

The 2000 685

50376

1988

286

n° d'ordre: 209

T H E S E

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

mention : Biochimie Appliquée

par

Didier TAVERNIER



ETUDE BIOLOGIQUE ET CHIMIQUE DES
ACCIDENTS DE BLANCHIMENT DES PATES A PAPIER

soutenue le 31 Mars devant la Commission d'examen:

- | | |
|-----------------|------------|
| L. LACOSTE, | Président |
| D. COUTURIER, | Président |
| D. LACHENAL, | Rapporteur |
| F. WALLART, | Rapporteur |
| J.P. DELAROCHE, | Examineur |
| R. HERNEQUEZ, | Examineur |

Ce travail a été réalisé dans les Laboratoires de Cryptogamie et de Synthèse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, en collaboration avec la papeterie Beghin de Corbehem.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur LACOSTE d'avoir permis la réalisation de ce contrat industriel.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur COUTURIER qui s'est associé à ce travail.

Je remercie vivement Monsieur DELAROCHE, responsable technique de la papeterie Beghin de Corbehem, pour la bienveillance qu'il m'a témoignée et les grandes facilités qu'il m'a accordées pour accomplir cette thèse.

Je suis très heureux de compter parmi les membres de ce jury, Monsieur HERNEQUEZ, homme illustre de la papeterie Beghin de Corbehem.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur LACHENAL, spécialiste du blanchiment au CTP de Grenoble, qui a accepté de participer à mon jury.

Je remercie également Monsieur WALLART, chimiste et responsable local des contrats CIFRE, de m'avoir fait l'honneur d'être de ce jury.

Ma reconnaissance va aussi à Monsieur CLEUET, responsable de fabrication à la papeterie Beghin de Corbehem. Ce globe-trotter, enthousiaste de la papeterie m'a permis de découvrir et de mieux comprendre le petit monde de la papeterie.

Je remercie Messieurs BOUDARD, DEHORTER et VIDAL pour leur aide ponctuelle mais précieuse en des instants fatidiques de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Noëlle CHAUDORGE pour le graphisme de cet ouvrage et à Madame MAETIE pour la dactylographie de ce mémoire.

Je ne peux oublier mes compagnons de travail, B.BACLE et P.VANACKER, avec lesquels j'ai partagé d'intenses moments de joie, de courtes périodes de découragements et de brefs instants de colère!?

Que les personnes qui d'une façon ou d'une autre m'ont aidé à réaliser ce mémoire soient sincèrement remerciées et assurées de mon amitié.

I N T R O D U C T I O N

Le papier est une feuille de fibres séchées mince et résistante.

Historiquement, la fabrication du papier a été découverte en CHINE par CAI-LUN (TSAI LUEN) en 105 après Jésus-Christ. Le secret de sa fabrication a été jalousement gardé pendant 600 ans. En 751, les Arabes qui dominent le monde à cette époque découvrent cette technique qui n'atteindra le monde Occidental qu'au XII^e siècle. Ensuite, son développement est lié à la découverte de la typographie par GUTENBERG en 1440 puis à la forte expansion de l'imprimerie au XVII^e siècle ; jusqu'à cette époque, la fabrication du papier était artisanale et nécessitait une matière première très élaborée, comme les chiffons de coton, de chanvre ou de lin, qui était une limite à son expansion. Mais les progrès de la chimie au XIX^e siècle, ont permis de découvrir que les propriétés papetières de ces matières étaient dues à la cellulose, qui existe en abondance dans le bois, avec cette différence qu'elle s'y trouve combinée avec des incrustants (lignine). En 1875, les procédés pour récupérer la cellulose du bois sont découverts. La mise au point de ces techniques et le développement des machines outils, ont permis un abaissement des coûts de production qui a ouvert au papier de nombreux usages autres que le graphisme, notamment dans l'emballage, l'industrie et les usages domestiques. A peu près à cette époque on s'aperçut que l'on pouvait fabriquer du papier satisfaisant en incorporant à la pâte chimique pure des quantités de bois simplement moulu contenant tous ses composants à l'état brut ou pâte mécanique écrue. Actuellement, le bois représente 94 % des ressources papetières consommées dans le Monde. En 1987, le papier sous toutes ses formes est devenu un produit de grande consommation, pourtant sa vocation initiale a été sauvegardée puisque la moitié du tonnage actuellement fabriqué sert toujours à l'impression et à l'écriture.

Aujourd'hui, notre civilisation écrit au jour le jour son histoire sur du papier journal, du papier magazine, et plus récemment, sur du papier couché.

Ce dernier-né de la technologie papetière est devenu le matériau de choix pour fixer, transmettre et diffuser l'information quotidienne et cette nouvelle forme de communication qu'est la publicité. Celle-ci, pour améliorer son impact sur l'individu, exige du papier, de très bonnes qualités d'impression. Pour répondre à cette demande, les papetiers ont créé dans les années 1950 une nouvelle qualité de papier: le papier couché. Les fibres ne sont plus le support direct de l'impression, elles sont devenues une trame sur laquelle on dépose un revêtement fait de particules minérales finement divisées unies entre elles et au support par un adhésif : la couche. Ce nouveau "papier" a des qualités d'impression remarquables. L'une des principales propriétés du papier qui améliore le rendu d'impression des couleurs est sa blancheur. Ainsi, en particulier sous la pression des publicistes, le marché du papier magazine est demandeur de qualités toujours plus blanches. Pour répondre à ce défi les papetiers doivent sans

cesse améliorer la blancheur des pâtes qui contiennent tous les constituants du bois. Cette évolution est irréversible car l'augmentation de blancheur des pâtes mécaniques a entraîné un plus grand usage de ce type de produit dans la fabrication du support de couche, qui se traduit par une diminution des coûts de fabrication du fait de la meilleure utilisation d'une matière première qui se raréfie et une amélioration des qualités optiques du papier couché. Actuellement, la seule technique qui répond le mieux aux exigences de blancheur de la pâte mécanique est le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Ce procédé est très efficace et ne rencontre pas de problèmes majeurs pour de faibles gains de blancheur. Par contre, aux limites de cette technologie des problèmes apparaissent, sa maîtrise industrielle est moins bonne et des défauts de blanchiment apparaissent de temps en temps. Ces détériorations importantes, mais aléatoires du niveau de blanc perturbent fortement la bonne marche des machines et peuvent entamer, à long terme, la renommée d'une entreprise telle BEGHIN-SAY qui produit ce type de papier. Il est donc vital pour une papeterie de dominer les phénomènes qui nuisent au bon rendement de la réaction de blanchiment. C'est pour comprendre ces problèmes que la Société BEGHIN-SAY a lancé, avec l'aide du Laboratoire de Cryptogamie et le Laboratoire de synthèse organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, une étude générale sur les accidents de blanchiment.

C H A P I T R E I

PRESENTATION DU PROBLEME ET
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Le papier couché produit à Corbehem est destiné aux magazines de toutes catégories et aux catalogues commerciaux de vente par correspondance. Ce papier "couché" est composé d'un "support", ou feuille de base, fabriqué à partir de pâtes de fibre de bois sur lequel on dépose, sur chaque face une "couche", sorte d'enduit qui confère au papier des aptitudes remarquables à l'impression. La fabrication du papier comporte donc les phases suivantes:

- préparation des pâtes
- préparation des "sauces" de couchage
- formation du support, couchage et finition.

Toutefois, les problèmes de blanchiment sont directement liés à la préparation des pâtes, ainsi dans ce chapitre nous ne développons que les notions essentielles à la bonne compréhension de notre étude liée à cette étape de fabrication du papier. Néanmoins pour le lecteur non averti, nous décrivons de manière détaillée, en annexe 1 de ce rapport, les trois phases de la fabrication du papier.

L'usine de Corbehem est constituée de 4 machines à papier et de deux unités de fabrication de pâte.

La pâte mécanique de meule est confectionnée à partir d'un mélange de rondins composé de 65% de sapin, de 25% de peuplier et de 10% de pin. Cette composition de bois et cette technologie permettent la fabrication d'une pâte ayant une blancheur moyenne comprise entre 62-66%.

La pâte thermomécanique est élaborée à partir d'un mélange de plaquettes composé de 75% de sapin et 25% de peuplier. La blancheur moyenne obtenue sur ce type de pâte est comprise entre 56-60%.

Pour éviter un manque de matière première, l'usine dispose d'une aire de stockage de rondins et de plaquettes. A notre arrivée les temps moyens de stockage des rondins étaient de 90 jours pour le sapin, 40 jours pour le peuplier et 100 jours pour le pin, et en ce qui concerne les plaquettes leur durée de stockage était en moyenne de trois semaines.

Pour la confection du support sur la machine à papier on utilise une troisième catégorie de pâte: la pâte chimique. Celle-ci est intégralement achetée au Canada et en Scandinavie. Elle est utilisée en mélange avec les deux autres catégories de pâte. Cette composition permet d'obtenir une feuille de papier ayant des caractéristiques moyennes entre celles des pâtes mécaniques fabriquées et des pâtes chimiques achetées. Cette notion de caractéristiques physiques est très importante en papeterie nous allons dans le chapitre suivant la détailler.

A.- NOTION DE CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PAPIER

Les différentes techniques de fabrication permettent d'obtenir dans chaque catégorie de pâtes toute une gamme aux caractéristiques physiques très différentes. Cette diversité est nécessaire,

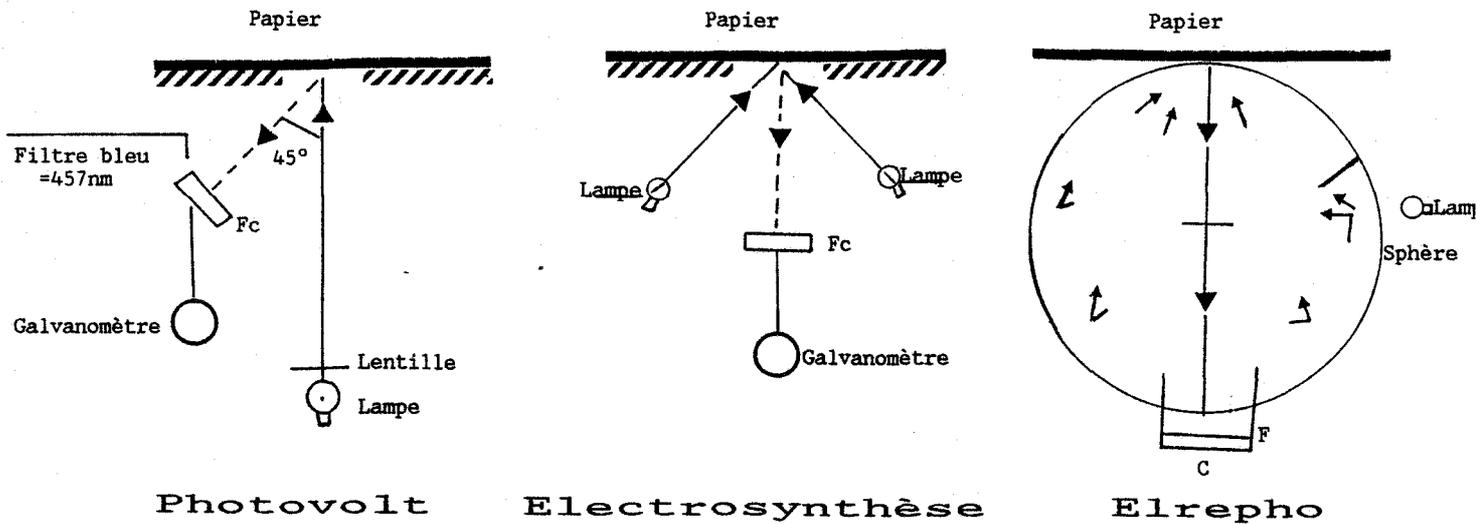


Fig.1 : Principes des trois appareils de mesure de la blancheur les plus couramment employés

Caractéristiques	Pâte mécanique	Pâte thermomécanique	Pâte chimique
Production par meule/h	1.1,2	3,5 - 3,8	X
% kwh hg de pâte	170 - 200	270 - 300	X
Caractéristiques avant post raffinage			
Freeness	50 - 60	60 - 70	X
Rupture	3000 - 3500	4100 - 4600	7500 - 9000
Déchirure	32 - 37	75 - 80	120 - 150
Opacité écrue	94 - 96	90 - 95	X
blanchie	90 - 92	88 - 90	X
Porosité	200 - 250	200 - 240	250 - 550
Main	2,1 - 2,3	2,2 - 2,3	X
Blancheur pâte écrue	62 - 66	60 - 64	X
blanchie H ₂ O ₂ à 4% pour le CLO	80 - 81,5	X	84 - 87

Tableau 1 : Normes de fabrication des différentes pâtes utilisées à Corbehem.

chaque papier nécessitant la production d'une pâte bien particulière. La qualité d'une pâte est définie par un ensemble de caractéristiques physiques et optiques. Les premières sont des critères de résistance (rupture, déchirure, éclatement) qui conditionnent la bonne tenue de la feuille sur la machine à papier et les rotatives des imprimeurs. Les secondes sont principalement l'opacité et la blancheur. Cette dernière nous intéresse tout particulièrement.

1) Définition de la blancheur (Normes AFNOR n°03008)

Elle est défini comme "le rapport, exprimé en pourcentage, du facteur de réflexion diffuse de la pâte ou du papier au facteur de réflexion diffuse de l'oxyde de magnésium pur, tous deux mesurés dans la portion violette et bleue du spectre, pour une zone de longueur d'onde aussi étroite que possible, telle que l'on peut la réaliser par exemple avec un filtre interférentiel et centré sur $457 + 2,5 \text{ nm}$ ".

Sur le plan pratique, l'organisation de l'étalonnage des appareils de mesure de la blancheur se fait selon des règles internationales très précises (annexe n° 2).

Techniquement, il existe trois appareils de mesure de la blancheur basés sur trois principes différents (fig.1).

- le photovolt
- l'elrepho
- l'électrosynthèse

Selon J. SYLVY, "la précision de la mesure de réflectance est de 0,3 unité ($\pm 0,15$), compte tenu de l'indétermination de la valeur absolue du facteur de réflectance de l'étalon". De plus "des différences éventuelles peuvent apparaître entre les appareils dûs à des caractéristiques géométriques différentes". A Corbehem, notre appareil de mesure est le photovolt. Toutefois, ces imprécisions dans la mesure de la blancheur doivent nous inciter à beaucoup de prudence lors de la comparaison de chiffres de blancheur venus de l'extérieur, car le type d'appareil et certains réglages spécifiques ne nous sont jamais précisés.

2) Normes de fabrication des pâtes à papier

Les pâtes utilisées à Corbehem ont des normes de fabrication bien définies (Tableau n°1). Ainsi les pâtes chimiques employées ont des caractéristiques marchandes pour la blancheur comprise entre 87 et 90%. Toutefois, le stockage et surtout la remise en suspension de ces pâtes avec des eaux de machine entraînent une chute de blancheur de 2 à 3%, soit des valeurs industrielles moyennes comprises entre 84 et 87%. Sur le plan physique, elles se caractérisent par de fortes ruptures (7500 à 9000m) et des déchirures importantes (120 à 150). Ces pâtes chimiques représentent ce qui se fait de mieux et de plus cher sur le marché du papier, à ce propos, elles représentent un étalon technique vers lequel tendent de se rapprocher les pâtes mécaniques et un repère économique qui justifie le seuil de rentabilité d'une pâte

mécanique blanchie. Ces contraintes économiques très fluctuantes, en raison de transactions commerciales faites en dollar, ont limité, pendant très longtemps, les taux de peroxyde d'hydrogène à 4% dans le blanchiment des pâtes mécaniques. Mais actuellement le désir d'atteindre les 84% de blanc avec les pâtes mécaniques font que les industriels sont prêts, malgré une chute importante de rentabilité d'augmenter de 1 à 2% les quantités de peroxyde d'hydrogène, ce niveau de blancheur permettrait à ce type de pâte de concurrencer directement les papiers faits uniquement à base de pâte chimique. Sur la machine ces pâtes sont utilisées en mélange, le support ainsi formé présente des caractéristiques physiques moyennes qui correspondent le mieux à la fabrication du papier couché. Les pâtes chimiques apportent leurs caractéristiques de résistance et de blancheur, les pâtes mécaniques permettent de diminuer le prix de revient du papier et, apportent à celui-ci leur forte opacité et leur faible porosité. Mais, pour réduire les coûts de production, les papetiers diminuent de plus en plus les quantités de pâtes chimiques. Pour compenser certaines pertes de caractéristiques du support, les pâtes mécaniques doivent sans cesse être améliorées. Les TMP puis la CTMP sont des progrès sensibles dans cette voie, le but final étant la production d'une pâte mécanique spécifique ayant les qualités de la pâte hybride. Mais cette idée a ses limites, en effet, l'intérêt des pâtes mécaniques semble limité tant par la faiblesse de certaines caractéristiques physiques comme la déchirure, que par la qualité et la stabilité de leur blancheur. Ce dernier paramètre est le principal obstacle à une utilisation plus large de ces pâtes. La technique de blanchiment au peroxyde d'hydrogène utilisée à Corbehem permet d'atteindre, avec le mélange de bois utilisé, des blancheurs maximales de 81,5 pour la pâte mécanique et 79 pour la pâte chimico-thermo-mécanique. Mais à ces niveaux de blancheur cette technique n'est pas toujours fiable et elle connaît de manière épisodique des baisses de rendement ou accidents de blanchiment.

