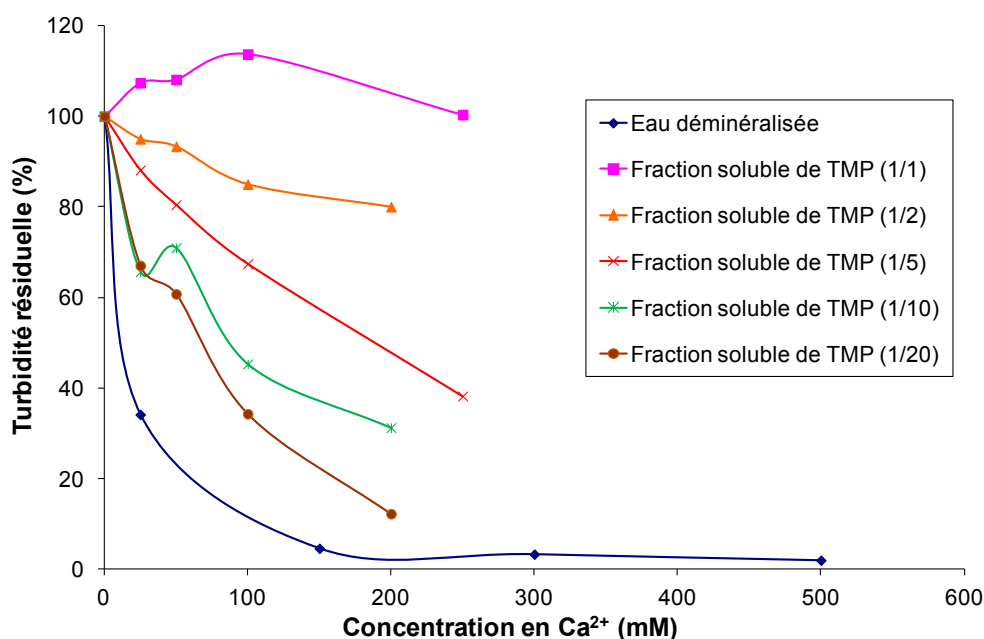


Figure 51 : Mise en évidence de l'action stabilisante de la fraction soluble sur les colloïdes de la pâte thermomécanique

Le rapport représente la proportion de fraction soluble de pâte thermomécanique additionnée aux colloïdes modèles

Comme attendu, La figure 51 montre clairement que la fraction de matières solubles contenues dans la pâte thermomécanique a la capacité de stabiliser les colloïdes en fonction de sa concentration en fraction soluble. Une faible dilution présente une forte activité stabilisatrice, alors que cette activité est quasi inexistante lorsque la fraction soluble est fortement diluée conduisant à un comportement proche de celui de l'eau distillée, servant de référence. Cet effet de dilution pourrait expliquer les phénomènes de précipitation observés en usine lorsque qu'il y a introduction d'eau fraîche dans le procédé.

Pour confirmer, le rôle des glucomannanes dans ce mécanisme de stabilisation, la fraction soluble de la pâte thermomécanique a été prétraitée par une mannanase qui est une enzyme provoquant l'hydrolyse spécifique de ces hémicelluloses. Le résultat de cette expérience, rapporté dans la figure 52, confirme le rôle prépondérant de glucomannanes dans le mécanisme de stabilisation des colloïdes de pâte thermomécanique.

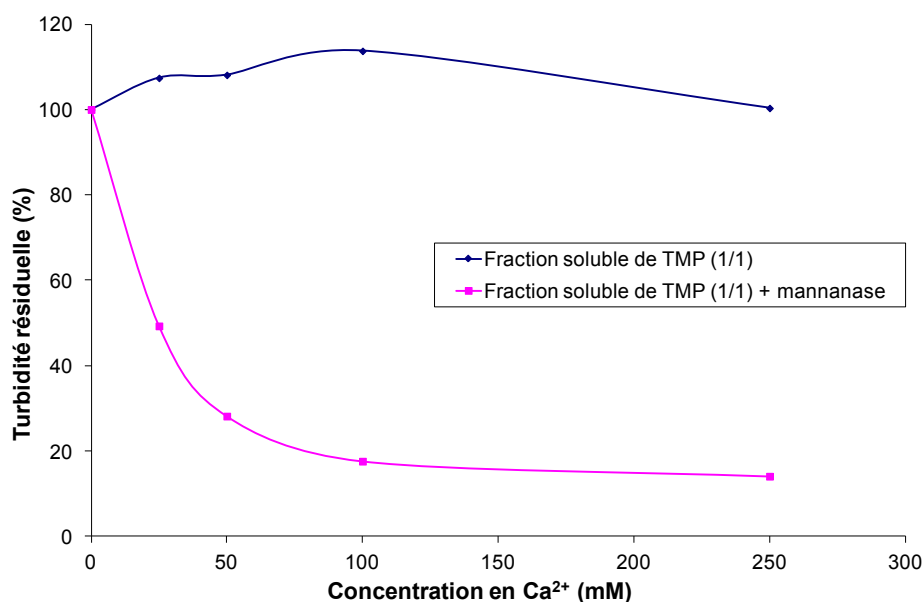


Figure 52 : Influence du traitement à la mannanase sur l'action stabilisante de la fraction soluble de pâte thermomécanique

I.2. Stabilité des colloïdes natifs de pâte thermomécanique

Les colloïdes natifs proviennent directement de la pâte thermomécanique. Ceux-ci sont donc dans leur environnement « naturel » qui leur confère une bonne stabilité. L'état de la stabilisation stérique des colloïdes d'une pâte thermomécanique provenant d'une usine utilisant une pâte blanchie à la dithionite (aussi appelé hydrosulfite de sodium) a été déterminée (figure 53). Une très faible baisse de la turbidité relative des surnageants est observée ; ce qui dénote une très bonne stabilisation stérique des colloïdes contenus dans ces pâtes. De plus, aucune différence n'a été constatée entre la pâte thermomécanique

prélevée en fin de chaîne de production, avant son stockage et celle prélevée au cuvier machine donc diluée par les eaux machine.

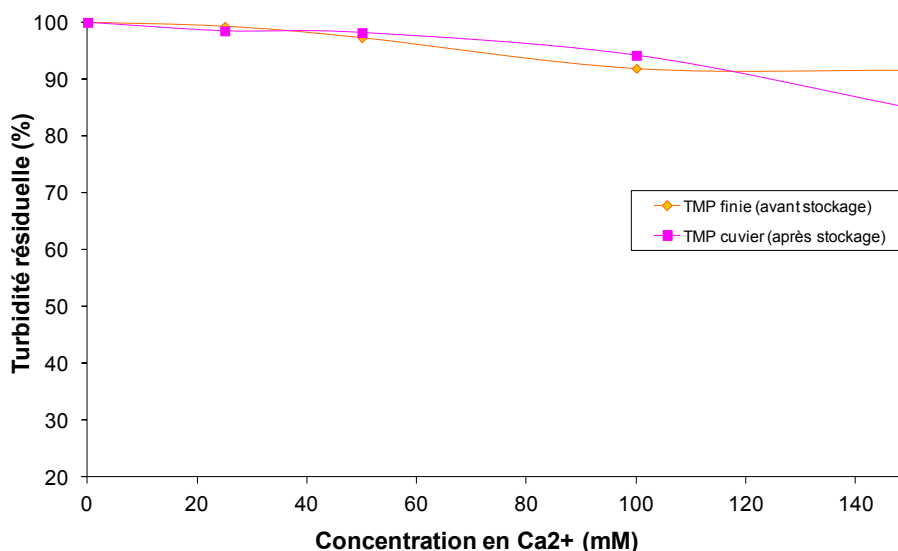


Figure 53 : Evaluation de la stabilité stérique des colloïdes de pâte thermomécanique prélevée avant son stockage en silo (finie) et après son stockage (cuvier, re-diluée avec des eaux machine)

L'influence du type de blanchiment sur la stabilité des colloïdes a également été étudiée. Ainsi, la stabilité des colloïdes contenus dans des pâtes thermomécaniques blanchies en laboratoire, soit au peroxyde d'hydrogène, soit à l'hydrosulfite a été évaluée puis comparée à une pâte non blanchie. Les résultats sont reportés sur la figure 54.

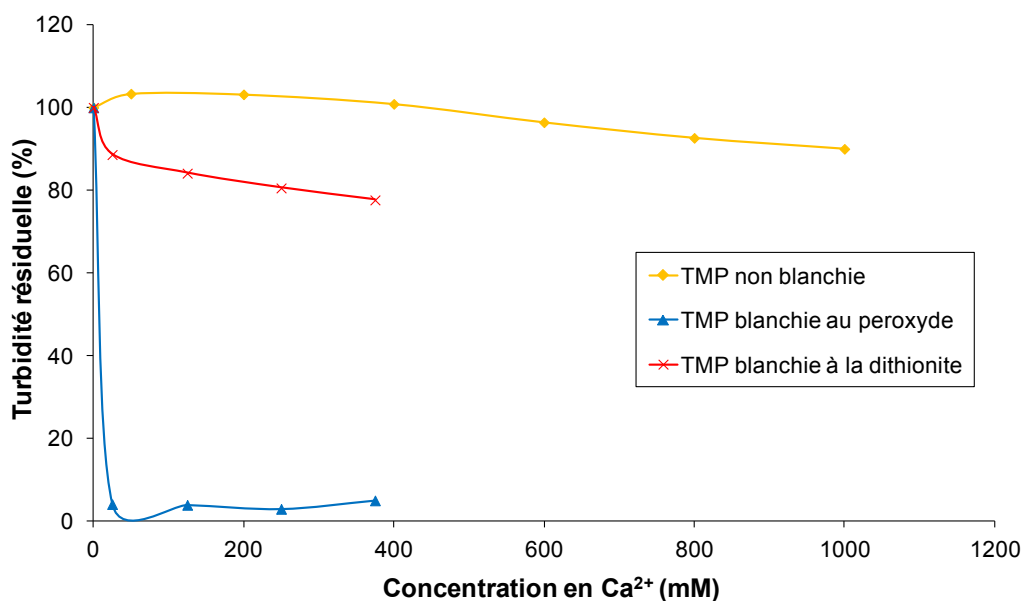


Figure 54 : Evaluation de la stabilité des colloïdes natifs de pâte thermomécanique suivant différents types de blanchiment

On constate que les colloïdes de la pâte thermomécanique non blanchie sont très stables face à la déstabilisation électrostatique. La turbidité relative ne diminue que très peu malgré l'ajout d'ions calcium.

Au contraire, les colloïdes provenant d'une pâte thermomécanique blanchie au peroxyde d'hydrogène sont très sensibles à la déstabilisation électrostatique induite par l'addition de sel de calcium. Cependant, la raison d'un tel comportement ne semble pas pouvoir être expliquée par la présence d'une faible concentration de glucomannanes puisque le rapport glucomannanes/colloïdes (tableau 6) est similaire à celui trouvé dans une pâte non blanchie. En revanche, la faible stabilité pourrait être due à la présence de pectines libérées lors du blanchiment (10 mg/l d'acide uronique ont été mesurés dans les eaux). De plus, des modifications chimiques des glucomannanes interviennent lors du blanchiment au peroxyde, comme leur désacétylation (Thornton et al. 1991 ; Holmbom et al. 1991 ; 1995). Cette modification réduirait leur capacité à s'adsorber sur la surface des colloïdes. Les acides polygalacturoniques (pectines), étudiés par Sundberg et al. 1998, précipitent facilement en présence de calcium. Cette précipitation favoriserait ensuite la co-précipitation des résines colloïdales, pouvant expliquer l'effet dû au blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène.

Cependant, ces résultats et nos interprétations concernant l'influence du blanchiment au peroxyde sont en contradiction avec l'analyse faite par Johnsen (Johnsen et al 2004). Selon ces auteurs, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène est décrit comme une étape qui renforce la stabilité des colloïdes grâce à la libération d'acides polygalacturoniques.

Tableau 6 : Composition de différentes eaux en termes de colloïdes et d'hémicelluloses

Pâte	TMP non blanchie	TMP blanchie au peroxyde	TMP blanchie à la dithionite
Colloïdes (Turbidité)	151	66	180
Glucomannanes (mg/l)	240	120	257
Ratio Glucomannanes/colloïdes	1,6	1,8	1,4
acides uroniques (mg/l)	0	10	0

Pour finir, le blanchiment à la dithionite, contrairement au peroxyde, ne semble pas provoquer de réduction importante de la turbidité, indiquant une bonne stabilité stérique des particules de résines colloïdales. Ce résultat est en accord avec ceux déjà obtenus avec des

colloïdes d'une pâte thermomécanique blanchie à la dithionite prélevée en usine. On note que la composition de l'eau est similaire à celle d'une pâte thermomécanique non blanchie. En effet, le rapport glucomannanes/colloïdes est très proche et les acides uroniques sont absents. Cependant, le rapport glucomannanes/colloïdes est légèrement plus faible dans le cas du blanchiment à la dithionite, ce qui pourrait expliquer la légère réduction de stabilité des colloïdes comparée à celle de la pâte non blanchie.

Pour conclure, les colloïdes contenus dans la thermomécanique sont très bien stabilisés, ce qui limite les risques d'agglomération. Le rôle stabilisant des galactoglucomannanes a été confirmé et ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature. Néanmoins, certaines conditions (blanchiment au peroxyde) peuvent aboutir à une réduction de la stabilisation, augmentant ainsi la sensibilité des colloïdes à l'agglomération.

II. Stabilité naturelle des colloïdes de pâte désencrée

La stabilité des colloïdes contenus dans la pâte désencrée a été étudiée de la même manière que pour les colloïdes de pâte thermomécanique. Tout d'abord, la stabilité de colloïdes modèles issus de pâte désencrée et mis en contact avec une fraction soluble de pâte thermomécanique a été investiguée. Ensuite, le comportement des colloïdes natifs contenus dans la pâte désencrée a été étudié.

II.1. Stabilité des colloïdes modèles de pâte désencrée

Les colloïdes modèles de pâte désencrée sont préparés selon le même principe que les colloïdes modèles de pâte thermomécanique. Ils sont issus d'une extraction à l'hexane puis re-précipités dans l'eau. Le but est d'évaluer le potentiel stabilisant des glucomannanes contenus dans une fraction soluble de pâte thermomécanique, et d'examiner s'ils sont capables de stabiliser des colloïdes provenant de la pâte désencrée. Les résultats sont rapportés sur la figure 55.

Ils montrent que la fraction soluble de pâte thermomécanique est capable d'augmenter la stabilité des colloïdes de pâte désencrée, comparativement à l'eau utilisée comme référence. Cependant, il semble qu'il soit plus difficile de stabiliser les colloïdes contenus dans la pâte désencrée que ceux contenus dans la pâte thermomécanique. En effet, une forte concentration de calcium conduit à une agglomération partielle des colloïdes et ceci, même avec une faible dilution de la fraction soluble de pâte thermomécanique. La nature différente des colloïdes contenus dans la pâte désencrée est sans doute à prendre en compte pour comprendre cette variation de comportement vis-à-vis de la stabilisation des colloïdes de pâtes désencrées et thermomécanique.

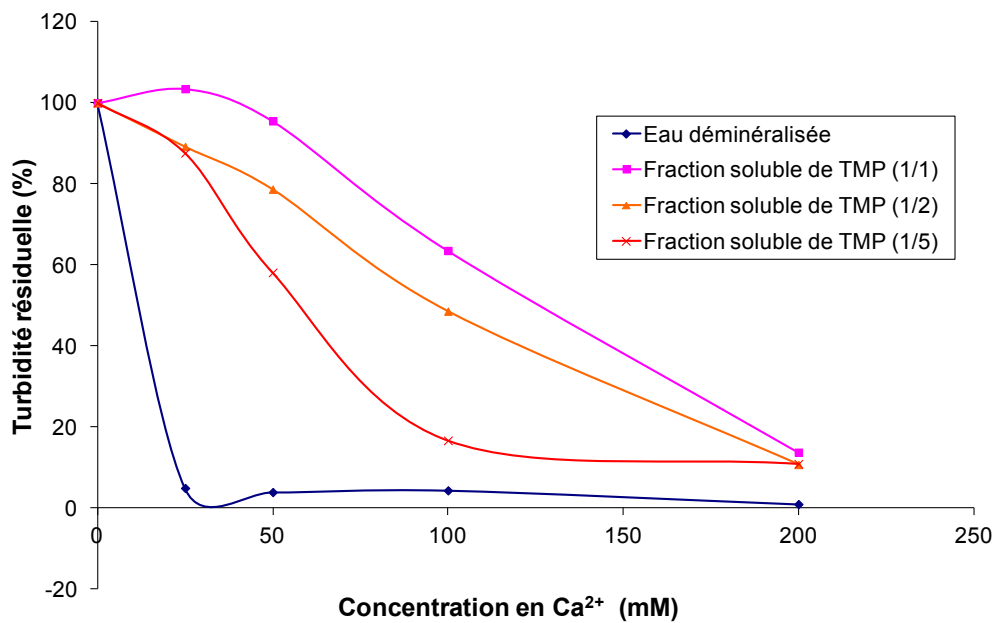


Figure 55 : Evaluation de la re-stabilisation des colloïdes de pâte désencrée par une fraction soluble de pâte mécanique

II.2. Stabilité des colloïdes natifs de la pâte désencrée

Des colloïdes de pâte désencrée provenant d'une usine ont été isolés par centrifugation puis soumis au test de stabilité. Les résultats obtenus, sur deux essais, sont décrits sur la figure 56.

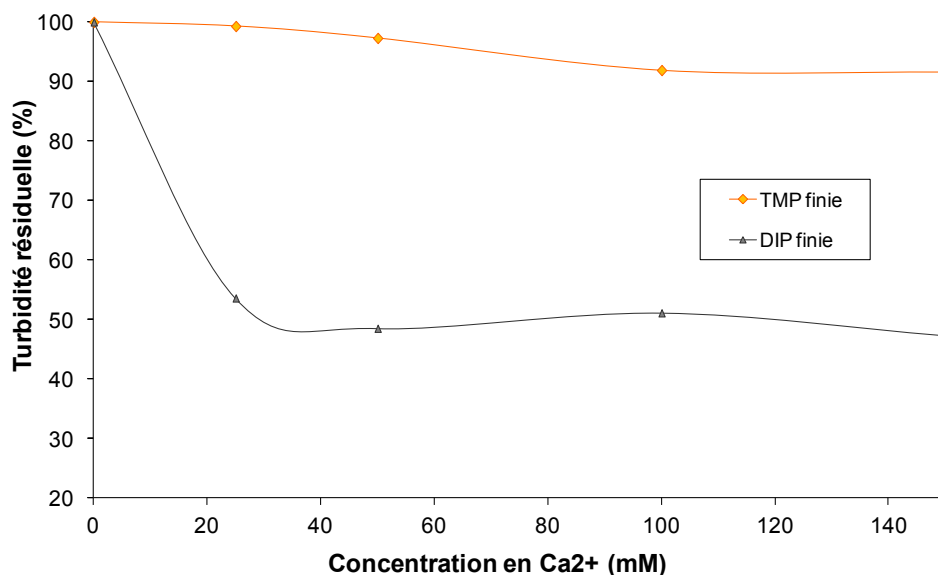


Figure 56 : Evaluation de la stabilité des colloïdes de pâte désencrée en usine comparée à celle des colloïdes de pâte thermomécanique

Les courbes indiquent que les colloïdes de pâte désencrée sont moins résistants à l'agglomération induite par l'augmentation de la force ionique comparés à ceux de la pâte thermomécanique. Ceci peut être expliqué par le faible rapport glucomannanes/colloïdes (0,3 contre 1,6 pour de la pâte thermomécanique non blanchie, tableau 7).

Tableau 7 : *Composition des différentes eaux en termes de colloïdes et d'hémicelluloses*

Pâte	TMP non blanchie	DIP
Colloïdes (Turbidité)	151	50
Glucomannanes (mg/l)	240	14
Rapport Glucomannanes/colloïdes	1,6	0,3
acides uroniques (mg/l)	0	Traces

Cette situation semble être très défavorable pour la pâte désencrée. Cependant, la quantité de colloïdes contenue dans cette pâte est plus faible que dans la pâte thermomécanique non blanchie (tableau 8) limitant ainsi l'effet global de ces derniers.

Tableau 8 : *Comparaison de la composition des constituants des colloïdes des pâtes désencrée et thermomécanique non blanchie*

		TMP non blanchie	DIP
Colloïdes (Turbidité en fnu)		151	50
Colloïdes – quantification des substances résineuses* (mg/l)	Acides gras	0,8	0,4
	Triglycérides	12,0	0,0
	Acides résiniques	10,4	8,7
	Stérols	33,0	0,8
	Esters de stérol	7,1	0
Total		63,3	9,9

*déterminé après deux extractions successives (hexane puis acétone) et quantification par CPG - FID

En conclusion, les colloïdes de la pâte désencrée sont peu stabilisés par effet stérique, contrairement à ceux de la pâte thermomécanique, bien que leur stabilisation soit possible en présence de glucomannanes. La composition de la phase aqueuse semble donc

déterminante et pourrait être à l'origine de la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique, lorsque celle-ci est mélangée à la pâte désencrée. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'étudier la stabilité des colloïdes lors de mélange des pâtes désencrée et thermomécanique.

III. Stabilité des colloïdes dans les mélanges de pâtes désencrée et thermomécanique

Nous avons vu que la stabilité des colloïdes contenus dans les pâtes désencrée et thermomécanique dépendait de leur environnement, en particulier de la composition des matières solubles. Ainsi, mélanger pâte désencrée et pâte thermomécanique pourrait avoir des conséquences au niveau de la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique, la présence de la pâte désencrée conduisant de ce point de vue à des modifications néfastes. Il est d'ailleurs intéressant de rappeler ici que l'utilisation de mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique est considéré en usine comme un facteur aggravant du point de vue de la formation de dépôts. Afin de connaître la stabilité des mélanges de pâte désencrée et thermomécanique, des essais en laboratoire ont été réalisés avec pour objectif de caractériser l'influence de la fraction soluble de la pâte désencrée sur les colloïdes natifs de la pâte thermomécanique (présentant initialement une bonne stabilité).

III.1. Influence de la fraction soluble de la pâte désencrée sur les colloïdes natifs de la pâte thermomécanique

Les colloïdes de la pâte désencrée étant peu stables, on peut se demander si des substances contenues dans cette dernière, et plus particulièrement dans sa fraction soluble, pourraient être à l'origine de cette faible stabilité. Sachant que les colloïdes de la pâte thermomécanique sont naturellement stables, il sera intéressant d'évaluer les conséquences d'un mélange de la fraction soluble de la pâte désencrée avec des colloïdes natifs provenant de la pâte thermomécanique, en présence de chlorure de calcium. Il sera alors possible de montrer par ce biais si des constituants de la pâte désencrée contenus dans sa fraction soluble sont capables de réduire la stabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique. Les résultats de cette expérience sont rapportés sur la figure 57.

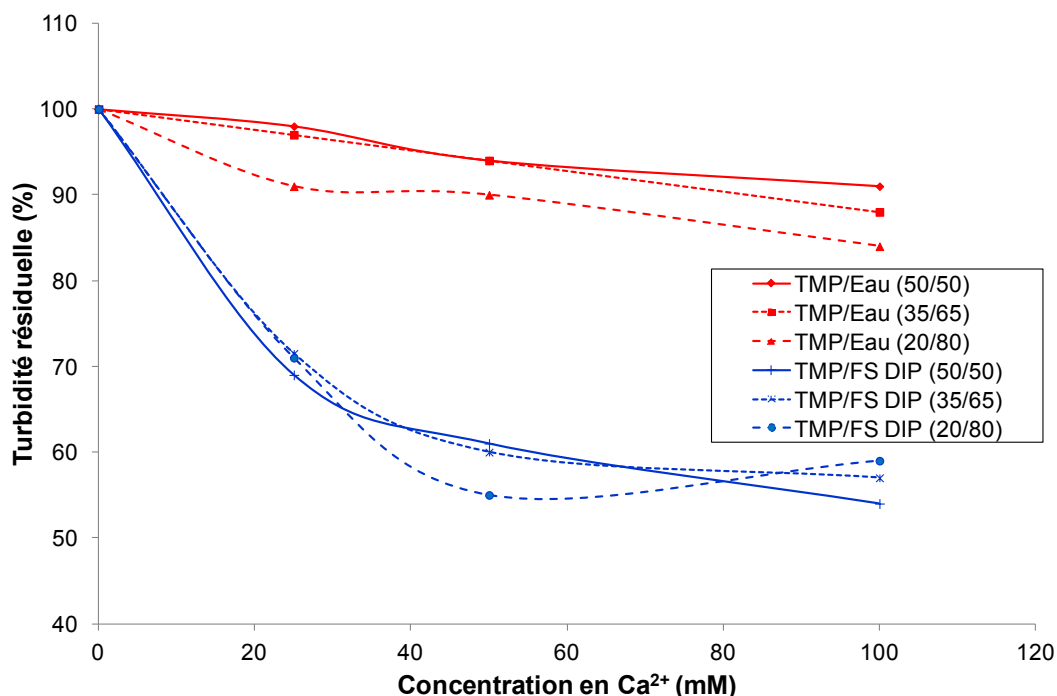


Figure 57 : Influence de la fraction soluble de la pâte désencrée sur la stabilité des colloïdes de pâte thermomécanique

Le rapport exprime la proportion, de chaque constituant correspondant, en pourcentage

L'ajout d'une petite quantité, soit 20% de fraction soluble de pâte désencrée, suffit à dégrader fortement la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique. Dans le même temps, aucune déstabilisation n'est observée suite à l'ajout d'eau distillée dans les mêmes proportions. Ceci montre sans ambiguïté que la pâte désencrée contient des substances capables de venir perturber la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique.

III.2. Cas du mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique en usine

III.2.1. Prélèvement au cuvier de mélange de la machine à papier

La stabilisation de colloïdes contenus dans le mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique collecté au cuvier de mélange a été évaluée et comparée à celle des colloïdes des pâtes avant mélange. Les résultats obtenus montrent que la stabilité stérique des colloïdes du mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique est moins importante que celle des colloïdes de la pâte thermomécanique mais meilleure que celle des colloïdes de la pâte désencrée. On se trouve donc dans une situation intermédiaire. Cependant, la proportion de colloïdes apportés par ces deux pâtes n'est pas identique, la pâte thermomécanique apportant la majorité soit 90%. Cette valeur est calculée à partir du rapport pâte désencrée/pâte thermomécanique utilisé ainsi que des valeurs de turbidité

mesurées dans chacune des pâtes qui caractérisent la concentration en matières colloïdales. Ainsi la plus faible stabilisation observée dans le mélange (par comparaison aux colloïdes de la pâte thermomécanique seule) est sans doute davantage à mettre sur le compte d'une dégradation de la pâte thermomécanique plutôt que sur l'effet du mélange des deux espèces colloïdales.

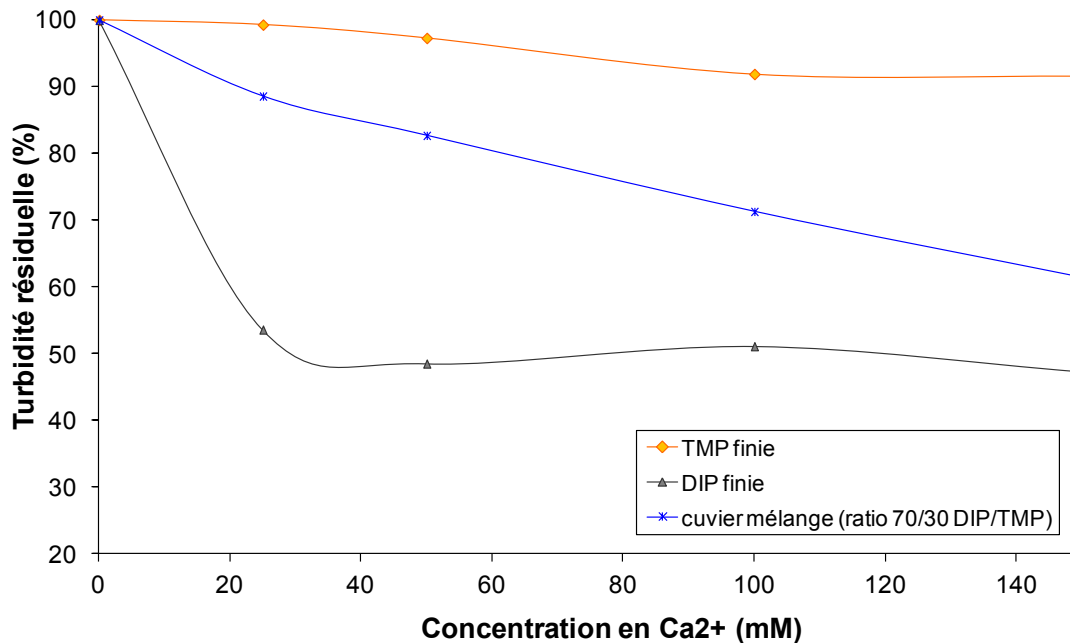


Figure 58 : Comparaison de la stabilité des colloïdes des pâtes thermomécanique et désencrée puis en mélange

L'addition de calcium est réalisée sur les surnageants centrifugés

Cependant, en usine, les eaux sont recyclées et des eaux machine viennent diluer les pâtes à la sortie du stockage. Pour s'affranchir de cet effet et confirmer nos hypothèses, un test en laboratoire, permettant de s'affranchir du retour des eaux, a été réalisé.

III.2.2. Simulation d'un mélange pâte désencrée/pâte thermomécanique en laboratoire

Les colloïdes de la pâte désencrée et de la pâte thermomécanique issus de pâtes prélevées au stade final de leur fabrication (juste avant leur stockage), sont isolés par centrifugation à partir de pâtes désencrée et thermomécanique en usine. Ces colloïdes mélangés dans un ratio pâte désencrée/pâte thermomécanique 70/30 (même rapport qu'en usine) sont ensuite mis au contact avec des solutions de concentrations croissantes de chlorure de calcium (figure 59).

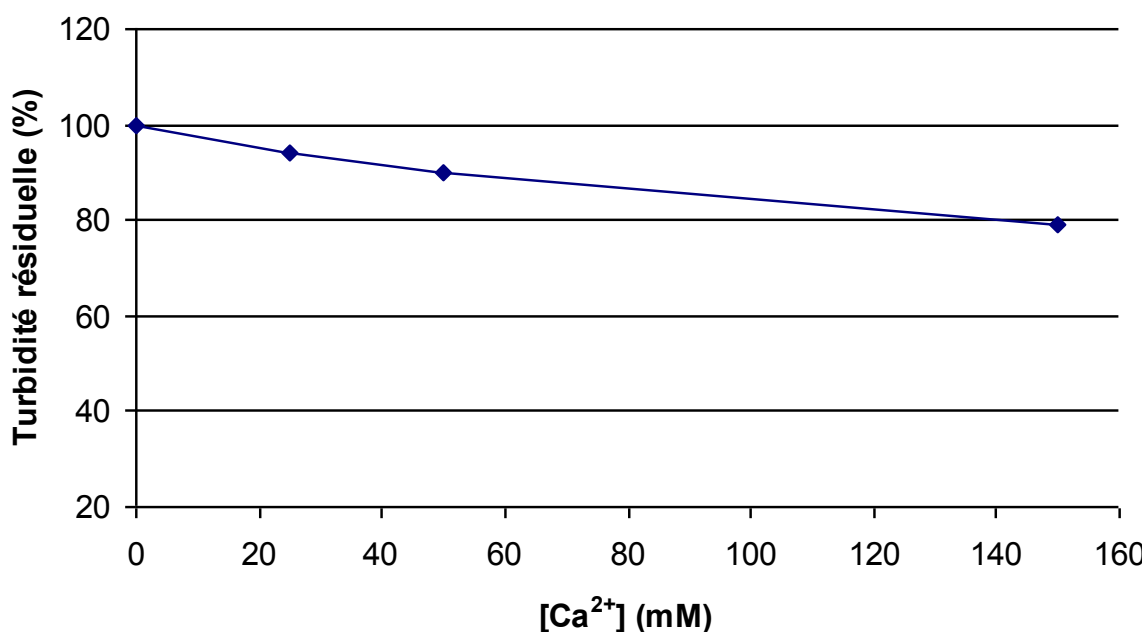


Figure 59 : Stabilité d'un mélange de surnageants pâte désencrée/pâte thermomécanique de rapport 70/30

Les résultats montrent que les substances dissoutes et colloïdales de la pâte désencrée ont un faible impact sur ceux de la pâte thermomécanique même à 150 mM de calcium, seule une perte de 20% est constatée, ce qui est peu comparé aux 40% constatés au cuvier de mélange de l'usine. Il est fort probable que la diminution de turbidité provient essentiellement de la pâte thermomécanique, puisque cette dernière a une turbidité voisine de 1000 fnu, alors que la pâte désencrée a une turbidité de 20 à 40 fnu.

Il semble nécessaire de disposer d'une eau plus concentrée en matière potentiellement néfaste pour les colloïdes de pâte thermomécanique pour mieux mettre en évidence les problèmes liés à l'addition de la pâte désencrée.

A ce stade nous savons que les colloïdes de la pâte thermomécanique sont très stables stériquement et qu'ils sont très peu sensibles à l'agglomération par augmentation de la force ionique. Cependant, lors de la phase de mélange avec la pâte désencrée, celle-ci perturberait l'environnement des colloïdes de la pâte thermomécanique, favorisant alors leur agglomération. La suite de notre travail s'est focalisée sur la recherche de l'origine de ce phénomène en se concentrant en particulier sur la pâte désencrée.

IV. Recherche de facteurs pouvant influencer la déstabilisation de la pâte désencrée

IV.1. Evaluation de la pâte désencrée à différents stades de sa fabrication

Nous avons montré que la pâte désencrée est capable au travers de certains de ses constituants, de provoquer une dégradation de la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique. Ces résultats, clairement mis en évidence dans des conditions de laboratoire, sont toutefois plus difficiles à démontrer dans les conditions rencontrées en usine. Afin de mieux comprendre l'origine des phénomènes de déstabilisation, nous avons commencé par caractériser l'influence de l'addition de pâte désencrée prélevée à différents stades de la chaîne de fabrication sur les colloïdes de la pâte thermomécanique. L'eau de ces différents échantillons a été séparée puis centrifugée pour être mise ensuite en contact avec des colloïdes de pâte thermomécanique issus de la pâte finie (présentant une bonne stabilité stérique). Du chlorure de calcium a alors été ajouté à différentes concentrations, afin d'effectuer le test de stabilité habituel. Le résultat de cette évaluation est montré ci-dessous sur la figure 60.

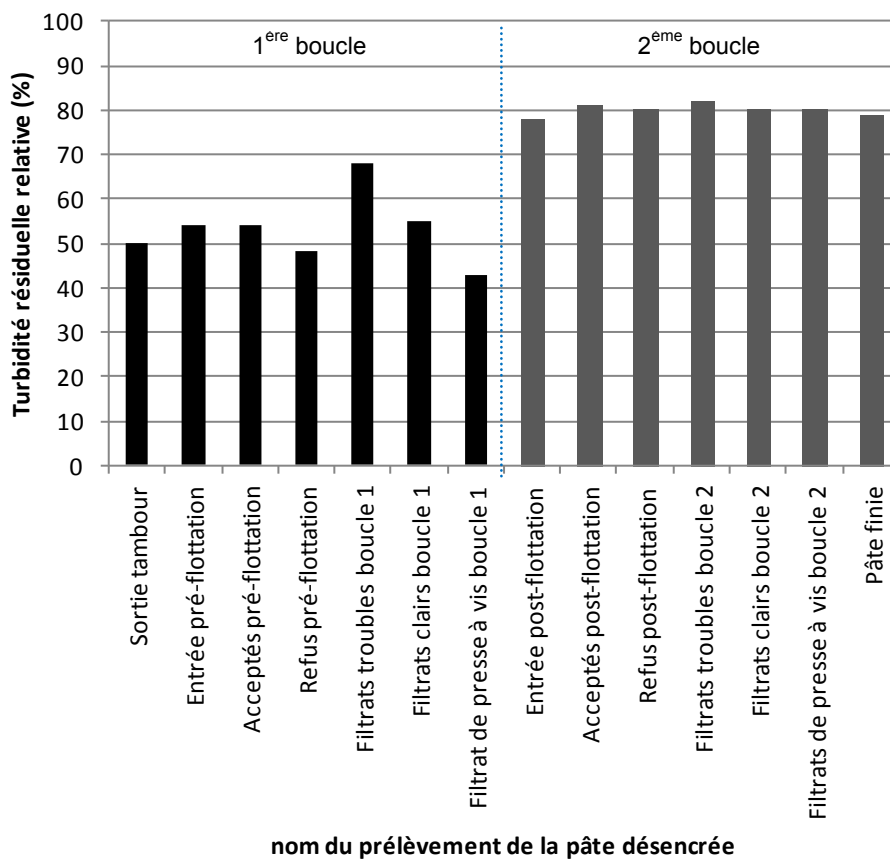


Figure 60 : Evaluation du pouvoir déstabilisant de la pâte désencrée vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique par addition de CaCl_2
Rapport DIP/TMP 70/30

L'ordonnée représente en pourcentage la turbidité résiduelle relative d'un mélange de surnageants centrifugés de pâtes désencrée et thermomécanique mis en contact avec 150 mM de calcium par rapport à un mélange sans calcium. Plus la valeur obtenue est faible et plus la pâte désencrée présente une action déstabilisatrice sur les colloïdes de la pâte thermomécanique.

Les eaux de pâte désencrée de la première boucle apparaissent être plus actives au regard de la déstabilisation des colloïdes que celle de deuxième boucle (43%-68% contre environ 80 %). Ce résultat est sûrement dû à l'effet de lavage ayant lieu entre les deux boucles de désencrage. En effet, à ce niveau une grande partie de l'eau contenue dans la pâte de la première boucle est essorée par pressage puis remplacée par de l'eau en provenance de la seconde boucle moins chargée en matières organiques et minérales dissoutes. La demande chimique en oxygène mesurée à l'intérieur de chacune de ces deux boucles montre bien cet effet : 3500 mg/l en première boucle contre 1500 mg/l en seconde.

Cette papeterie, comme beaucoup, fonctionne avec une circulation d'eau à contre-courant permettant d'avoir les eaux les plus propres à la machine à papier. Ainsi, la deuxième boucle possède des eaux plus propres que la première boucle, ce qui est sans doute à l'origine de son activité réduite vis-à-vis de la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique. D'autre part, cette évaluation de la pâte désencrée tout au long de la chaîne de fabrication permet d'identifier que les eaux des filtrats de presses à vis de la boucle 1 sont les plus actives. Ceci est cohérent, car ce sont des eaux très chargées, puisqu'elles sont les plus concentrées du procédé, avec près de 1% de matières en suspension.

Dans les conditions où a été réalisée cette étude, il apparaît donc que cette usine gère de manière efficace les eaux de procédé, aboutissant à une pâte désencrée de bonne qualité au niveau de son stockage et qui est ensuite envoyée à la machine à papier. De plus, cette étude a été réalisée dans une période de bonne marche machine, ce qui paraît cohérent avec la faible activité déstabilisatrice constatée de la pâte désencrée finie.

IV.2. Effet du vieillissement de la pâte désencrée

L'activité déstabilisatrice de la pâte désencrée, bien que clairement identifiée par l'usine, n'était pas comprise jusqu'alors. Une analyse des causes possibles de cet effet perturbateur a permis de mettre en évidence que le temps de séjour de la pâte désencrée dans les silos de stockage pouvait être un paramètre associé aux problèmes de casses dus à la formation de stickies. En effet, l'expérience passée de l'usine semble indiquer que des temps de stockage trop long conduisent souvent à des situations perturbées en termes de marche machine pour cause de casses ayant les stickies pour origine.

IV.2.1. Premier test

Afin d'évaluer le rôle du vieillissement, de la pâte désencrée finie a été mise à vieillir dans un récipient fermé au bain marie pendant 20 heures à 40°C. Cette procédure simule le stockage opéré dans les silos de pâte désencrée. A l'issue de ce vieillissement artificiel, le test habituel a été effectué. Après séparation de la fraction aqueuse et mise en contact avec des colloïdes de pâte thermomécanique, le calcium à un dosage de 150 mM a été ajouté. En parallèle, un test sur de la pâte fraîche a été réalisé (figure 61).

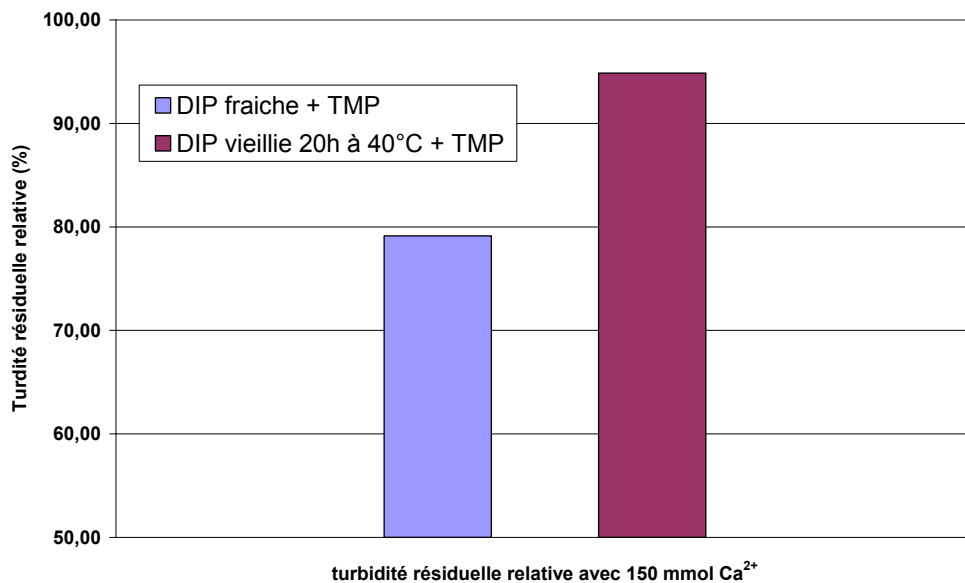


Figure 61 : Evaluation de l'effet du vieillissement de la pâte désencrée sur la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique par ajout de CaCl_2

Pâte DIP finie, vieillissement de 20h à 50°C, rapport DIP/TMP 70/30

La turbidité résiduelle du mélange pâte désencrée fraîche/colloïdes de pâte thermomécanique en présence de calcium est plus faible que la turbidité résiduelle du mélange pâte désencrée vieillie/colloïdes de pâte thermomécanique en présence de calcium. Ce résultat n'est pas en accord avec les observations faites par l'usine, puisqu'il a été constaté que le vieillissement de la pâte désencrée conduit à une agglomération des colloïdes qui doit induire une baisse de la turbidité. Au contraire, nos résultats semblent indiquer que la pâte désencrée vieillie aurait une activité déstabilisatrice réduite sur les colloïdes de la pâte thermomécanique. A ce stade, il est important de rappeler que cette expérience est réalisée avec des surnageants centrifugés de pâte désencrée fraîche comme vieillie et que la phase de centrifugation a été réalisée après le vieillissement de la pâte pourrait entraîner une perte de certains produits issus du vieillissement, dans le culot de centrifugation.

IV.2.2. Cinétique de l'impact du vieillissement de la pâte désencrée

Le résultat de l'expérience relatif au vieillissement de la pâte désencrée au étant en contradiction avec les observations faites par l'usine, une nouvelle expérience a été réalisée. Nous avons travaillé avec les filtrats de presses à vis boucle 1 que nous avons identifié comme les plus néfastes vis-à-vis de la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique. Ces filtrats ont été mis à vieillir comme précédemment avec une étape de centrifugation réalisée soit avant le vieillissement, soit après le vieillissement. Les surnageants sont ensuite mis au contact des colloïdes de pâte thermomécanique en présence de calcium et l'évolution de la turbidité a été mesurée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante (62).

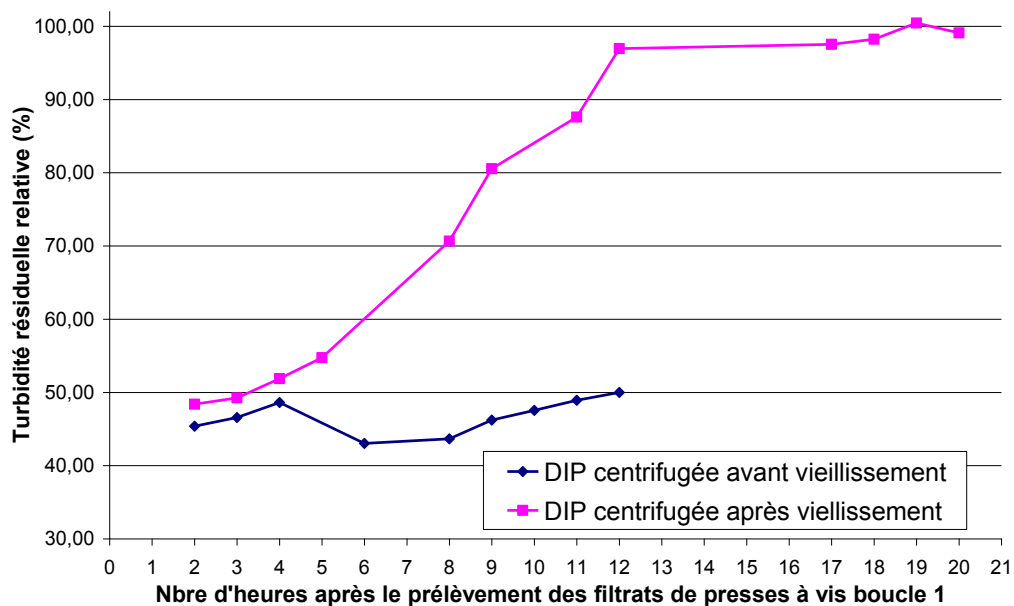


Figure 62 : Evolution de la turbidité résiduelle d'un mélange de surnageants DIP/TMP 70/30 après vieillissement de la pâte désencrée en présence ou non de MES

DIP = Filtrats de presses à vis boucle 1

Cette fois, l'impact positif du vieillissement est confirmé si la centrifugation intervient après la phase de vieillissement. En effet, dans ces conditions, après une douzaine d'heures de vieillissement de la pâte désencrée, cette dernière n'a plus aucun effet sur les colloïdes de pâte thermomécanique. En effet, en dépit de l'ajout de calcium, la turbidité résiduelle relative reste proche de 100%. De plus, même un vieillissement d'une durée de 20 heures n'entraîne aucune dégradation. En revanche, si la centrifugation a lieu avant le vieillissement, l'impact de la pâte désencrée sur les colloïdes de la pâte thermomécanique est moins important :

une turbidité résiduelle de 50% correspondant aux valeurs trouvées lors des mesures opérées sur la ligne de désencrage (figure 60) est obtenue.

Il apparaît donc que l'opération de centrifugation est déterminante. Effectuée avant le vieillissement, l'eau de pâte désencrée conserve toute sa capacité à déstabiliser les colloïdes de pâte thermomécanique après ajout de calcium. A l'inverse, effectuée après le vieillissement, la centrifugation inhibe l'effet de déstabilisation à la pâte désencrée. Il semble donc que le vieillissement de la pâte désencrée provoque l'agglomération de matières qui peuvent être éliminées par centrifugation. Ces matières jouent un rôle vis-à-vis de la stabilité des colloïdes de pâte thermomécanique.

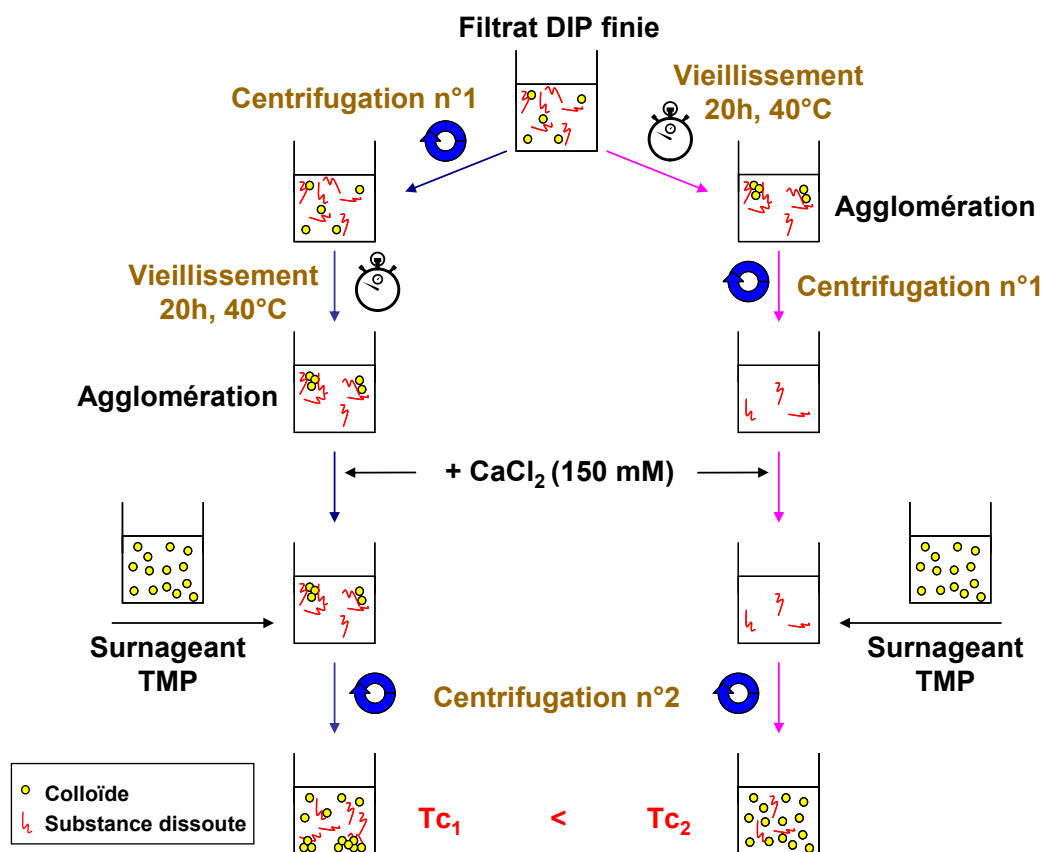


Figure 63 : Protocole utilisé pour montrer l'impact du vieillissement de la pâte désencrée sur la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique

L'ensemble des résultats peut être analysé de façon cohérente. Tout d'abord, le filtrat de presse à vis de première boucle de pâte désencrée utilisé pour ces expériences contient des matières dissoutes et colloïdales en concentration élevée. Ainsi, lorsque la centrifugation est réalisée avant le vieillissement, ces substances ne sont pas éliminées, et peuvent par conséquent, être précipitées au moment de l'ajout du calcium. Il en résulte la formation d'agglomérats qui viendraient alors collecter les colloïdes de la pâte thermomécanique en les

agglomérant. Dans ce cas, le temps de vieillissement n'a pas d'influence car la quantité de matières actives vis-à-vis des colloïdes de pâte thermomécanique reste inchangée.

A l'inverse, lorsque les filtrats de presses à vis boucle 1 sont centrifugés après vieillissement, la situation est différente. En effet, le vieillissement favorise sans doute l'agglomération d'une partie des substances dissoutes et colloïdales. Ces substances agrégées sont éliminées du filtrat de la pâte désencrée après l'étape de centrifugation n°1 (figure 63), et ne sont plus présentes quand le mélange avec les colloïdes de la pâte thermomécanique est effectué. La quantité de substances actives disponible, après cette centrifugation, diminuerait avec le temps de vieillissement. Après 12h, pratiquement toutes ces substances auraient été agglomérées et éliminées lors de la centrifugation, ce qui conduit à une absence d'activité déstabilisatrice des eaux de pâte désencrée, même en présence de calcium.

Ces résultats mettent en évidence l'importance du vieillissement de la pâte désencrée dans le mécanisme de déstabilisation des colloïdes et notamment ceux de la pâte thermomécanique. Ce paramètre qui apparaît être prépondérant doit donc être pris en compte.

Il est important de rappeler ici que le calcium seul ne permet pas l'agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique, du fait de leur stabilisation stérique. Il faut l'apport de constituants spécifiques de la pâte désencrée pour aboutir à leur précipitation. En fait, il semble au travers de ces résultats que, dans le cas des mélanges de pâte désencrée/ pâte thermomécanique, le rôle du calcium soit indirect. Il est probable que le calcium favorise l'agglomération de divers matériaux contenus dans la pâte désencrée (colloïdes, charges ?) qui sous cette forme deviendraient actifs vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique. C'est un mécanisme similaire qui doit se produire dans le cas de la pâte désencrée vieillie. En effet, le temps de séjour provoque des modifications de la pâte désencrée comparables à celles engendrées par le calcium qui conduisent à la génération d'agrégats qui sont alors actifs sur les colloïdes de la pâte thermomécanique.

IV.3. Influence des matières en suspension

Les résultats décrits précédemment ont montré que la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique semble être reliée à la formation d'agglomérats dans la pâte désencrée capables de venir les collecter. C'est donc de la matière en suspension (MES), formée par agrégation, qui devrait être à l'origine du phénomène de déstabilisation des colloïdes. En conséquence, nous nous sommes intéressés à l'influence de cette fraction de

matière contenue dans la pâte désencrée, afin de déterminer leur action sur les colloïdes stabilisés de la pâte thermomécanique.

Une série d'expériences a été réalisée à partir de pâte désencrée finie, prélevée à l'entrée de la tour de stockage. Un filtrat sans fibre mais contenant une grande partie de la MES fine a été produit et une fraction a été centrifugée. Ainsi, nous disposons de deux filtrats : l'un riche en MES et l'autre pratiquement exempt de ces dernières. A ces deux filtrats a été ajoutée une dose identique de CaCl_2 (150 mM). Une fraction du filtrat non centrifugée a été utilisée sans ajout de calcium. Une séparation par décantation a alors été obtenue, permettant l'obtention de deux fractions, l'une riche en MES et l'autre appauvrie. Dans le cas du filtrat centrifugé, les deux fractions obtenues sont presque similaires, nous avons seulement observé la décantation d'une faible quantité de MES liés à la précipitation de matières dissoutes et colloïdales lors de l'ajout de calcium. Les deux fractions générées sont alors mises en contact avec les colloïdes de pâte thermomécanique pour effectuer le test classique. La figure 64 rapporte les résultats obtenus.

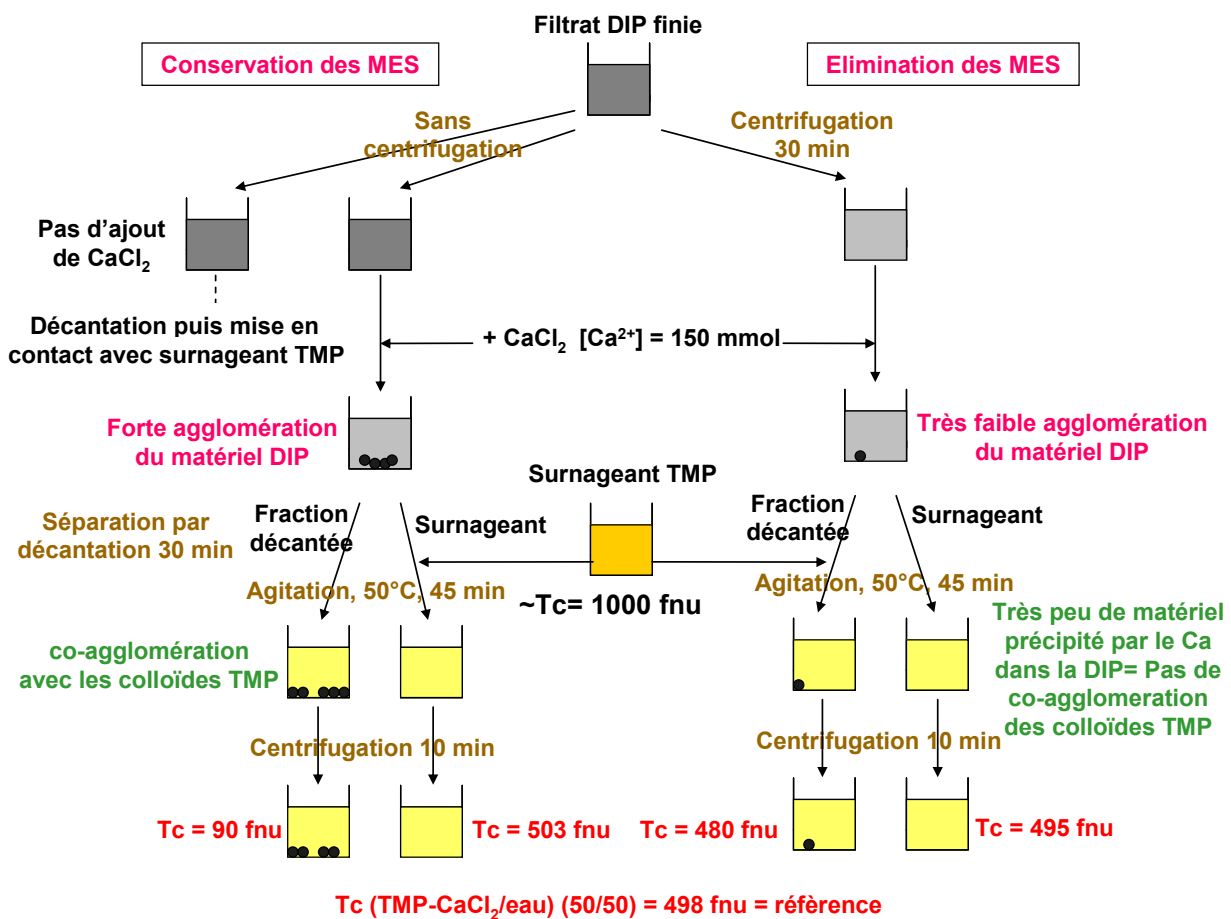


Figure 64 : Influence des MES de la pâte désencrée dans le processus d'agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique
DIP finie, sans vieillissement, ajout de calcium, rapport DIP/TMP 50/50

Le mélange surnageant du système pâte thermomécanique/calcium/eau constitue la référence et permet d'obtenir les valeurs de turbidités relatives données dans la figure 55. Les diminutions de turbidité relative des mélanges pâte désencrée/pâte thermomécanique sont uniquement attribuables à une diminution de la concentration en colloïdes de la pâte thermomécanique dans le surnageant, car la turbidité centrifugée des filtrats de pâte désencrée est négligeable par rapport à celle de la pâte thermomécanique. Ainsi une réduction de turbidité traduit bien une agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique.

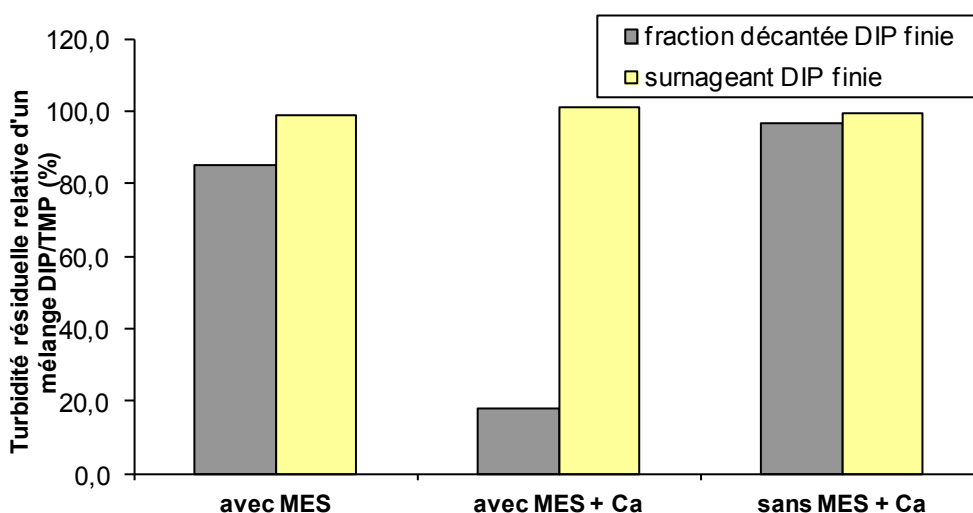


Figure 65 : Influence des MES de la pâte désencrée dans le processus d'agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique DIP finie, sans vieillissement, ajout de calcium, rapport DIP/TMP 50/50

Dans le cas du filtrat de pâte désencrée centrifugé, l'addition de calcium dans ce surnageant, c'est-à-dire en l'absence de matières en suspension, conduit à la formation de deux phases. Au fond, un dépôt très peu concentré en MES (observation visuelle) et un surnageant exempt de MES. Ces deux fractions sont mises en contact avec les colloïdes de la pâte thermomécanique, et seule une très faible action sur ces derniers est constatée, les turbidités résiduelles relatives obtenues étant proches de 100%. Ces résultats indiquent donc qu'il n'y a pas d'interaction entre chacune de ces 2 fractions de pâte désencrée et les colloïdes de la pâte thermomécanique. La centrifugation du filtrat de pâte désencrée, conduisant à la suppression des MES, permet d'obtenir des eaux de pâte désencrée sans activité déstabilisatrice vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique.

Par contre, dans le cas d'un filtrat de pâte désencrée non centrifugé, donc riche en MES, l'addition de calcium génère un dépôt très concentré en MES, dont l'état aggloméré est bien visible (observation visuelle). Ce dépôt est très actif sur les colloïdes de la pâte thermomécanique conduisant à une agglomération de près de 80% de ceux-ci. Le dépôt de pâte désencrée obtenu après l'addition de calcium dans le filtrat non centrifugé est donc très déstabilisant pour les colloïdes de la pâte thermomécanique. Parallèlement, le surnageant provenant de ce filtrat traité au calcium n'a pas d'activité déstabilisatrice (turbidité résiduelle proche de 100%).

Une remarque cependant, il semble que la fraction colloïdale contenue dans cette eau soit inactive vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique même après agglomération par ajout de calcium. On pourrait en conclure que les matières dissoutes et colloïdales de la pâte désencrée n'ont aucun rôle, ce qui d'une certaine manière peut apparaître en contradiction avec les résultats obtenus relativement à l'impact du vieillissement de la pâte désencrée. En effet, dans ce cas nous avons montré que le filtrat de presse à vis de la pâte désencrée, même centrifugé, conservait tout son potentiel en termes d'activité déstabilisatrice des colloïdes de la pâte thermomécanique. Nous en avons conclu que l'agglomération de ces matières colloïdales était à l'origine de la capture des colloïdes de la pâte thermomécanique lors du mélange des deux pâtes. Cette différence de comportement de la fraction colloïdale de la pâte désencrée observée entre les deux séries d'expériences est due à la nature des deux filtrats qui n'est pas identique. En effet, les expériences de vieillissement (figure 54) ont été effectuées sur des filtrats de presse à vis de première boucle qui sont particulièrement riche en matière colloïdale comme en témoigne le niveau élevé de turbidité après centrifugation (180-200 fnu). En conséquence, l'action du calcium provoque la précipitation abondante de matières capables ensuite d'agir sur les colloïdes de la pâte thermomécanique. A l'inverse, la série relative à l'influence des MES (figure 55) a été réalisée sur des filtrats issus de la pâte désencrée finie qui sont très pauvres en matières colloïdales ($T_c = 20-30$ fnu). Dans ce cas, même après l'ajout de calcium, il ne se forme pas suffisamment de matière précipitée pour provoquer une action déstabilisatrice sur les colloïdes de la pâte thermomécanique.

Des essais ont également été réalisés sur un filtrat de pâte désencrée, sans y ajouter le chlorure de calcium. Ce surnageant comme dans les autres cas, n'a pas d'activité déstabilisatrice (turbidité résiduelle voisine de 100%), alors que le dépôt entraîne une baisse de 15 % de la turbidité. Cette baisse pourrait être due à la présence d'agglomérats présents dans la pâte désencrée qui viendraient collecter les colloïdes de la pâte thermomécanique lors du mélange des deux pâtes. Ce phénomène est encore plus marqué lors de l'ajout de calcium.

Pour conclure, cette expérience montre que la présence de MES joue un rôle prépondérant dans le mécanisme conduisant à la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique. L'ajout de calcium provoque une coagulation de ces éléments fins qui acquièrent alors une capacité à collecter les colloïdes de la pâte thermomécanique.

V. Test caractérisant l'influence du vieillissement de la pâte désencrée sur les colloïdes de la pâte thermomécanique

Suite à la mise en évidence de l'effet négatif du vieillissement de la pâte désencrée sur les colloïdes de la pâte thermomécanique et du rôle des matières en suspension, un test spécifique a été mis en place, pour estimer l'impact direct du vieillissement en l'absence d'ajout de chlorure de calcium.