Ces variations imprévisibles de la blancheur de la pâte mécanique entraînent sur le plan technique un produit commercial ne correspondant plus aux normes demandées par l'imprimeur. Ces fluctuations non programmées de la production de papier se traduisent économiquement par un surcoût dû à une perte de matière première ou à un déclassage du papier soumis à des marchandages commerciaux. Ces arrangements économiques étaient encore possibles il y a quelques mois, mais l'accroissement de la concurrence dans le créneau des papiers couchés de luxe les a rendu, aujourd'hui, impossibles. Les industriels se doivent donc de trouver rapidement des solutions techniques fiables et économiques. Car jusqu'ici l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène, qui est la seule solution trouvée, a des résultats aléatoires et s'accompagne d'un renchérissement mensuel du blanchiment.

Ainsi devant l'enjeu technique et économique que représente la maîtrise dans les hauts niveaux de blanc de la réaction de blanchiment, nous avons entrepris une étude générale pour comprendre les phénomènes qui en perturbent la régularité.

B.- Caractéristiques d'un accident de blanchiment

1) Notions d'accident de blanchiment

a) définition

Phénomènes de quelque nature que ce soit qui perturbent fortement la réaction de blanchiment et entraînent le non-respect des normes de fabrication de la pâte mécanique blanchie.

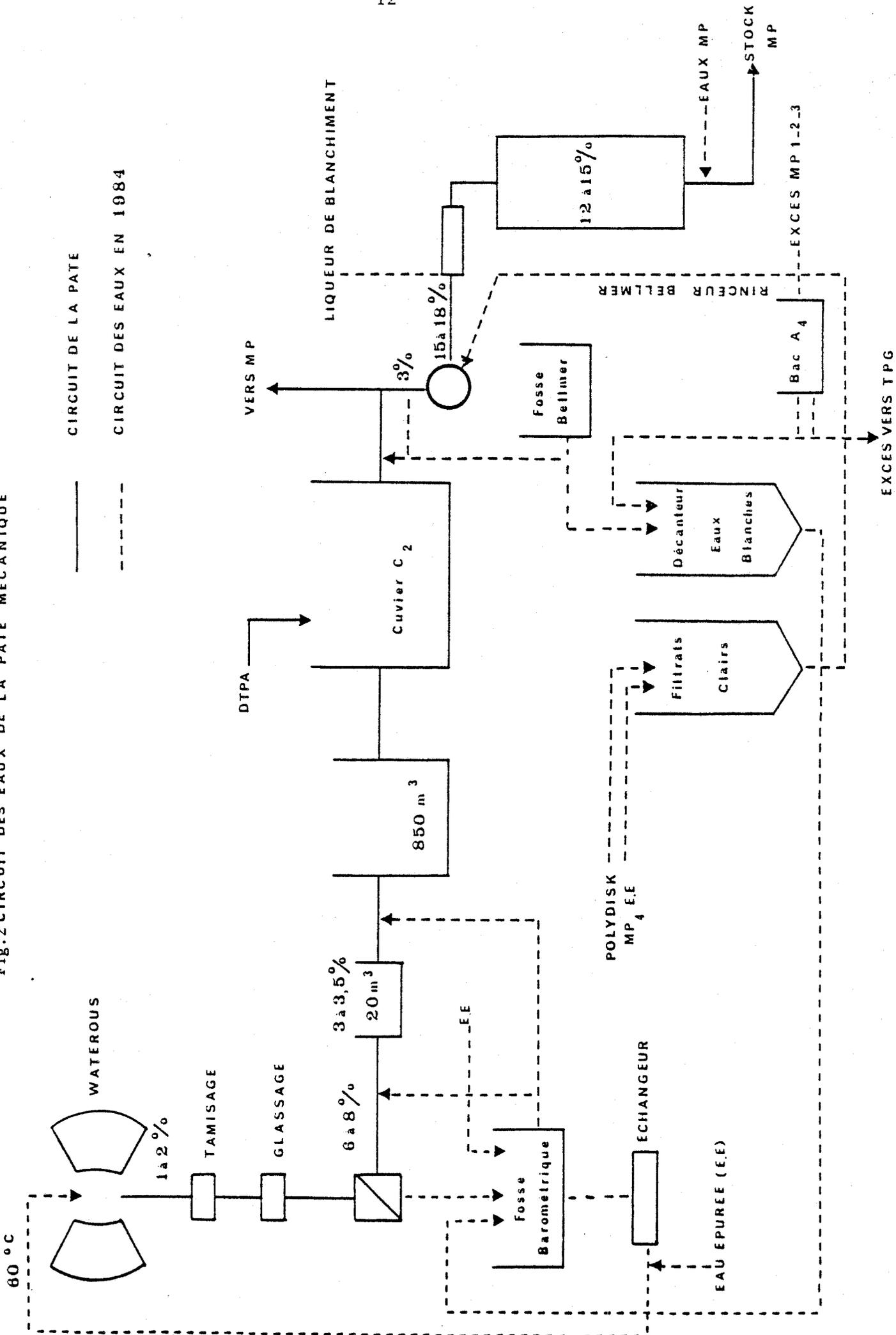
b) réalité industrielle

Dans la papeterie, on parle d'accident de blanchiment seulement lorsque les niveaux de blanc désirés sur la pâte mécanique entre 80 et 81,5% ne sont pas atteints. Pour des valeurs plus faibles, cette notion d'accident est beaucoup moins précise, elle est certainement liée au fait que pour les hautes valeurs de blanc aucune solution technique et économique convenable n'a été trouvée. Ce défaut peut donc devenir chronique, tandis que pour des qualités moins blanches, le non-respect des normes de fabrication peut être résolu sur la pâte par une augmentation du peroxyde d'hydrogène et sur la machine par un léger accroissement de la quantité de pâte chimique utilisée ou une modification de la composition chimique de la couche. La notion d'accident de blanchiment est donc directement liée au concept de niveau de blanc.

2) Symptômes d'un accident de blanchiment

L'expérience papetière a démontré que l'obtention, avec 4% de peroxyde d'hydrogène, de très hauts niveaux de blanc nécessite des blancheurs de la pâte écrue comprises entre 62 et 66%. Une modification à la baisse de cette caractéristique se répercute immédiatement et de manière négative sur le niveau de blancheur de la pâte blanchie. La réciproque n'étant pas vérifiée. Or, lors d'un accident de blanchiment, ces normes de blancheur de la pâte écrue diminuent plus ou moins. Les chutes de blancheur observées varient entre 1 et 5%. En général, les faibles pertes de blancheur (1 à 2 %) peuvent être compensées par une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Cette solution est acceptable du point de vue technique, elle ne l'est pas sur le plan économique. Par contre, les fortes baisses de blancheur (2 à 5 %) ne peuvent pas être totalement récupérées malgré une surconsommation en peroxyde d'hydrogène. Cet aspect le plus grave d'un accident de blanchiment perturbe toute la chaîne de fabrication et entraîne la production d'un produit fini ne répondant pas aux normes de fabrication. Le deuxième symptôme d'un accident de blanchiment se caractérise principalement par une décomposition très rapide du peroxyde d'hydrogène dans les premières minutes de la mise en contact. Cette décomposition du peroxyde d'hydrogène est le plus souvent corrélée avec une faible chute de blancheur de la pâte écrue. Cette surconsommation en peroxyde d'hydrogène dans les premières minutes entraîne une baisse importante du rendement de la réaction de blanchiment. Ce type d'accident peut être partiellement ou totalement résolu en augmentant fortement les doses de peroxyde d'hydrogène au moment de l'imprégnation. Mais cette solution entraîne un surcoût qui

Fig.2 CIRCUIT DES EAUX DE LA PATE MECANIQUE



n'est pas tolérable, de plus ses résultats aléatoires ne sont pas acceptables industriellement.

3) Modification des circuits des eaux

a) importance de l'eau en papeterie

La fabrication d'une tonne de papier couché nécessite 55 m³ d'eau, celle-ci est utilisée dans les différents stades de la fabrication du papier. Elle sert principalement à véhiculer les fibres de bois à de faibles concentrations à travers toute la papeterie et au refroidissement des meules lors du défibrage. Elle est utilisée en moins grande quantité dans les saucées de couchage et pour la dilution de la liqueur de blanchiment. La consommation moyenne en eau fraîche ou épurée est comprise entre 1300 et 1500 m³/h. Ce chiffre est relativement peu élevé et n'a pu être obtenu que par le recyclage d'une partie des eaux utilisées. La figure 2 résume les mouvements des eaux de la pâte mécanique tels que nous les avons trouvés en 1984. Ce processus appelle plusieurs commentaires:

- il y a deux grandes catégories d'eau recyclée dans la papeterie, d'une part les eaux de la râperie et, d'autre part, les eaux des machines;
- le recyclage des eaux peut entraîner la concentration de substances chimiques et biologiques qui peuvent être indésirables pour la réaction de blanchiment;
- lors de certaines phases de la production de la pâte mécanique, il y a un mélange des eaux de la râperie avec les excès des eaux des machines à papier 1,2 et 3.

b) influence du mélange des eaux

La fabrication de papier de haute qualité nécessite de très grandes quantités de pâte mécanique blanchie à des niveaux de blanc très élevés. Pour répondre à ces besoins en pâte la râperie fonctionne au maximum de ses capacités. Cet état entraîne un déficit en eau nécessaire au refroidissement des meules, pour compenser ce manque, à moindre frais, le papetier fait appel aux excédents des eaux des machines 1, 2, 3. Cet état des circuits des eaux lors de la marche forcée de la râperie a été très souvent corrélaté par les responsables de la papeterie avec le déclenchement d'un accident de blanchiment. Ainsi, le mélange des eaux semble jouer un grand rôle dans l'apparition d'un défaut de blanchiment. Notre étude devra tenter de comprendre s'il existe un rapport entre ces mouvements d'eaux et les problèmes chroniques du blanchiment de la pâte mécanique; dans l'affirmative, nous devons en déterminer le ou les facteurs responsables.

C.- FREQUENCE ET COUT DES ACCIDENTS DE BLANCHIMENT

Pour répondre à l'orientation du marché du papier, tourné inexorablement vers des qualités toujours plus blanches, les papetiers doivent sans cesse blanchir, à des niveaux toujours plus hauts, des quantités de plus en plus importantes de pâtes mécaniques. Ce phénomène a entraîné une augmentation de la fré-

JOUR	FAITS IMPORTANTS	MOYENNE DE LA	MOYENNE DE LA	RESIDUEL EN	TEMPERATURE	
		BLANCHEUR	BLANCHEUR			
		BLANCHEUR PATE	BLANCHEUR PATE	PEROXYDE APRES	RINCEUR	
		ECRUE N° 62-66	BLANCHIE N°80-81,5	15mn		
PHASE I	8/02/84	Prise du couché luxe	62	79,5	40 %	X
	9/02/84	Changement de la composition de mélange de bois - 15% feuillu au lieu de 20, 10% Pin, 75% Sapin	63	79	40 %	X
	10/02/84	Une sortie tour de blanchiment à 77	61,7	78,7	43 %	X
	11/02/84	X	62	79,1	X	X
	12/02/84	X	61,5	78,8	X	X
	13/02/84	X	61,9	78,8	44	X
	14/02/84	Filtrats filtre Bellmer vers TPG 127m3/h	60,2	78,1	X	X
PHASE II	15/02/84	X	61,8	79,2	22h - 26,2 23h - 26,9	X
	16/02/84	X	63,9	80,4	9h - 44 17h - 32,3	X
	17/02/84	X	63,8	79,6	11h - 37,4 15h - 33,6 23h - 40	X
PHASE III	18/02/84	10h Eau épurée dans la fosse barométrique polydisk 16H + DTPA + P 75 + Na ₂ Si O ₃ + NaOH 21H Eau épurée dilution filtre Bellmer	63,9	75,8	9h30 - 25,7 17h - 7,4 18h15 - 3,4 22h - 39 22h30 - 63,5	X
	19/02/84	14h Absence totale de l'amélioration de la blancheur	63,8	74,3	1h - 78 6h50 - 8,3 12h - 16 14h - 16,4 17h - 8 18h - 10,4	X
	20/02/84	10H45 50% filtre Bellmer vers décanteur 50% vers TPG 15H DTPA 0,40% 17H30 Eau filtre Bellmer vers décanteur à 100% apparition d'une couleur orange sur la MP2 et identification du genre Cladospodium	64	73,5	8h15 - 12,3 23h - 11,8	30 48
	21/02/84	9H30 Réduction 50% eau épurée aspiration pompe blanchiment	64	74,9	8h - 29 11h20 - 4,7 24h - 9,7	42 46
	22/02/84	9H Fermer à 100% eau épurée Aspiration pompes dilution 12H plus de NaOH 18H DTPA 0,25	63,9	77,7	8h - 48 11h - 65 14h - 42,5 15h - 56 24h - 10	42
	23/02/84	X	63,8	78,4	8h - 56 11h - 59 14h - 59 23h - 54	42-45
	24/02/84	Température colonne 44°C Température meule 63-66°C	63,5	79,2	8h - 68 11h - 55 23h - 59	46-49
	25/02/84	X	64,2	80,5	8h - 57 19h - 57 23h - 60	X
	26/02/84	X	65	81,1	11h - 56 24h - 50	45°C
	PHASE IV					

Tableau 2: Description des 4 phases de l'accident de Février 1984

quence des accidents de blanchiment de la pâte mécanique de meules; la pâte thermodynamique n'était pas touchée par le passé par ces défauts de blanchiment mais, pendant notre étude, une augmentation de ces normes de blancheur a entraîné l'apparition d'accidents de blanchiment sur ce type de pâte confirmant du même coup que le niveau de blancheur jouait un rôle essentiel dans la notion d'accident de blanchiment. Sur le plan pratique, les problèmes les plus bénins ont été résolus en augmentant les quantités de peroxyde d'hydrogène. Cette solution techniquement acceptable a entraîné un renchérissement mensuel du blanchiment de l'ordre de 200 000Fr. Par contre, les défauts les plus graves n'ayant pas été résolus malgré un surcoût en produits chimiques, ont dû faire l'objet de transaction commerciale. Ces "arrangements" commerciaux très onéreux pour la Société BEGHIN-SAY étaient encore possibles en 1984, mais le développement de la concurrence sur la gamme de haute qualité (couché luxe) produit à CORBEHEM rend aujourd'hui ce type d'"arrangement" totalement impossible. L'erreur n'est plus admissible. Il fallait donc trouver des explications et des solutions aux défauts de blanchiment pour augmenter la fiabilité de la réaction de blanchiment de la pâte mécanique. C'est le principal but de cette étude qui a été organisée à la suite de l'accident de Février 1984 décrit ci-dessous.

D.- DESCRIPTION DE L'ACCIDENT DE FEVRIER 1984

1) analyse des évènements

L'analyse de son déroulement montre quatre phases bien distinctes (Tableau n°2)

- phase I

La première phase du 8/02/84 au 15/02/84 montre une chute de blancheur plus ou moins importante de la pâte écrue ayant des répercussions directes sur le rendement de la réaction de blanchiment, cette baisse de blancheur n'est pas associée à une modification de la cinétique de blanchiment. En effet les pourcentages des résiduels en peroxyde d'hydrogène à 40% après 15mn de réaction sont égaux à ceux observés lors de l'absence d'un accident de blanchiment.