La pâte désencrée est vieillie selon le protocole habituel, c'est-à-dire dans un récipient fermé pendant 24 heures à 50°C. Après vieillissement, les fibres sont séparées et la phase liquide contenant les matières en suspensions fines et colloïdales est récupérée. La fraction MES de ce filtrat est concentrée par décantation puis mise en contact avec les colloïdes de la pâte thermomécanique préparés selon la méthode habituellement employée. Après une heure de contact, une centrifugation est effectuée et permet la sédimentation de la totalité de la MES de la pâte désencrée. La turbidité du surnageant, que l'on considère comme proportionnelle à la concentration en résine colloïdale (Mosbye et al. 2003), est alors mesurée. Si cette dernière reste voisine de son niveau de départ (en tenant compte de la dilution opérée après mélange), cela signifie que la fraction de pâte désencrée testée n'a pas d'action sur les colloïdes de la pâte thermomécanique. A l'inverse si une réduction significative de la turbidité est observée, alors la fraction de MES de la pâte désencrée joue un rôle important sur la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique en induisant leur agglomération.

L'ensemble de la procédure expérimentale décrite précédemment est schématisée dans la figure 66.

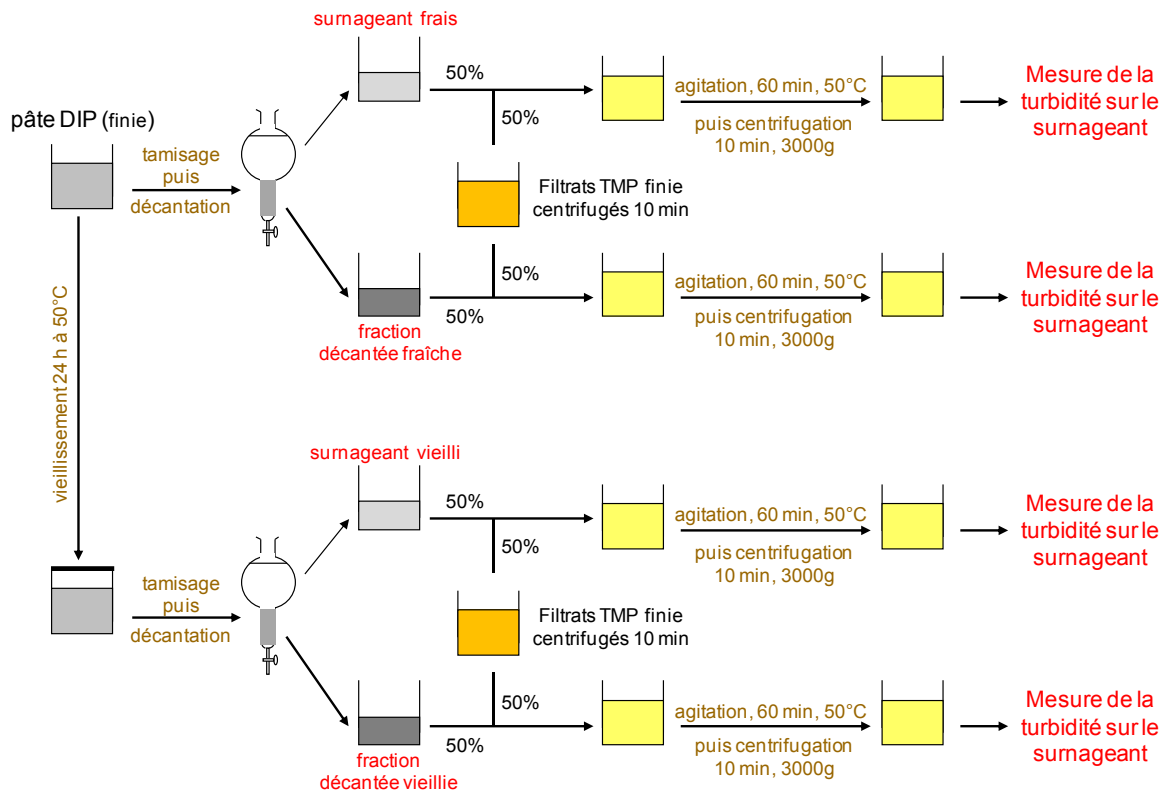


Figure 66 : Test évaluant le potentiel néfaste de la pâte désencrée vieillie vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique

Viellissement DIP de 24h à 50°C, rapport DIP/TMP 50/50

Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 67.

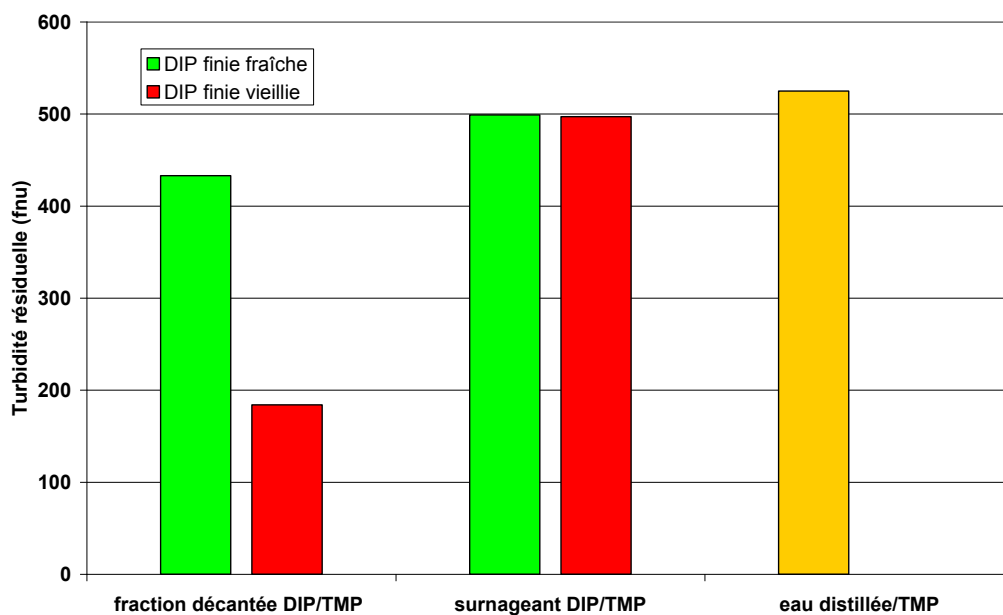


Figure 67 : Evaluation du potentiel néfaste d'une pâte désencrée après vieillissement
Pâte DIP fine, vieillissement DIP de 24h à 50°C, rapport DIP/TMP 50/50

La barre orange représente le témoin qui est préparé à partir d'un mélange d'eau distillée et de colloïdes de pâte thermomécanique dans des proportions identiques à celles du mélange filtrat de pâte désencrée/colloïdes de pâte thermomécanique. Avec le témoin, nous savons qu'il n'y a pas de déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique et que la turbidité dépend que de la dilution. Par ailleurs, nous admettrons que la turbidité associée à la fraction colloïdale de la pâte désencrée (environ 30 fnu) est négligeable devant celle de la pâte thermomécanique (environ 1000 fnu), et par conséquent, ne contribue pas de manière significative à la turbidité du mélange qui est directement liée à la fraction colloïdale de la pâte thermomécanique.

Les mélanges contenant surnageant de pâte désencrée et colloïdes de pâte thermomécanique, qu'ils soient issus de pâte désencrée fraîche ou vieillie, présentent des niveaux comparables de turbidité et identiques à celui du témoin. Ceci montre que les fractions surnageantes pauvres en MES, ne comportent pas les substances nécessaires à la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique. En revanche, les fractions décantées, présentent une activité déstabilisatrice qui varie en fonction du vieillissement. L'aptitude à déstabiliser les colloïdes de la pâte thermomécanique est beaucoup plus forte dans le cas de la fraction décantée issue de la pâte désencrée vieillie, par comparaison à celle de la pâte désencrée fraîche. Ceci confirme à la fois l'effet déstabilisateur des MES, et l'effet du vieillissement de la pâte désencrée qui conduit à une pâte dont l'activité déstabilisatrice vis-à-vis les colloïdes de la pâte thermomécanique est marquée.

Le suivi du vieillissement a été réalisé en utilisant le test précédent mais en nous limitant à la fraction décantée qui représente le marqueur le plus pertinent de l'activité déstabilisatrice. Les résultats de cette série de tests sont exprimés en turbidité résiduelle relative mesurée par rapport au témoin eau distillée/colloïdes de pâte thermomécanique.

Les résultats sont représentés dans la figure 68.

Nous constatons que le vieillissement de la pâte désencrée a bien un effet sur la déstabilisation des colloïdes. La dégradation de la pâte désencrée a lieu, dès les premières heures de vieillissement de la pâte, mais semble se stabiliser au bout d'une dizaine d'heures.

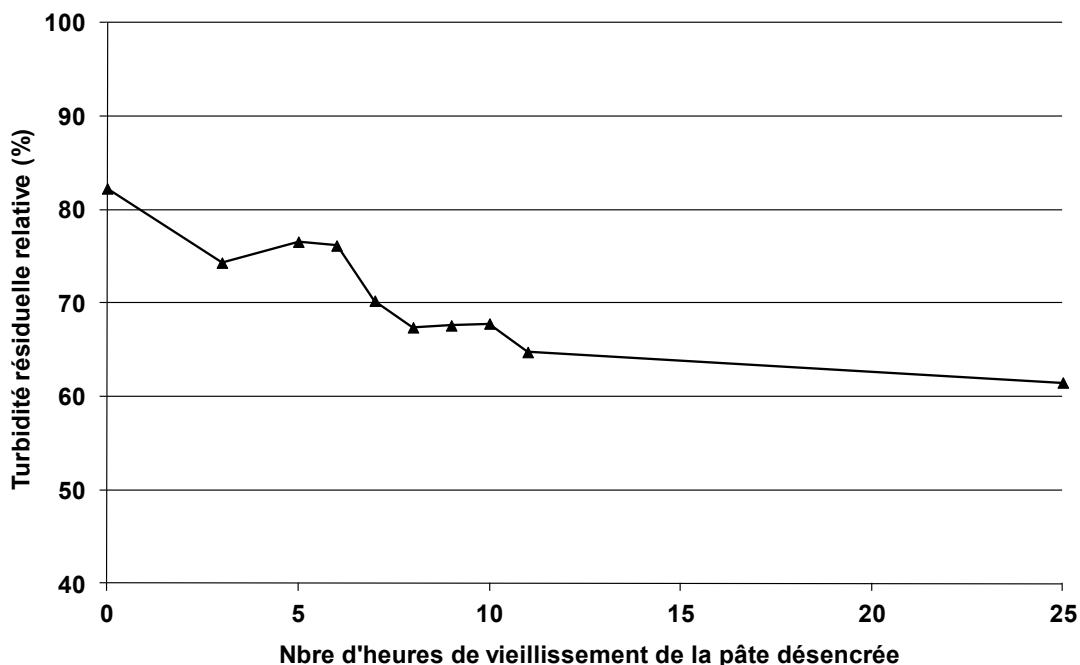


Figure 68 : Evolution du pouvoir déstabilisant d'une pâte désencrée vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique suivant le nombre d'heures de vieillissement de la pâte désencrée

Pâte DIP finie, vieillissement DIP de 24h à 50°C, rapport DIP/TMP 50/50

Pour confirmer ce résultat, différents essais similaires ont été réalisés. Tous conduisent à la même tendance, et indiquent une diminution de la turbidité des mélanges pâte désencrée/pâte thermomécanique avec le vieillissement de la pâte désencrée, traduisant une réduction de la concentration de la fraction colloïdale de la pâte thermomécanique. Cependant, nous avons observé que l'impact du vieillissement variait avec les lots de pâtes utilisés (tableau 9). Les résultats sont donnés en turbidité résiduelle relative.

Tableau 9 : Exemples de tests d'évaluation du potentiel néfaste de la pâte désencrée après et avant vieillissement de 24h à 50°C envers les colloïdes de la pâte thermomécanique (les turbidités résiduelles sont donnés en pourcentages)

N° de l'essai	1	2	3	4	5
Nom de la fraction testée					
Surnageant frais	97	100	100	99	98
Fraction décantée fraîche	86	92	81	82	84
Surnageant vieilli	97	96	99	99	100
Fraction décantée vieilli	36%	77%	80%	40%	50%

Le test utilisé est rapide, il consiste en une centrifugation et une mesure de turbidité. Il est donc réalisable facilement en usine. En fait le réel suivi du vieillissement de la pâte désencrée durant son stockage ne peut être réalisé que sur site, un transfert vers un laboratoire entraîne un vieillissement artificiel de la pâte lors de son transport. Par ailleurs, la congélation de la pâte ne s'est pas avérée être une solution satisfaisante, puisque des problèmes de reproductibilité sont apparus.

Néanmoins, afin de valider ce test, basé sur une mesure de turbidité, nous avons cherché à caractériser en laboratoire l'agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique en analysant quantitativement des matières extractibles contenues dans des surnageants obtenus après centrifugation des mélanges fraction décantée de pâte désencrée/colloïdes de pâte thermomécanique.

Un protocole identique à celui décrit précédemment (figure 56) a été utilisé pour réaliser différentes séries de tests. Cependant, seules les fractions décantées issues de pâtes désencrées fraîches ou vieilles ont été testées par mise en contact avec les colloïdes de la pâte thermomécanique. En parallèle, la turbidité a été mesurée et la concentration en extractibles a été déterminée à la fois dans le culot et le surnageant obtenus après centrifugation des mélanges. Les résultats d'une série d'expériences, six au total dont quatre ont été réalisées sur de la pâte désencrée finie (notés FINIE) et deux sur des filtrats de presse à vis boucle 1 de pâte désencrée (notés PAVB1) sont reportés sur la figure 69. Les barres vertes des histogrammes représentent les mélanges obtenus à partir de fractions décantées de pâtes désencrées fraîches et en rouge, les mélanges issus de fractions décantées de pâtes désencrées vieilles.



Figure 69 : *Effet du vieillissement la pâte desencree sur les mesures de turbidite de melanges de pâtes désencrée et thermomécanique*

Les mesures de turbidité de cette série d'expériences montrent à nouveau que le vieillissement de la pâte désencrée conduit à une baisse de la turbidité des mélanges avec une suspension colloïdale provenant de la pâte thermomécanique dans les expériences réalisées. Nous avons ensuite mesuré le taux d'extractibles contenus dans le surnageant issus des mélanges pâte désencrée fraîche ou vieillie/ colloïdes de pâte thermomécanique après centrifugation. Les résultats sont rapportés sur la figure 70.

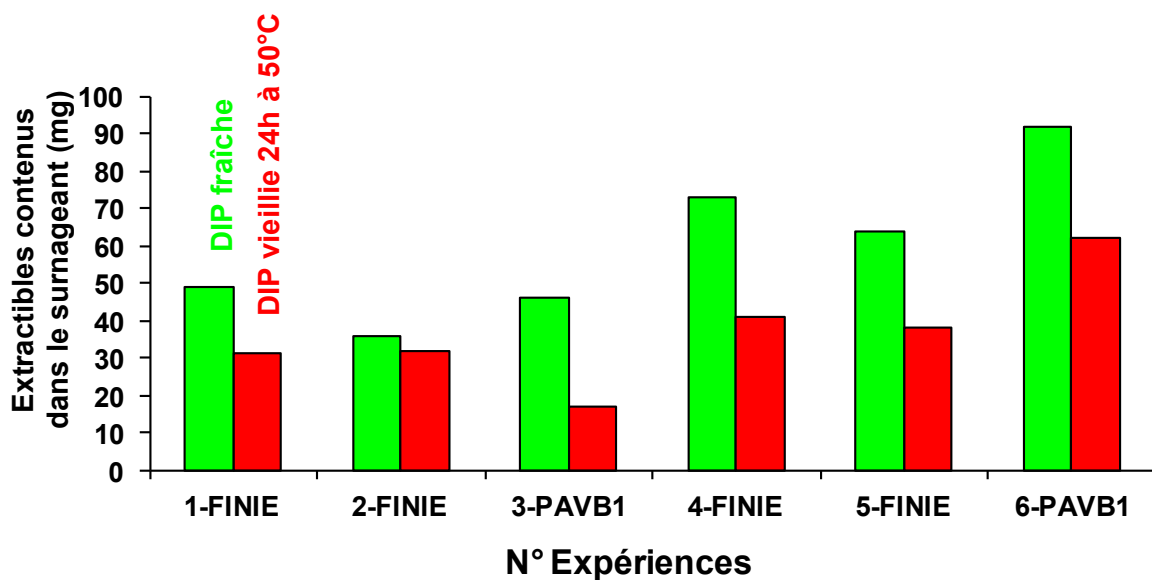


Figure 70 : *Effet du vieillissement la pâte désencrée sur la quantité d'extractibles de mélange de pâtes désencrée et thermomécanique contenue dans le surnageant après centrifugation*

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures de turbidité. Le vieillissement conduit à un appauvrissement en extractibles du surnageant. Les quantités d'extractibles des échantillons de pâte 1, 2, 3 sont différentes de celles des échantillons 4, 5, 6 car les surnageants sont issus de pâte thermomécanique différentes.

Afin de démontrer que des matières extractibles se sont agglomérées après la mise en contact avec la pâte désencrée vieillie, les quantités d'extractibles contenues dans le culot de centrifugation ont été évaluées. Les résultats sont rapportés sur la figure 71.

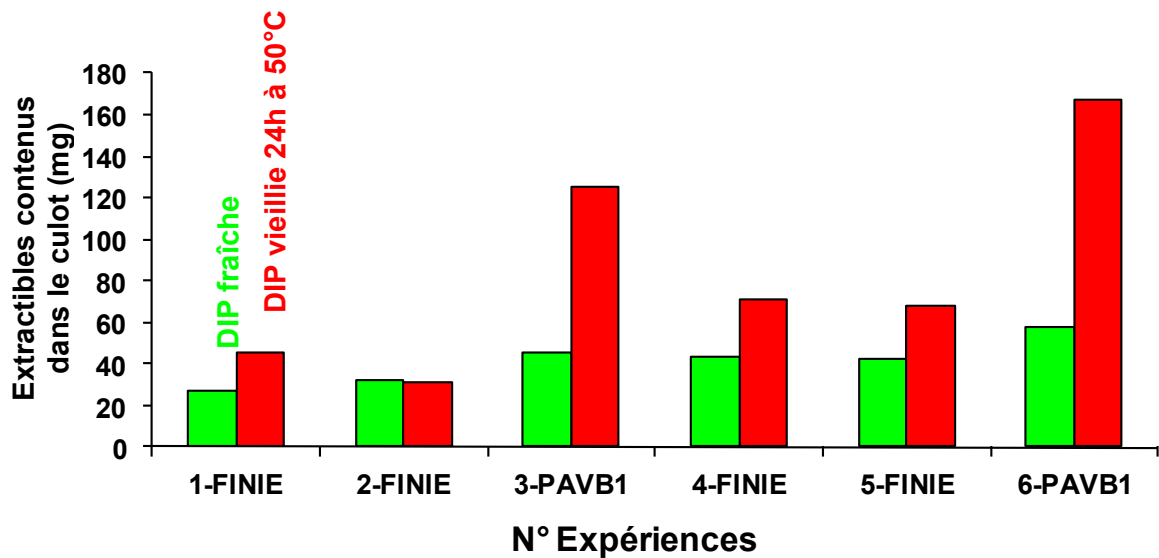


Figure 71 : Effet du vieillissement la pâte désencrée sur la quantité d'extractibles de mélange de pâtes désencrée et thermomécanique contenue dans le culot après centrifugation

L'analyse des culots obtenus après centrifugation montre un enrichissement, parfois important de la teneur en extractibles après vieillissement de la pâte désencrée, comparativement aux échantillons impliquant de la pâte désencrée fraîche. Ce résultat confirme qu'une partie des colloïdes de la pâte thermomécanique est collectée par la matière en suspension contenue dans la pâte désencrée, lorsque celle-ci a subi un vieillissement. (24h à 50°C).

Pour conclure, la diminution des valeurs de turbidité des surnageants obtenus à partir des mélanges pâte désencrée vieillie/colloïdes de pâte thermomécanique par comparaison à celles des mélanges où la pâte désencrée est fraîche correspond bien à une réduction du taux de résine colloïdales de la pâte thermomécanique. Cette réduction du taux de résine provient vraisemblablement d'une agrégation avec des matières en suspension contenues dans la pâte désencrée.

La relation entre la turbidité et la teneur en extractibles est reportée sur le graphique de la figure 72.

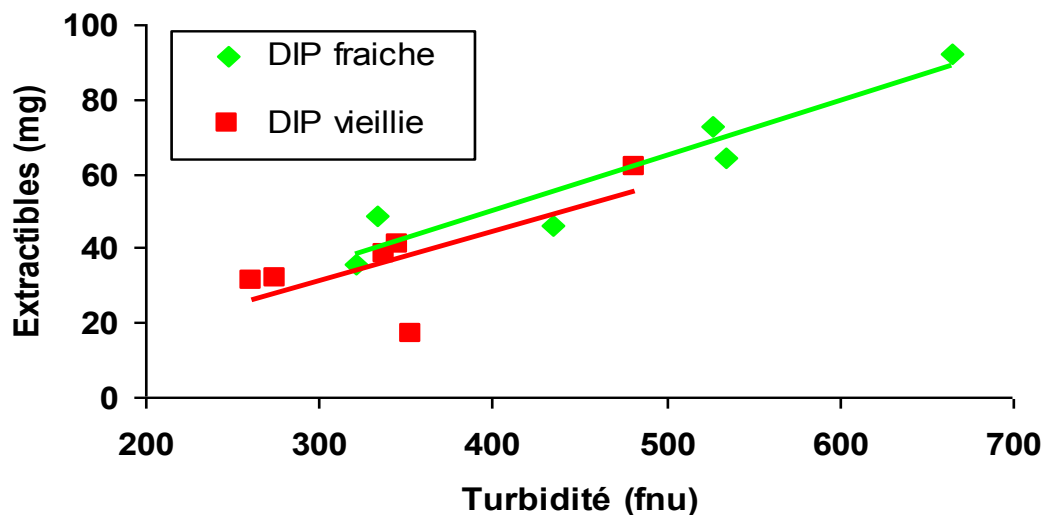


Figure 72 : corrélation entre la turbidité mesurée sur des surnageant de mélange de pâtes désencrée et thermomécanique et la quantité d'extractibles extraite au MTBE

De façon systématique, on constate sur le graphique (figure 72) que les points verts correspondent à la pâte désencrée fraîche et que les points rouge correspondent à la pâte désencrée vieillie.

Ainsi, le vieillissement impacte fortement la stabilité des colloïdes, notamment celle des colloïdes de la pâte thermomécanique. De plus les mesures de turbidité permettent de quantifier le taux d'extractibles contenus dans les surnageants.

VI. Identification des constituants et modifications intervenant lors du vieillissement de la pâte désencrée

Après avoir mis en évidence l'importance du vieillissement de la pâte désencrée dans les phénomènes d'agglomération des colloïdes, nous nous sommes intéressés aux causes de ce vieillissement tant sur le plan physico-chimique que microbiologique.

VI.1. La microbiologie

Les silos de stockage sont un lieu propice au développement microbien, des micro-organismes adaptés y trouvent des conditions idéales pour leur croissance, en termes de température et de nutriments. Ce développement de micro-organismes pourrait être à l'origine de la modification de la pâte désencrée et par conséquent de la dégradation de qualité de celle-ci.

Nous avons dans un premier temps, étudié l'influence de ces micro-organismes dans les mécanismes de vieillissement de la pâte désencrée.

VI.1.1. Mise en évidence du rôle des micro-organismes

- Effet de la température sur l'activité microbienne

Les micro-organismes sont sensibles à la température du milieu dans lequel ils se développent. Ainsi, afin de mettre en évidence leur rôle dans le phénomène de vieillissement, des filtrats de pâte désencrée, issus des presses à vis boucle 1, ont été vieillis dans différentes conditions de température puis mélangés à des colloïdes de pâte thermomécanique en présence ou non de chlorure de calcium. Puis, la turbidité relative par rapport à une dilution de surnageant de pâte thermomécanique avec de l'eau pure a été mesurée. La proportion pâte désencrée/pâte thermomécanique est fixée à 70/30. D'autre part dans les expériences où un vieillissement est opéré, une centrifugation du filtrat est effectuée avant l'ajout du calcium et le mélange avec les colloïdes de la pâte thermomécanique. Certains échantillons sont chauffés à 100°C dans le but de réaliser une stérilisation.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 73.

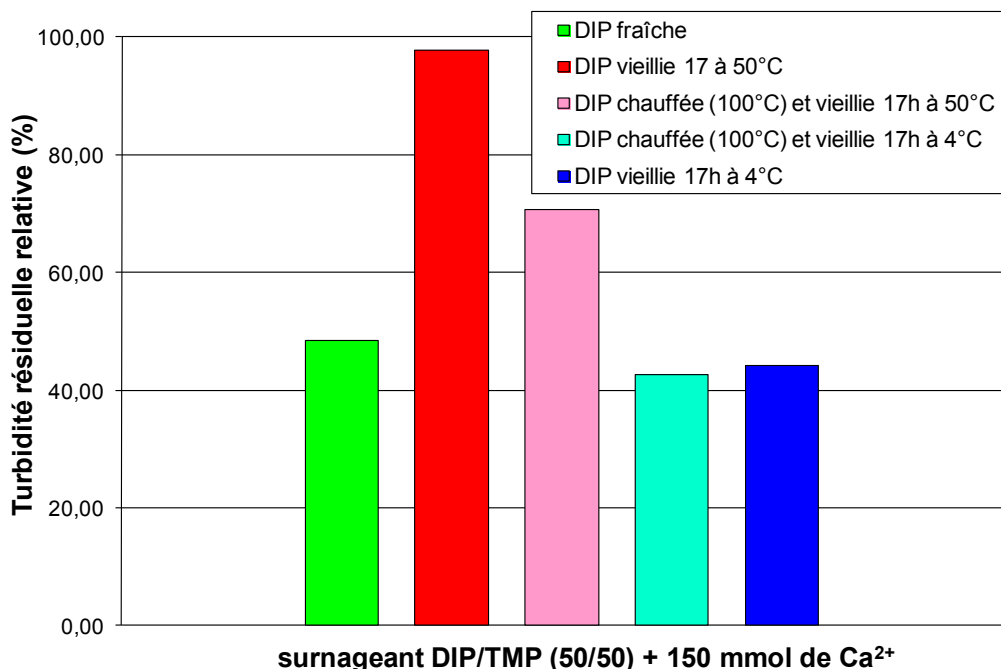


Figure 73 : Influence de traitements thermiques sur la pâte désencrée avant la mise en contact avec des colloïdes de la pâte thermomécanique avec ajout de calcium

Filtrats presses à vis boucle 1, rapport DIP/TMP 50/50, ajout de calcium

La barre verte de l'histogramme (figure 73) représente l'action d'un surnageant de pâte désencrée fraîche centrifugé sur une suspension colloïdale de pâte thermomécanique en

présence de chlorure de calcium. Le calcium, dans ce cas, déstabilise des composés présents dans le surnageant de pâte désencrée, et dans le mélange avec la pâte thermomécanique. Ces espèces nouvellement formées déstabilisent les colloïdes de la pâte thermomécanique et les agglomèrent. En conséquence, la turbidité résiduelle de ce mélange est seulement de 48%.

Une turbidité proche de 100% est obtenue dans le cas d'un vieillissement réalisé dans des conditions proches de celles du stockage de la pâte (50°C). Cela montre que des espèces sont précipitées, durant la phase de vieillissement, et éliminées lors de la centrifugation qui est effectuée avant la mise en contact avec les colloïdes de la pâte thermomécanique. Cette observation montre que les conditions de température utilisées engendrent bien un vieillissement de la pâte désencrée.

En revanche, la situation est différente dans le cas des vieillissements effectués à 4°C (avec et sans chauffage préalable). Les turbidités résiduelles résultantes sont de 43 et 44%, respectivement et les valeurs sont proches de celle de la pâte désencrée fraîche (48%). Ainsi, ces conditions de vieillissement n'ont pas modifié la composition de la pâte désencrée qui conserve à l'issue du vieillissement et de la centrifugation tout son potentiel de réaction face au calcium. Or à cette température, les micro-organismes ont une activité fortement ralentie, expliquant les différences observées avec les conditions de vieillissement à 50°C et montrant le rôle de la flore bactérienne dans les phénomènes d'agglomération.

Enfin, lorsque le filtrat de la pâte désencrée est chauffé à 100°C avant vieillissement puis mise en contact avec les colloïdes de la pâte thermomécanique et le calcium, la turbidité résiduelle est de 71%, valeur intermédiaire entre celle obtenue pour la pâte fraîche ou vieillie à 50°C. Ceci pourrait être dû à une stérilisation incomplète. La dégradation de la pâte désencrée ne serait pas totale due à la destruction partielle des micro-organismes.

Une deuxième série d'expériences a également été réalisée sans ajout de calcium (voir protocole partie V). Nous savons qu'une pâte désencrée dégradée lors de son stockage provoquera une agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique et, par conséquent, une chute de turbidité, alors qu'une pâte fraîche, peu dégradée, aura un effet limité sur la turbidité. Dans cette série, des filtrats de presses à vis boucle 1, ont été vieillis à différentes températures, 50, 65, et 80°C. En plus de la mesure de turbidité après mélange des pâtes désencrée et thermomécanique, le potentiel redox de la pâte désencrée a été mesuré, permettant de déterminer si le milieu est oxydant du fait de la présence d'oxygène ou réducteur si celui-ci a été consommé. Le suivi du potentiel redox pendant le vieillissement permettra aussi d'examiner l'évolution l'activité microbienne.

Les résultats sont rapportés sur la figure 74.

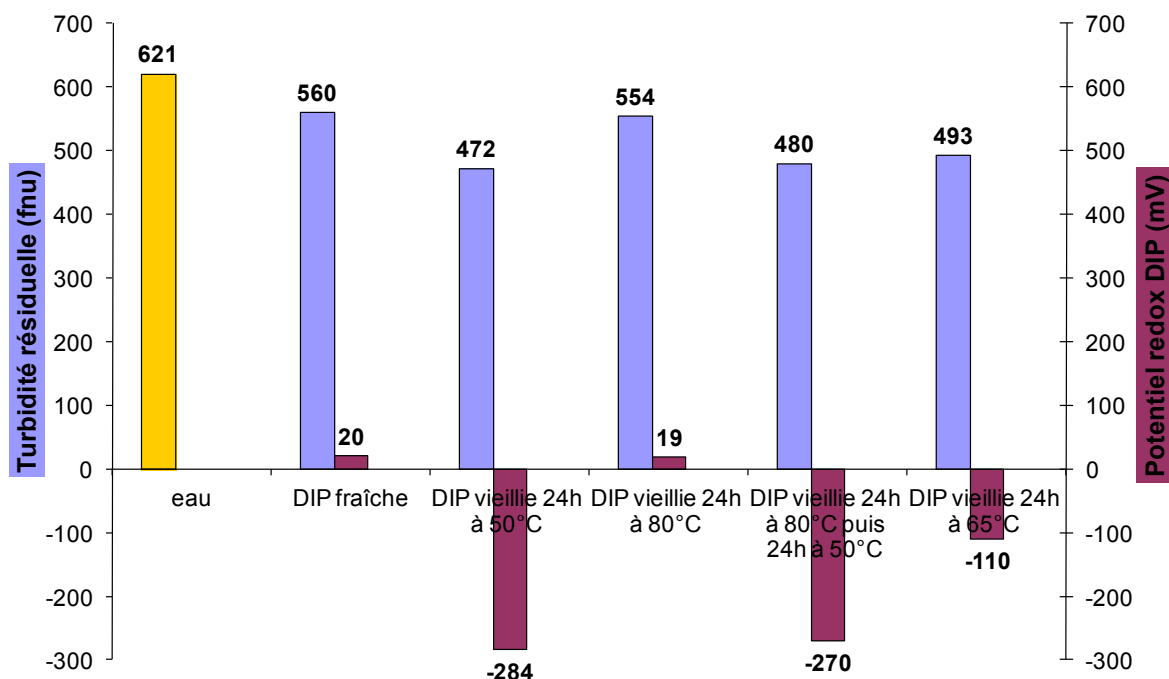


Figure 74 : Influence de différents traitements thermiques sur la pâte désencrée avant la mise en contact avec des colloïdes de la pâte thermomécanique sans ajout de calcium

DIP = filtrats de presses à vis boucle1, Ratio DIP/TMP 50/50, sans ajout de calcium

Tout d'abord, le vieillissement à 50°C dans un récipient fermé conduit, comme cela a été observé précédemment, à une diminution de la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique puisqu'une baisse de la turbidité du mélange est observée. En parallèle, le potentiel redox des pâtes désencrées fraîche et vieillie varie fortement, il passe de 20 mV à -284 mV. L'oxygène a été consommé et le milieu est devenu réducteur.

En revanche, après un vieillissement à 80°C, la pâte désencrée n'a pratiquement pas d'activité déstabilisatrice, le niveau de turbidité et le potentiel redox étant comparables à celui de la pâte désencrée fraîche. Cette température plus élevée, ne permet donc pas à la population microbienne de générer les modifications entraînant la déstabilisation des colloïdes. Le métabolisme des micro-organismes n'est probablement pas adapté à cette température trop élevée. De plus à 80°C, la stérilisation de la pâte désencrée est incomplète. En effet, les résultats montrent qu'un vieillissement à 80°C suivi d'un vieillissement à 50°C, conduit à nouveau à une diminution de la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique se traduisant par une baisse de la turbidité et une chute marquée du potentiel redox (-270 mV).

Le vieillissement réalisé à 65°C conduit à une situation intermédiaire entre celle à 50 et 80°C, puisque la baisse du potentiel redox et de la turbidité est moins marquée.

La température se révèle donc, un paramètre important dans le mécanisme de vieillissement. Lorsqu'elle est voisine de 50°C-65°C, un important développement de micro-organismes engendre des modifications physico-chimiques dans la pâte conduisant à la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique.

- Effet de l'ajout de biocide

Les micro-organismes étant sensibles à la présence de substances biocides, il est possible d'examiner leur comportement suite à l'ajout de biocides. Le glutaraldehyde a été sélectionné comme biocide car il est couramment utilisé en papeterie. Etant non oxydant, il a par conséquent un caractère rémanent.

Plusieurs tests ont été réalisés à l'image de ceux décrits figure 66 en additionnant avant l'étape de vieillissement de la pâte désencrée une dose de 500 ppm de glutaraldéhyde. Les résultats sont rapportés sur les figures 75 et 76, correspondant respectivement à des essais réalisés sur des filtrats de presse à vis de la boucle 1 et sur de la pâte finie.

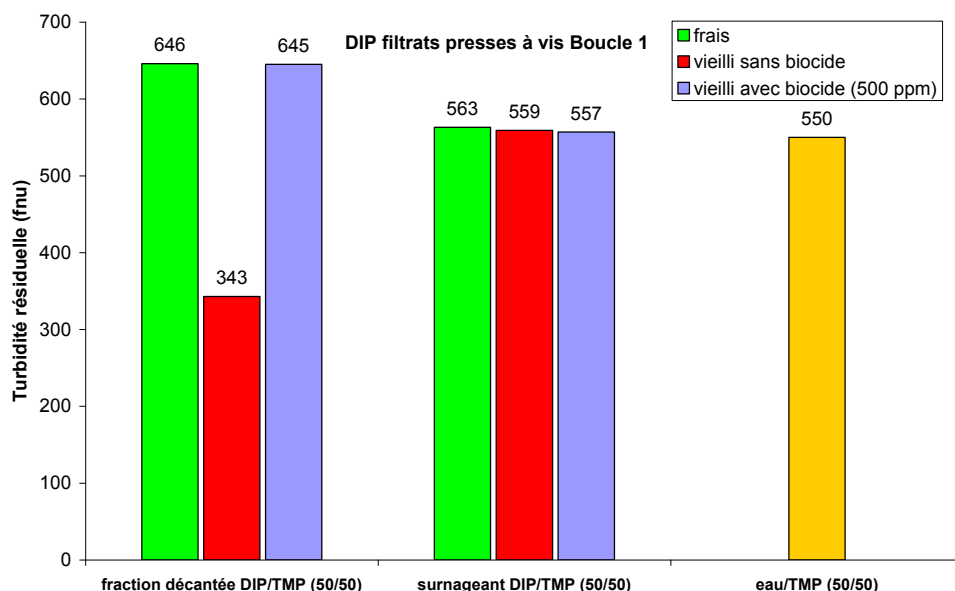


Figure 75 : Effet du vieillissement de pâte désencrée (filtrats de presses à vis boucle 1) sur la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique en présence de glutaraldéhyde- Un échantillon ne contenant pas de glutaraldéhyde et une référence ont également été étudiés

rapport DIP/TMP 50/50, sans ajout de calcium, biocide dosé à 500 ppm

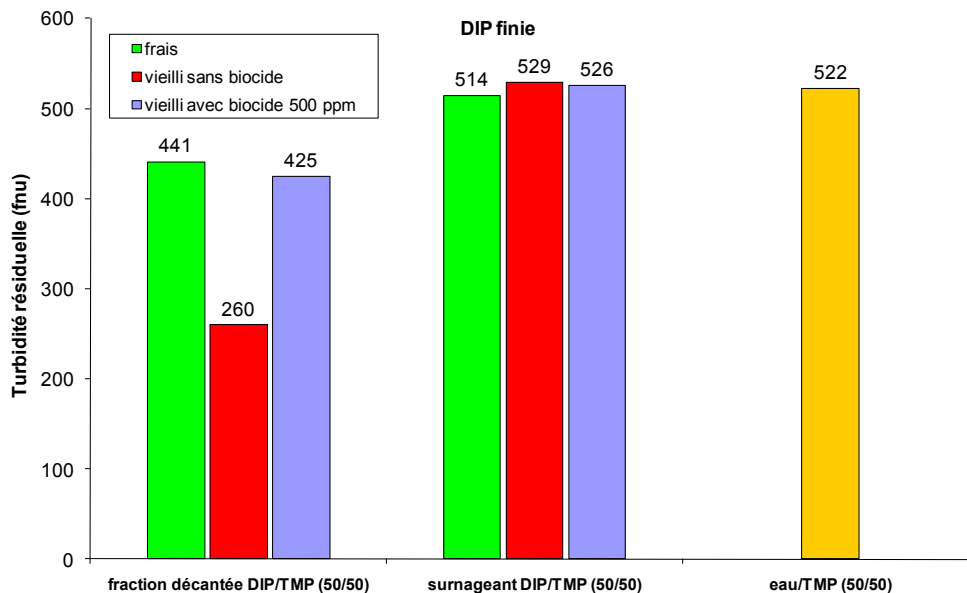


Figure 76 : Effet du vieillissement de pâte désencrée (pâte finie) sur la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique en présence ou non de glutaraldéhyde - Un échantillon ne contenant pas de glutaraldéhyde et une référence ont également été étudiés

rapport DIP/TMP 50/50, sans ajout de calcium, biocide dosé à 500 ppm

La référence (eau + colloïdes de pâte thermomécanique) correspond à une absence d'interaction avec les constituants des filtrats de presse à vis comme avec la pâte désencrée finie. Les mélanges de surnageants pâte désencrée (frais, vieillis et vieillis en présence de biocide) et pâte thermomécanique présentent tous des niveaux de turbidité voisins, comparables à la référence. Ainsi, l'absence de matière en suspension dans la pâte désencrée conduit à une faible activité déstabilisatrice, quelque soit le type de vieillissement de la pâte désencrée.

En ce qui concerne les fractions décantées, les échantillons frais et ceux traités avec le glutaraldéhyde ne présentent pas d'activité déstabilisatrice, alors que ceux qui ont été vieillis sans traitement biocide conduisent à une forte baisse de la turbidité (-40 à 50%), caractérisant l'effet déstabilisant de la pâte désencrée vieillie sur les colloïdes de la pâte thermomécanique.

Il est intéressant de constater que la turbidité des mélanges de fraction décantée fraîche ou traitée/pâte thermomécanique est légèrement supérieure à la turbidité de référence dans le cas des filtrats de presse à vis boucle 1 (figure 65). La re-dispersion de colloïdes des filtrats de pâte désencrée adsorbés sur les matières fines durant la phase d'agitation peut expliquer cette hausse de la turbidité. En effet, les filtrats prélevés en début de procédé sont très chargés en MES, notamment en carbonate de calcium. Par contre, les mélanges de fraction

décantée fraîche et traitée/pâte thermomécanique provenant de la pâte désencrée finie ont une turbidité inférieure à celle de la référence. Cette différence de comportement pourrait venir du fait que le processus de vieillissement est déjà suffisamment avancé à cette étape du procédé, la pâte désencrée ayant stagnée déjà dans divers cuiviers lors de son élaboration. Nous avons constaté tout au long de notre étude des variations assez importantes de l'action de la pâte désencrée finie sur les colloïdes de la pâte thermomécanique.

Cette série d'expériences a permis de mettre en évidence, le rôle de la flore microbienne durant la phase de vieillissement de la pâte désencrée. En effet, l'ajout de glutaraldéhyde a permis, malgré un vieillissement de 24h à 50°C, de « conserver » la pâte désencrée telle qu'elle était au moment du prélèvement.

VI.1.2. Détermination de la population microbienne mise en cause dans le vieillissement de la pâte désencrée

Le vieillissement de la pâte désencrée et ses conséquences ayant pour origine l'activité de la flore microbienne présente dans les circuits de fabrication de la pâte de l'usine, nous avons cherché à caractériser cette dernière. Les conditions utilisées dans nos expériences, à savoir le vieillissement en récipient fermé pour simuler les conditions de stockage dans les silos, ainsi que la forte odeur d'H₂S observée après vieillissement, laissent supposer la présence d'une flore microbienne anaérobie importante. Toutefois, une flore aérobie peut également être présente dans les circuits de l'usine et nous avons voulu déterminer la part respective de ces deux populations.

Dans ce but, une expérience a été réalisée. La pâte désencrée issue de filtrats de presses à vis boucle 1 a été vieillie dans différentes conditions en présence ou non d'oxygène. Des mesures de potentiel redox ont été effectuées pour déterminer si le milieu était oxydant (du fait de la présence d'oxygène) ou réducteur (absence d'oxygène). Parallèlement, la turbidité des mélanges pâte désencrée/pâte thermomécanique a été mesurée.

La figure 77 présente les valeurs de turbidité et de potentiel redox de mélanges pâte désencrée/pâte thermomécanique (50/50) dont la fraction de pâte désencrée (filtrats de presse à vis boucle 1) a été vieillie dans différentes conditions.

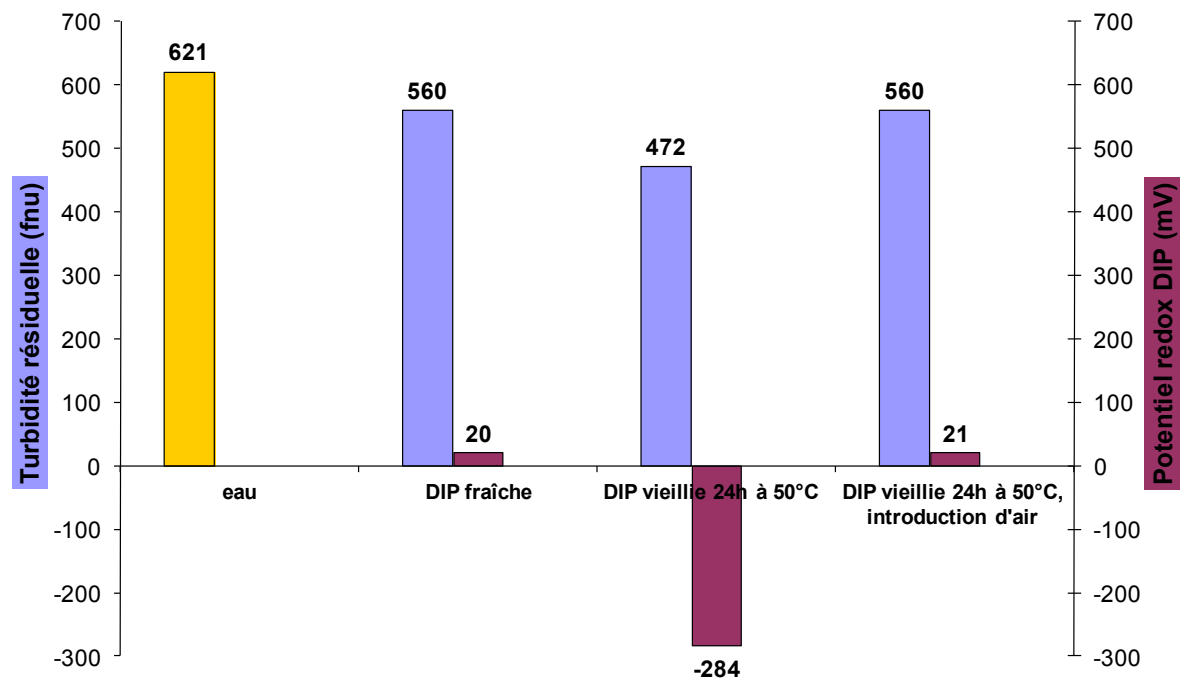


Figure 77 : Effet du vieillissement de pâte désencrée (pâte finie) sur la stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique en présence d'oxygène dans la pâte désencrée et conséquences sur l'agglomération des colloïdes

DIP = filtrats de presses à vis boucle1, rapport DIP/TMP 50/50, sans ajout de calcium

Le mélange pâte désencrée fraîche /pâte thermomécanique donne une turbidité de 560 fnu, légèrement inférieure à la valeur obtenue pour l'eau servant de référence (621 fnu). Cette baisse provient probablement d'un début de vieillissement de la pâte désencrée dans le procédé, avant son stockage. Par ailleurs, la pâte désencrée fraîche présente un potentiel redox positif de 20 mV. Selon les prélèvements effectués, on peut néanmoins mesurer des valeurs allant jusqu'à 200 mV (référence à d'autres expériences).

Concernant les vieillissements effectués à 50°C en milieu aérobie ou anaérobie des différences significatives peuvent être notées. Ainsi, en l'absence d'oxygène, une diminution de la turbidité et du potentiel redox sont observés, alors que ce n'est pas le cas en présence d'oxygène où le potentiel redox et la turbidité gardent les mêmes valeurs qu'avec une pâte désencrée fraîche.

Il semble donc que des conditions anaérobies soient nécessaires pour provoquer le vieillissement de la pâte désencrée de par le métabolisme des micro-organismes présents. D'autre part, il apparaît que le potentiel redox constitue un bon indicateur de l'état de vieillissement de la pâte désencrée et de sa capacité à déstabiliser les matières colloïdales.

Afin de confirmer le rôle d'une population bactérienne anaérobie, des comptages bactériens ont été réalisés sur de la pâte désencrée finie à différents temps de vieillissement. Les

populations aérobie et anaérobie ont été estimées en réalisant plusieurs séries de comptage. La figure 78 rapporte un exemple des comptages de bactéries qui est représentatif de toutes les expériences effectuées.

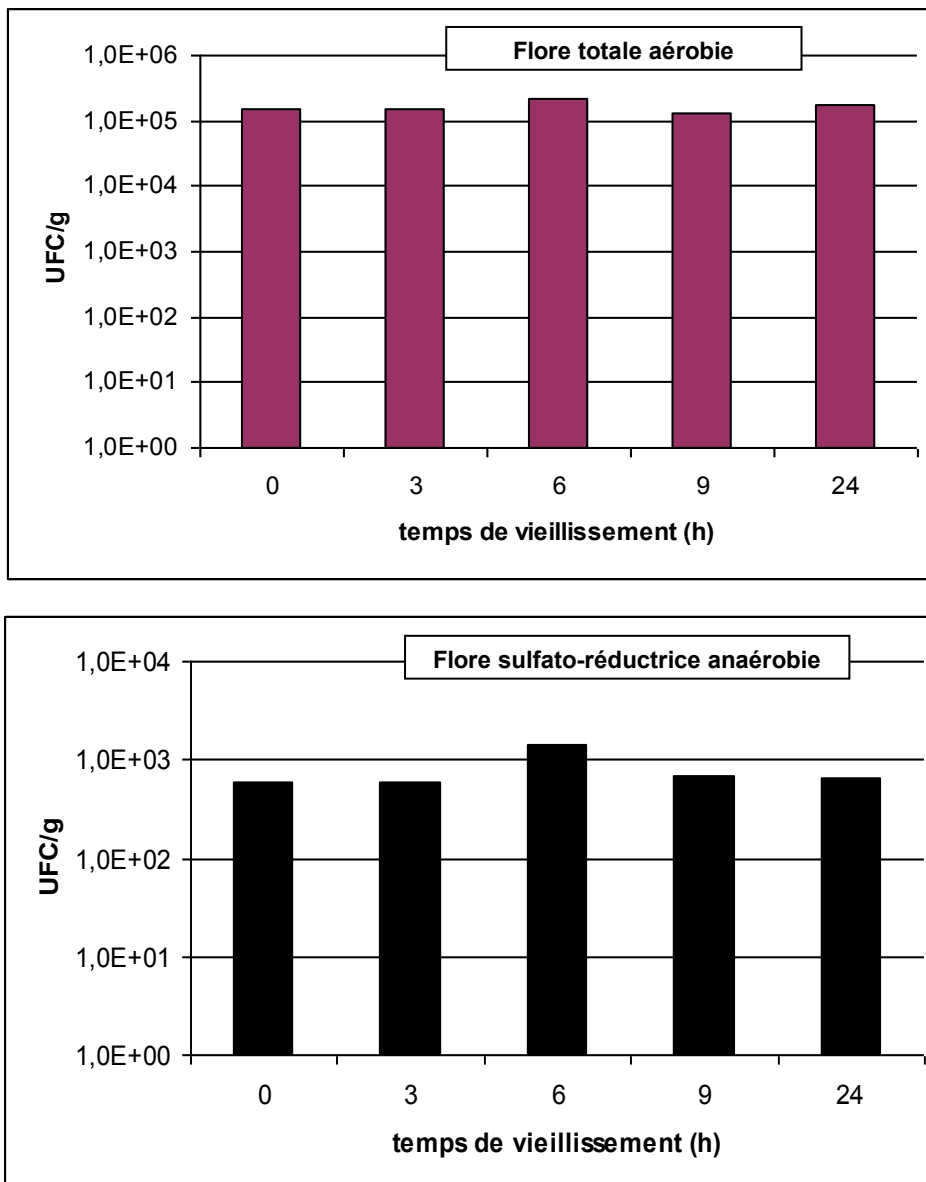


Figure 78 : Comptage bactérien de la flore aérobie totale et sulfato-réductrice anaérobie effectués sur de la pâte désencrée

Pâte désencrée finie

Les comptages, tant sur la flore totale aérobie que sur sulfato-réductrice anaérobie ne montrent pas de variation significative au cours du vieillissement (24h) en terme de nombre de colonies. Malgré la forte odeur de sulfure d'hydrogène constatée et le passage de la pâte en milieu réducteur, nous n'avons jamais constaté de croissance significative de la population des bactéries sulfato-réductrices anaérobies. Il semble donc que la population bactérienne existe déjà avant le vieillissement de la pâte et qu'à la fois le niveau de

vieillessement et la présence d'oxygène soient sans impact significatif sur la quantité de bactéries. Le milieu riche en bactéries dans la pâte fraîche, (10^6 à 10^8 UFC/ml) pourrait justifier cette absence de croissance. Le vieillissement enclencherait plutôt l'activation d'un certain type de métabolisme des bactéries présentes.

VI.2. Effet de l'activité microbienne sur la composition physico-chimique de la pâte désencrée

Afin de comprendre les changements intervenant dans la pâte désencrée lors de son vieillissement, nous avons examiné l'évolution d'une part, des substances extractibles qui apparaissent lors du vieillissement et d'autre part, des caractéristiques physico-chimiques tels que pH, potentiel redox, conductivité et teneur en calcium.

VI.2.1. Passage en milieu réducteur : évolution du potentiel redox

Nous avons montré (partie VI.1.2.) qu'une chute de potentiel redox semblait accompagner l'apparition de l'activité déstabilisatrice de la pâte désencrée. Dans le but d'approfondir cet aspect, une cinétique de vieillissement a été conduite. L'évolution du potentiel redox ainsi que l'évolution de l'activité déstabilisatrice ont été examinées. Les résultats sont rapportés sur la figure 69. Il apparaît sans ambiguïté que les deux paramètres évoluent de la même façon.

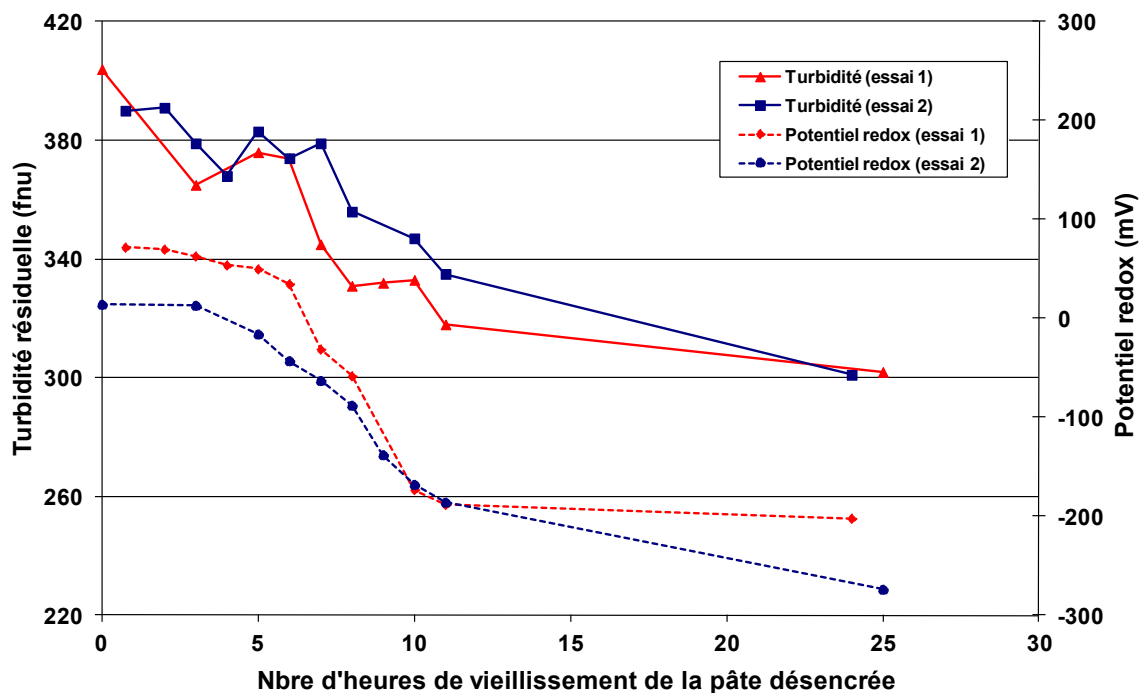


Figure 79 : Evolution du potentiel redox de deux pâtes désencrées au cours de son vieillissement à 50°C, corrélation avec son pouvoir néfaste vis-à-vis des colloïdes de la pâte thermomécanique

Pâte DIP finie, vieillissement à 50°C, Tc = turbidité résiduelle du mélange DIP/colloïdes TMP

La diminution du potentiel redox lié à la consommation de l'oxygène dans le milieu conduit à une augmentation de la capacité de la pâte désencrée à déstabiliser les colloïdes de la pâte thermomécanique, engendrant une agglomération de ces derniers qui se traduit par la baisse de turbidité.

Pour finir, le potentiel redox de la pâte désencrée fraîche, avant le stockage en silo, est de façon général positif, à l'exception de quelques situations particulières, qu'il est intéressant de décrire.

En effet, lors des phases d'arrêts des ateliers de production de pâte, cette dernière est amenée à stagner quelques temps, ce qui conduit à un vieillissement de la pâte. En conséquence, au redémarrage, la pâte désencrée finie se comportera comme de la pâte déjà vieillie. Un exemple de ce phénomène est donné sur la figure 80 où un prélèvement de pâte désencrée finie a été analysé avant un arrêt de 8h et après un redémarrage de la ligne de production.

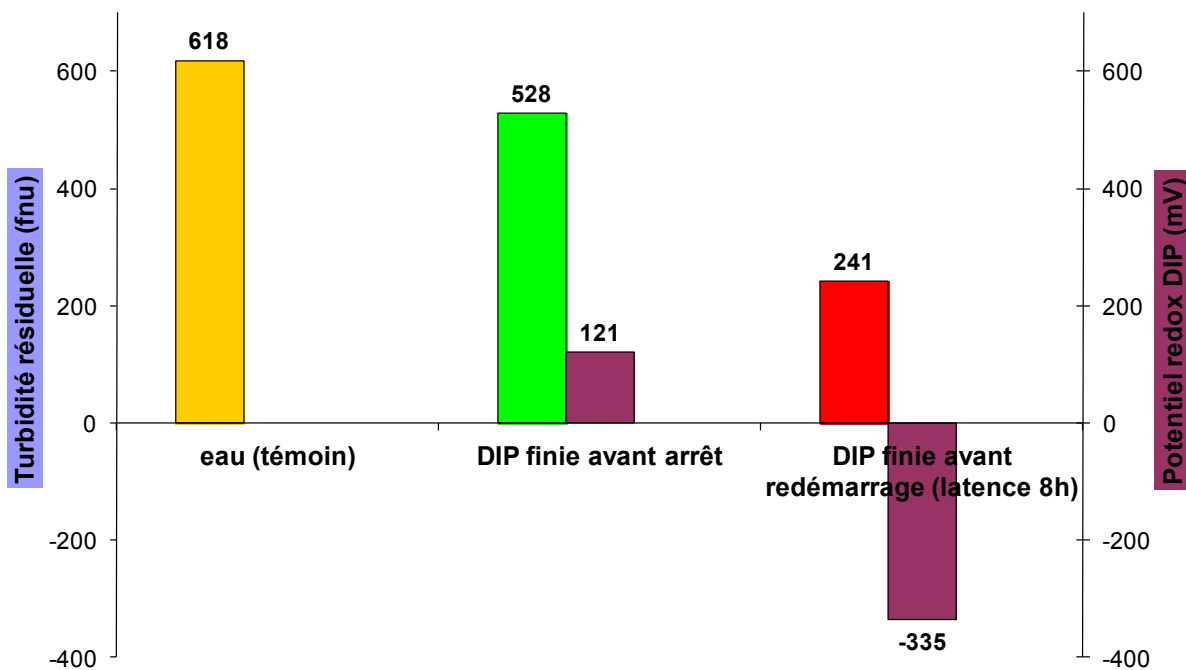


Figure 80 : Effet du vieillissement de la pâte désencrée en usine sur le potentiel redox et sur le phénomène d'agglomération des colloïdes

Pâte DIP finie, vieillissement dans une conduite d'une usine pendant 8h

Tout comme observé en laboratoire, le potentiel redox évolue vers des valeurs fortement négatives (-335 mV), traduisant un milieu très réducteur. D'autre part, cette pâte désencrée vieillie en usine (dans les conduites) dégrade elle aussi très fortement la stabilité des

colloïdes de la pâte thermomécanique puisque plus de 50% sont agglomérés. Cette même pâte désencrée avant l'arrêt ne subit aucune modification.

Ces observations montrent d'une part que les arrêts favorisent les situations à risque pour ce qui concerne les phénomènes d'agglomération des colloïdes, et d'autre part que le phénomène caractérisé en laboratoire se reproduit bien en usine.

VI.2.2. Acidification du milieu

Après les mesures de potentiel redox, des mesures de pH ont aussi été effectués. Une série de résultats est rapporté sur la figure 81. Les mesures de pH ont été effectués avant et après vieillissement sur cinq pâtes désencrées finies différentes, notées de 1 à 5.

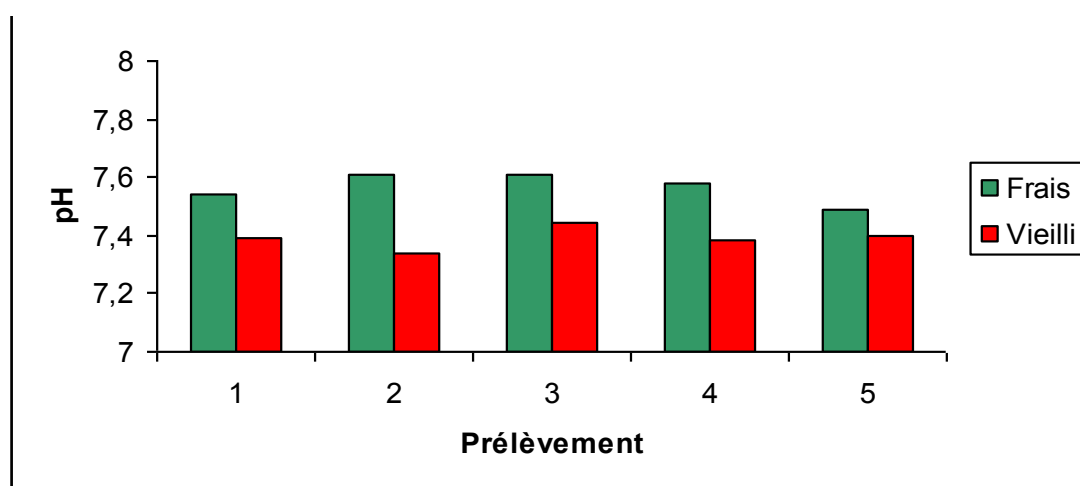
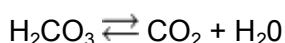
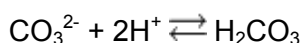
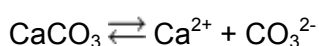


Figure 81 : Evolution du pH de pâtes désencrées finies lors d'un vieillissement de 24h à 50°C

Une baisse de 0,2 unités pH a été couramment détectée lors de vieillissement de 24h à 50°C en laboratoire. Cette baisse de pH peut néanmoins sembler faible, mais le pH de la pâte désencrée est tamponnée par la présence, en grande quantité de carbonate de calcium utilisé comme charge. Selon les équilibres suivants :



La génération d'acides dans la pâte n'aura de ce fait qu'un faible impact sur le pH, puisque les ions H^+ produits seront fixés par l'anion carbonate. En revanche, cette acidification devrait conduire à une dissolution importante du calcium dans la phase aqueuse que nous avons donc cherché à mettre en évidence. La présence d'acides organiques et de carbonate de calcium, dans le milieu, peut également donner lieu à des phénomènes de surface

pouvant conduire à des agglomérats qui participeront à de la déstabilisation de la pâte thermomécanique.

VI.2.3. Evolution des extractibles contenus dans la pâte désencrée

Dans le chapitre 2, nous avons présenté des résultats concernant l'analyse des extractibles de la pâte désencrée par chromatographie gazeuse. Nous avons repris ce protocole afin d'examiner si des modifications importantes intervenaient lors du vieillissement de la pâte désencrée. Les résultats obtenus sont rapportés dans la figure 82 qui présente deux chromatogrammes GC-MS réalisés à partir de pâtes désencrées fraîche et vieillie après extraction MTBE.

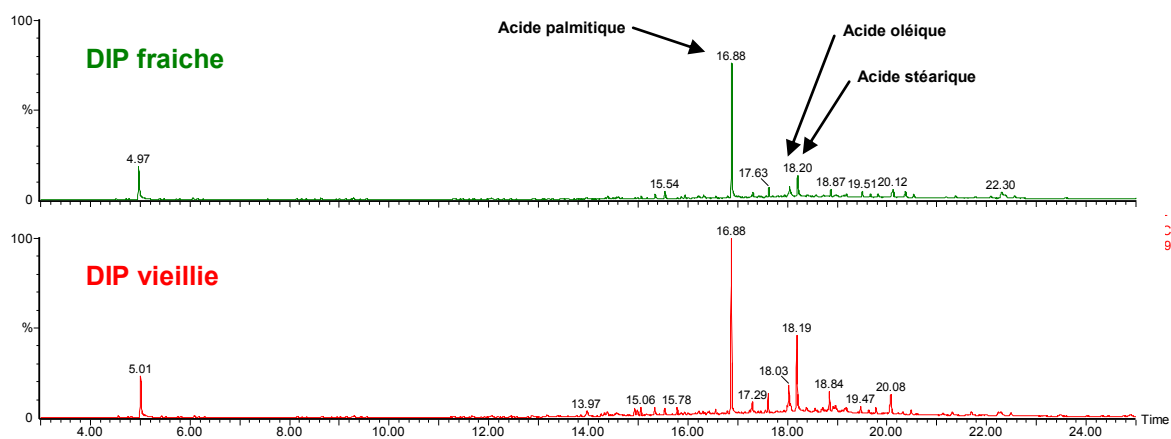


Figure 82 : Chromatogrammes obtenus par GC-MS sur une fraction décantée de pâte désencrée avant et après un vieillissement de 24 heures à 50°C

La comparaison de ces deux chromatogrammes montre que les compositions en terme de nature d'extractibles sont quasiment identiques. Il semble cependant que les quantités en acides gras, dans l'échantillon de pâte désencrée vieillie soient très légèrement supérieures. Nous devons noter que les conditions opératoires utilisées pour effectuer ces analyses (extraction MTBE, concentration de l'échantillon puis injection) ne permettent pas d'observer les molécules de faible poids moléculaire, comme par exemple l'acide acétique ou l'acide butanoïque qui pourraient être produits lors du vieillissement de la pâte, soit par voie chimique ou microbiologique. Ainsi, nous avons utilisé la thermo-désorption qui permet l'analyse des composés volatils. Les résultats sont rapportés sur la figure 83.