- phase II

La seconde phase du 16 et 17/02/84 semble être la conséquence directe de l'élimination du circuit de refroidissement des meules d'une partie des eaux de passage de la pâte (filtre bellmer). Cette modification a résolu le problème de blancheur de la pâte écrue et blanchie mais la cinétique de blanchiment présente des signes graves de perturbation.

- phase III

La troisième phase du 18 au 22/02/84 suit immédiatement les introductions massives d'eau épurée. Elle se caractérise exclusivement par de profondes modifications de la cinétique de blanchiment ayant de sévères répercussions sur la blancheur finale de la pâte.

- phase IV

La quatrième phase quant à elle marque le retour progressif à un circuit classique des eaux qui aboutit à un retour aux normes du blanchiment le 25/02/1984.

b) commentaires

Cet accident est, à notre connaissance, le plus grave que la Papeterie BEGHIN-SAY de Corbehem ait connu. Il a été de longue durée, puisque les symptômes ont été observés pendant deux semaines avec une phase aiguë le 19/02/84, caractérisée par une absence totale de l'amélioration de la blancheur. Les différentes solutions mises en oeuvre pour résoudre cet accident ont été soit inefficaces, soit aggravantes. Les faits importants en ont été principalement des mouvements d'eau. Ainsi :

- l'élimination de filtrats du filtre BELLMER remplacés par des eaux blanches a permis de résoudre le problème de blancheur de la pâte écrue, mais elle a entraîné une profonde modification de la cinétique de blanchiment,

- l'adjonction d'eau épurée a fortement perturbé la cinétique de blanchiment, et elle a entraîné une baisse importante de la température des circuits de pâte,

- une forte augmentation des doses de stabilisant (DTPA - P 75), de soude et de peroxyde d'hydrogène n'a pas permis de résoudre le problème,

- l'élimination de l'eau épurée et le retour à une situation classique de recyclage des eaux semblent avoir résolu le défaut de blanchiment,

- l'apparition d'une couleur orange sur la toile de la machine à papier n°2 le 20.02.84, et l'identification d'une grande quantité de champignon du genre Cladosporium dans ces eaux par l'Institut Pasteur, semblent indiquer que l'accident de blanchiment pourrait avoir une cause d'origine biologique.

E.- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PARAMETRES SUSCEPTIBLES DE PERTURBER LA REACTION DE BLANCHIMENT

L'analyse des faits marquants d'un accident de blanchiment démontre que l'ensemble du processus de fabrication d'une pâte mécanique blanchie est fortement perturbée, en effet, nous observons soit une baisse de la blancheur de la pâte écrue associée à une chute de blancheur de la pâte blanchie, soit une modification de la cinétique de blanchiment ou les deux associées. Cet état de fait nous amène à penser que les quatre grandes étapes que sont:

- le bois
- la fabrication de la pâte
- le blanchiment de la pâte
- l'utilisation de cette pâte sur la machine,

peuvent être suspectés d'engendrer chacun leur accident de

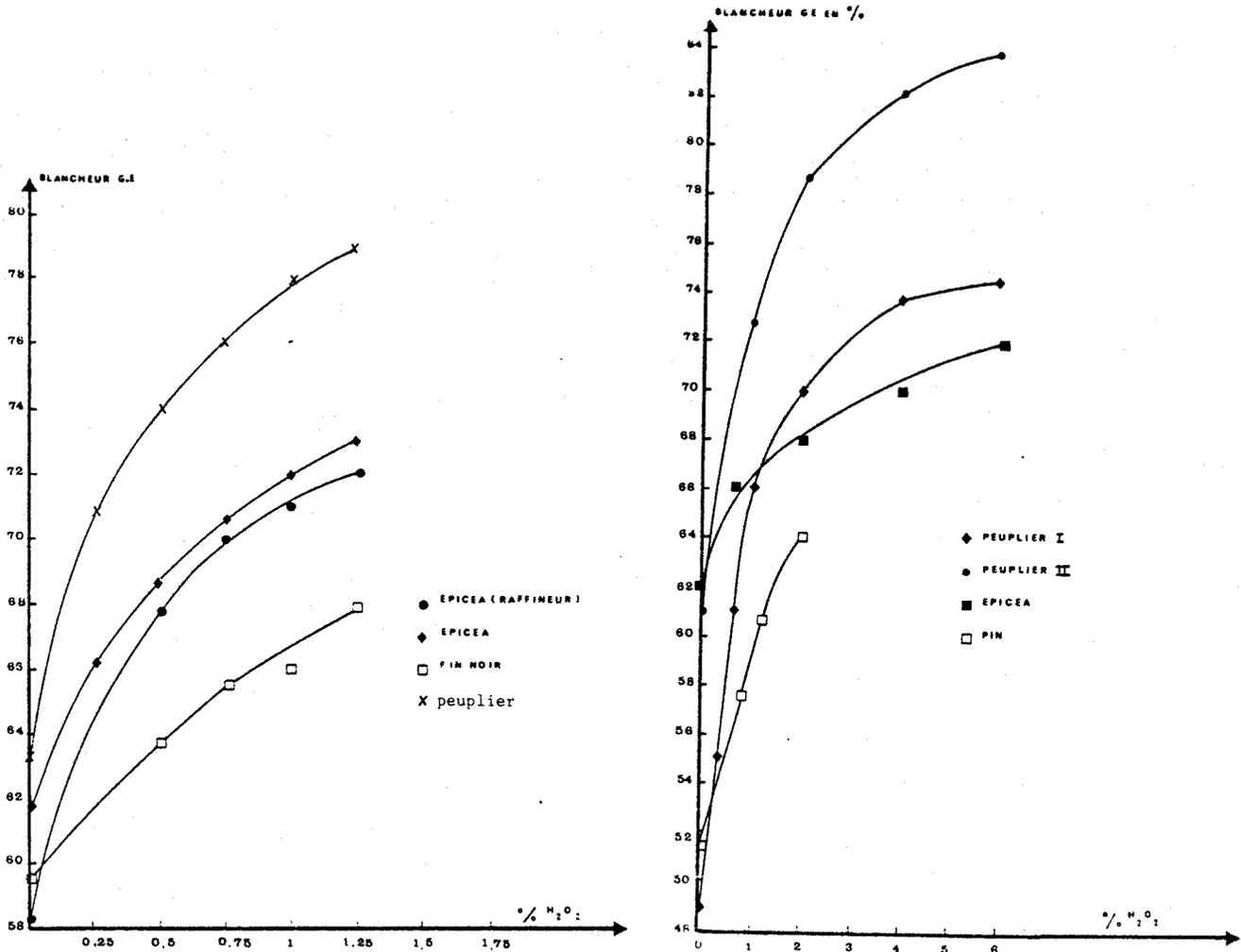


Fig. 3: Blanchiment au peroxyde d'hydrogène de la pâte mécanique de différents bois de l'Est et de l'Ouest canadien (Andrew D.H. 1968).
 Conditions de blanchiment: concentration 10% 2h à 60°C
 pH initial 10,5-11
 Acidification au SO²

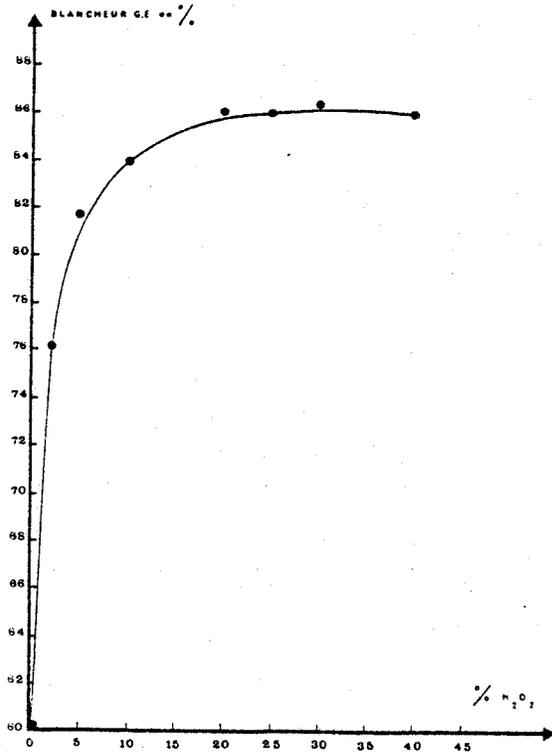


Fig 4: Phénomène de plafonnement du gain de blancheur dans le blanchiment au peroxyde d'hydrogène du peuplier (Rapson W.H., 1969)

blanchiment. Dans la suite de cette étude, nous allons faire l'inventaire de causes probables, spécifiques à chaque étape, susceptibles de créer un accident de blanchiment.

1) Importance de la matière première

a) importance de l'espèce de bois

Comme le montrent les figures 3 et 4, chaque espèce de bois à sa blancheur écrue et un gain de blancheur qui varie en fonction de la charge en peroxyde d'hydrogène et selon l'espèce utilisée. Ces spécificités entraînent que pour l'obtention de très hauts niveaux de blancheur toutes les espèces de bois ne peuvent être utilisées. Toutefois, toutes les espèces étudiées ont en commun le phénomène de plafonnement de la blancheur.

A Corbehem, nous utilisons un mélange de 75% de résineux et de 25% de feuillu. Notre première préoccupation lors d'un accident de blanchiment sera de vérifier si le mélange de bois est bien conforme et dans un second temps si le taux de peroxyde d'hydrogène appliqué à la pâte est bien respecté.

b) Influence du temps de stockage

L'état biologique du bois avant la réaction de blanchiment est très important. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des bois verts (Whitman F.A. 1957). En effet, la blancheur du bois diminue avec sa durée de stockage, ce phénomène peut prendre selon le mode de stockage des proportions importantes (voir fig.5). Il est dû d'une part, à des modifications chimiques, en particulier à l'oxydation par l'air ou sous l'action d'enzymes présents dans le bois (phénolases-peroxydases) de certains composés de structure (Hillis W.E., 1939) et, d'autre part à la multiplication de micro-organismes et principalement de champignons sur le bois (Scheffer T., 1939).

c) Influence des conditions de stockage

* du bois

Le mode de stockage du bois est important, aussi les plaquettes, qui présentent une plus grande surface spécifique que les rondins, sont plus exposées aux modifications chimiques et biologiques. Bergman O. (1986), signale que la perte de blancheur des plaquettes, dans la production des pâtes mécaniques peut être si préjudiciable par l'air que l'on en arrive à supprimer purement et simplement leur stockage.

Les rondins quant à eux sont beaucoup moins sensibles à ces pertes de blancheur pendant leur stockage. Une étude de Whitman F.A. (1957) remarque que le processus de perte de blancheur du bois pendant son stockage est identique selon la saison d'abattage de ce bois. Ces travaux démontrent que l'écorçage du bois avant son stockage diminue fortement ces phénomènes de vieillissement (fig.6) et améliore du même coup le niveau de blancheur après la réaction de blanchiment (tableau 3). Une

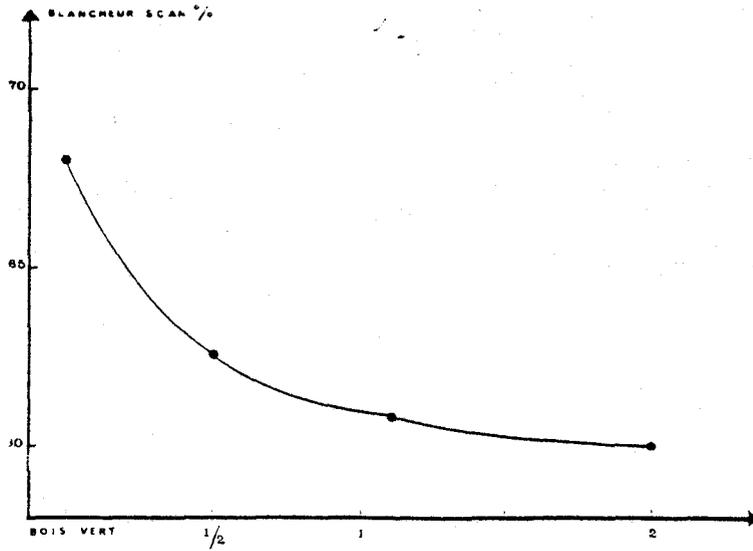


Fig.5: Influence de la durée de stockage des rondins sur la blancheur du bois

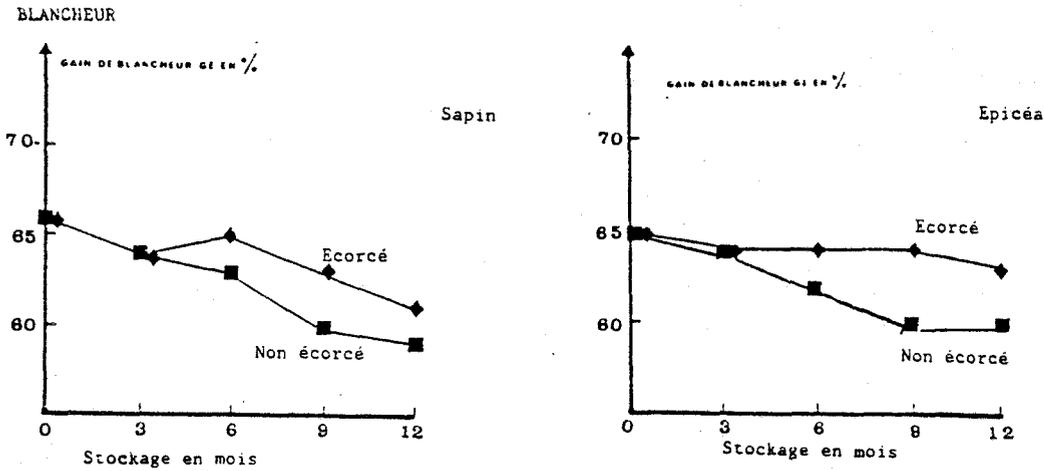


Fig.6: Influence du temps de stockage sur la blancheur de l'épicéa et du sapin brut ou écorcé

Stockage en mois	SAPIN		EPICEA	
	Blancheur de la pâte écrue	Blancheur de la pâte blanchie	Blancheur de la pâte écrue	Blancheur de la pâte blanchie
0	64	71	65	70
3	64	69	64	69
6	63	69	64	69
9	63	68	63	68
12	61	68	62	67

Tableau 4: Influence du stockage du bois sur la blancheur et le rendement de la réaction de blanchiment

Temps de stockage du bois en blancheur G.E.	SAPIN						EPICEA					
	3 mois			12 mois			3 mois			12 mois		
	Ecrue	Blanchie	Gain	Ecrue	Blanchie	Gain	Ecrue	Blanchie	Gain	Ecrue	Blanchie	Gain
Bois brut	65	67	2	58	63	5	65	69	4	60	65	5
Bois écorcé	64	66	2	62	67	5	66	69	3	62	65	3

Conditions : 0,5% Na₂O₂

Tableau 3: Influence du temps de stockage sur le rendement de la réaction de blanchiment

autre étude menée sur de l'épicéa et du sapin non écorcé (tableau 4) mesure une perte de blancheur de 3% après douze mois de stockage ; ces pertes se répercutent intégralement ou partiellement après un blanchiment avec 1% de peroxyde de sodium (tableau n°4), ainsi les phénomènes de coloration du bois pendant son stockage entraînent une surconsommation de peroxyde de sodium pour le maintien d'une blancheur donnée.

* de la pâte

Les meilleurs résultats de blanchiment sont obtenus avec de la pâte blanchie très rapidement après le processus de défibrage. Les travaux de Reichert J.S. et al. (1946), ont démontré que cette baisse de rendement de la réaction de blanchiment liée au stockage, était due aux quantités importantes de bactéries lors de la réaction de blanchiment. Ces micro-organismes produisent un enzyme : la catalase, capable de décomposer très rapidement le peroxyde d'hydrogène. Ces bactéries se développent dans les eaux servant à véhiculer la pâte. Les travaux de Jeanty H.P., Vartanen p., 1984 démontrent que les nutriments apportés par le bois, la sauce de couchage et les conditions de température et d'humidité rencontrées dans une papeterie favorisent le développement dans les eaux des bactéries, des champignons, des levures et des algues. La prolifération de ces micro-organismes est encore amplifiée par les recyclages d'eau imposés pour des raisons économiques. Ainsi, par les mouvements d'eau opérés dans une papeterie, de fortes concentrations de bactéries sont susceptibles d'être présentes dans la pâte au moment de la réaction de blanchiment.

d) conclusion

Selon ces études, il apparaît que des causes possibles d'accident de blanchiment se préparent pendant le stockage du bois et de la pâte. La principale cause de ces perturbations de la blancheur de la pâte écrue, blanchie et de la cinétique de blanchiment est d'origine biologique.

F.- FABRICATION DE LA PATE

1) Influence du défibrage sur la coloration de la pâte

La pâte mécanique produite par défibrage contient presque tous les constituants de bois qui lui a donné naissance, seuls quelques tannins et acides résiniques, solubles dans l'eau, sont éliminés pendant les différentes phases du processus de fabrication. Cette technologie de fabrication des pâtes modifie très peu la structure des composants du bois. Pourtant on observe après le défibrage une perte de blancheur du bois (Fig.7) (Gellerstelt G., et al.1981) qui est liée à la formation de nouveaux chromophores (fig.8). Cette baisse de blancheur est due à l'oxydation de faibles quantités d'hydroquinone et de catéchols contenues dans le bois, en la quinone colorée correspondante. Les fortes températures indispensables au processus de défibrage et la présence de métaux (Fe,Cu,Mn) favorisent cette réaction chimique (Gellerstedt G., et Petterson P., 1981). L'utilisation d'agents complexants ou réducteurs permet de minimiser ces phénomènes (Fig.9).

Coefficient d'absorption de la

Lumière à 457 nm

Blancheur en % Iso
S= 70m²/hg S=55m²/hg

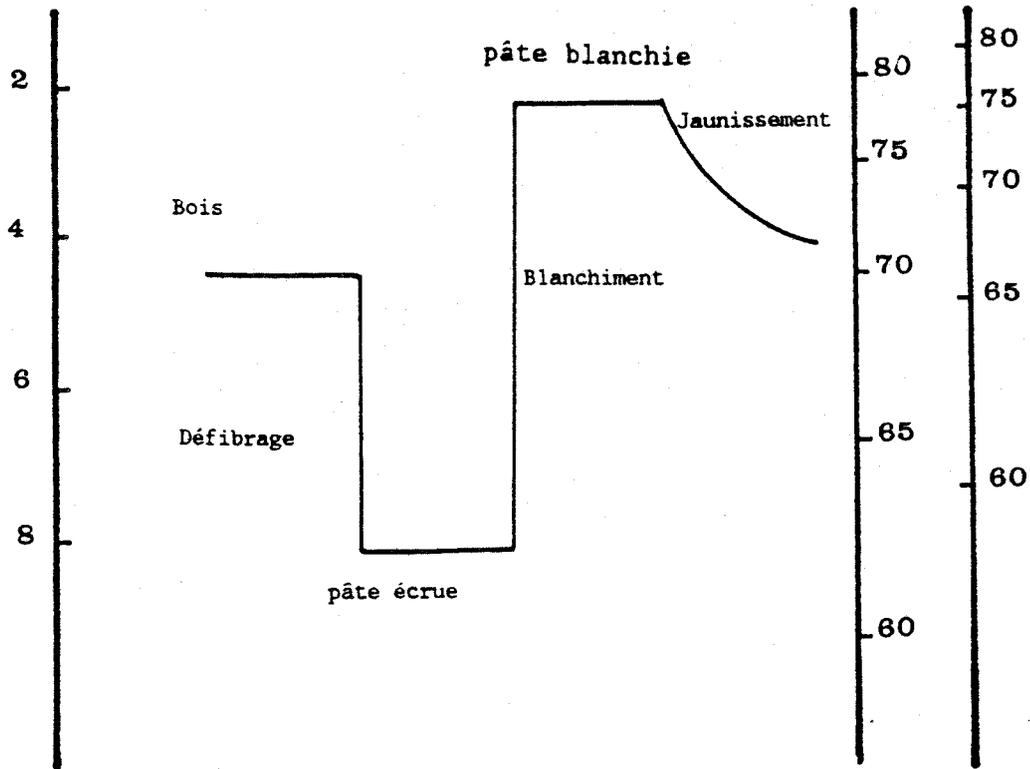


Fig.7: Variations de la blancheur pendant les différents processus de la fabrication de la pâte

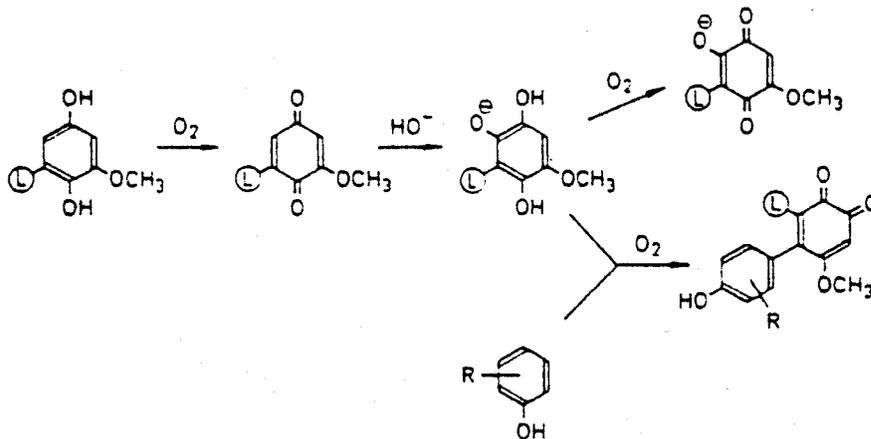


Fig.8: Exemples de réactions d'oxydation entraînant la formation de quinones sur la lignine

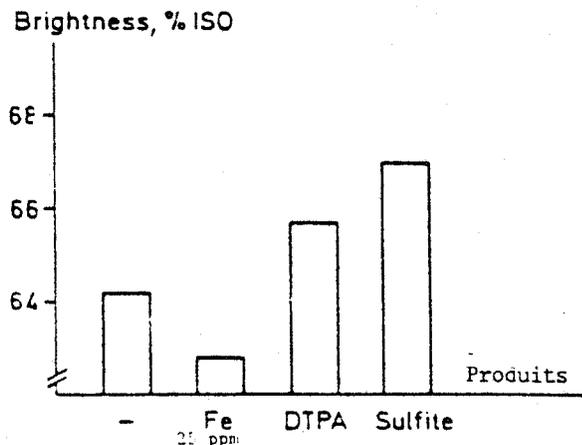


Fig.9: Variations de la blancheur de l'épicéa lors de son défilage avec différents produits

2) Influence des métaux sur la couleur de la pâte

Le deuxième phénomène qui peut nuire à la couleur de la pâte écrue est la fixation de métaux sur la pâte. En effet, certaines structures présentes dans la lignine (phénol-catéchol) ou dans les composés extractibles (catéchim) peuvent former des complexes très colorés avec les métaux. En particulier l'absorption de fer sur de telles structures fait fortement baisser la blancheur de la pâte écrue (Polcin A, et Rapson H., 1972). Une nouvelle fois l'utilisation d'agent complexant comme le DTPA permet en partie d'éliminer ce problème. Mais, actuellement cette fixation de fer sur la pâte pendant le défibrage est l'une des hypothèses émises pour expliquer la moins bonne aptitude au blanchiment de pâte T.M.P..

3) Influence de la température du défibrage sur la coloration de la pâte

Le troisième phénomène qui peut engendrer des pertes de blancheur est la carbonisation du bois. En effet, Les différentes techniques, utilisées pour défibrer le bois, consomment beaucoup d'énergie dont 95 % sont perdus sous forme de chaleur. Ces pertes entraînent de fortes augmentations de températures qu'il faut maîtriser pour fabriquer une pâte homogène. La maîtrise de ce phénomène est obtenue en refroidissant les meules abrasives avec de l'eau et en limitant à 1,5 bar la pression dans le préchauffeur des raffineurs. Ces nécessités techniques entraînent, pour la pâte mécanique, des températures à la sortie des meules comprises entre 68 et 70°C. Au dessus de 70°C, certaines caractéristiques physiques sont améliorées mais il a été constaté de fortes chutes de blancheur de la pâte écrue (Vilars J.1984). Ce paramètre est aussi responsable de la chute de blancheur de la pâte thermomécanique (Kindron R.R., 1980, Loras V. 1976). Ainsi, lors de notre étude, ce facteur de détérioration possible de la blancheur devra être surveillé.

CONCLUSION

Lors de la transformation du bois en pâte, la température et la fixation des métaux peuvent être des facteurs possibles de la détérioration de la blancheur de la pâte écrue.

G.- LA REACTION DE BLANCHIMENT

1) Fractions responsables de la coloration du bois

Le bois est formé de quatre constituants :

- la lignine 20 à 30 %
- les hémicelluloses 25 à 30 %
- la cellulose 40 à 50 %
- les tannins et acides résiniques 1 à 5 % (composés extractibles)

Les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) sont blancs à l'état pur par contre la lignine et quelques composés

Groupements	Lignine épicéa	Lignine bouleau
Méthoxyl	92-96	139-158
Hydroxyl phénolique libre	15-30	9-13
Benzyl Alcool	15-20	
Noncyclique Benzyl Ether	7-9	
Carboxyl	20	

Tableau n°5 : Taux des groupements fonctionnels pour 100 unités C_6C_3

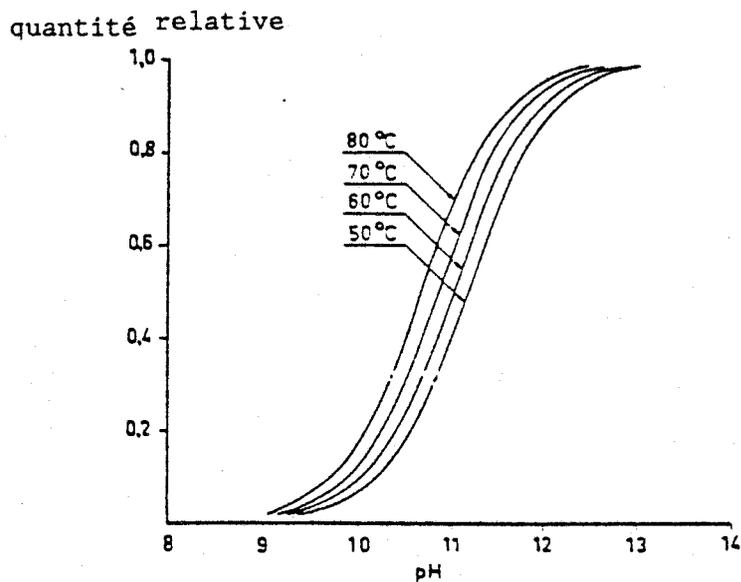


Fig.14b: Influence du pH et de la température sur la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène

extractibles de structure aromatique absorbent de manière intense la lumière ultra-violette et quelque peu dans le visible ce qui procure au bois sa couleur jaune marron. L'élimination des composés extractibles contenus dans le bois par des solvants organiques n'améliore que très peu la blancheur et l'aptitude au blanchiment du bois (Polcin J. et Rapson W.H., 1971). Aussi, de nombreux auteurs s'accordent pour penser que la lignine est la principale fraction responsable de la coloration du bois.

2) Structures responsables de la coloration de la lignine

La structure de base de la lignine (annexe technique n°3) est formée de groupement guaiacylpropane (I). Du point de vue spectroscopique ces molécules n'absorbent pas dans le visible (Polcin J., Rapson W.H., 1971), c'est-à-dire, qu'elles nous sont invisibles. Néanmoins, certaines unités guaiacyles contiennent quelques groupements sur leur chaîne latérale ayant des propriétés chromogènes. Lorsque ces groupements sont conjugués avec un cycle benzénique, ces nouvelles molécules absorbent dans la région bleue (Fig.11).

Les principaux groupements chromogènes (Fig.10) qui ont été identifiés sur la chaîne latérale de la lignine sont :

- les carbonyles conjugués (II)
- les doubles liaisons (III)
- la combinaison des deux (IV)

De plus, la substitution de certains groupements (méthyl-méthoxy, cycle benzénique, hydroxyl sur le cycle benzénique) en des endroits propices du chromogène amplifie le phénomène d'absorption de la molécule et le déplace dans le visible (effet auxochromes). Ainsi les positions 2, 3,5,6 du cycle benzénique sont auxochromes alors que la position 4 produit un effet inverse ou antiauxochromes. Selon ces règles générales les principaux chromophores (Fig.12) responsables de la coloration de la lignine (Moldenius S., 1984) sont :

- Quinone-méthylène V
- Ortho-paraquinone VI
- Coniferaldehydes VII
- Hydroxyquinone VIII
- α -carbonyl IX
- Sels ferriques de la lignine X

La contribution relative de chaque chromophore à la couleur de la lignine n'est actuellement pas connue. Pourtant, leurs arrangements dans les trois dimensions de l'espace et les divers taux de groupements fonctionnels que l'on rencontre dans les différentes lignines (voir tableau 5) peuvent expliquer les variations de blancheur et les différentes aptitudes au blanchiment des différentes espèces de bois. Cette structure particulière fait de la lignine une molécule hautement chromophorique qui absorbe dans une large bande du spectre.

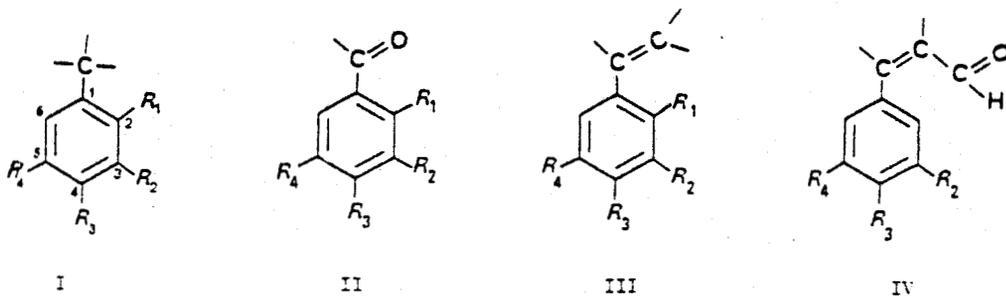


Fig.10: Structures de base de la lignine et des groupements chromogènes

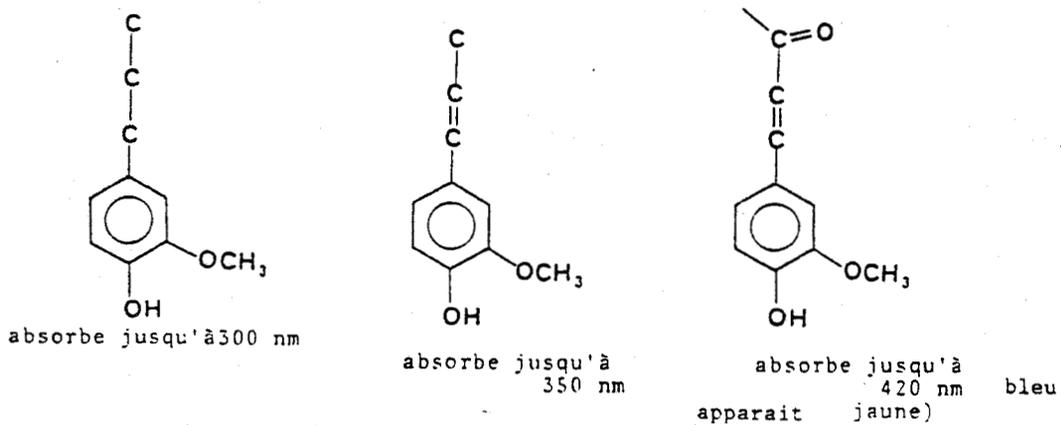


Fig.11 : Influence de la conjugaison sur la couleur des composés

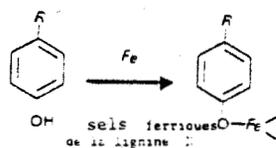
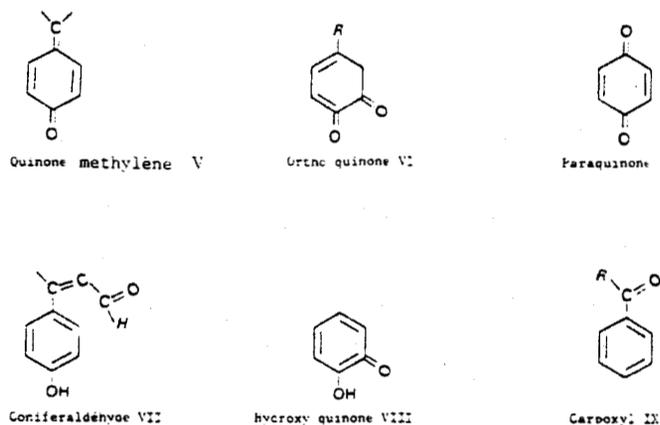


Fig.12: Principaux groupements chromophores de la lignine

3) Autres molécules responsables de la coloration du bois

Il existe dans le bois d'autres chromophores n'appartenant pas à la lignine. Ce sont certains composés du type des catéchols (fig.13). En particulier la D.Catechin (I) qui entre dans la composition des composés extractibles ou des flavones (II) et de flavonone (III). Ces trois molécules peuvent former des complexes très stables et très colorés avec les métaux et en particulier avec le fer (Polcin A. et Rapson H., 1972) (fig.13).