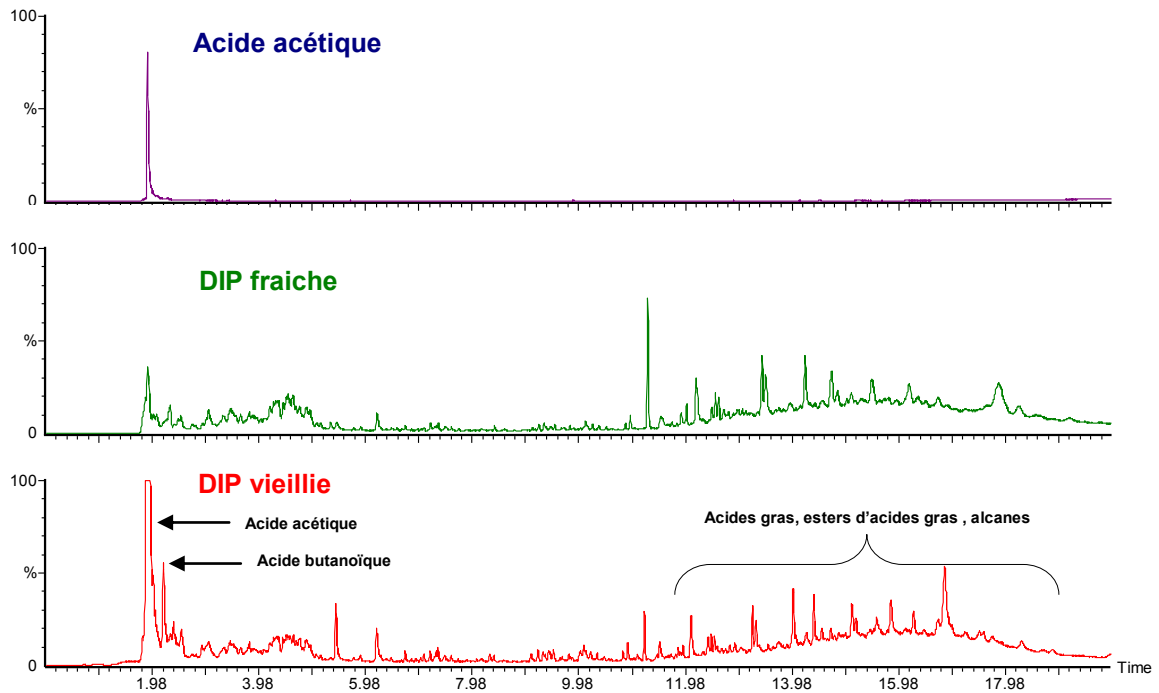


Figure 83 : Chromatogrammes obtenus par thermo-désorption sur une fraction décantée de pâte désencrée avant et après un vieillissement de 24 heures à 50°C

L'analyse par thermo-désorption permet de mettre en évidence la présence d'acides organiques volatils, comme l'acide butanoïque et l'acide acétique. La quantité d'acide acétique mesurée augmente d'un facteur 10 dans la fraction décantée de pâte désencrée vieillie par rapport à celle de la pâte désencrée fraîche. Par ailleurs, l'acide butanoïque apparaît en quantité significative, alors qu'il n'était qu'à l'état de traces dans la pâte désencrée fraîche.

Cette augmentation de la concentration en acides organiques (acétique et butanoïque) peut expliquer la baisse de pH que nous constaté. Cette augmentation pourrait être la conséquence de l'hydrolyse chimique de groupements acétyles des hémicellulose, conduisant à la génération d'acide acétique ou bien de l'activité microbienne conduisant à la production d'acide butanoïque.

VI.2.4. Evolution des sucres solubles

Une analyse des sucres contenus dans un surnageant pâte désencrée fraîche puis vieillie a été réalisée par chromatographie ionique. Cette technique permet de détecter la présence de formes monomériques des différents hexoses et pentoses constitutifs des hémicelluloses ou de la cellulose tels que le glucose, l'arabinose, le galactose, le xylose et le mannose. Les résultats sont présentés sur la figure 84.

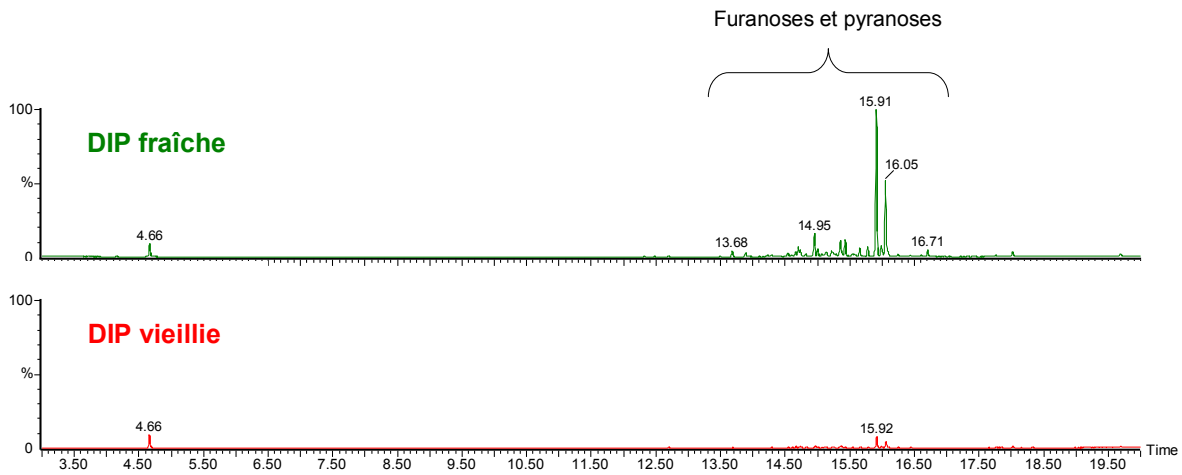


Figure 84 : Chromatogrammes obtenus par chromatographie ionique sur un surnageant de pâte désencrée avant et après un vieillissement de 24 heures à 50°C

Lorsque l'on compare les chromatogrammes obtenus avec de la pâte désencrée fraîche et de la pâte désencrée vieillie, il apparaît que ces sucres présents en faible quantité dans la pâte désencrée fraîche ont quasi-totalement disparu après le vieillissement. Cette disparition pourrait être consécutive à l'activité bactérienne se produisant au cours du vieillissement. Nous avons d'ailleurs supposé que la dégradation de ces sucres par la flore microbienne pourrait être à l'origine de l'apparition des acides organiques. Les conditions anaérobiques du vieillissement seraient de ce point de vue tout à fait favorable à ce type de métabolisme.

VI.2.5. Evolution de la teneur en calcium dissous

Des mesures de la quantité de calcium dissous ont été effectuées par colorimétrie grâce à un spectromètre d'absorption sur cinq échantillons de pâtes désencrées finies fraîches et vieilles. Les résultats sont rapportés sur la figure 85.

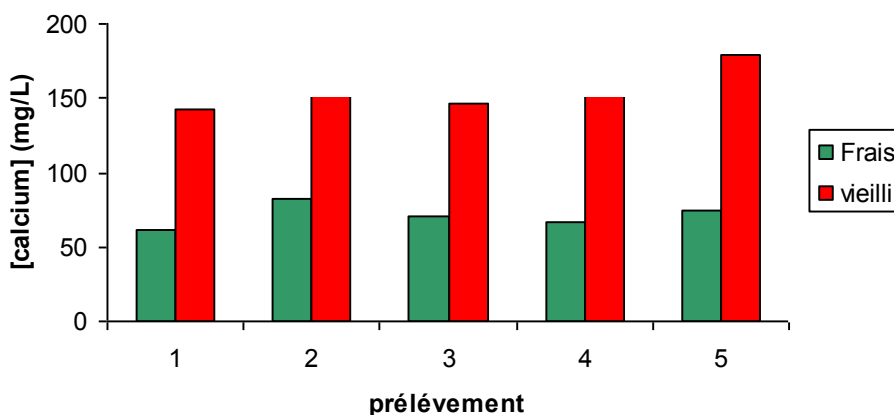


Figure 85 : Evolution de la concentration en calcium de pâtes désencrées finies lors d'un vieillissement de 24h à 50°C

Pâte DIP finie

Avant stockage en silos, la concentration moyenne en calcium dissous dans la pâte désencrée fraîche est d'environ 60 à 80 mg/L. Après vieillissement à 50°C pendant 24h, la concentration en calcium dissous est multipliée par un facteur 2. De nombreuses mesures ont été effectuées confirmant toutes cette tendance. Cette augmentation de la quantité de calcium dissous peut probablement s'expliquer par l'activité microbienne, mise en évidence lors du vieillissement et conduisant à la génération d'acides qui aboutit alors à la solubilisation d'une partie du carbonate de calcium présent en suspension dans la pâte désencrée. Cette augmentation de la teneur en calcium provoquerait par la suite des modifications de la pâte désencrée, lui conférant sa capacité à déstabiliser les matières colloïdales.

Afin de valider le rôle de l'acidification dans le phénomène d'agglomération des colloïdes, nous avons acidifié un filtrat de pâte fraîche désencrée (presses à vis boucle 1) avec de l'acide acétique. Puis, après contact avec les colloïdes de la pâte thermomécanique, nous avons réalisé des mesures de taux d'extractibles au MTBE dans les culots et surnageants obtenus après centrifugation. Les résultats sont rapportés sur la figure 86.

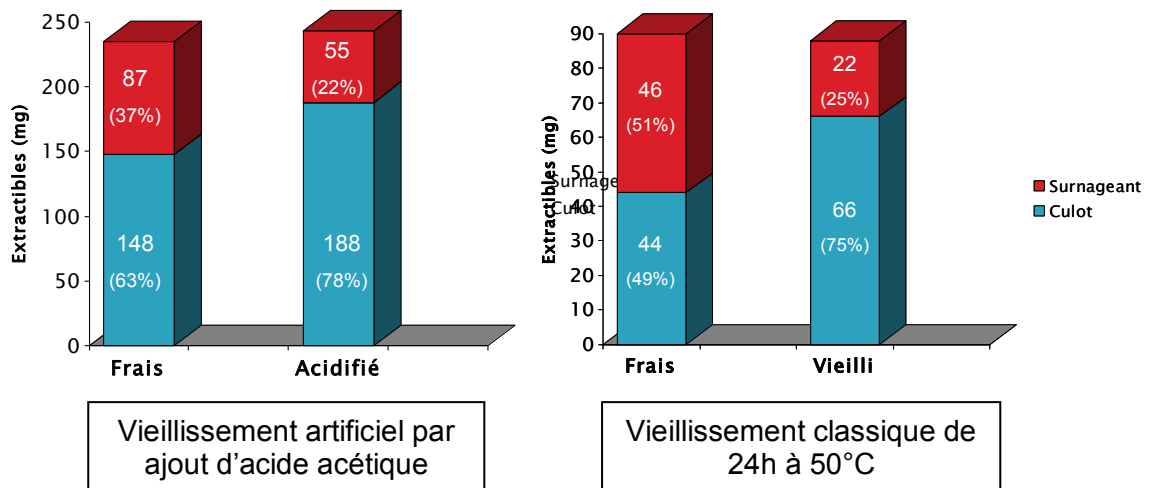


Figure 86 : Comparaison de la répartition des extractibles de mélange DIP/TMP entre un vieillissement classique et une acidification externe de la pâte désencrée

Filtrats de presses à vis boucles 1, vieillissement de 24h à 50°C

L'ajout d'acide acétique conduit à des résultats analogues à ceux obtenus avec un vieillissement classique (24h, 50°C). En effet, on observe dans les deux cas une augmentation du taux d'extractibles dans le culot et, par conséquent, une baisse dans le surnageant, par comparaison à des échantillons frais. Les résultats confirment que l'acidification de la pâte lors du vieillissement est responsable, de l'agglomération de substances colloïdales présentes dans la fraction aqueuse par dissolution du calcium.

VII. Agglomération des charges minérales

Lors de toutes les expériences relatives au vieillissement, nous avons observé macroscopiquement, que les matières en suspension des filtrats de pâte désencrée vieillie sédimentaient plus rapidement que celles des filtrats de pâte désencrée fraîche. De plus, les particules en suspension de la pâte désencrée vieillie sont de taille supérieure à celle de la pâte fraîche. Par ailleurs, Allan L.H. (2002) note que la présence de charges contribue indirectement au phénomène de dépôts, car le carbonate de calcium peut se dissocier pour des pH inférieurs à 8 (Thompson et Pownall, 1989 ; Douek et al. 1983) et conduit à la libération d'ions calcium qui peuvent former des savons de calcium.

Nous avons également montré que la présence de MES, était indispensable pour initier l'agglomération des colloïdes. Sur la base de ces observations, il semble que l'acidification du milieu et la dissolution du calcium favorisent l'agglomération des charges minérales, qui par la suite contribueraient à la déstabilisation et à la précipitation des matières colloïdales. A ce stade, nous avons cherché à mettre en évidence, si effectivement, la teneur en calcium dissous pouvait avoir une influence sur la taille des particules de charges minérales contenues dans la pâte désencrée.

Nous avons pour cela utilisé deux techniques : l'image à l'aide d'un appareil appelé FPIA. Cet appareil permet de compter des particules de deux classes de tailles différentes comprises entre 0,5-40 microns et 8-160 microns. La diffusion quasi élastique de la lumière permettant d'avoir une répartition de la taille des particules comprises entre 1 nm et quelques μm .

VII.1. Etude par imagerie

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'addition de calcium apporté par du chlorure de calcium dans une dispersion de charges pures (carbonate de calcium). Les résultats obtenus sont rapportés dans la figure 87.

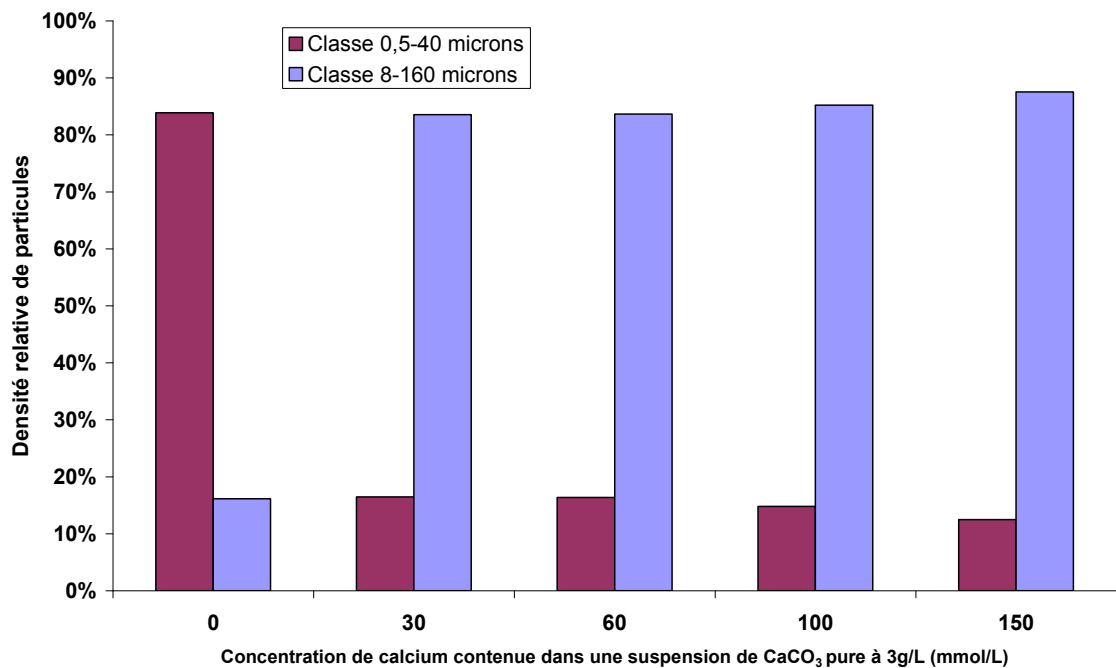


Figure 87 : Evolution des classes de taille d'une suspension de carbonate de calcium en fonction de la concentration de calcium
Charges pures de carbonate de calcium, température ambiante

En l'absence d'addition de calcium, les particules de taille 0,5-40 sont très largement majoritaires, alors que ces dernières deviennent minoritaires au profit des particules comprises entre 8-160 microns après ajout de chlorure de calcium. Ces résultats confirment donc une augmentation de la taille des particules du fait de l'ajout de calcium.

Dans un deuxième temps, l'expérience a été répétée en utilisant des charges extraites du procédé constituées principalement de carbonate de calcium en mélange avec d'autres charges et avec des fines cellulosiques. Les résultats obtenus sont analogues à ceux obtenus avec le carbonate de calcium pur (figure 88). L'ajout de chlorure de calcium conduit à une agglomération des charges minérales contenues dans l'échantillon.

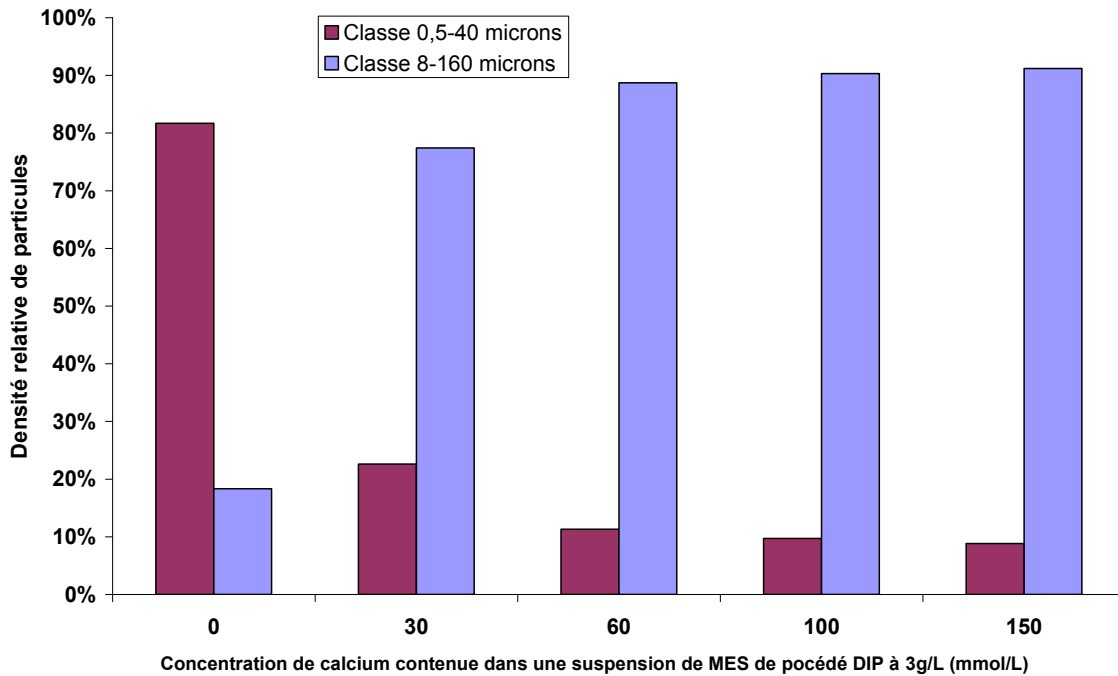


Figure 88 : Evolution des classes de taille d'une suspension de pâte désencrée en fonction de la concentration de calcium

Pour finir, nous avons considérés l'influence du vieillissement de la pâte désencrée (24h, 50°C) sur la taille des particules. Nous avons comparé les tailles de particules d'un filtrat de pâte désencrée fraîche à celles de pâte désencrée vieillie sans ajout de calcium (figure 89).

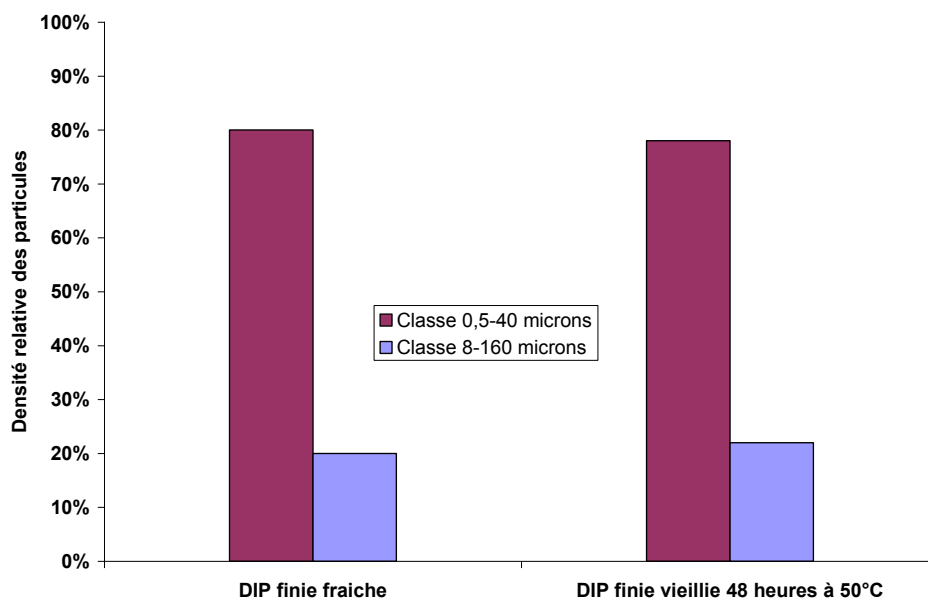


Figure 89 : Evolution des classes de taille d'une suspension de pâte désencrée fraîche et vieillie

Les résultats observés sont en contradiction avec ceux montrés précédemment. En dépit d'une augmentation de la concentration en calcium, qui passe de 83 à 157 mg/l, il n'y a pas de variation de la taille de particules durant le vieillissement de la pâte. Il est possible que l'ajout massif de calcium favorise une coalescence brutale des particules, alors que dans le cas du vieillissement, l'augmentation de concentration est progressive. Ainsi, l'agglomération doit se faire très progressivement et d'une façon limitée, non détectable avec cette technique. En effet les quantités de calcium introduites par l'ajout de chlorure de calcium sont très importantes (1,2 g/l à 6g/l) tandis que lors du vieillissement, la concentration en calcium varie entre 60 et 180 mg/l.

VII.2. Etude par diffusion quasi-élastique de la lumière

Devant l'impossibilité de conclure avec la méthode par analyse d'image, nous avons envisagé une autre méthode pour mesurer la taille des particules faisant appel à la diffusion quasi-élastique de la lumière.

Pour nous affranchir des difficultés liées à l'utilisation d'un matériau aussi complexe que la pâte désencrée, nous avons travaillé directement avec une dispersion de carbonate de calcium provenant de l'usine partenaire (slurry). Cette dispersion est centrifugée afin d'éliminer toutes les grosses particules, ce qui permet d'obtenir une suspension de particules de carbonate de calcium de taille colloïdale.

Cette dispersion a alors été mise en contact avec différents surnageants de pâtes (désencrée fraîche ou vieillie, et thermomécanique), qui sont centrifugés afin d'éliminer les particules de grande taille. Ensuite, une analyse de taille a été effectuée par diffusion quasi élastique de la lumière. Un suivi des paramètres physico-chimiques est effectué en parallèle : pH, potentiel redox, concentration en calcium, turbidité, ainsi que le potentiel zêta des particules colloïdales. La mesure de potentiel redox a été effectuée sur les filtrats de pâte désencrée fraîche et vieillie et les valeurs sont de 122 mV et de -234 mV respectivement, montrant l'action du vieillissement.

L'évolution de la taille des particules, du potentiel zêta, du pH, du taux de calcium et de la turbidité mesurés sur une période d'une heure après mélange de la suspension colloïdale de CaCO_3 avec les différents surnageants est rapportée dans les figures 90 et 91.

- Cas de la dispersion de CaCO_3 et des surnageants de pâte désencrée fraîche et vieillie seuls (avant mélange)

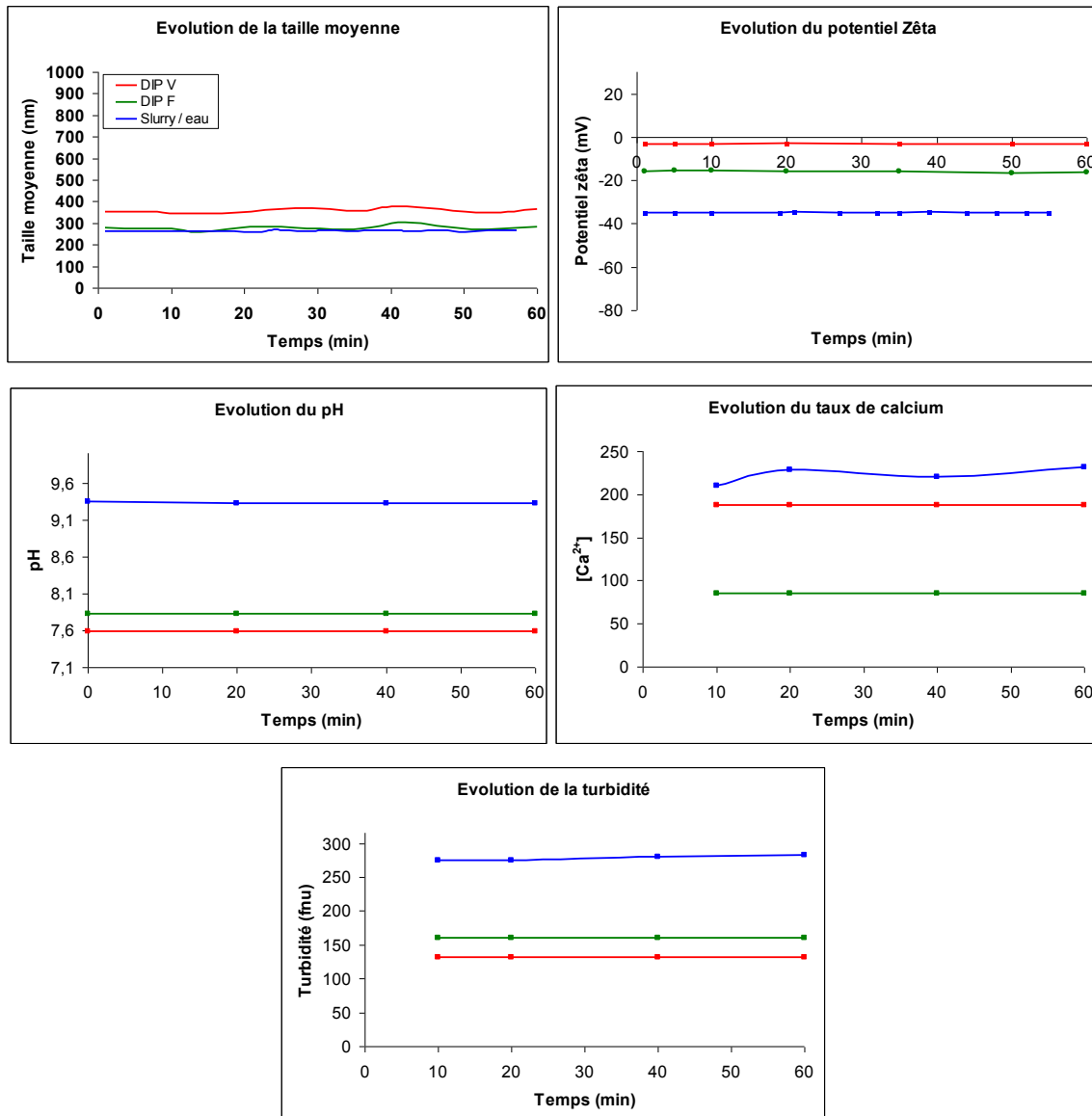


Figure 90 : Evolution de paramètres physico-chimiques dans le cas d'une dispersion de CaCO_3 et de surnageants de pâte désencrée fraîche et vieillie

DIP V = DIP vieillie, DIP F= DIP fraîche

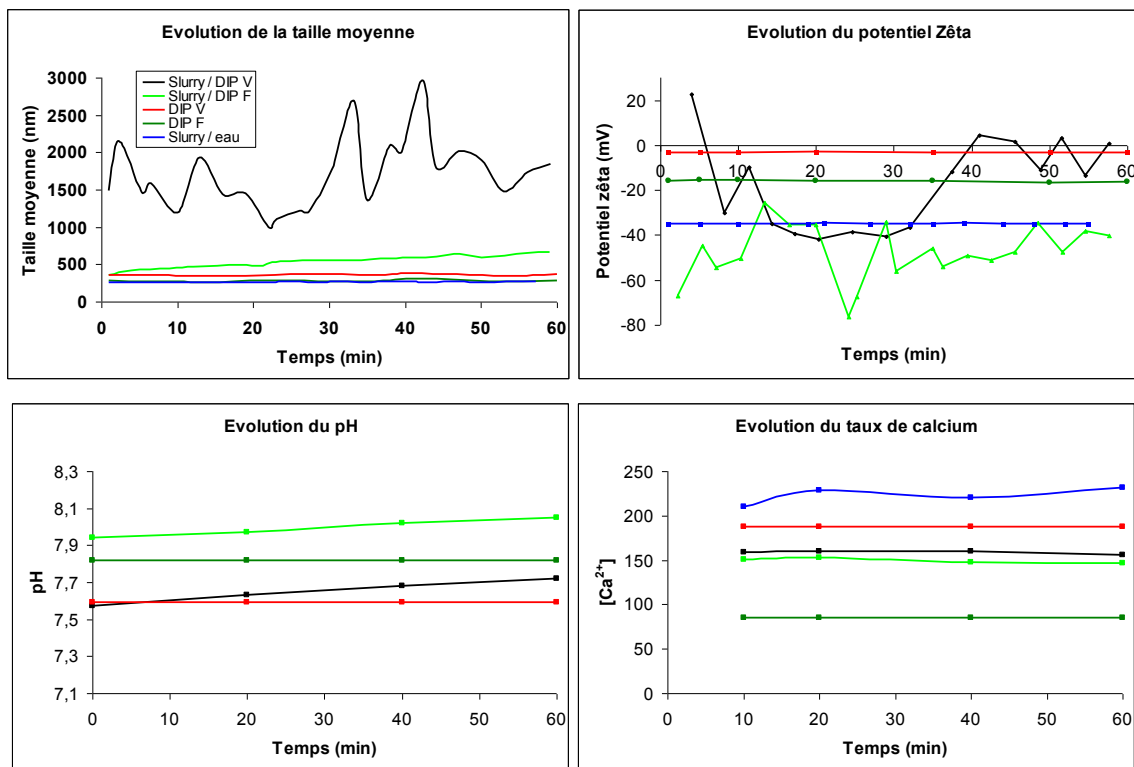
Tout d'abord, la mesure de taille des particules de la dispersion de CaCO_3 (slurry) et des surnageants de pâte désencrée fraîche et vieillie sont observés séparément dans l'appareil de mesure de taille. Il apparaît que ces trois suspensions présentent des particules de taille voisine sur la période choisie (1h). La dispersion de CaCO_3 et la pâte désencrée fraîche ont des tailles moyennes de particules proches (environ 260 nm), alors que les particules de la

pâte désencrée vieillie sont légèrement plus grosses (360 nm). Concernant l'évolution du potentiel zêta, il est en bon accord avec les mesures de taille des particules. En effet, la pâte désencrée vieillie possède un potentiel zêta supérieur à celui de la pâte désencrée fraîche (-3 mV contre -16mV), ce qui traduit une plus faible stabilisation électrostatique des particules de la pâte désencrée vieillie comparativement à celle de la pâte désencrée fraîche. Le potentiel zêta de la dispersion de CaCO₃ est plus faible (-35 mV).