4) Réaction moléculaire du blanchiment

En théorie, pour éliminer la couleur, donc blanchir le bois, il suffit d'interrompre la conjugaison entre les différents chromogènes, de changer la structure du chromophore et d'éliminer les groupements auxochromes. En pratique, ces réactions chimiques peuvent être accomplies par des oxydations au peroxyde d'hydrogène.

Dans la réaction de blanchiment des pâtes mécaniques le peroxyde d'hydrogène est consommé de trois manières différentes:

- élimination des chromophores
- réaction de décomposition
- consommation de peroxyde sans action de blanchiment

H.- ELIMINATION DES CHROMOPHORES DE LA LIGNINE

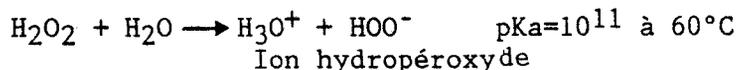
Le schéma généralement retenu pour l'élimination des chromophores de la lignine est une attaque nucléophile de l'anion hydroperoxyde sur les carbonyles simples ou conjugués des chaînes latérales (Gierer J., Imsgard F., 1977) (fig.14 a). Ces conditions entraînent une diminution des possibilités de conjugaison et donc un blanchiment de la pâte. Dans ces conditions chimiques la lignine est très peu dégradée, les chutes de rendement par rapport au bois après blanchiment sont comprises entre 0 et 2 %, (Andrew D.H. and Singh R.F., 1979).

1) Conditions de formation de l'anion hydroperoxyl

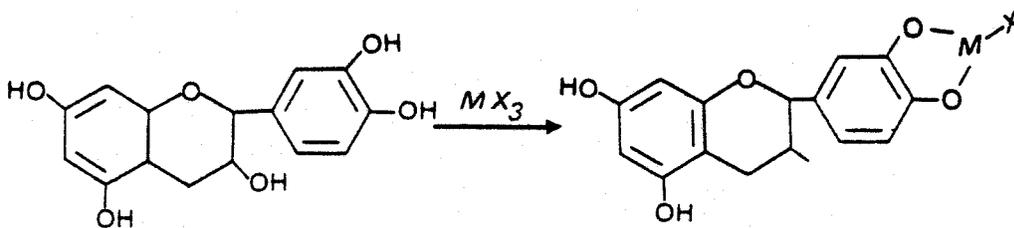
Le peroxyde d'hydrogène ou "eau oxygénée" en milieu aqueux est un acide faible. Ce composé peut selon les conditions chimiques soit se dissocier soit se décomposer.

a) réaction de dissociation

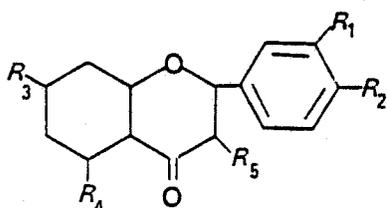
La réaction de dissociation se fait selon l'équation suivante



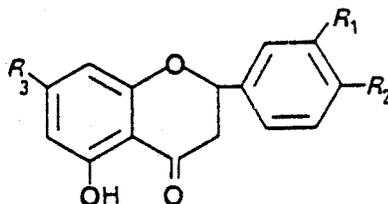
En milieu alcalin, l'équilibre est déplacé vers la droite, la valeur du pKa étant de 10^{-11} cela signifie qu'en dessous de pH=9, la formation de l'anionhydroperoxyde est négligeable. Cette réaction est favorisée par la température (Fig.14b).



D Catechim

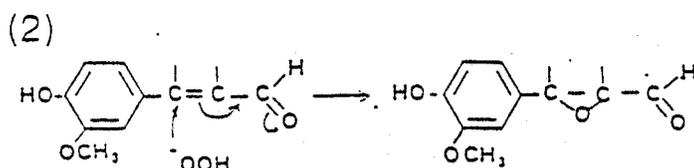
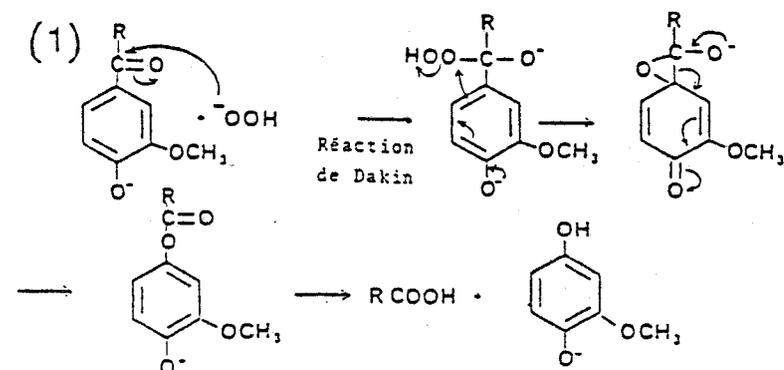


Flavonone (III)



Flavone (II)

Fig.13: Autres molécules responsables de la coloration du bois



le composé formé subit en milieu basique la réaction inverse de l'aldolisation pour donner :

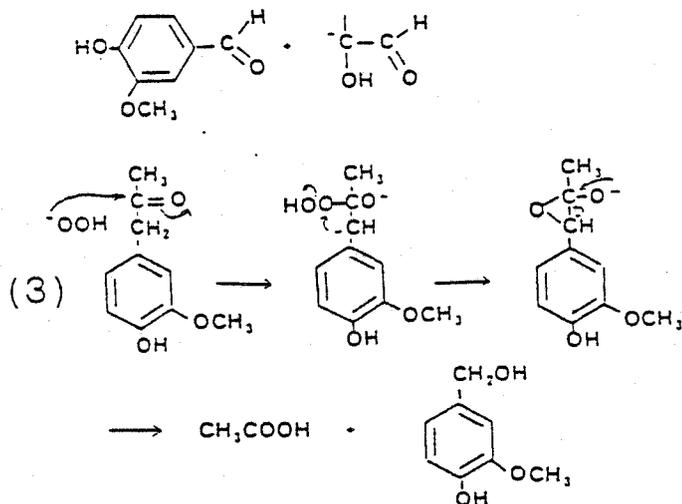
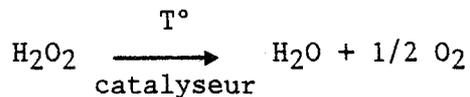


Fig:14a: Réaction de HOO^- avec les composés carbonylés

b) les réactions de décomposition

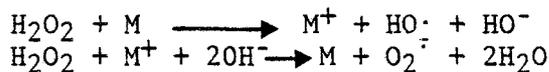
Cette réaction de décomposition diminue les quantités de peroxyde d'hydrogène indispensables à la formation de l'anion hydroperoxyl. Elle se fait selon l'équation suivante:



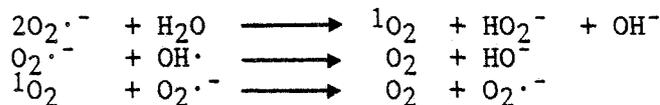
Cette réaction est favorisée par la température et elle peut être catalysée par de nombreux produits chimiques et biologiques (Pascal P., 1960) en particulier par les métaux de transition et la catalase. De plus, dans les conditions alcalines le peroxyde d'hydrogène se décompose en partie en radical hydroxyl et en ion superoxyde (Agnemo R., Gellerstedt G., 1979).



Cette réaction est, elle aussi, catalysée par les métaux :



Les nouvelles espèces chimiques ainsi formées peuvent réagir entre elles ou sur d'autres molécules et engendrer des composés très réactifs.



Ainsi, lors du blanchiment de la pâte à papier par le peroxyde d'hydrogène, on doit ajuster le pH pour favoriser la formation de l'anion hydroperoxyl tout en minimisant au maximum les réactions de décomposition dues à l'alcalinité et aux métaux.

I.- CONSOMMATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE SANS ACTION DE BLANCHIMENT

Une troisième cause possible de consommation de réactifs sans action de blanchiment est la réaction du peroxyde d'hydrogène avec certains composés extractibles, en particulier les acides gras insaturés (Polcin J. et Rapson W.N., 1972).

J.- TECHNOLOGIE DU BLANCHIMENT

1) Technologie utilisée à Corbehem

La technologie la plus couramment employée (Fig.15) est le blanchiment en une seule étape et à siccité moyenne (10 à 15%) (Andrew D.H. 1968). Elle nécessite:

- un presse-pâte qui élimine par la pression ou par le vide une grande quantité d'eau contenue dans la pâte,
- un bac de mélange des produits chimiques pour constituer la liqueur de blanchiment,

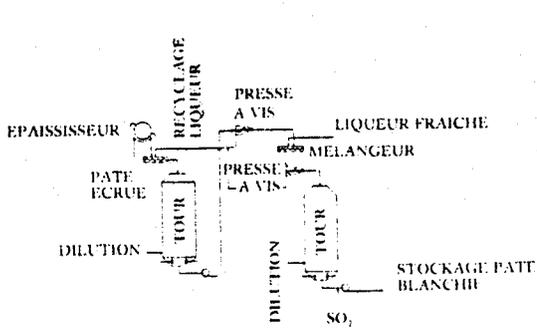


Fig.16: Schéma d'un blanchiment en deux stades

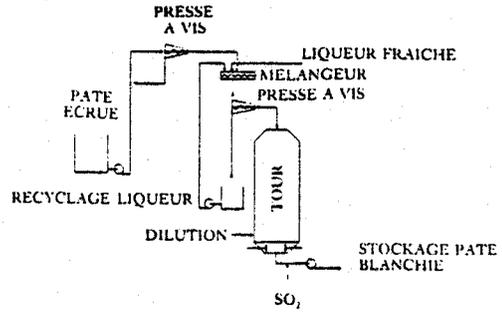


Fig. 17: Schéma du procédé MHC (Médium High Consistency)

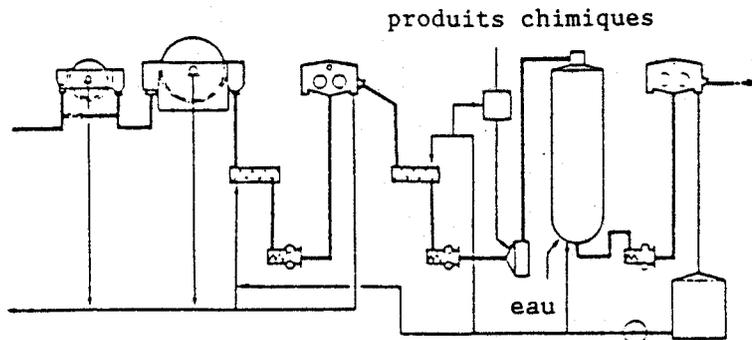


Fig.18: Schéma du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades de la CTMP utilisé à SCA Ostrand

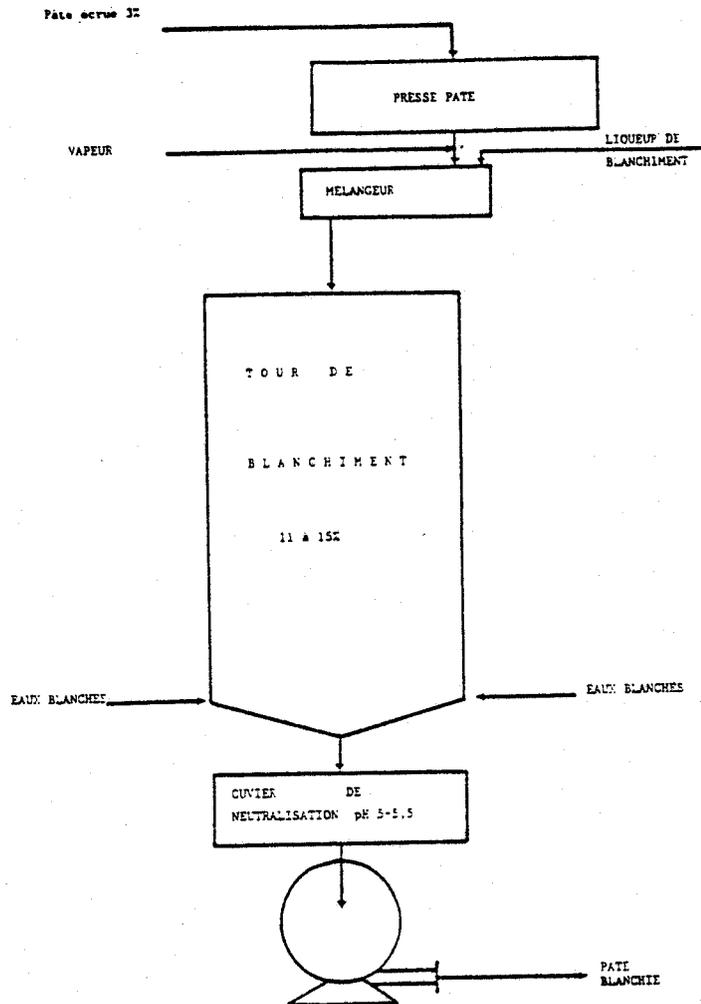


Fig.15: Représentation schématique du blanchiment de la pâte mécanique

- un mélangeur avec une possibilité de réchauffage de la pâte dont l'action est de mêler le plus intimement possible la liqueur avec la pâte,
- une tour de blanchiment qui assure le stockage de la pâte imprégnée de la liqueur pour respecter le temps de contact nécessaire à l'achèvement de la réaction de blanchiment,
- un système d'extraction et de neutralisation de la pâte au bas de la tour de blanchiment pour terminer et stabiliser la réaction de blanchiment.

2) Les récents développements de la technologie de blanchiment

Les études réalisées par Moldenius S. (1984) démontrent que de fortes concentrations de soude et de peroxyde d'hydrogène permettent d'améliorer les critères de résistance de la pâte tout en préservant des blancheurs élevées. Ainsi, de plus en plus, la réaction de blanchiment ne doit plus simplement se contenter de blanchir la pâte, mais elle doit participer à l'amélioration des caractéristiques mécaniques des pâtes. Récemment, LINDAHL A. et al., (1986) ont obtenu ce type de résultats en combinant une action chimique et physique pendant la réaction de blanchiment.

Le deuxième objectif de la réaction de blanchiment est d'obtenir des blancheurs de 82-84 sur de la pâte CTMP de résineux. L'une des options technologiques a été de choisir les fortes siccités, la récupération et le recyclage des résiduels dans le processus de blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Les techniques employées vous sont présentées par les figures 16, 17 et 18. Cette solution technique nécessite un matériel énorme dont le résultat en est une élimination plus grande des métaux, conjuguée à de meilleures conditions d'imprégnation. Actuellement, au regard des résultats de la bibliographie publiée sur ces installations (Moldenius S., 1984) et des échantillons que nous avons analysés, nous pouvons affirmer que les résultats obtenus se traduisent plus par un gain en peroxyde d'hydrogène que par une forte augmentation de la blancheur finale.

3) Avantages de la réaction de blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Cette technique présente de nombreux avantages ; elle est facile et souple à l'emploi, peu dangereuse (HON D.N.S. 1985), et ses produits de décomposition ne sont pas polluants. Elle préserve aussi certaines qualités des pâtes mécaniques, telles que leur haut rendement en fibres, la bonne formation de la feuille sur la machine, l'opacité et une excellente imprimabilité (Hernequez R., 1960). Pourtant, si la mise en oeuvre de cette technologie est assez simple, elle nécessite la maîtrise de nombreux facteurs totalement interdépendants :

- charge en peroxyde d'hydrogène
- l'alcalinité
- concentration de la pâte
- relation entre température et temps de réaction.

K.- LES VARIABLES DU BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'HYDROGENE

1) Préparation de la liqueur de blanchiment

La solution aqueuse ou liqueur de blanchiment mélangée avec la pâte contient du silicate de sodium, de la soude, du peroxyde d'hydrogène et parfois du sulfate ou du chlorure de magnésium. Sa préparation nécessite quelques précautions pour éviter des pertes de produits chimiques par précipitation (Burton J.T., 1985) ou par décomposition avant son application sur la pâte. Dans le processus industriel ces différents composés sont mélangés en cascade dans un bac. La distribution des produits doit se faire dans l'ordre suivant:

- Eau épurée avec ou non du sulfate ou chlorure de Magnésium
- Silicate de sodium
- Soude
- Peroxyde d'hydrogène

Il faut surtout éviter :

- de mettre la soude avant le silicate ce qui précipiterait ce dernier. Le précipité formé colmate les tuyaux de transport de la liqueur et oblige ainsi à des arrêts industriels,
- de mettre le peroxyde d'hydrogène avant le silicate de sodium afin d'éviter sa dissociation prématurée,
- de trop concentrer la liqueur de blanchiment pour éviter, par décomposition violente, une forte perte de peroxyde d'hydrogène.

En industrie papetière, la préparation de la liqueur se fait en continu ou en discontinu. Le premier système est préférable au second car il permet de diminuer le temps de stockage de la liqueur.

2) Influence de la charge en peroxyde d'hydrogène

Comme nous l'avons déjà mentionné, le gain de blancheur est fonction de la charge en peroxyde d'hydrogène. Pour des concentrations supérieures à 4% de ce produit chimique, les gains sont minimes (Lachenal D., 1986). Cette baisse de rentabilité liée au phénomène de plafonnement de la blancheur limite actuellement à 4% les doses de peroxyde d'hydrogène utilisé dans le blanchiment des pâtes mécaniques. Cette quantité économiquement acceptable permet, avec les espèces de bois utilisées, des gains de 18 à 20%, soit des blancheurs finales, dans le meilleur des cas, de 82% sur les résineux (sapins) et 86% sur les feuillus (peupliers).

Notre technologie de blanchiment et le mélange de bois utilisé à Corbehem nous permettent d'obtenir avec cette quantité de produits chimiques des blancheurs de 80 à 81,5% sur la pâte mécanique et de 79 à 80% sur la pâte thermo-mécanique.

3) Rôle de l'alcalinité

L'alcalinité est très importante dans la réaction de blanchiment puisqu'elle favorise la formation de l'anion hydroperoxyl. Dans l'industrie, pour optimiser la réaction de blanchiment, les auteurs conseillent de faire débiter le processus de blanchiment à une valeur de pH comprise entre 10,5 et 11. Des valeurs supérieures favorisent les réactions de décomposition, donc la formation d'entités chimiques inactives pour la réaction de blanchiment. Ce paramètre impose en industrie des doses de soude bien précises qui doivent être adaptées à la concentration en peroxyde d'hydrogène (fig.19, Andrew D.H., Desrosiers P., 1966, conseillent d'augmenter la teneur en soude de 0,2% pour une élévation de la quantité en peroxyde de 0,25%. Ces concentrations de soude doivent être adaptées à chaque système de blanchiment car elles varient légèrement avec la température (Slove M., 1965), la qualité et la concentration de la pâte (Moldenius S., 1986). Ainsi, il existe un rapport H_2O_2 sur alcalinité bien défini ou optimum qui permet d'optimiser le rendement de la réaction de blanchiment.

Mais l'équilibre est fragile et des doses trop fortes de soude injectées initialement entraînent des pertes importantes de blancheur en fin de réaction (Fig.20). Ce phénomène ne peut être complètement expliqué par les pertes dues à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Cet inconvénient est répertorié sous de nombreuses dénominations (Kutney W., 1983), la plus usuelle étant le phénomène de réversion de la pâte. Selon les auteurs ce processus est dû :

- essentiellement à l'excès de soude (Gierer, J., et Imsgard F., 1977)
- partiellement à l'alcalinité (Kutney W. 1983)
- principalement à une forte alcalinité en fin de réaction, combinée avec la présence de métaux principalement le fer (Moldenius S., 1984) (Kutney W., 1983)
- à la libération d'oxygène lors de la décomposition de l'eau oxygénée qui peut, en combinaison avec la soude, générer de nouvelles molécules colorées (Andrew D.H., & Singh R.P., 1979).

L'alcalinité nécessaire à la réaction de blanchiment est obtenue par addition d'hydroxyde de sodium (forme directe) et par apport de silicate de sodium (forme liée). Les travaux de Slove M (1965), ont démontré que 25% de la soude doivent être fournis par le silicate de sodium. Dans la pratique, on limite, au maximum, les concentrations en silicate de sodium, car, bien que des travaux aient démontré que jusqu'à 15% ce produit améliore le rendement de la réaction de blanchiment (Gonzales Sierra, 1979), au dessus de 5% en poids par rapport à la pâte, il a des effets très néfastes (voir tableau n°6, p.21) sur la machine à papier.

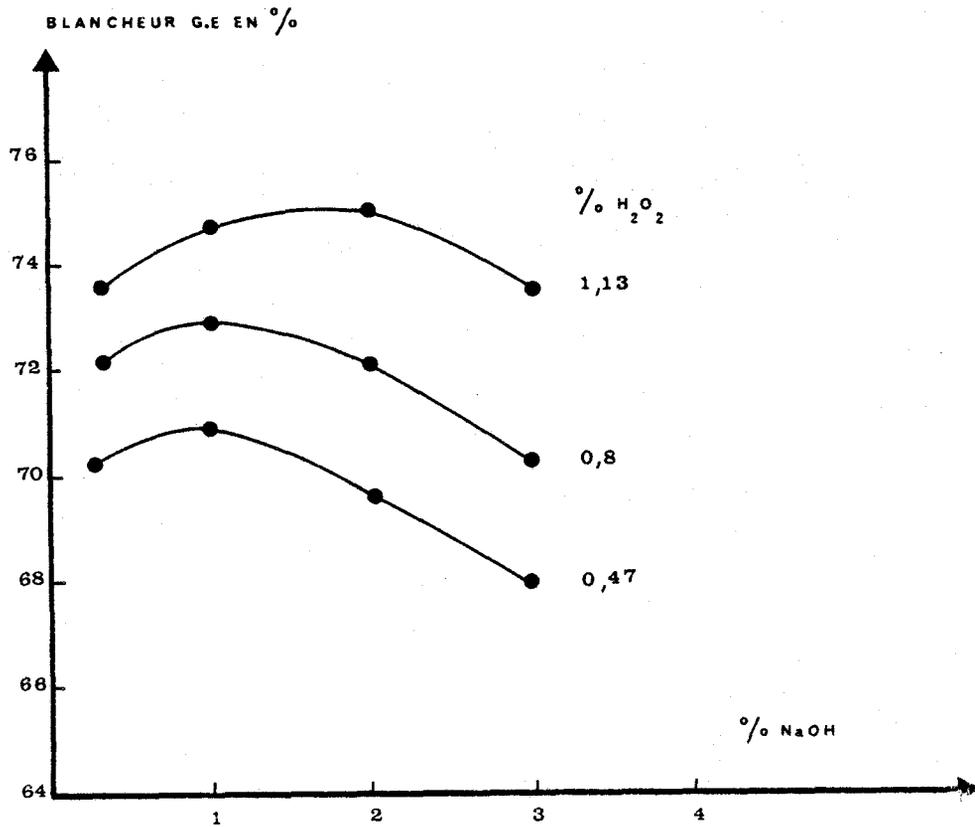


Fig. 19: Ajustement de l'alcalinité en fonction de la quantité de peroxyde d'hydrogène d'après Holladay P.C., Solari J.R., 1963

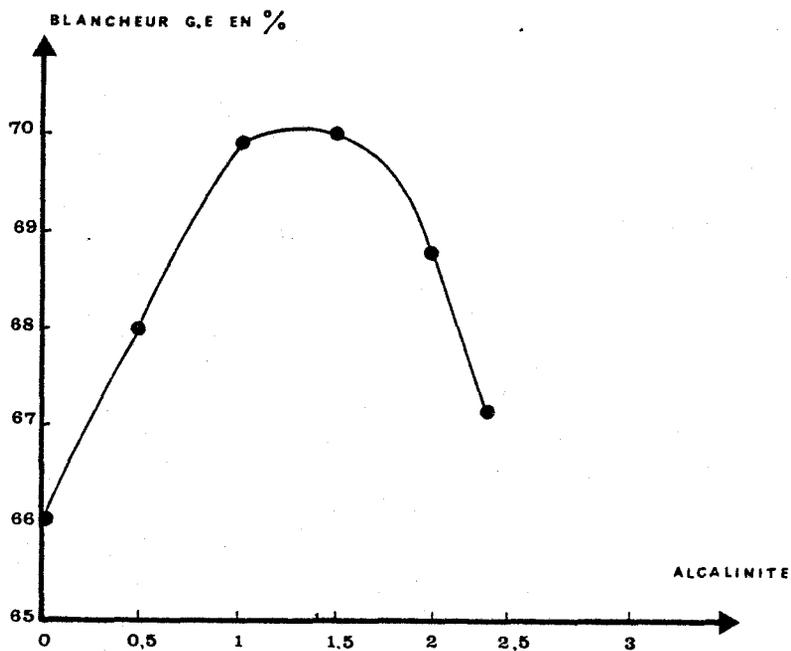


Fig. 20: Influence de l'alcalinité sur le rendement de la réaction de blanchiment (Reichert J.S., Pete R.H., 1949)

4) Importance de la concentration de la pâte

Les premières expériences de blanchiment des pâtes mécaniques ont été réalisées à faibles siccités (3 à 7%). Mais Beeman L.A. et Reichert J.S. (1953), ont démontré qu'une augmentation de la concentration de la pâte améliore fortement le rendement de la réaction. Ces auteurs ont mis en évidence (comme le montre la fig.21) une relation linéaire entre l'augmentation de blancheur, obtenue avec une même quantité de peroxyde d'hydrogène, et la concentration de la pâte.

Ces fortes concentrations de matière sèche ou siccités procurent des avantages comme le gain de blancheur, des temps de réaction plus courts, des économies de vapeur et de produits chimiques (Ali T., 1986). Par contre, elles nécessitent un très gros investissement en matière de pressage et un appareillage spécial pour l'imprégnation de la pâte qui n'était pas disponible au moment du grand développement du blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Ces deux raisons expliquent que les installations des années 1960-1970 se soient orientées, pour améliorer le rendement de la réaction de blanchiment, vers la technologie des blanchiments en une seule étape et à siccités moyennes (10 à 15%).

5) Influence de la température de blanchiment

Une étude menée par RAPSON N.H. et col. (1965) (figure 22) démontre que la température influence fortement le temps et le rendement de la réaction. Ainsi selon ces travaux la réaction est achevée et atteint son optimum de blancheur après 4h, 3h, 2h et 45 minutes respectivement pour des températures de 25, 40, 60 et 70°C. Toutefois entre 40 et 60°C le gain de blancheur est maximum; par contre pour des températures supérieures ou inférieures l'optimum de blancheur est affecté à la baisse. La forte température (120 à 130°C) est l'une des explications avancées des moins bons résultats de blanchiment obtenus en raffineur malgré une siccité très favorable (40%). Les auteurs, cités ci-dessus, conseillent de blanchir à 60°C (fig.23), cette température serait idéale pour la formation de l'anion hydroperoxyl, ce choix est infirmé par les études de Gonzales-Sierra G. et Dence C.W. (1979) qui conseillent la température de 40°C, celle-ci minimiserait les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Une troisième température est utilisée dans les pays scandinaves qui utilisent les nouvelles technologies de blanchiment à fortes concentrations. Ces usines blanchissent à 70-75°C.

L.- PRODUITS SPECIAUX UTILISES DANS LA REACTION DE BLANCHIMENT

1) Acide diéthylène triamino pentacétique (DTPA).

De nombreux produits chimiques ont été testés (Gupta V.N. et Mutton D.B., 1969) pour tenter d'éliminer au mieux les métaux lourds contenus dans le bois ou captés par celui-ci lors de toute la chaîne de fabrication de la pâte mécanique. Le DTPA est le plus efficace et ses complexes sont les plus stables dans les

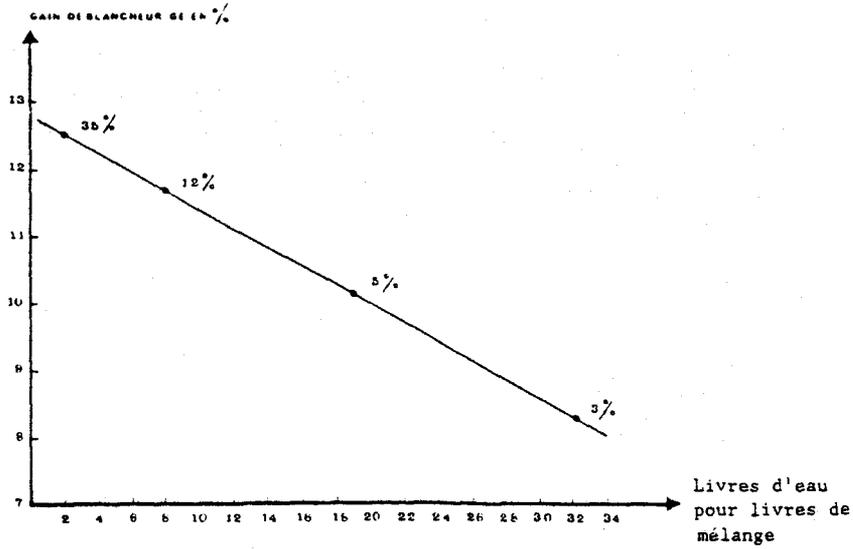


Fig.21: Influence de la concentration de la pâte sur le gain de blancheur d'après Beeman L.A. et Reichert J.S., 1953.
Conditions: Pulpe blanchie avec 2% de peroxyde de sodium.

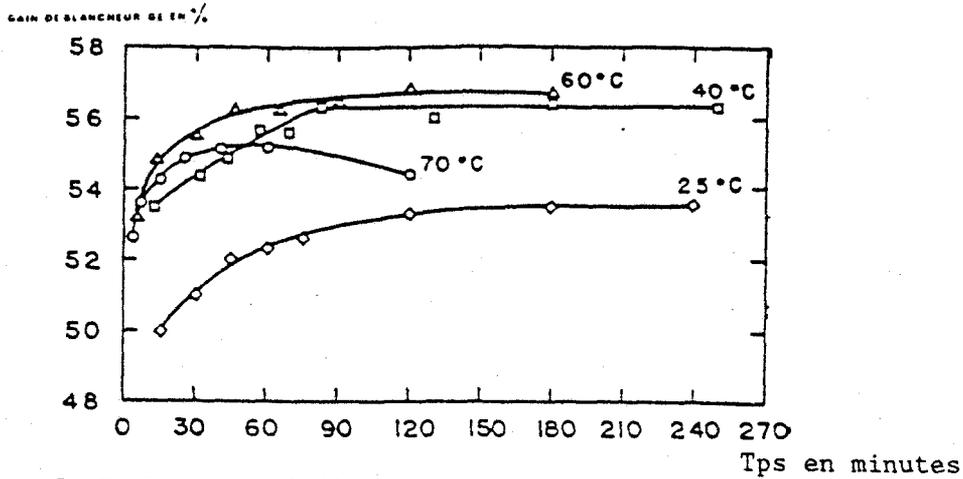


Fig.22: Variation de la blancheur d'une pâte mécanique de sapin du Canada blanchie au peroxyde d'hydrogène en fonction de la température.
Conditions: H_2O_2 1% - concentration 10% pH 10,6 à 11
Neutralisation au SO_2

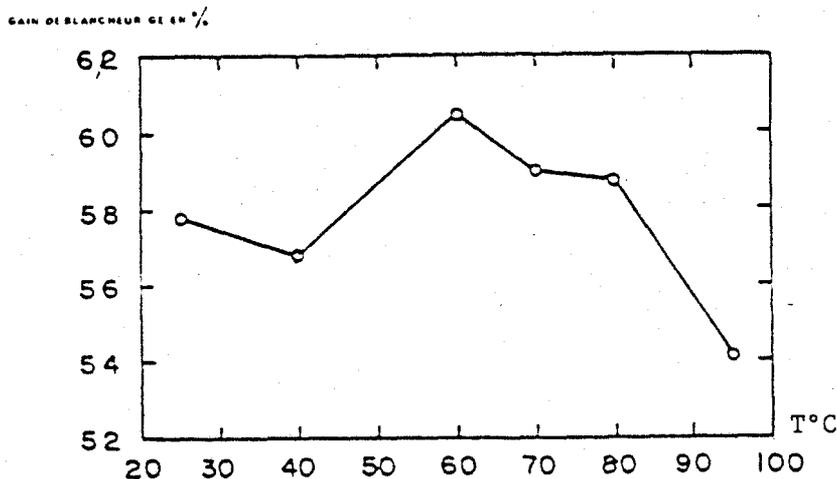


Fig.23: Influence de la température sur le rendement de la réaction de blanchiment d'une pâte mécanique de Sapin du Canada
Conditions H_2O_2 1% Concentration 10% Temps 2h pH 10,8
Neutralisation au SO_2

conditions oxydatives du blanchiment (Bambrick, 1984). Son action chimique se porte principalement sur le manganèse (Gupta V.N., et Mutton D.B., 1969 ; Dick R.H. et Andrew D.H., 1965). Le fer, fortement inséré dans le réseau de la lignine est très peu chélaté. Cette réaction sélective du DTPA vis-à-vis des métaux permet d'améliorer la blancheur de la pâte écrue de 1 à 2 % (Ali T., 1984) et d'augmenter fortement les résiduels en peroxyde d'hydrogène. Schrotes H., 1968, note que l'utilisation de cette molécule permet d'améliorer un peu la blancheur de la pâte écrue mais que ce phénomène n'est pas une indication d'une augmentation de l'appétitude au blanchiment de la pâte. Ce produit chimique joue donc un rôle déterminant dans l'optimisation de la réaction de blanchiment.