Le pH de la pâte désencrée diminue entre la pâte fraîche et la pâte vieillie passant de 7,8 à 7,6. Cette diminution favorise la dissolution de calcium. Sa concentration passant de 85 mg/l à 188 mg/l. Les mesures de turbidité sont également en bon accord avec l'ensemble des autres caractéristiques physico-chimiques, le vieillissement induit une diminution de la turbidité et passe de 160 à 132 fnu.

- Cas des mélanges dispersion de CaCO₃/pâte désencrée fraîche ou vieillie

Dans cette série d'expériences, les surnageants de pâte désencrée fraîche et vieillie ont été mélangés à la dispersion colloïdale de CaCO₃. L'évolution des différents paramètres est examinée en fonction du temps sur les mélanges et sur leurs différents constituants.



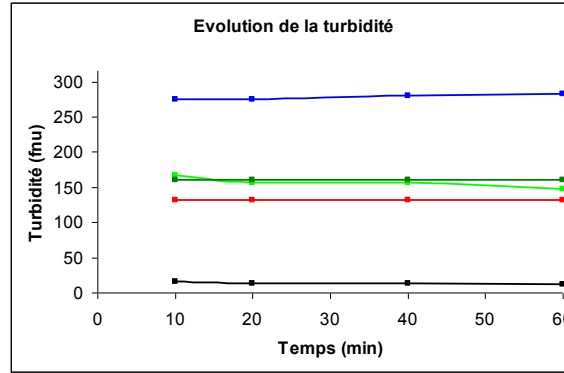


Figure 91 : Evolution de paramètres physico-chimiques dans le cas de mélange de dispersion de CaCO_3 et de surnageants de pâte désencrée fraîche ou vieillie

Lorsque la dispersion de CaCO_3 est ajoutée au surnageant de pâte désencrée fraîche, la taille des particules croît linéairement durant le temps de l'expérience (1 heure), passant de 350 nm à 660 nm en moyenne. Ainsi, la présence de pâte désencrée, même fraîche a une influence sur la taille des particules de carbonate de calcium. Notons que l'agglomération des charges se traduit par une difficulté à obtenir des mesures de potentiel zêta reproductibles puisque les mesures devraient être effectuées sur des dispersions colloïdales stables. L'aggrégation entraîne une décantation des particules.

Toutefois, le phénomène d'agglomération est beaucoup plus marqué lorsqu'il s'agit du mélange dispersion CaCO_3 /surnageant de pâte désencrée vieillie. Dès le contact ($t=0$) avec le surnageant de pâte désencrée vieillie, les particules deviennent très grandes (1500 nm), aboutissant à des particules capables de sédimenter dans la cuve de mesure. La mesure de taille n'est donc probablement pas représentative de la réalité. Ainsi, les particules détectées sont celles qui n'ont pas sédimenter. La mesure de potentiel zêta est aussi peu significative. Ces techniques ne sont pas adaptées à ces systèmes. Néanmoins, nous démontrons ici l'effet du vieillissement de la pâte désencrée sur l'agglomération des charges, en l'occurrence le slurry pris comme modèle.

La turbidité est beaucoup plus faible dans le cas du mélange avec la pâte désencrée vieillie et ceci, immédiatement après la mise en contact des deux solutions. De nouveau, cela traduit l'agglomération des charges du slurry et leur sédimentation dans la cuve de mesure. Notons que dans le cas du surnageant de pâte désencrée fraîche mélangée à la dispersion de CaCO_3 , une légère réduction de turbidité au cours de l'expérience est observée correspondant sans doute à une agglomération progressive qui a été détectée par la mesure de taille.

La concentration en calcium la plus faible est obtenue dans le cas du mélange dispersion de CaCO_3 /surnageant de pâte désencrée vieillie. Ce résultat peut sembler contradictoire.

Cependant, il est important de rappeler que les mesures de calcium sont effectuées par absorption atomique. Cette méthode détecte le calcium global contenu dans la phase liquide comprenant aussi bien le Ca^{2+} solubilisé que les particules de la dispersion de CaCO_3 . Or, dans le cas de la pâte désencrée vieillie, une grande partie du carbonate, du fait de l'agglomération des particules, sédimente et, par conséquent, n'est plus présent dans la phase liquide obtenue qui est après centrifugation et sur laquelle est effectuée la mesure. Ainsi, la teneur en calcium est réduite.

- Cas des mélanges CaCO_3 /surnageant de pâte thermomécanique

Les résultats obtenus avec le mélange dispersion de CaCO_3 /surnageant de pâte thermomécanique en l'absence de pâte désencrée sont rapportés sur la figure 92.

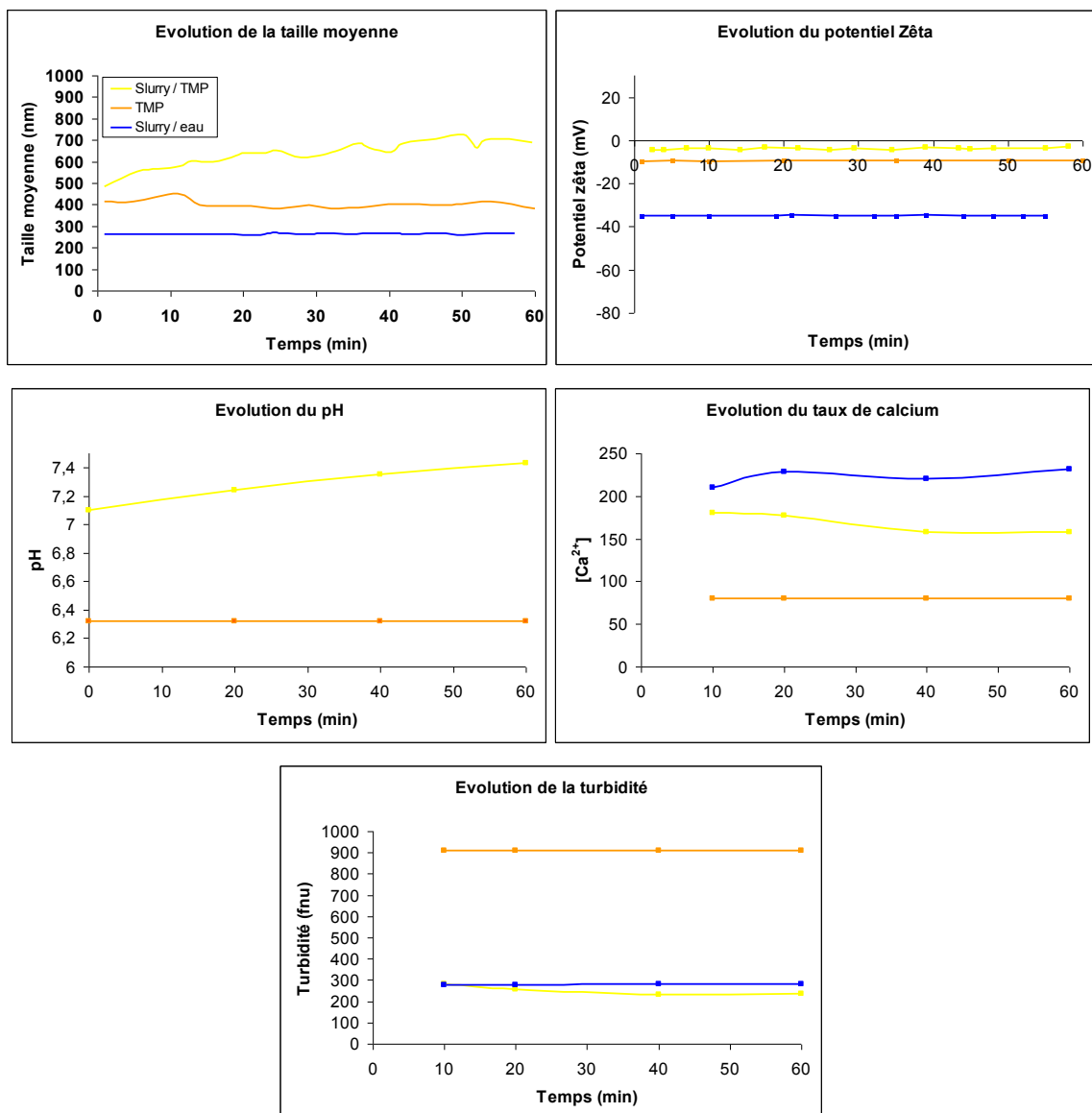


Figure 92 : Evolution de paramètres physico-chimiques dans le cas de mélange d'une dispersion de CaCO_3 et d'un surnageant de pâte thermomécanique

Slurry = CaCO_3

On constate d'une part que les colloïdes de la pâte thermomécanique présentent des tailles de particules d'environ 400 nm qui ne varient pas au cours de la période concernée (1 h). Cependant, lorsque qu'ils sont mélangés à la dispersion de CaCO_3 , une augmentation de la taille moyenne des particules est observée. Il y a donc bien une interaction entre les colloïdes de la pâte thermomécanique et le carbonate de calcium, conduisant à des particules de taille plus grande. L'acidité de la pâte thermomécanique est sans doute à l'origine de la dissolution d'une partie du carbonate de calcium contenue dans la dispersion provoquant à une augmentation du calcium en solution et qui est responsable de cette co-agglomération. A cet égard, la neutralisation du surnageant de la pâte thermomécanique par la dispersion de CaCO_3 est mise en évidence par l'évolution du pH du mélange. La teneur en calcium du mélange, mesurée par absorption atomique, diminue avec le temps. Cette diminution révèle à nouveau une tendance à la sédimentation des particules due à leur agglomération.

- Cas des mélanges dispersion de CaCO_3 / surnageant de pâte désencrée frais ou vieilli / surnageant de pâte thermomécanique

Nous avons réalisé des mélanges plus complexes : dispersion de CaCO_3 / surnageant de pâte désencrée/ surnageant de pâte thermomécanique, qui permettent de rendre compte des charges de la pâte désencrée, de la fraction dissoute et colloïdale du surnageant de la pâte désencrée (fraîche ou vieilli) et enfin des colloïdes de la pâte thermomécanique. Ce mélange constitue donc un modèle de la pâte traitée par la machine à papier. On observe pour ces mélanges, que ce soit avec un surnageant de pâte désencrée fraîche ou vieilli, une sédimentation rapide des particules, qui est plus marquée dans le cas du surnageant de la pâte désencrée vieilli. Du fait de cette forte sédimentation, les mesures taille de particules n'ont pas pu être réalisés, ce qui nous a amené à effectuer un bilan des matières extractibles. Les résultats sont rapportés sur la figure 93.

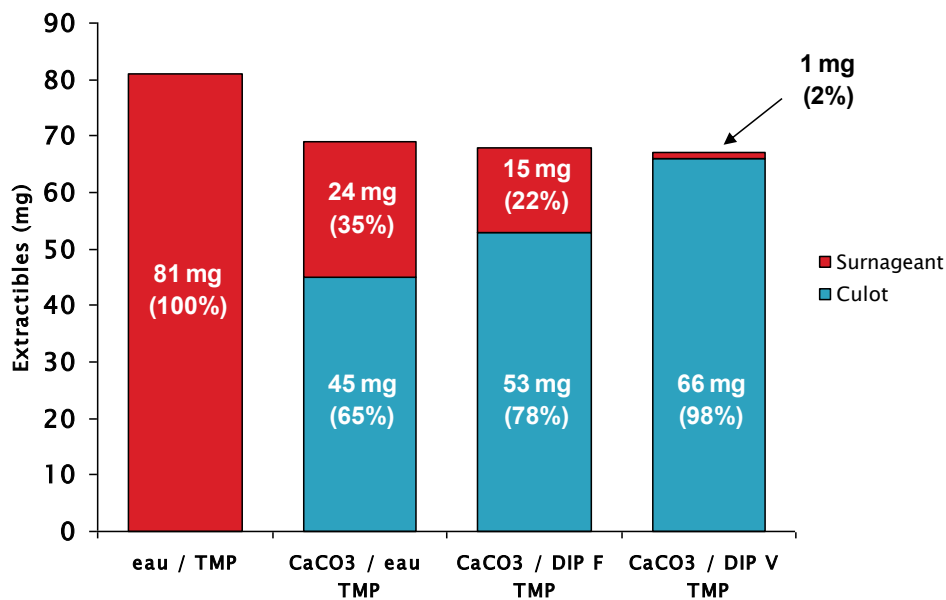


Figure 93 : Répartition des extractibles dans les mélanges de CaCO_3 /TMP/DIP

La dispersion de CaCO_3 seule est capable d'agglomérer les 2/3 des extractibles présents en solution dans la pâte thermomécanique. Cet effet est renforcé en présence de surnageant de pâte désencrée fraîche, et est encore plus marqué en présence d'un surnageant de pâte désencrée vieillie. Dans ce dernier cas, la quasi-totalité des colloïdes de la pâte thermomécanique (mesurés sous forme d'extractibles) s'agglomèrent et se retrouvent dans le culot après l'étape de centrifugation.

**Solutions pour limiter le phénomène de
vieillessement de la pâte désencrée**

Nous avons montré que le temps de stockage de la pâte désencrée dans les silos est un paramètre important qui influence le phénomène d'agglomération des substances colloïdales. En effet, les tests en laboratoire montrent qu'un temps de stockage excessif favorise l'agglomération des colloïdes et provoque la formation de dépôts sur la machine à papier, qui induisent des casses de la feuille. De plus, nous avons mis en évidence que ce phénomène est associé à des modifications de la pâte provenant d'une contamination microbienne. Des solutions peuvent donc être envisagées pour limiter l'agglomération des substances colloïdales. A cet égard, nous avons examiné deux approches. La première consiste à mieux gérer le stockage de la pâte désencrée, notamment en termes de durée. La seconde permettrait de limiter la contamination microbienne et son activité par le biais de traitements biocides appliqués juste avant le stockage de la pâte.

I. Gestion du temps de stockage de la pâte désencrée

En relation avec l'usine partenaire, le temps de stockage de la pâte désencrée a été optimisé de la façon à minimiser son impact sur les substances colloïdales de la pâte thermomécanique lors de la phase de mélange. Grâce, aux données fournies par l'usine, que ce soit en termes de casses stickies et de temps de stockage, nous avons effectué une analyse non statistique par le biais du logiciel Braincube afin de valider la corrélation entre temps de stockage de la pâte désencrée et les casses stickies sur machine.

L'influence du temps de stockage a été étudiée sur deux séries de données correspondant à deux périodes :

- une période durant laquelle l'usine ne connaissait pas l'impact du vieillissement et, par conséquent, ne contrôlait pas la durée de stockage
- une période durant laquelle l'usine avait connaissance du phénomène et avait mis en place la réduction du temps de stockage de la pâte désencrée.

I.1. Influence des niveaux de remplissage du silo de pâte désencrée

Tout d'abord, la figure 94 présente la répartition du niveau du silo de stockage de la pâte désencrée pendant ces deux périodes : la première sans gestion particulière de son niveau de remplissage et la deuxième où l'industriel a essayé de limiter le temps de latence de la pâte dans le silo. A noter que chaque tranche (ou barre sur l'histogramme) correspond environ à une heure d'utilisation de pâte pour la machine. Compte tenu de la contenance des silos, la pâte peut rester au maximum une douzaine d'heures dans le silo lorsque celui-ci est

plein. Ce laps de temps permet, par conséquent, à la pâte de subir un vieillissement dont les conséquences ont été décrites dans le chapitre précédent.

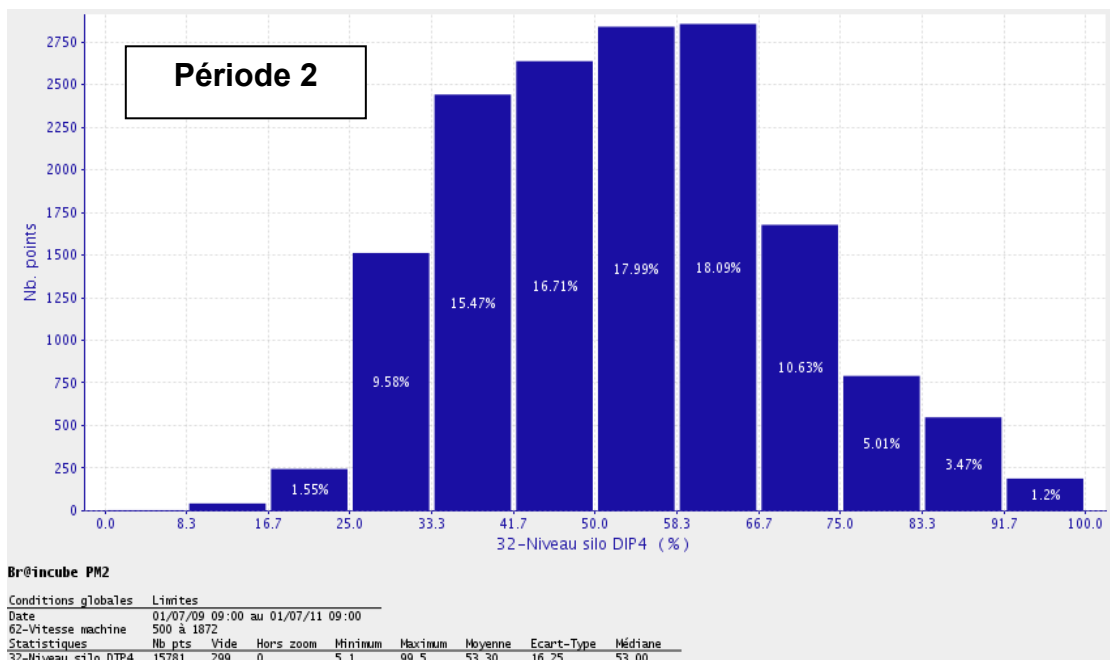
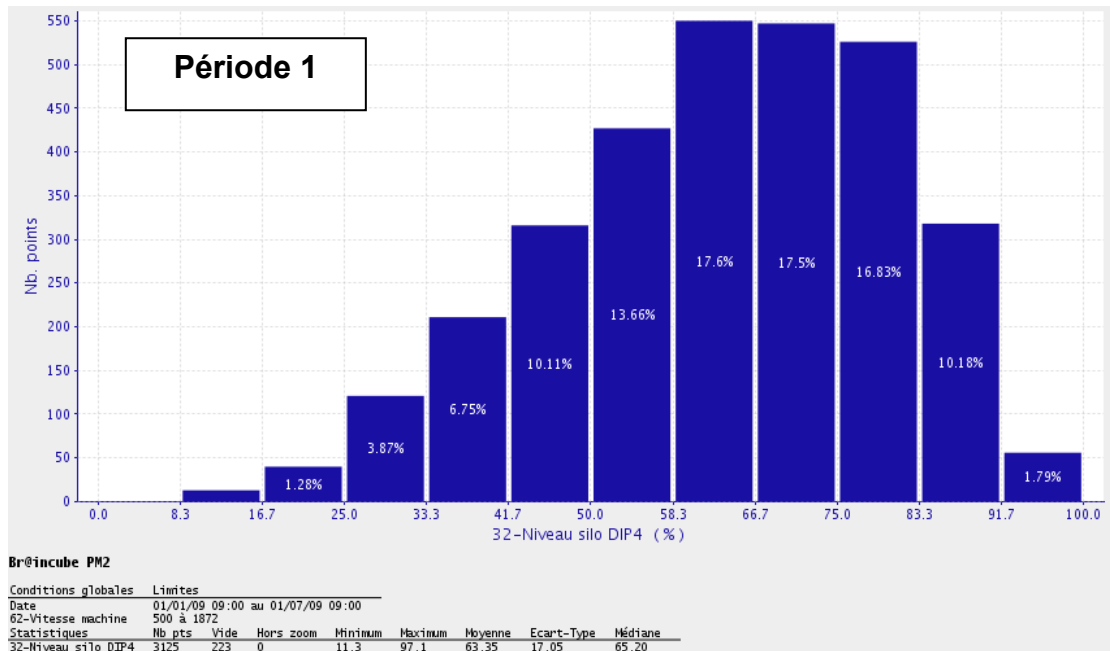


Figure 94 : Répartition du niveau de remplissage d'un silo de stockage de pâte désencrée sur 2 périodes distinctes : période 1 (01/01/09-01/07/09) sans gestion du silo et période 2 (01/07/09-01/07/11) avec gestion du silo

Pendant la période sans gestion du silo, le niveau de remplissage moyen a été de 63 %, ce qui correspond à une latence d'environ 7h30. Alors que pendant la période avec gestion du

silos, le niveau de remplissage moyen a été limité à 53 %, ce qui correspond à 6h20 de latence environ. Cette baisse du temps de résidence moyen de la pâte désencrée dans le silo, d'un peu plus d'heure n'a cependant pas permis de diminuer de manière significative la fréquence des casses liées à la formation de points collants. Il y a eu 1,7 casse/jour pendant la période 1 contre 1,8 casse/jour pendant la période 2. Cependant, il faut noter que la période 1 n'est pas représentative d'une situation dite « normale » de l'usine, car elle correspond à une forte diminution de production due à des facteurs économiques qui a contraint l'usine à procéder à de nombreux changements. De plus, nous avons eu beaucoup de difficultés à générer au laboratoire de la pâte désencrée susceptible de déstabiliser les colloïdes de la pâte thermomécanique.

1.2. Corrélation niveau de stockage et casses stickies

Afin de mieux visualiser l'influence du niveau de stockage de la pâte désencrée, nous avons travaillé, dans cette partie, sur l'impact du remplissage grâce à dix niveaux distincts sur les casses stickies alors que dans la section précédente, nous avons simplement regardé le remplissage moyen.

L'analyse des données de casses stickies et niveau de remplissage du silo de pâte désencrée, grâce au logiciel d'analyse non statistique nommé Braincube. La figure 95 exprime des niveaux de remplissage du silo de pâte désencrée (histogramme bleu) par rapport au fonctionnement de la machine décrit en termes de risque d'apparition de casses (histogrammes rouge et vert).

Les casses stickies sont exprimées sous la forme d'un risque de casse sur une plage de temps : la zone à risque s'étend sur une période de 13 heures (6 heures avant et 6 heures après la détection de la casse plus l'heure durant laquelle la casse a eu lieu). Ceci permet de considérer des zones de risque au lieu de la casse en elle-même au moment où elle se produit. L'ensemble des variables est calculé toutes les heures

Le paramètre de sortie choisi (casses stickies) réparti en 2 populations : une population (verte) correspondant aux heures sans casse et une autre (rouge) qui regroupe toutes les heures correspondant à un risque de casse. Nous obtenons par ce biais, une répartition 48/52 d'heures sans casses et avec risque de casses. L'influence de différents paramètres (ici, le niveau de stockage de la pâte désencrée) sur la répartition de ces deux populations peut ensuite être visualisée sous forme graphique (figure 95).

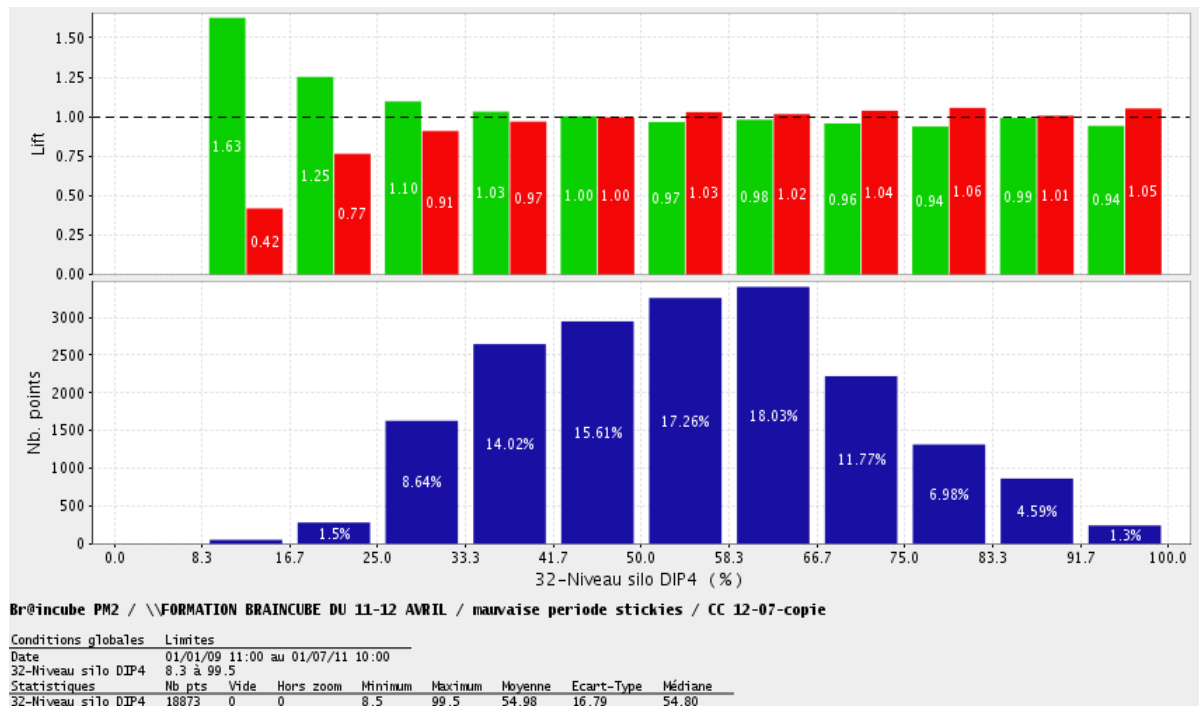


Figure 95 : Mise en évidence de l'influence du temps de stockage sur les casses stickies (traitement par Braincube)

Un lift de 1 correspond à la répartition donnée des populations au départ soit 48/52, mais lorsqu'une barre verte à un lift qui augmente et passe, par exemple, à 1,63 comme dans le cas d'un niveau de remplissage compris entre 8,3 et 16,7 % soit 1 à 2 heures, cela traduit que dans cette plage de remplissage, la proportion d'heures sans casses augmente, alors que dans le même temps celle à risque diminue (lift de 0,42).

La proportion des deux populations (heures sans casse et heures avec risque) est indiquée pour chaque niveau de remplissage du silo. Il apparaît ainsi que lorsque l'usine a eu un niveau de remplissage bas, elle s'est trouvée dans des situations avec moins de risque de casses stickies, alors qu'avec de hauts niveaux de remplissage du silo, les situations à risque ont été majoritaires.

L'évolution de la fréquence journalière des casses stickies en fonction de l'autonomie du silo de pâte désencrée permet de visualiser clairement l'influence du temps de résidence de la pâte désencrée. Cette évolution est présentée dans la figure 96.

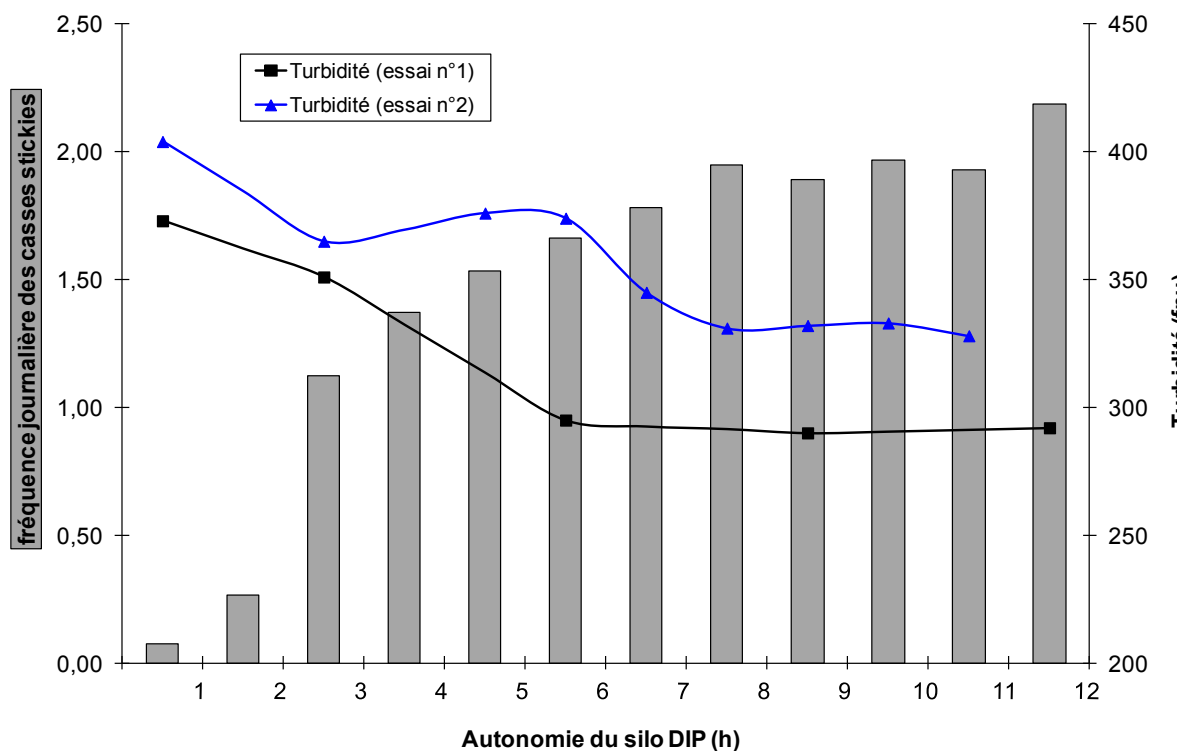


Figure 96 : Répartition de la fréquence journalière des casses stickies d'une machine à papier en fonction du temps de résidence de la pâte désencrée dans un silo de stockage – Corrélation avec des tests de déstabilisation réalisés en laboratoire

La fréquence des casses stickies est d'autant plus faible que le temps de stockage est court, notamment en dessous de 4 à 5 heures. Après ce délai, la fréquence des casses reste stable aux alentours de 1,9 casses/jour.

La superposition des tests de déstabilisation de colloïdes de la pâte thermomécanique réalisés en laboratoire et des nombres de casse stickies mesurés en usine montre une bonne corrélation, entre la perte de turbidité, témoignant de l'agglomération des colloïdes et l'augmentation de la fréquence journalière des casses.

Après 4 à 5 heures de vieillissement, la turbidité n'évolue plus et parallèlement on ne note plus d'augmentation significative de la fréquence des casses stickies. Ainsi en réduisant au maximum le temps de stockage, en dessous de 2 heures, l'usine peut arriver à limiter à la fréquence des casses à 0,8/jour, ce qui correspond à la perte minimum de turbidité dans les essais de laboratoire.

Cette étude des casses stickies en fonction du remplissage des silos a permis de mettre en évidence l'influence du temps de stockage, et confirme ce qui a été montré en laboratoire grâce aux tests de déstabilisation. Malgré, les efforts de l'usine (voir figure 84) pour réduire le temps de résidence de la pâte désencrée dans le silo de 7h30 à 6h20, l'amélioration n'est

pas significative. En effet, selon la figure 86, un temps de stockage inférieur à 4 heures est requis pour obtenir un effet significatif sur les casses. Cette solution ne peut donc être envisagée à cause de nombreuses contraintes liées au fonctionnement de l'usine. En conséquence, une seconde solution pourrait consister à utiliser des biocides afin de limiter l'activité microbienne responsable du phénomène de vieillissement.

II. Contrôle de la microbiologie

Les résultats obtenus dans le chapitre 3 indiquent clairement que la microbiologie est attribuée à l'origine des modifications physico-chimiques de la pâte désencrée ayant lieu lors de son stockage et qui conduisent par la suite à l'agglomération de particules colloïdales lorsque cette pâte est mélangée avec la pâte thermomécanique. Dans le but de réduire l'action des micro-organismes, nous avons envisagé l'utilisation de différents biocides présentant une action oxydante ou non pour traiter la pâte désencrée afin de limiter son vieillissement néfaste. Dans un premier temps, plusieurs produits ont été testés en utilisant la même dose. L'objectif étant de sélectionner, parmi des biocides oxydant et non oxydant, ceux se montrant les plus adaptés. Ensuite, la dose nécessaire à introduire a été optimisée avec les biocides les plus efficaces. Pour finir, un essai couplant biocides oxydant et non oxydant a été réalisé, dans le but de limiter la dose de biocide non oxydant.

II.1. Evaluation de biocides oxydants et non oxydants

Deux biocides non oxydants [glutaraldéhyde (GL) et le zinc pyrithione (ZP)], et deux biocides oxydants [l'acide performique (PFA) et le 5,5 diméthylhydantoïne (DMH)] ont été évalués. Dans un premier temps, la dose de biocide ajoutée à la pâte désencrée a été fixée à 100 ppm par rapport à la masse de fibres.