Dans le processus industriel le DTPA est ajouté à une pâte de faible siccité (3%) dans un cuvier de manière à lui assurer un temps de réaction supérieur à 15 minutes. Les doses utilisées sont en général de 0,20 % du produit commercial par rapport au poids sec de la pâte. Ces quantités permettent en théorie de chélater 40 ppm de Fer et de Mn et 2 ppm de Cu (Bambrick D.R., 1984). Ensuite, une partie importante des ions chélatés, solubles dans l'eau, est éliminée avec les eaux d'essorage que l'on obtient lors du pressage de la pâte avant la réaction de blanchiment.

Le mode d'action du DTPA se déduit de sa formule chimique. En effet, ce produit sous sa forme de sel pentacétique et un composé chargé négativement. Il va entrer en concurrence avec les complexes métalliques naturels du bois en s'enroulant autour des charges positives du métal (fig.24). Le complexe ainsi formé est soluble dans l'eau et sa stabilité varie avec le pH (fig. 25).

D'après les constantes d'affinités, ce produit chélate de préférence par ordre décroissant le fer, le cuivre et le manganèse (Tableau 7).

2.- Le silicate de sodium

Le silicate de sodium est un produit chimique très utilisé dans la réaction de blanchiment des pâtes à papier depuis les travaux de Reichert J.S. en 1949. Ce composé améliore et stabilise la réaction de blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Son rôle exact dans le mécanisme de blanchiment n'est actuellement pas connu avec certitude. Ce produit présente quelques inconvénients sur la machine à papier, ces problèmes d'exploitation liés au silicate de sodium stimule la recherche de produits de remplacement de ce composé chimique. Mais actuellement, aucun d'eux n'a ni sa fiabilité ni sa rentabilité. Ce composé semble indispensable pour obtenir et maintenir des hautes valeurs de blanc. Le tableau 6 tente de résumer les différentes propriétés et les controverses que suscitent, à l'heure actuelle, le silicate de sodium.

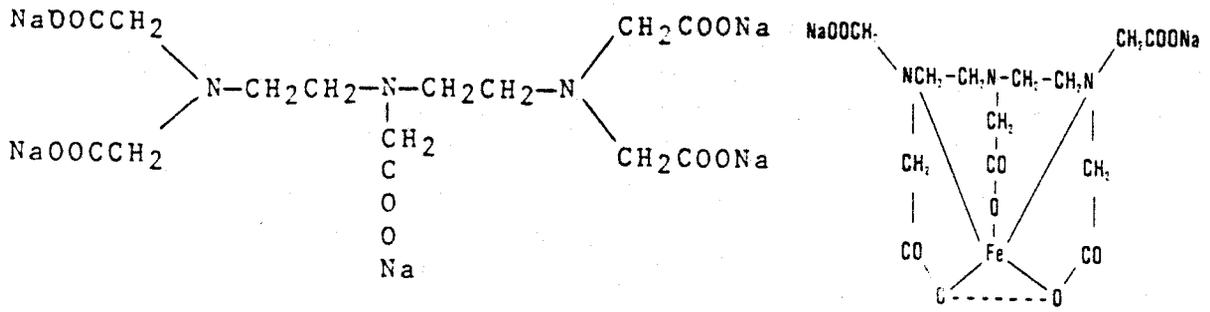


Fig.24: Mode d'action du DTPA

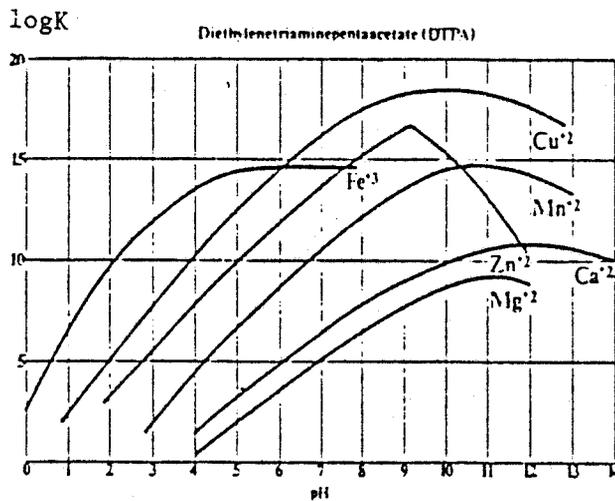


Fig.25: Stabilité des différents chélateurs du DTPA en fonction du pH selon (Bambrick D.R., 1984).

Tableau des Log K de différents métaux			
MÉTAL	DTPA	EDTA	NTA
Aluminium	—	16.1	—
Baryum	8.65	7.6	4.8
Calcium	10.14	10.6	6.4
Cadmium	—	16.5	9.5
Cobalt (III)	15.0	16.1	10.6
Chrome (III)	—	24.0	—
Cuivre (II)	22.10	18.4	12.7
Fer (II)	16.5	14.33	—
Fer (III)	28.6	25.0	15.9
Magnésium	—	8.7	5.4
Manganèse (II)	15.11	13.5	7.4
Nickel (II)	19.60	16.4	11.3
Plomb (II)	—	18.2	11.8
Étain (IV)	—	—	—
Strontium	—	8.6	5.0
Titane (IV)	—	17.3	—
Zirconium	—	—	—
Zinc	16.36	16.6	10.5
Mercure	9.02	8.66	5.4

Tableau 7: Constantes d'affinité de différents complexes.

3) Le sulfate de magnésium

Ce composé est employé en association avec le silicate de sodium. Il permet semble-t-il d'augmenter l'efficacité du blanchiment en amplifiant l'action du silicate de sodium. Toutefois cette particularité se révèle exacte, seulement lors de l'emploi de faibles quantités de silicate de sodium (Burton J.T., 1986).

CONCLUSION

Ainsi, la maîtrise de la réaction de blanchiment nécessite de nombreuses précautions dans la préparation de la liqueur et lors du déroulement de la réaction. Notre première préoccupation sera de vérifier si lors d'un accident de blanchiment l'une de ces précautions fait défaut.

M.- PARTICULARITES DE LA REACTION DE BLANCHIMENT

1) Formation de nouveaux chromophores pendant la réaction de blanchiment

Lors de la réaction de blanchiment on observe des légères baisses de rendement. Ces faibles pertes de matières premières ne sont pas dues à l'anion hydroperoxyl. En effet, dans les conditions alcalines que l'on rencontre dans la réaction de blanchiment, le peroxyde d'hydrogène est incapable d'attaquer le type de phénol que l'on rencontre dans la molécule de lignine (Agnemo R., Gellerstedt G., 1979). Néanmoins, pendant cette réaction chimique, les fortes températures, l'alcalinité, les métaux et les fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène favorisent les différentes réactions de décomposition de cette molécule pour former de l'oxygène et des espèces chimiques oxydantes très réactives comme le radical hydroxyl, hydroperoxyl ou l'oxygène singulet. Ces espèces chimiques sont à l'origine des réactions d'oxydations secondaires qui dégradent la lignine et forment de nouvelles molécules colorées. En particulier, l'oxydation des noyaux phénoliques entraînent la formation de quinones très colorées. grandes consommatrices de peroxyde d'hydrogène (fig.26) l'apparition de ces entités chimiques peut expliquer le phénomène de plafonnement de la blancheur et les fortes consommations en peroxyde d'hydrogène que l'on observe dans les hauts degrés de blanc (Agnemo R., et Gellerstedt G., 1979).

N.- UTILISATION DE LA PATE BLANCHIE

1) Dilution des pâtes

Au bas de la tour de blanchiment, la pâte blanchie doit être fortement diluée (4%) pour pouvoir être pompée. Cette dilution est effectuée par des eaux récupérées lors de l'égouttage de la pâte sur les toiles des machines. Normalement, on utilise les eaux de la machine fabriquant la qualité la plus blanche mais lors de certaines phases des mélanges d'eaux plus ou moins blanches peuvent intervenir. Ce paramètre peut jouer un grand

EFFETS DU SILICATE DE SODIUM

AUTEURS

-
- *Effet tampon-détergent- facilite la
pénétration, inhibe les métaux, protège
contre la corrosion REICHERT J.S.
PETE R.H., 1949
- *Absorbe les métaux lourds sur la
silice colloïdale..... SCHROTER H. 1968
- * Les agents complexants se sont
montrés nettement moins efficaces
au silicate de sodium pour stabiliser
la réaction de blanchiment
- *Agent anti-corrosion..... RASKINA et al., 1966
- *Effet stabilisant dû à la formation de
peroxysilicate..... SLOVE L.M., 1965;
- *Peroxysilicate n'améliore pas le
rendement de blanchiment
*L'emploi de sulfate de magnésium est
inutile lors de l'emploi de quantité
suffisante de silicate de sodium..... BURTON J.T., 1986
- *Diminution du silicate avec
augmentation de la
consistance de la pâte..... ANDREW D.H. and SINGH R.D., 1979
- *Stabilisation du peroxyde d'hydrogène
par la formation d'un complexe entre le
peroxyde d'hydrogène et l'acide silicique
libre..... DICK R.H. et ANDREW S.D.H. 1965
- *Sur une pâte non traitée par un chélateur
50% de son effet est dû à son pouvoir
chélatant sur les métaux.
*Pour une pulpe non traitée par un chélatant
optimum en alcalinité dépend du dosage en
silicate de sodium..... ALI et al., 1985
- *Encrase les équipements, fil feutre
de la machine à papier
- *Agent mouillant..... SLOVE L.M., 1965
- *Inhibe préférentiellement le manganèse..... GONZALES-SIERRA G. and DENCE C.W., 1979
- *Silicate de sodium ralentit la vitesse
de réaction en diminuant le pH, donc la
formation OOH^- , pour une même alcalinité
- *20% de son effet sont dûs à l'augmentation
de la force ionique
*20% de son effet sont dûs à l'augmentation
de l'alcalinité
*N'a pas d'effet tampon..... KUTNEY G.W., 1984
- *Fixation du silicate de sodium sur la
fibre..... KUTNEY C.W. et EVANS T.D., 1983
- *Un complexe silicate-Cuivre catalyse la
décomposition de H_2O_2 BURTON J.T. et CAMPBELL L.L., 1985;
PERO R.W. et DENCE C.W., 1983
- *Le silicate de sodium diminue les réactions
moléculaires de la décomposition du peroxyde
d'hydrogène..... PERMINOV E.D. et al., 1976
-

Tableau 6: Propriétés du silicate de sodium selon la bibliographie

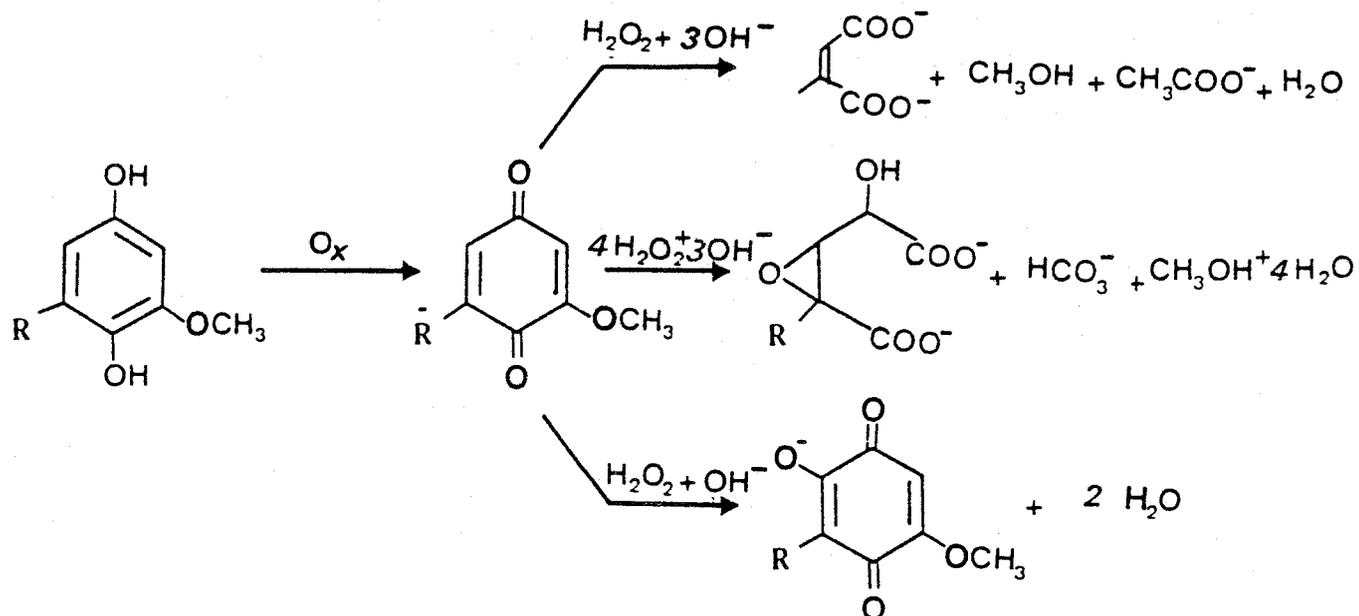


Fig.26: Réaction du peroxyde d'hydrogène avec des composés quinoniques.
 Ox: produits de décomposition du peroxyde d'hydrogène

rôle dans la perturbation de la blancheur après la réaction de blanchiment.

2) réversion de la blancheur

L'une des principales critiques faite au sujet des pâtes mécaniques blanchies au peroxyde d'hydrogène est la faible stabilité de leur blancheur. Ces pâtes blanchies jaunissent très rapidement à la lumière. Le mécanisme de jaunissement est en partie élucidé. Il nécessite de la lumière et de l'oxygène (Lachenal D., 1984). Le résultat chimique final est la formation de quinones colorées. L'emploi de la couche sur le papier et de certains composés chimiques comme l'oxyde de titane qui forme un écran protecteur vis à vis des rayonnements cosmiques permet de ralentir ce phénomène de jaunissement mais actuellement les autres solutions proposées ne sont pas économiquement acceptables.

0.- INVENTAIRE DES CAUSES D'UN ACCIDENT DE BLANCHIMENT

1) Causes possibles

Tout le long de la fabrication de la pâte de nombreux facteurs peuvent perturber la réaction de blanchiment. Dans le tableau qui suit nous en faisons l'inventaire avec leurs répercussions sur la blancheur écrue, blanchie et les solutions industrielles qui nous sont proposées.