Lors de ces tests, nous avons suivi sur une période de 24 heures les différents paramètres caractérisant le vieillissement : le pH, le potentiel redox, la concentration en calcium, la conductivité et la turbidité du surnageant de la pâte désencrée. Pour finir, le test habituel mettant en évidence l'aptitude de la pâte désencrée à agglomérer les colloïdes la pâte thermomécanique a été réalisé pour des temps de vieillissement différents. Le suivi du pH est rapporté sur la figure 97.

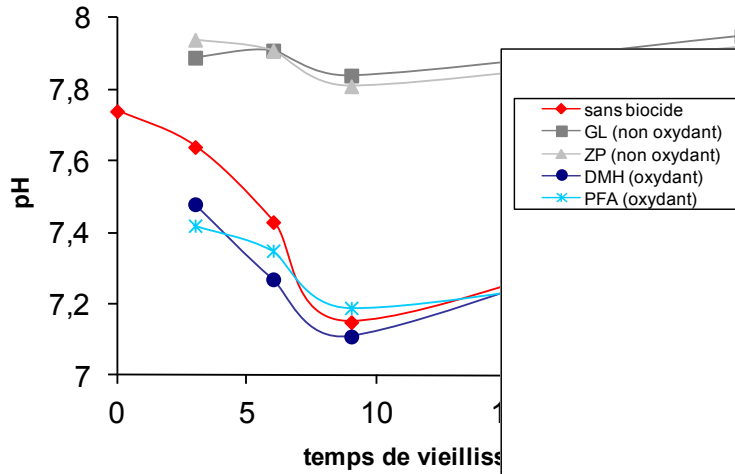


Figure 87 : Effet de traitements biocides sur l'évolution du pH de la pâte désencrée lors de son vieillissement

Le pH de la pâte non traitée diminue, comme attendu, d'environ 0,4 unités sur 24 heures. L'évolution du pH en présence de biocide oxydant présente une allure similaire, alors qu'en présence de biocide rémanent, on observe une absence de variation du pH au cours du vieillissement. Ce résultat semble montrer que seuls les biocides non oxydants sont efficaces pour lutter contre le phénomène de vieillissement.

L'évolution du potentiel redox en présence ou non de biocide oxydant (figure 88) est relativement similaire et indique une forte diminution de la teneur en oxygène, le potentiel redox passant de 50 mV à environ -300mV après 24 heures de vieillissement à 50°C.

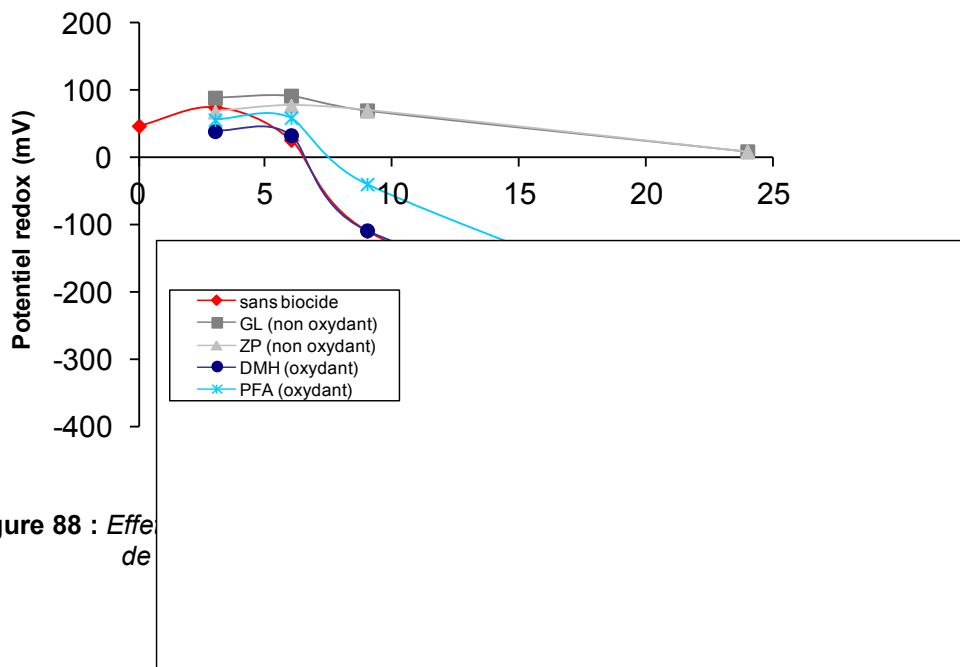


Figure 88 : Effet de

L'ajout de biocides non oxydants permet de limiter le vieillissement, le potentiel redox se maintenant à des valeurs positives d'environ 10 mV, même après 24 heures. L'évolution du potentiel redox et du pH sont en bon accord : les biocides non oxydants permettent de conserver la pâte désencrée dans son état original contrairement aux biocides oxydants.

Conductivité et concentration en calcium évoluent de manière attendue (figure 99 et 100): en absence ou en présence de biocide oxydant, ces deux paramètres augmentent fortement, due à la dissolution de CaCO_3 (voir mécanisme décrit dans le chapitre 4). La concentration en calcium est doublée, valeur conforme aux résultats obtenus habituellement avec ce type de test. Inversement, en présence de biocide non oxydant, ce phénomène n'apparaît pas et la pâte conserve sa teneur en calcium initiale quel que soit le temps de vieillissement.

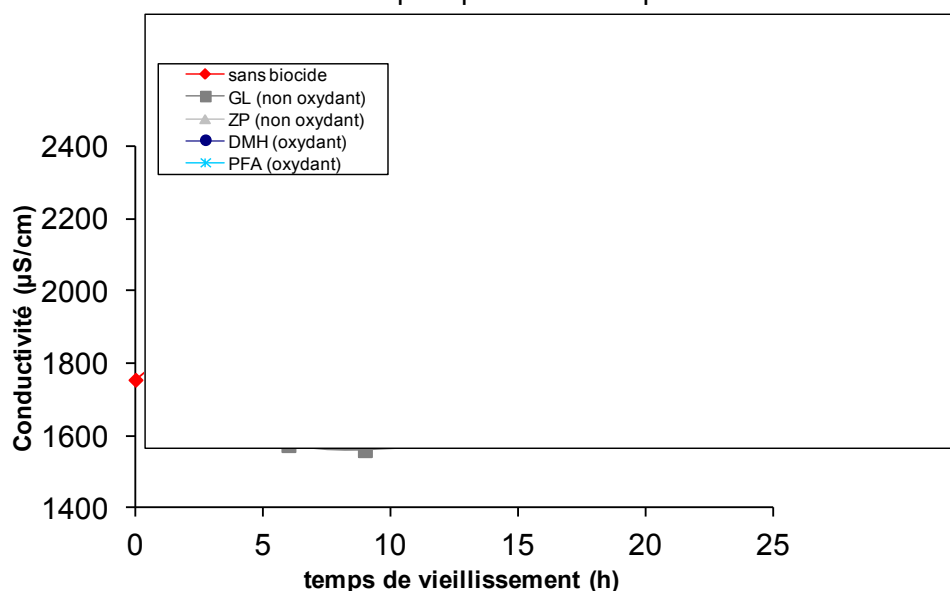


Figure 99 : Effet de traitements biocides sur l'évolution de la conductivité de la pâte désencrée lors de son vieillissement

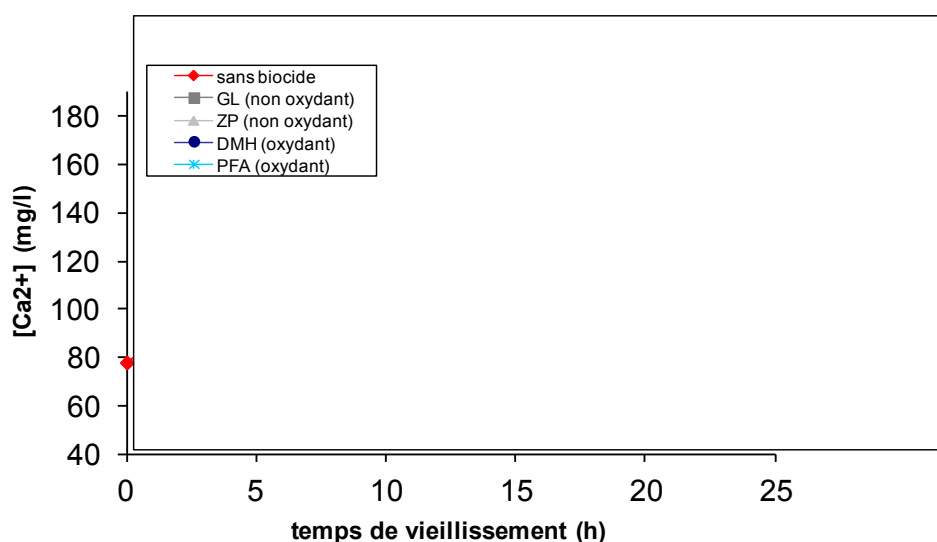


Figure 100 : Effet de traitements biocides sur l'évolution de la concentration en calcium de la pâte désencrée lors de son vieillissement

L'influence du vieillissement en présence ou non de biocides sur la stabilité des matières colloïdales est en accord avec les autres paramètres étudiés. Témoin et systèmes ayant subi un traitement oxydant conduisent à une pâte désencrée très active vis-à-vis de la déstabilisation des colloïdes, alors qu'en présence de biocides non oxydants, aucune évolution notable des propriétés de la pâte n'est observée. En effet, avec un traitement oxydant, les colloïdes contenus dans la pâte désencrée sont agglomérés au cours du vieillissement comme en témoigne la valeur divisée par deux de la turbidité mesurée sur le surnageant de la pâte désencrée. En revanche, en présence de biocide non oxydant, la pâte désencrée conserve ses propriétés de départ et ne provoque pas une agrégation incontrôlée des matières colloïdales véhiculées par la pâte thermomécanique.

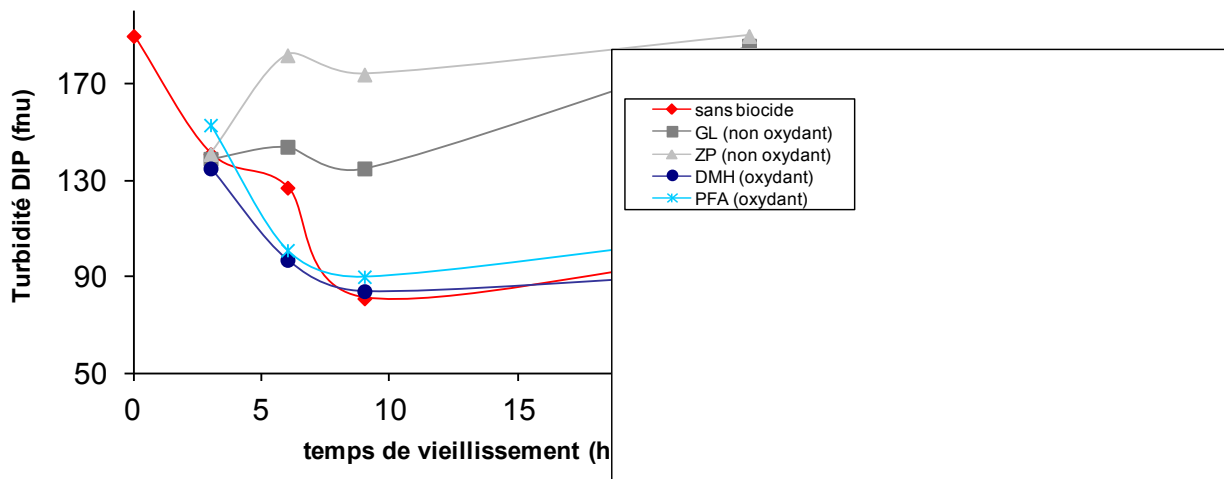


Figure 101 : Effet de traitements biocides sur l'évolution de la turbidité de la pâte désencrée lors de son vieillissement

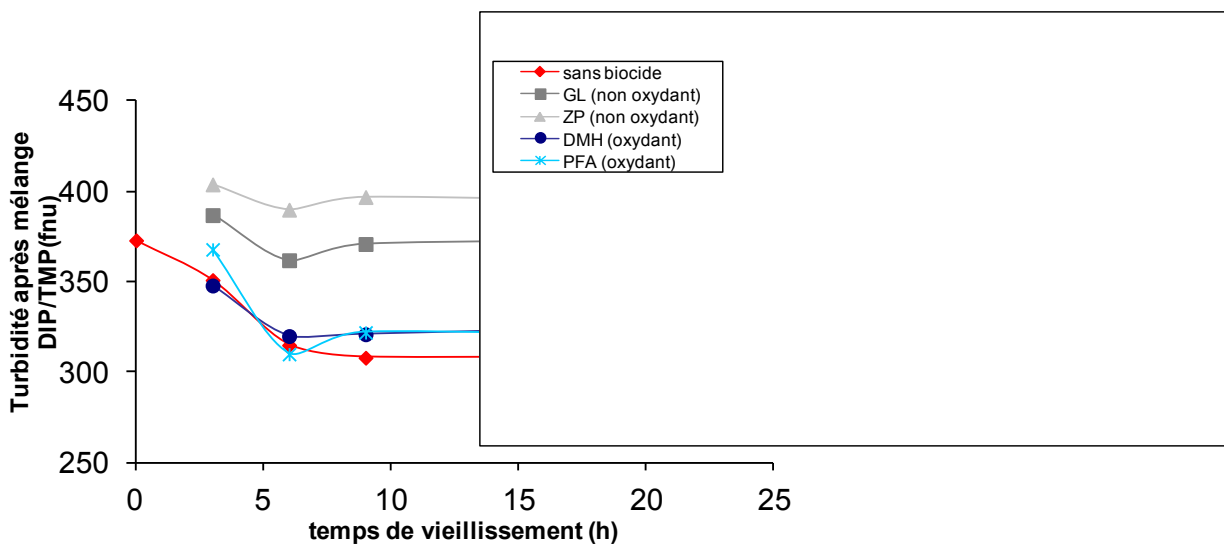


Figure 102 : Effet de traitements biocides sur l'évolution de la turbidité d'un mélange DIP/TMP lors du vieillissement de la pâte désencrée

En conclusion, l'ajout de biocides non oxydants (glutaraldéhyde et zinc pyrithione), probablement surdosés dans ces expériences, permet de supprimer les phénomènes associés au vieillissement de la pâte désencrée et par conséquent de limiter son activité qui se développe au cours de son stockage et qui déstabilisent les colloïdes de la pâte thermomécanique. Ainsi, grâce à l'ajout de biocides non oxydants, la pâte désencrée, même après 24 heures de vieillissement, possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques qu'une pâte fraîchement prélevée. Ceci n'est cependant pas le cas avec les biocides oxydants, qui se révèlent inefficaces pour contrôler ces phénomènes. Cette différence entre biocides oxydants et non oxydants s'explique probablement par leur mode d'action spécifique. En effet, les biocides oxydants agissent dans un premier temps sur les micro-organismes et sont parallèlement consommés. La flore se redéveloppe alors rapidement en quelques heures, conduisant à l'apparition des phénomènes associés. A l'inverse, les biocides non oxydants sont eux rémanants et sont par conséquent adaptés à réduire l'activité microbienne sur une longue période. Il en découle l'efficacité que nous avons montrée

II.2. Optimisation de la dose des biocides non oxydants

Deux biocides non oxydants ont été sélectionnés pour leur efficacité à préserver la pâte désencrée lors de son stockage. Cependant, ces biocides étaient probablement surdosés lors de ces essais préliminaires. Par conséquent, d'autres séries de tests ont été réalisées dans le but de rechercher la dose optimale de biocide à utiliser pour réduire le coût de traitement et pour des problèmes liés à l'environnement. En parallèle, nous avons utilisés des mélanges de biocides non oxydants et de biocides oxydants pour tenter de réduire la quantité de biocide rémanant.

II.2.1. Sans couplage avec un oxydant

L'optimisation de la dose de biocide à ajouter été réalisé avec le zinc pyrithione et le glutaraldéhyde. Des doses de 10 à 100 ppm ont été additionnées à la pâte désencrée finie. PH, potentiel redox, concentration en calcium, turbidité de la pâte désencrée et turbidité des mélanges pâte désencrée/colloïdes de pâte thermomécanique ont été mesurés. Ces mesures ont été effectuées après 8h et 24h de vieillissement et les valeurs sont exprimées par rapport à la valeur initiale avant vieillissement. Ainsi une valeurs de zéro traduit une stabilité de la pâte au cours du vieillissement, alors que des valeurs positives correspondent à des modifications physico-chimiques de la pâte, notamment des baisses de pH, de redox, de turbidité et d'une augmentation de calcium dissous.

Globalement, les différents paramètres physico-chimiques, pH (figure 103), potentiel redox (figure 104), concentration en calcium (figure 105), turbidité de la pâte désencrée (figure 106) et turbidité du mélange pâtes désencrée et thermomécanique (figure 107) à 24 heures sont affectés davantage que pour un vieillissement de 8 heures, et notamment pour les faibles dosages en biocides. Par ailleurs, il apparaît que le glutaraldéhyde (GL) nécessite des doses plus fortes que le zinc pyrithione (ZP) pour obtenir une limitation efficace du phénomène : un dosage de 20 ppm en glutaraldéhyde est nécessaire pour préserver la pâte pendant 8 heures, alors que pour la même durée, seuls 10 ppm de zinc pyrithione sont suffisants. De même, pour un vieillissement de 24 heures, 20 ppm de zinc pyrithione suffisent pour limiter l'agglomération des colloïdes de la pâte thermomécanique, alors que pour le glutaraldéhyde, le dosage requis avoisine les 50 ppm. L'ensemble des paramètres physico-chimiques évoluent de manière cohérente, les résultats sont en accord avec ceux décrits dans le paragraphe II.1.

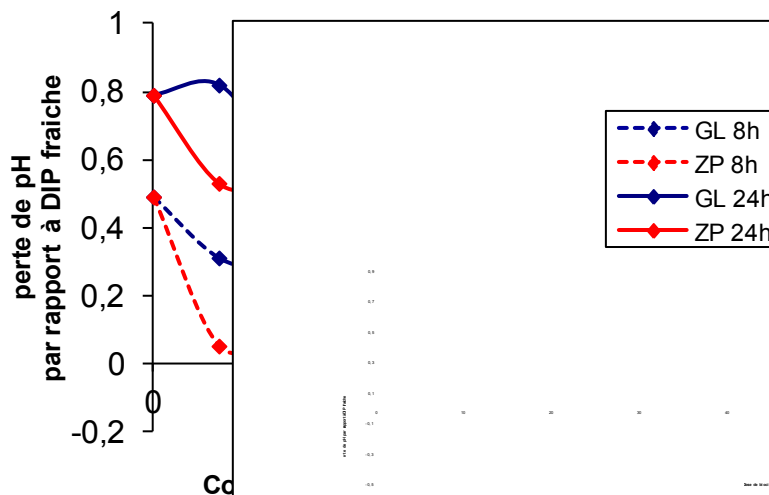


Figure 103 : Optimisation du dosage de deux biocides non oxydants ajoutés à la pâte désencrée par le suivi du pH

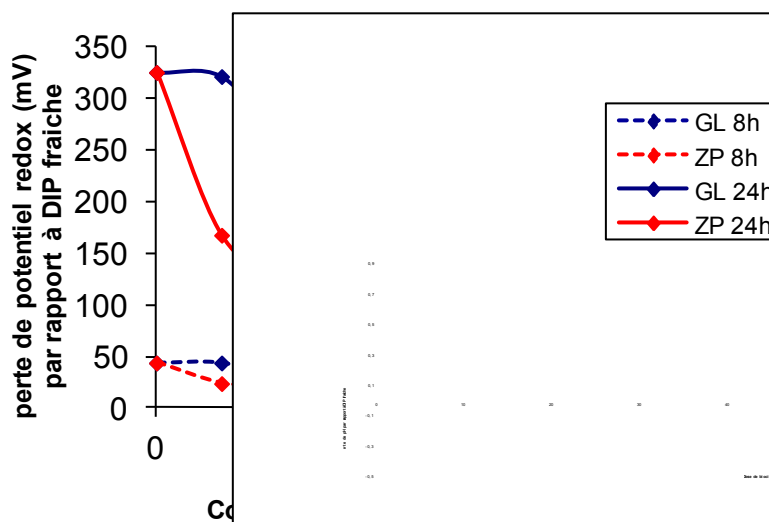


Figure 104 : Optimisation du dosage de deux biocides non oxydants ajoutés à la pâte désencrée par le suivi du potentiel redox

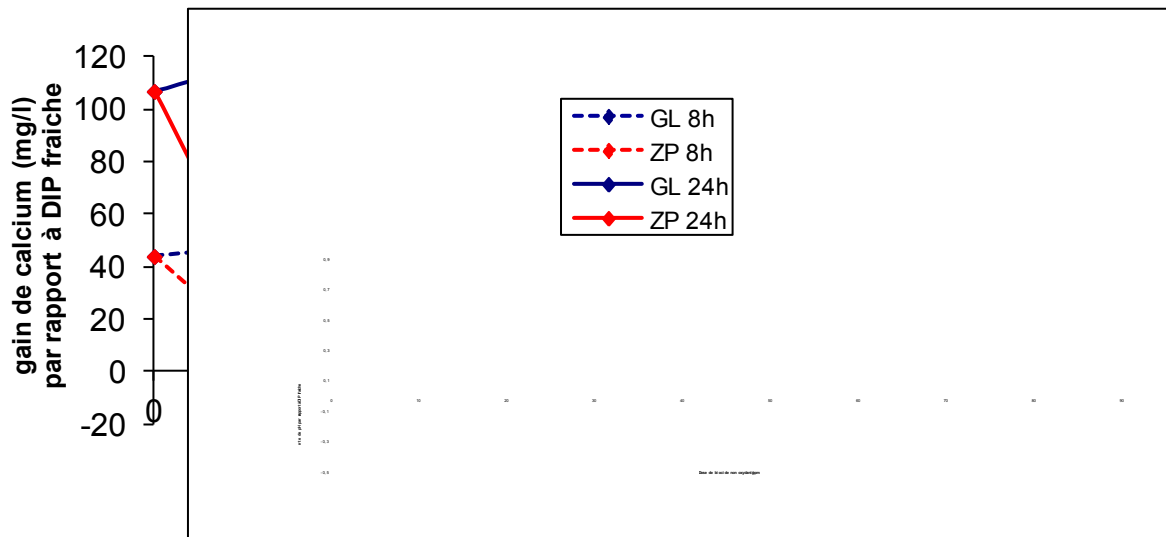


Figure 105 : Optimisation du dosage de deux biocides non oxydants ajoutés à la pâte désencrée par le suivi de la concentration en calcium

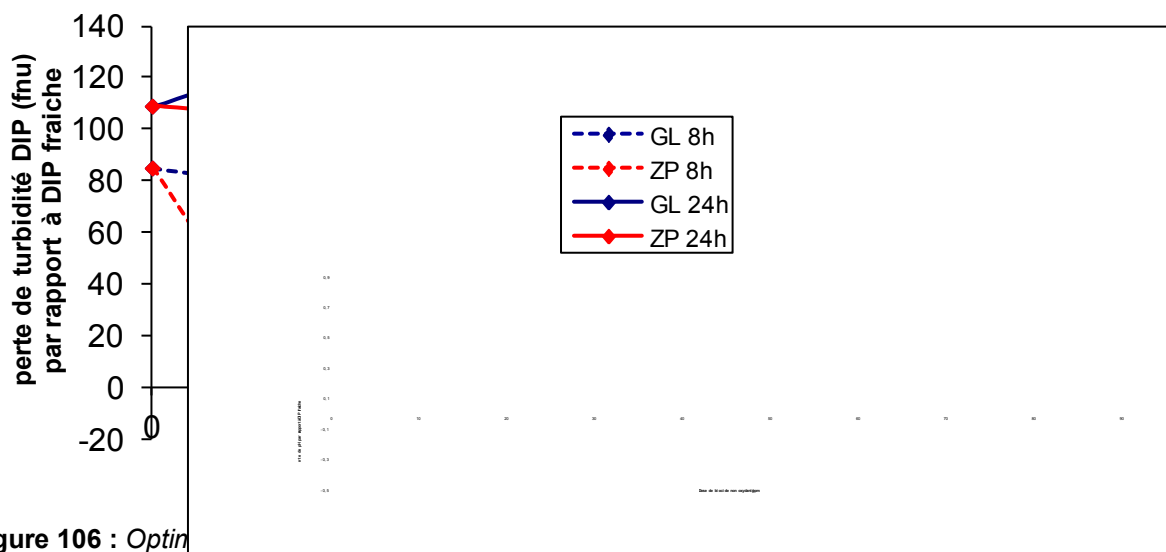


Figure 106 : Optimisation du dosage de deux biocides non oxydants ajoutés à la pâte désencrée par le suivi de la turbidité

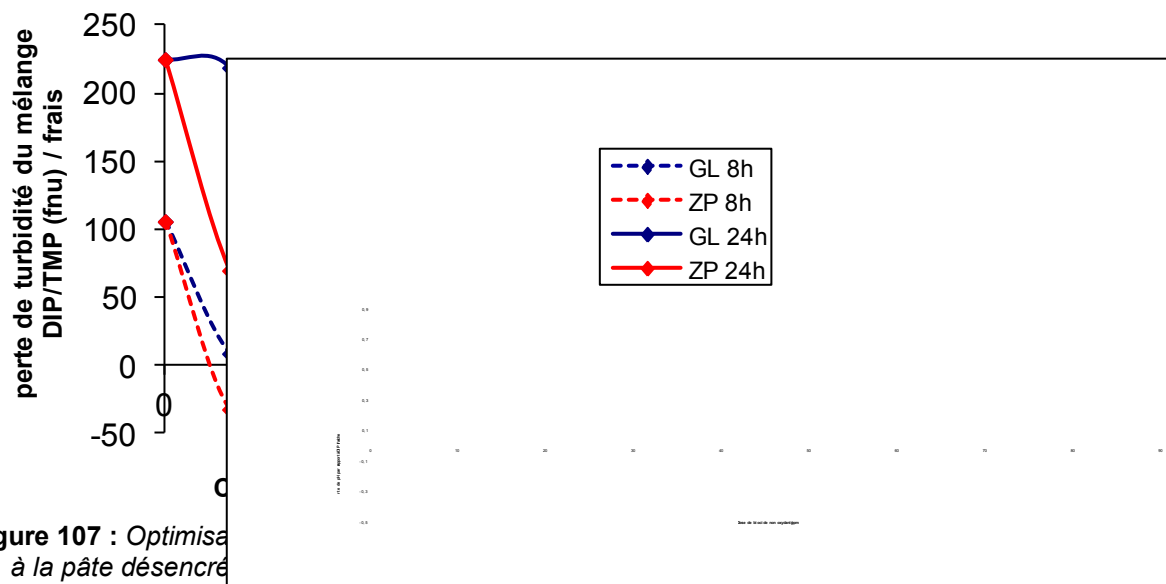


Figure 107 : Optimisation du dosage de deux biocides non oxydants ajoutés à la pâte désencrée par le suivi de la turbidité du mélange DIP/TMP (fmu) / frais

II.2.2. Couplage avec un biocide oxydant

En vue de limiter la quantité de biocide non oxydant, il est possible de le coupler avec un biocide oxydant. Ce dernier sert de traitement choc ponctuel afin de « décontaminer la pâte », et le biocide non oxydant ralentit la reprise de la croissance bactérienne.

Pour cette étude nous avons utilisé le 5,5 diméthylhydantoïne (DMH), comme agent de prétraitement oxydant et le glutaraldéhyde comme conservateur. La dose de DMH utilisée est de 100 ppm, tandis que celle du glutaraldéhyde varie entre 10 et 100 ppm.

Les résultats montrent qu'un vieillissement de 24 heures nécessite des doses plus fortes en glutaraldéhyde que se soit avec ou sans prétraitement au DMH, que pour un vieillissement de 8 heures. Par ailleurs, nous constatons qu'effectivement la présence d'un traitement au DMH permet d'abaisser la dose de glutaraldéhyde requise, passant de 30 à 10 ppm pour 8 heures et de 50 à 20 ppm pour 24 heures. Cette tendance est montrée par l'évolution des paramètres physico-chimiques sauf celui du potentiel redox à 8 heures de vieillissement, qui curieusement ne présente aucune déviation par rapport au frais (ce qui laisse supposer un problème de mesure très probablement).