	Influence néfaste sur la blancheur écrue	Influence néfaste sur la pâte blanchie	Solution
CAUSES BIOLOGIQUES			
Mauvaise composition du mélange des bois	oui	oui	Vérification de bonne composition
Mauvais écorçage des bois	oui	oui	Amélioration de l'écorçage
Mauvais état biologique des bois	oui	oui	Diminution des temps de stockage bois
Mauvais état biologique des eaux	non	oui	Diminution du temps de stockage de la pâte
CAUSES THERMIQUES			
Mauvaises régulations thermiques pendant le défibrage	oui	oui	Diminution de la température de défibrage

CAUSES CHIMIQUES

Augmentation des taux de fer	oui	oui	DTPA
Augmentation des taux de manganèse	non	oui	DTPA
Oxydation pendant le défibrage de composés présents dans le bois	oui	oui	Diminution de la température, DTPA, sulfite de sodium

CAUSES LIEES AU BLANCHIMENT

Alcalinité trop forte	oui	oui	Recherche de l'optimum
Température de blanchiment trop élevée < 70°C	non	oui	Diminution de la température
Siccité trop faible	non	oui	Augmentation de la siccité et du peroxyde d'hydrogène
Temps de réaction trop court	non	oui	Température trop faible du blanchiment Augmentation du temps de contact
Apparition de molécules colorées liée à la technologie, résistantes au peroxyde d'hydrogène	non	oui	Blanchiment à l'hydrosulfite

CAUSES LIEES A LA DILUTION SORTIE
TOUR DE BLANCHIMENT

Mélange d'eaux moins blanches	non	oui	Modification de la dilution
-------------------------------	-----	-----	-----------------------------

2) Causes improbables

a) étude de la cinétique de blanchiment des pâtes mécaniques de Corbehem

* déroulement de la réaction de blanchiment

Le bois est une matière première très hétérogène, il est donc utopique, dans un processus industriel, de se trouver toujours à l'optimum de blanchiment. Pour approcher au plus près ce point idéal, chaque jour nous effectuons au laboratoire un suivi de la réaction industrielle de blanchiment en traçant, en fonction du temps, les courbes de variation:

- de l'indice de blanc
- du pH de la pâte imprégnée de la liqueur
- de l'alcalinité et du peroxyde d'hydrogène résiduels

L'analyse de ces courbes, dont l'allure générale vous est donnée dans les figures 26 et 27, fait apparaître que:

- l'évolution du blanc, du peroxyde d'hydrogène et de l'alcalinité résiduels sont très rapides dans le premier quart d'heure,
- dans nos conditions industrielles, pour obtenir le maximum de blanc, la réaction de blanchiment

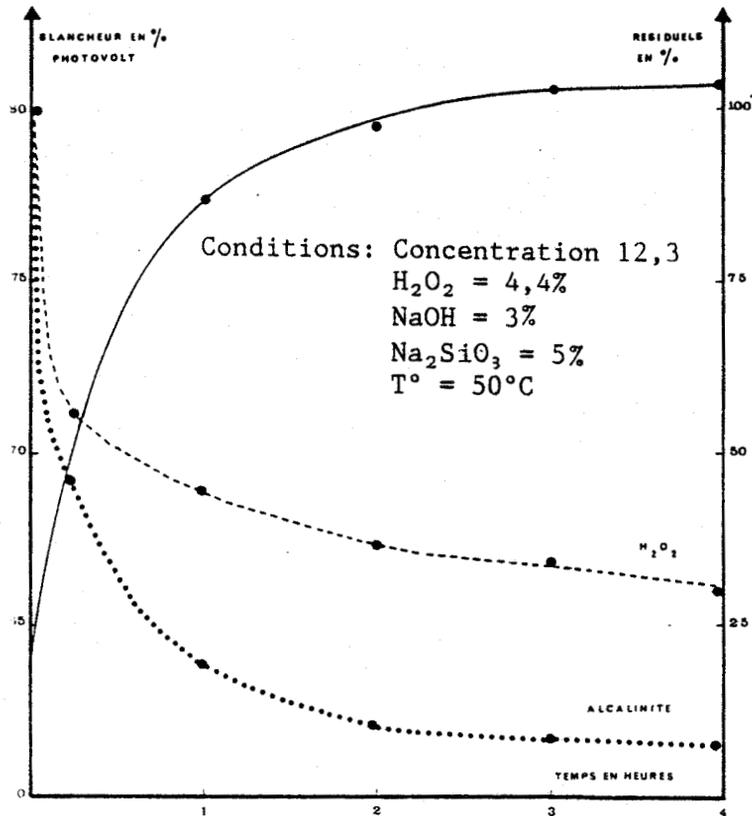


Fig.27: Evolution de la blancheur, de l'alcalinité et du peroxyde d'hydrogène pendant la réaction de blanchiment de la pâte mécanique

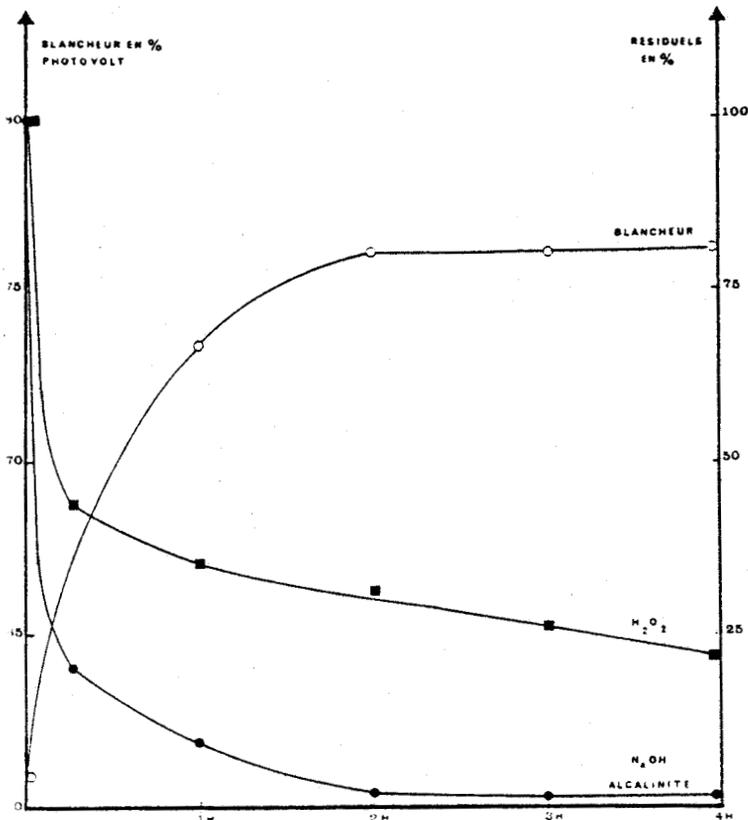


Fig.28: Evolution de la blancheur, de l'alcalinité et du peroxyde d'hydrogène pendant la réaction de blanchiment de la pâte thermomécanique
 Conditions: Concentration 15,2; $H_2O_2 = 2,4\%$; $Na_2SiO_3 = 5\%$; $T^\circ = 58^\circ C$

- nécessite des temps de contact supérieurs à 3 heures pour la pâte mécanique et 2 heures pour la pâte thermo-mécanique,
- l'alcalinité résiduelle est quasiment nulle après 2 heures de réaction,
 - le pH de la pâte se stabilise entre 9 et 9,5 en fin de réaction de blanchiment,
 - en fin de réaction de blanchiment, la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduel est supérieure à 20%. "Ce taux serait le garant d'une bonne cinétique de blanchiment" (Ali T. et al., 1984).

Dans la pratique, les temps de réaction sur la pâte mécanique s'échelonnent selon la demande des machines, entre 2h30 et 8h. Les siccités varient entre 11 et 13% et les températures au moment de l'imprégnation sont comprises entre 45 et 55°C. En ce qui concerne la pâte thermo-mécanique, les temps de contact varient selon la même gamme de temps, par contre, les siccités et la température sont respectivement comprises entre 15 et 18% et 55 et 65°C.

CONCLUSION

Cette étude pratique de nos conditions de blanchiment nous démontre que les temps de réaction, la température et les siccités lors de la réaction de blanchiment sont convenables et ne peuvent engendrer les accidents de blanchiment. Toutefois, lors du fonctionnement maximum du blanchiment de la pâte mécanique, on peut remarquer que des temps de réaction de 2h30 et des siccités de 11% ne représentent pas les conditions idéales pour optimiser la réaction de blanchiment. Mais cette caractéristique technologique du blanchiment de la pâte mécanique et les baisses de rendement qu'elle entraîne sont parfaitement connues des responsables de fabrication.

* expériences de l'accident de blanchiment de février 1984

Pendant cet accident de fabrication de la pâte mécanique, un certain nombre de causes possibles ont pu être éliminées. Ainsi, la composition du bois était correcte, la liqueur de blanchiment était conforme en qualité et en quantité aux normes demandées, la température de blanchiment et le temps de réaction étaient respectés, la température de défibrage semblait normale, enfin le circuit des eaux de dilution de la sortie tour était correct. Des hypothèses possibles de cet accident de blanchiment, il nous reste:

- les causes biologiques
- les causes chimiques
- et peut être les causes thermiques.

CONCLUSION GENERALE

Les différentes formes de stockage du bois dans une papeterie entraînent des phénomènes biologiques qui peuvent nuire à la réaction de blanchiment. Ainsi, le stockage du bois sous forme de plaquettes ou de rondins à l'air libre favorise des dégradations et des colorations qui sont généralement dues à son invasion par de nombreuses espèces de champignons.

Le premier problème biologique qui nous est posé est donc de connaître l'impact exact de ces micro-organismes sur la blancheur, l'aptitude au blanchiment du bois et la réaction de blanchiment.

Pour mieux appréhender ce problème nous avons :

- identifié, isolé et purifié les différentes espèces de champignons se développant pendant son stockage sur le parc,
- surveillé l'évolution de ces micro-organismes dans le temps et l'espace;
- testé en laboratoire l'impact de chaque espèce sur la blancheur et la réaction de blanchiment,

Le second problème biologique se situe après la transformation du bois en pâte mécanique. En effet, en suspension dans l'eau, le bois apporte de nombreux éléments nutritifs qui favorisent en particulier le développement d'un second type de micro-organisme : les bactéries. Celles-ci peuvent, par leur nombre, fortement perturber la réaction de blanchiment. Nos études devront donc :

- identifier le principal type de micro-organismes présent avant la réaction de blanchiment,
- mettre en évidence et mesurer l'activité catalasique des eaux avant le blanchiment,
- au laboratoire, mesurer l'influence de la catalase sur la réaction de blanchiment,
- évaluer le taux admissible de bactéries pendant la réaction de blanchiment,

Le troisième problème est chimique. Les bois contiennent des quantités très variables de métaux très réactifs vis à vis du peroxyde d'hydrogène. L'étude entreprise devra :

- connaître les taux de métaux présents sur les espèces de bois utilisées à Corbehem,
- surveiller les variations des taux de métaux présents avant la réaction de blanchiment,
- tester l'efficacité du traitement de la pâte par les différents chélateurs de métaux qui sont utilisés avant et pendant la réaction de blanchiment.

La quatrième phase liée au problème thermique de l'exploitation a été:

- de suivre la variation de température pendant le défibrage pour nous permettre de retenir ou non cette hypothèse.



C H A P I T R E I I

ETUDE BIOLOGIQUE



ETUDE BIOLOGIQUE

A.- INTRODUCTION

Lors de l'accident de février 1984, l'apparition à la fin du problème de blanchiment d'une couleur orange sur les toiles de la machine 2, et l'identification dans ces eaux blanches d'une grande quantité de champignons du genre Cladosporium, ont conduit les industriels à émettre l'hypothèse que l'origine du défaut de blanchiment était une cause biologique. Cet état d'esprit de l'époque nous a donc conduit à entreprendre une étude générale de la biologie des bois et des eaux.

1) Evolution biologique du bois pendant son stockage

Pour appréhender ce problème, nous avons entrepris une étude pour identifier les champignons se développant sur les rondins et les plaquettes pendant leur stockage. Pour ce faire, nous avons mis en place un contrôle systématique composé d'une campagne de prélèvements et d'identification par semaine pendant les six premiers mois de ce projet, ensuite, avec l'expérience, nous nous sommes contenté d'un contrôle visuel sauf lors d'un accident de blanchiment où nous refaisons des prélèvements intenses avec identification des genres. Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau n°1, ils nous suggèrent plusieurs commentaires.

- la présence des basidiomycètes sur les rondins de feuillu dénote un état de décomposition avancé. En effet, ces champignons s'attaquent à la structure du bois puisqu'ils dégradent de manière simultanée la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. En général, ils sont regroupés dans des secteurs très limités de la pile de bois qui correspondent à la quantité transportable par un ou deux camions. Cette observation suggère que les rondins de feuillu avant leur déchargement à Corbehem, ont été stockés dans de mauvaises conditions. En quantité, ce bois fortement contaminé ne représente qu'un faible pourcentage du stock. De plus, pendant nos contrôles, les zones saines de la pile de feuillu n'ont pas montré de phénomènes de colonisation par les basidiomycètes. Ces deux faits suggèrent que la question de la présence des basidiomycètes sur les rondins de feuillu se situe en amont de la papeterie. Enfin, pendant toute notre période de surveillance, nous n'avons jamais pu corrélérer le déclenchement d'un accident de blanchiment avec l'utilisation d'un lot de bois envahi par ces champignons. Cette observation nous amène à penser que la présence des basidiomycètes ne représente, dans le cadre de notre étude, qu'un problème mineur qui peut être résolu en modifiant la politique d'approvisionnement.

- Le deuxième groupe de champignons que nous avons identifiés sur les différents modes de stockage du bois appartient à la classe des champignons zygomycètes et ascomy-

	Rondins	Plaquettes	Feuillu	Résineux
<u>Classe des Ascomycètes</u>				
Trichoderma	++++	++++	oui	oui
Pénicillium	+++	+++	oui	oui
Graphium	+++	+++	non	oui
Aspergillus	++	++	oui	oui
Cladosporium	x	+	oui	oui
Botrytis	x	+	non	oui
Stysanus	x	+	x	oui
Tricothécium	x	+	+	oui
Alternaria	x	+	x	oui
Ceratocystis	x	+	x	oui
<u>Classe des Zygomycètes</u>				
Rhizopus	++	++	oui	oui
Mucor	++	++	oui	oui
<u>Classe des Basidiomycètes</u>				
Pleurote cornucopie	++	x	oui	x
Pholiota destruens	+	x	oui	x
Trametes Versicolor	+	x	oui	x
Schizophyllum commune	+++	x	oui	x
Coprinus	x	++	oui	x
++++ très fréquent		++ peu fréquent		
+++ fréquent		+ exceptionnel		

Tableau n°1: Les différents genres de champignons identifiés lors de notre étude

tes, ces champignons ayant toujours été identifiés sous leurs formes imparfaites. Les faits marquant de cette étude sont que sur les rondins les genres trouvés n'ont évolué ni en quantité ni en qualité, or, pendant cette période la fabrication de la pâte mécanique a connu de nombreux problèmes de blancheur de la pâte écrue et blanchie. Par contre, sur les plaquettes selon la durée de stockage les différences de flore sont très importantes. En règle générale, sur les deux modes de stockage du bois, le genre Trichoderma est très représenté. Ce champignon cellulolytique est un pionnier, il envahit très rapidement les matières végétales. Il émet aussi des substances volatiles très toxiques vis à vis de nombreuses espèces de champignons. Il n'est donc pas étonnant de le retrouver sur le bois en grande quantité et rarement associé avec d'autres espèces. Toutefois, pendant l'automne 1985, nous avons observé une explosion en quantité du genre Graphium principalement sous l'écorce des rondins de sapin. Ce champignon est bien connu pour se développer sur des bois verts au détriment des substances toxiques appartenant à la famille des résines. Ces molécules ont des propriétés fongicides, ainsi ce champignon démontre au papetier que son bois est bien vert mais, en contre partie, en le détoxifiant, il le prépare à des invasions ultérieures. Pourtant ces phénomènes biologiques importants et les processus connus de coloration du bois qu'ils entraînent n'ont jamais pu être corrélés avec un accident de blanchiment de la pâte mécanique.

- Sur les tas de plaquettes, malgré nos multiples investigations, nous n'avons jamais mis en évidence de champignons thermophiles. Ces champignons ont