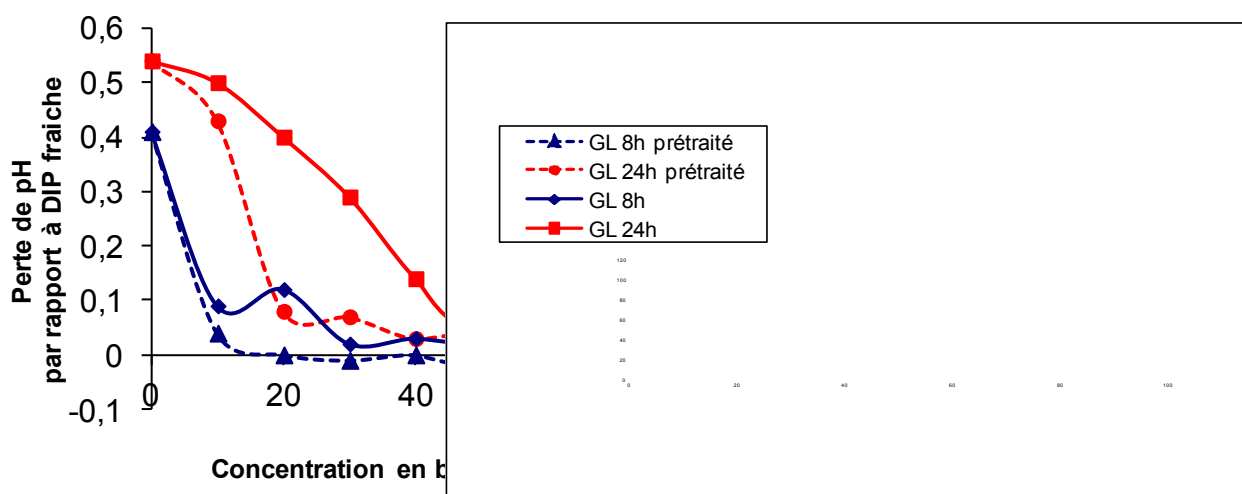


Figure 108 : Optimisation du dosage de glutaraldéhyde couplé au DMH ajouté à la pâte désencrée par le suivi du pH

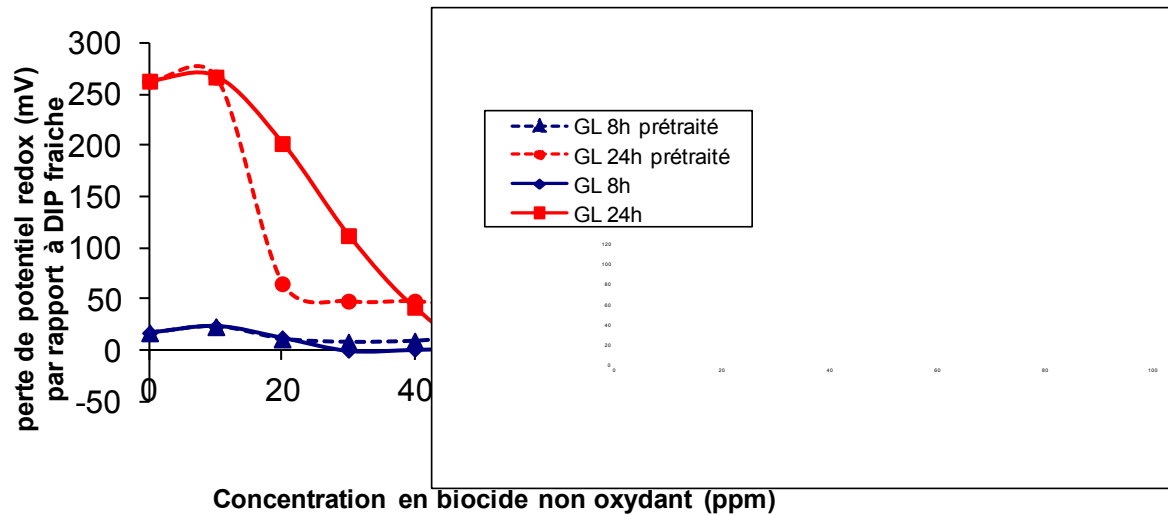


Figure 109 : Optimisation du dosage de glutaraldéhyde couplé au DMH ajouté à la pâte désencrée par le suivi du potentiel redox

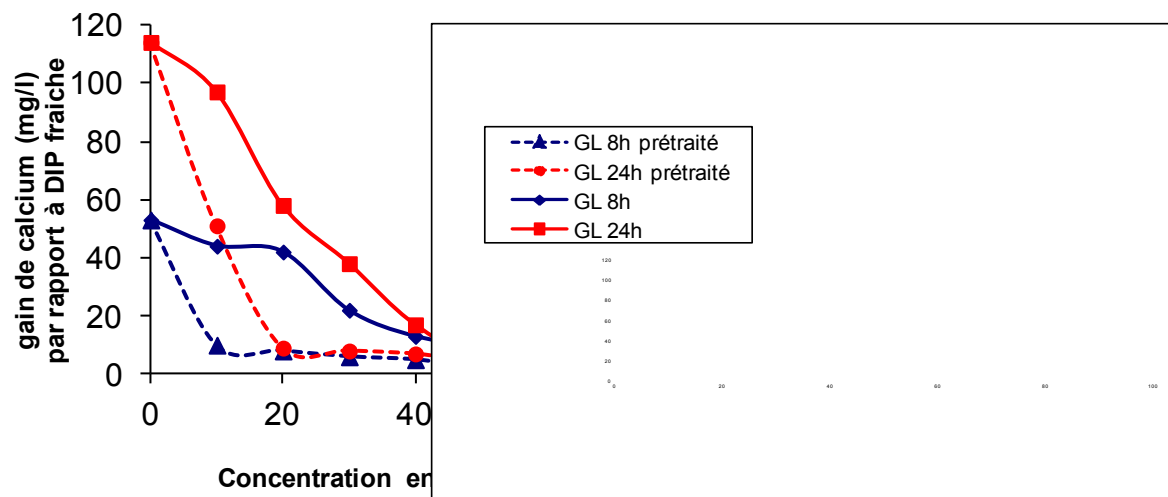


Figure 110 : Optimisation du dosage de glutaraldéhyde couplé au DMH ajouté à la pâte désencrée par le suivi de la concentration en calcium

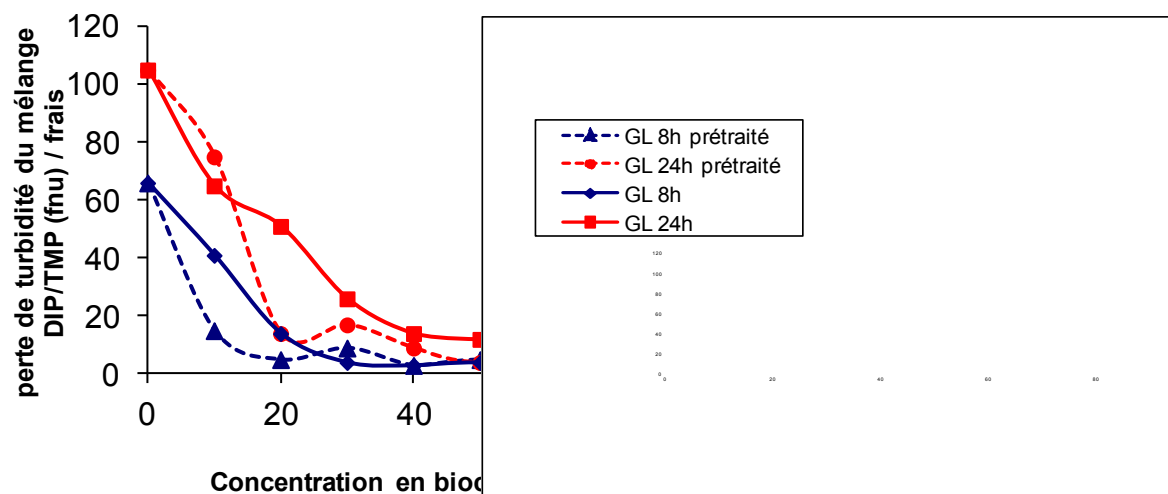


Figure 111 : Optimisation du dosage de glutaraldéhyde couplé au DMH ajouté à la pâte désencrée par le suivi de la turbidité d'un mélange DIP/TMP

Pour conclure sur les essais biocides, il s'avère que les biocides non oxydants sont très efficaces pour limiter le phénomène de vieillissement notamment le zinc pyrithione, alors que les biocides oxydants seuls sont inopérants. Par contre, ces derniers permettent de diminuer la dose de biocide non oxydant à ajouter en continu.

III. Un facteur aggravant : la dithionite

La dithionite ou hydrosulfite de sodium est utilisé en papeterie comme agent de blanchiment de la pâte, notamment pour les pâtes désencrées. La papeterie, où ont été réalisés les différents tests de cette étude, nous a indiqué que l'utilisation de cet agent semblait être une cause aggravante du phénomène de casse stickies. Nous avons donc effectué le test de stabilité après vieillissement de la pâte désencrée en présence ou non de dithionite. Par comparaison, une expérience a été faite en parallèle sans dithionite.

La figure 112 montre la réponse du test de stabilité des colloïdes de la pâte thermomécanique lors d'un mélange de fraction décantée de pâte désencrée/surnageant de pâte thermomécanique en fonction du temps de vieillissement de la pâte désencrée en présence de dithionite (2,5 kg/t). L'expérience sans dithionite est également reportée

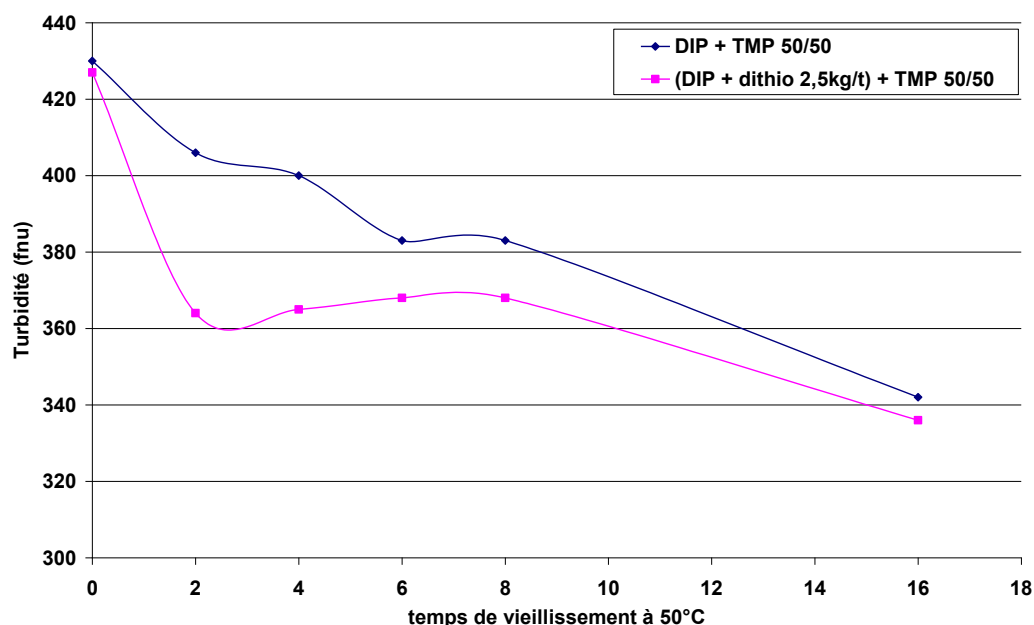


Figure 112 : Influence de l'addition de dithionite à la pâte désencrée dans le phénomène d'agglomération des colloïdes

Comme attendu, dans les deux cas, la stabilité des colloïdes diminue au cours du temps. La dégradation est quasi-identique au bout de 16 heures de vieillissement de la pâte désencrée (340 fnu). Cependant, la cinétique de déstabilisation n'est pas la même, suivant la présence ou non de dithionite. En effet, la réponse du test montre qu'en présence de dithionite, l'agglomération des colloïdes est plus importante durant les premières heures de vieillissement. L'apparition du phénomène plus rapide pourrait s'expliquer par le rôle des micro-organismes sulfato-réducteurs anaérobies qui ont un mode de respiration basé sur la réduction des sulfates en sulfure. Ainsi, l'apport de dithionite permettrait d'accélérer le métabolisme de cette population.

Conclusion

Nous avons au cours de ces travaux mis au point des protocoles d'analyses des substances hydrosolubles par HPLC et des substances lipophiles par GC-MS contenues dans les pâtes désencrée et thermomécanique. Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence l'importance du taux d'extractibles de la pâte thermomécanique dans le phénomène de casse stickies sur machine. Un taux élevé augmente la probabilité de casse tandis qu'un taux d'extractibles faible est propice à un fonctionnement de la machine avec peu ou sans casse. La mise en évidence du rôle important du taux d'extractibles a conduit à la construction et à l'installation d'un automate de mesure de turbidité en ligne, qui permet d'estimer le taux d'extractibles. Les données acquises par l'automate démontre que le taux d'extractibles de la pâte thermomécanique est corrélé au phénomène de casses stickies, mais d'autres facteurs interviennent également. Pour mieux comprendre le phénomène d'agglomération des colloïdes d'autres investigations ont été poursuivies.

Le temps de vieillissement de la pâte désencrée dans le silo a été identifié comme un paramètre important vis-à-vis de l'agglomération des substances colloïdales lors de son mélange avec la pâte thermomécanique. En effet, plus la pâte désencrée reste longtemps dans la tour de stockage, plus elle acquiert la capacité à perturber la stabilité des colloïdes. Cet effet a été mis en évidence à partir de tests spécifiques qui ont permis de montrer le rôle de certains matériaux contenus dans la pâte désencrée, tels que les charges minérales en particulier.

En effet, celles-ci sont en grande partie agglomérées en présence des constituants contenus dans la pâte désencrée vieillie et plus particulièrement du calcium solubilisé. Il a alors été démontré que les agglomérats générés sont capables d'interagir avec les colloïdes de la pâte thermomécanique et de provoquer leur agglomération.

D'autre part, il a été prouvé que des modifications intervenant lors du stockage de la pâte désencrée sont imputables à l'activité microbienne. Le métabolisme bactérien conduit, durant cette phase à la production de substances acides qui en réagissant avec le carbonate de calcium contenu dans la pâte provoque la dissolution d'ions calcium dans la phase aqueuse.

Ainsi, l'ensemble des résultats obtenu a permis de proposer un mécanisme qui explique la déstabilisation des colloïdes de la pâte thermomécanique. Durant le stockage, les conditions (température, présence de nutriments) favorisent le métabolisme bactérien. Ainsi, très rapidement, l'oxygène est consommé, et la pâte se trouve dans des conditions anaérobiques qui sont favorables à une activité microbienne spécifique conduisant à la production d'acides organiques de faible masse moléculaire (acide acétique, acide butanoïque). Ceux-ci réagissent avec le carbonate de calcium contenu dans la pâte désencrée et provoquent la

solubilisation d'ions calcium en quantité importante dans la phase aqueuse. Finalement, c'est cette augmentation de la concentration en calcium qui est responsable de l'agglomération d'une partie des charges minérales conduisant à la formation d'agrégats particulièrement actifs sur les colloïdes de la pâte thermomécanique.

Nous avons montré également que toutes conditions favorisant le processus décrit ci-dessus sont propices à la production d'une pâte désencrée déstabilisant les colloïdes de la pâte thermomécanique. Blanchiment réducteur de la pâte désencrée, arrêt de la ligne sans vidange préalable des circuits, traitement biocide sur la pâte désencrée mal adapté, ajout de carbonate de calcium dans la pâte sont des exemples de facteurs favorisant une dégradation de la pâte désencrée.

En effet, des expériences réalisées à partir d'une suspension de carbonate de calcium démontrent que le surnageant de la pâte désencrée vieillie provoque une agglomération massive des particules de charges minérales modèles. Une telle agglomération se produit probablement que lors du vieillissement de la pâte désencrée. Les colloïdes de la pâte thermomécanique sont capables d'interagir avec les charges minérales modèles conduisant à une co-agglomération. A cet égard, l'ajout de charges fraîches (CaCO_3) à la pâte, tel que pratiqué par l'usine, est sans doute un facteur de risque d'autant plus important lorsque la pâte désencrée est vieillie. Le calcium soluble présent dans la pâte est responsable de l'agglomération des charges minérales, qui collectent aussi les colloïdes de la pâte thermomécanique. C'est sans doute ce mécanisme qui est à l'origine des dysfonctionnements liés à la formation de stickies sur la machine.

Pour finir, nous avons proposé des solutions pour limiter le phénomène d'agglomération des substances colloïdales, comme l'ajout de biocides ainsi que la limitation du temps de stockage de la pâte désencrée, et qui se sont révélés efficaces. Cependant, seuls les biocides non oxydants se sont révélés efficaces, les biocides oxydants n'étant pas d'efficacité lorsqu'ils sont employés seuls. Malgré tout, ils permettent de diviser par deux la dose de biocide non oxydant lors de traitements couplés. Un faible niveau de remplissage s'est apparu comme un facteur favorisant une bonne marche machine, cependant, il faudrait des niveaux très bas, inférieurs à 4 heures d'autonomie pour avoir un impact significatif, ce qui apparaît être une contrainte pour les papetiers.

Au vue de l'ensemble des résultats, la combinaison de la mesure de turbidité sur la pâte thermomécanique et d'un traitement biocide plus une bonne gestion des silos de la pâte désencrée semble être une bonne stratégie. En effet, la détection de hauts niveaux de turbidité des eaux de la pâte thermomécanique pourrait conduire à des actions spécifiques sur la pâte désencrée comme un traitement biocide et à une baisse du niveau de stockage.

Références

Adler, E. (1977) : Lignine chemistry : past, present and future. Wood Science and Technology, Vol.11, pp 109-218

Alén R., Forest Products Chemistry. Chapter 1 Structure and chemical composition of wood, Tappi Press, Paper Science and Technology, book 3, pp 12-57

Alén R. and Selin J. (2007) Deposit Formation and control. Papermaking chemistry: papermaking science and technology book 4, edited by R Alen, Chapter 5, pp 163-180 [Helsinki, Finland: Finnish Paper Engineers' Association, 2nd edition, 2007, 255pp

Ali T., McLellan F., Adiwinata J., May M., Evans T. (1991): Functional and performance characteristics of soluble silicates in deinking. Part 1 : alkaline deinking of newsprint/magazine, 1st Research Forum on Recycling CPPA, Toronto, 29-31 octobre 1001, p.21-29

Allen L.H. (1975) Pitch in wood pulps. Pulp and Paper Can. 76(5) : T139-T146

Allen L. H.(1980): Mechanisms and control of pitch deposition in newsprint mills. TAPPI vol 63 n°2, fév 1980, p.81

Allen L.H. (1988) : The importance of pH in controlling metal-soap deposition. Tappi J. 71(1) 61-64

Allen L.H. (2002) Deposition synergy between mechanical and deinked pulps. Proc. TAPPI Technology summit 2002, Atlanta, USA, March 3-7, 2002

Andrews W. C. (1993): Stickies situation at garden state. Progress in paper recycling sol 1 N°2 mai 1993, p. 67

Auhorn W.J., Melzer J. (1979) : Improved efficiency of wet end additives in closed wet end systems trough elimination of detrimental substances, 1979 TAPPI Annual Meeting Proc., Tappi Press, pp 49-66.

Back E. L. (2000) Resin in suspensions and mechanisms of its deposition. In pitch control, Wood Resin and Deresinatio. Back E.L. and Allen L.H. (eds.) Tappi Press, Atlanta, 151 183

Bennett C. (1985) Control of microbial problems and corrosion en closed systems. Paper Technol Ind., November: 331-335

Bernard M., Catesson A.M., Roland J.C., Barnoud F., Joseleau J.P., Tollier M.T., Mercier C., Thibaut J.F., Metche M., De Iestang-Bremond G. and Janin G. (1980): Les polymères végétaux, les polymers pariétaux et alimentaires non azotes.

Blanco M. A., Negro C., Tijero J. (1997): Paper recycling: "an introduction to problems and their solutions", published by Office for official publications of the European communities

Blanco M. A., Negro C., Viced B., Gaspar I. Bodas D. and Tijero J. (1999) evolution of the microflora of slimes from a board machine. Packaging paper and board Recyclig Symposium-29-30 nov et 1 dec. 1999 – CTP – Grenoble France

Blayo A. (1999) : Printing ink formulation, 4th Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP-PTS, Grenoble 23-26 mars 1999, paper n°6

Blazey M. A., Grimsley S. A., and Chen G. C., Indicators for forecasting "pitch season" Tappi Paper Summit (2002)

Buccigross H.L. and Cheney J.H. (1991) : Hot-melt adhesive development and the proliferation of raw materials. TAPPI J., September 147-149

Carré B., Galland G., Julien Saint Amand F. (1994) Estimation of ink detachment and removal, 6th Symposium, Munich, 1994 et Progress in Paper Recycling vol. 4 n°1, novembre 1994, p.80-87

Carré B., Galland G., Vernac Y., Suty H., (1995) The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading, Tappi Recycling Symposium, New Orleans, 20-23 fevrier 1995, 189-198

Castro C. and Dorris G.M. (2004) Measuring microstickies deposition by monitoring pressure drop through a collector. Prog Pap. Recycling 13(3): 23-32

Coenen T. J. (1990): Problems with stickies/contaminants and some simple ways to improve with an existing system . Progress in Paper Recycling vol 2 N°3, p.91

Dechandt A, Watkins T. and Pruszynski P. (2004) Total approach to deposit control on newsprint machine using TMP and DIP pulp mix – from specialized fication of individual pulps to retention. Appita J. 57(1): 13-18

Delagoutte T., Hadjseyd D. and Bollard J. (2006) Influence of TMP and DIP mixing : factors affecting the colloidal stability. 8th CTP recycled fibres forum jan 31th – Feb 1st 2006 CTP-Grenoble

Delagoutte T, (2007) Steric stabilisation of colloids: influence of water soluble fraction nature
9th CTP Recycled Fibres Forum – 7 & 8, 2007, Grenoble

Delagoutte T., Fabry B., Guyard A., and Kumar S., PTS-CTP Deinking symposium 2010,
Munich, Germany, 27-29 Apr. 2010, 20pp [Munich, Germany: PTS, 2010,

Doshi M. H. (1991) : Properties and control of stickies. Progress in paper recycling, nov
1991.

Douek M. and Allen L.H. (1983) Adsorption of soaps on calcium carbonate: Significance to
calcium soap deposition in kraft mill brownstock systems, J. Pulp Paper Sci., Trans. tech.
Sect. CPPA, 9(2): TR 48-54

Duffy R. J., Aston D. A. (1989): A novel approach to stickies control. Pulp and Paper Canada
90:7, juillet 1989, P.89

Eastman E.F., Fullhart L. (1990): Polyolefin and ethylene copolymer-based hot melt
adhesives. In Handbook of adhesives, edited by SKEIST I., 3rd ed, New-York, published by
Van Nostrand Reinhold Publisher, pp 408-422

Eklund D. and Lindström T. (1991) Paper chemistry: an introduction. DT Paper Science
Publications, Grankulb, Finland, pp 295-305

Ekman R. et Holmbom B., (1989) Analysis by gas chromatography of the wood extractives in
pulp and water samples from mechanical pulping of spruce, Nord. Pulp Pap. Res. J. 4:1, 16-
24

Ekman R. et Holmbom B., (1989b) The wood extractives in alkaline peroxide bleaching of
groundwood from Norway spruce, Nord. Pulp Pap. Res. J. 4:1 16-24

Ekman R., Eckerman C., et Holmbom B., (1990) : Studies on the behaviour of extractives in
mechanical pulp suspensions, Nord. Pulp Pap. Res J. 5:2 96-102

Fogarty T. J. (1993): Cost effective, common sense approach to stickies control. TAPPI
journal vol 76 n°3, mars 1993, p.161

Galland G., Carré B., Vernac Y. (1998) Deinking difficulties related to waterbased ink printed
papers, Cost Workshop Water based inks and deinking, Cost Action E1 Paper Recyclability,
Grenoble, 25-26 mars 1998

Gehman D.R. (1990), Acrylic adhesives, in Handbook of adhesives, edited by Skeist I.; 3rd ed, New York, published by Van Nostrand Reinhold Publisher, pp167-184

Gess J.M. (1991) the sizing of paper with rosin and alu mat acid pHs, in Paper Chemistry, edited by Roberts J.C., published by Blackie and son Ltd., pp 97-113

Guest D. (1990): Stickies : a soluble problem. Paper, mai 1990, p.24

Gurnagul N. (1995) Sodium hydroxide addition during recycling : effects on fiber swelling and sheet strength, Tappi Journal vol.78 n°12, décembre 1995, p 119-124

Hannuksela T. (2004) Mannans in mechanical pulping and papermaking. Naturally existing aids and promising wet-end additives. Ph.D. Thesis, Åbo Akademi University, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi University. Turku, Finland (2004)

Hayes P. J., Kauffman T. F. (1993): The impact of the hot melt adhesives on the paper recycling process. TAPPI journal vol. 76 n°11, nov 1993

Himanen J. (1995) Fiberflow drum pulper technology for modern deinking applications, Paperex 95, 2nd International Seminar on Pulp and Paper Industry, New Delhi, 9-11 décembre 1995, p.295-302

Holmbom B., Ekman R., Sjöholm R., Eckerman C. and Thornton J. (1991): chemical changes in peroxide bleaching of mechanical pulps, Papier 45:10A, V16-V22

Holmbom B., Åman A., and Ekman R. (1995); Sorption of glucomannans and extractives in TMP waters onto fibres, 8th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol.1 Appita, pp 597-604

Holmbom B. (1997) : Molecular interactions in wood fibre suspensions, 9th Intern. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., CPPA, Montreal 1997, pp. PL3-1 – PL3-6

Holmbom B. (1998): Analysis of papermaking process waters and effluents, In "Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking", Eds. Sjöström, E. and Alén R., Springer, pp 269-285

Holmbom B. (2004) Wood extractives and pitch in papermaking from chemical analysis to pitch control, 57th annual congress of the ATIP, Grenoble, France, 19-21 Oct. 2004, 4 pp [Paris, France: Association Technique de l'industrie Papetière, 2004]

Jarvis N. (1992) The repulpability of adhesive contaminants in secondary fibre stocks. TAPPI Pulping Conference, TAPPI Press : 453-455

Johnsen I.A., Lenes M., and Magnusson L. (2004) : Stabilization of colloidal wood resin by dissolved material from TMP. Nordic Pulp and Paper Res. J. vol. 19 p. 22-28

Julien Saint Amand F. et Perrin B. (1991) The effect of particle size on ink and speck removal efficiency of the deinking steps, 1st Forum on Recycling, Toronto, 29-31 octobre 1991, p.39-47

Julien Saint Amand F. (1999a) Principles and technology of screening, 4th Advanced Training Course of Deinking Technology, CTP-PTS, Grenoble, 23-26 mars 1999, paper n°17

Julien Saint Amand F. (1999b) Ink removal by flotation and washing : hydrodynamic and technological aspects, 4th Advanced Training Course of Deinking Technology, CTP-PTS, Grenoble, 23-26 mars 1999, paper n°10

Julien Saint Amand F. (1999c) Principles and technology of screening, 4th Advanced Training Course of Deinking Technology, CTP-PTS, Grenoble, 23-26 mars 1999, paper n°16

Koffinke R.A. (1983) High consistency pulping developments, Tappi Pulping Conference, Houston, 24-26 octobre 1983, p.133-137

Laffend K.B. and Swenson H.A. (1968) : Effect of acetyl content of glucomannan on its sorption onto cellulose and on its beater additive properties. I. Effect on sorption, Tappi 51:3, 118-123

Lamort P., Lamort de Gail B. (1980) : Repulping of wet strength paper and paperboard with medium consistency pulping, Papier Carton et Cellulose vol.29 n°4, Avril 1980, p. 60-61

Lapointe R.E. (1997) "Précis de la chimie de la cellulose, collection pâtes et papiers, Cepeg de Trois Rivières, Canada

Lenes M., Andersen I., and Stenbacka U. (2001) Deposition of secondary stickies in DIP and TMP suspensions. Proc. 11th ISPWPC International Symposium on wood and Pulping Chemistry, Nice, France, June 11-14, 2001, 111-114

Linhart F., Authorn W. J., Degen H. J., Lorz R. (1987) : « anionic trash : controlling detrimental substance », TAPPI Journal, vol. 80, no. 10, pp 79-85

Maan-shii S.W. (1992) "pressure sensitive adhesives which are compatible with paper recycling process" TAPPI Pulping Conference, TAPPI Press: 451-452

McLean D., Vercoe D., Stack K. and Richardson D. (2005) The colloidal pKa of lipophilic extractives commonly found in Pinus radiata. *Appita J.* 58(5) : 362-366

Monties, B.(1980) *Les polymères végétaux*. Edited by Bordas-Paris, biochimie appliquée

Moreland R. D. (1986): Stickies control by detackification. *Proc. TAPPI Pulping Conf.*, book 1, oct 1986, p.193

Mosbye J., (2003) Interaction between model colloidal wood resin, fillers and dissolved substances, *Nordic Pulp and Paper J.* Vol 18 n°2 2003, 194-199

Mosbye J., Laine J., Størker M., (2003) The effect of dissolved substances on the adsorption of colloidal extractives to fines in mechanical pulp, *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 18(2003)1. p.63-68

Nugent H. M., Allen L. H., Bolker H. I., (1977) Effect of seasoning on the acetone extractives composition of the wood from black spruce, jack pine and trembling aspen, *Pulp and Paper Research Institute of Canada*, December 1977

Örså F., Holmbom B. et Thornton J. (1997) : Dissolution and dispersion of spruce wood components into hot water, *Wood Sci. Technol.* 31, 270-290

Otero D., Sundberg K., Blanco A., Negro C., Tijero J. and Holmbom B. (2000) Effects of wood polysaccharides on pitch deposition. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 15(5): 607-613

Peng G., and Roberts J.C., (2000) Solubility and toxicity of resin acids. *Water Research.* Vol.34 P. 2779-2785

Pranovich A.V., Holmbom B. and Sjöholm R. (1994): Characterization of dissolved lignins in thermomechanical pulp suspensions, *Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp Proc.*, Royal Institute of technology, Stockholm, pp 219-222

Putz H.-J. (2000) : « stickies in recycled fiber pulp », in *Recycled fiber and deinking*, Vol.7 edited by GÖTTSCHING L. and PAKARIENEN H., 440-504

Ravnjak D., Zule J., and Moze A. (2003) Removal of detrimental substances from papermaking process water by use of fixing agents . *Acta Chim. Solv.* Vol. 50 p.149-158

Ried I.D. and Ricard M. (2000) Pectinase in papermaking : solving retention problems in mechanical pulps bleached with hydrogen peroxide. *Enzyme and microbial technology* vol.26 p115-123

Roberts J.C. (1991) : Neutral and alkaline sizing. In Paper Chemistry, edited by Roberts J.C., published by Blackie and son Ltd., pp114-131

Robertson L.R. and Rice L.E. Enhance (1988) microbial control using innovative monitoring tools and chemestries. Appita J. 51(6) : 404-407. 1998

Safade T.L. (1988) Tacking the slime problem in a paper mill. Pap Technol Ind, September: 280-285

Sarja T., Zabihian M., Kourunen P. and Niinimäki J. (2004) New method for measuring potential secondary stickies in deinked pulp filtrates. Water Science and Technology 50(3) : 207-215

Sarja T. (2007): Measurement, nature and removal of stickies in deinked pulp. Faculty of Technology, Departement of Process and Environmental Engineering, University of Oulu. Acta Univ. Oul. C275, 2007

Schrifer K.E. (1996) Printing process and inks outline, Tappi Deinking Short Course, Houston, 10-12 juin 1996

Sjöström J. (1990) : Fractionation and characterization of organic substances dissolved in water during groundwood pulping of spruce, Nord. Pulp Pap. Res. J. 5:1, 9-15

Sorelle P.H., and Belgard W., (1992) Growth in recycling escalates costs for paper machine biological control. Pulp and Paper, May: 57-64

Srivatsa N.R. (1994) Impact of adhesives on paper recycling. Prog Pap Recycling, November : 63-64

Staff, Progress in paper recycling (1997) : "Methods to quantify – a mill survey", in Paper recycling challenge – volume 1 : stickies, edited by DOSHI M. R. and DYER J. M., published by Doshi and associed Inc., pp171-175

Ström G. (2000) Physico-chemical properties and surfactant behaviour. In Back E.L. et Allen L.H. (eds.) 2000. Pitch control, Wood Resin and Deresination. TAPPI Press, Atlanta, USA 139-149.

Sundberg A., Ekman R., Holmbom B. and Sundberg K. (1993) Interactions between dissolved and colloidal substances and a cationic fixing agent in mechanical pulp suspensions. Nordic Pulp and Paper Res. J. 8(1) 226

- Sundberg A., Sundberg K., Lillandt C., and Holmbom B., (1996), Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography, *Nordic Pulp Res. J.*, 11(4), 216-219
- Sundberg A., Strand A., Vähäsolo L., and Holmbom B. (2009) Phase distribution of resin and fatty acids in colloidal wood pitch emulsions at different pH-levels. *J. of Dispersion Sci. and Technology*, 30:912-919, 2009
- Sundberg A., Sihvonen A.-L., Holmbom B., (2000) Interactions between fillers and dissolved and colloidal substances from TMP, *Paperii ja Puu, Paper and Timber Vol.82/No. 6/2000*
- Sundberg A., Holmbom B., Willför S. and Pranovich A. (2000) Weaking of paper strength by wood resin. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 15(1): 46-53
- Sundberg A. (2004) Hemicellulose-pitch balance- essential for pitch deposition and paper strength, *Wet End Chemistry, Conference, Nice, France 11th & 12th may 2004*
- Sundberg K., Thornton J., Petterson C.; Holmbom B. et Ekman R (1994); Calcium-induced aggregation of dissolved and colloidal substances in mechanical pulp suspensions, *J. Pulp Pap. Sci.* 20:11, 317-321
- Sundberg K., Petterson C., Eckerman C. and Holmbom B. (1996) Preparation and properties of a model dispersion of colloidal wood resin from a Norway spruce. *J. Pulp Pap. Sci.* 22(7): 226-230
- Sundberg K., Sundberg A., Thornton J., et Holmbom B. (1998) Pectic acids in the production of wood-containing paper. *TAPPI J.* vol.81 P. 131-136
- Swerin A., Ödberg L., et Wåbberg L; (1993) : Preparation and some proprietes of the colloidal pitch freaction from a thermomechanical pulp, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 8:3, 298-301, 337
- Tartat-Henry M. et Beaudry J.P.L (1992) *Chimie des eaux, deuxième édition , les éditions griffon d'argile*
- Thompson D.W. and Pownall P.G. (1989) Surface electrical properties of calcite, *J. Colloid Interface Sci.*, 131(1): 74-82

Thornton J., Eckerman C. and Ekman (1991) Effects of peroxide bleaching of spruce TMP on dissolved and colloidal organic substances, 6th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol. 1, Appita, pp 571-577

Thornton, J., (1993a): Dissolved and Colloidal Substances in the Production of Wood-Containing Paper Ph.D. Thesis, Åbo Akademi University, Faculty of Chemical Engineering, Åbo (1993).

Thornton, J. (1993b): Dissolved and colloidal substances in the production of wood-containing paper, Doctoral thesis, Åbo Akademi University, Faculty of Chemical Engineering, Laboratory of Forest Products Chemistry, Turku/Åbo, Finland

Thornton J. Ekman R. Holmbom B. and Örså F. (1994) : Polysaccharides dissolved from Norway spruce in thermomechanical pulping and peroxide bleaching, J. Wood Chem. Technol. 14:2, 159-175

Väisänen O.H., Nurmiaho-Lassila E.L., Marma, S.A., and Salkinoja-Salonen M.S. (1994) Structure and composition of biological slimes on paper and board machines. Appl. Anv. Microbiol. 60(2):641-653.

Vallette P., De Choudens C., (1989): Le bois, la pâte, le papier. Centre technique du papier, deuxième édition

Wade D.E. (1987): « sticky pacification with synthetic pulps ». TAPPI Proceeding Pulping Conf., 1987, p.579

Willför S. (2002) Water-soluble polysaccharides and phenolic compounds in Norway spruce and scots pine stemwood and knots. Phd thesis, Forest Products Chemistry

Wise E.M. and Arnold J.M. (1992) : The role of specific gravity for removal of hot melt adhesives in recyclable grades. TAPPI J. 75(9): 181-185

Zabihian M., Sundberg A., and Holmbom B. (2002) Removal of dissolved and colloidal substances from mechanical process waters by coagulant-flocculation. 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp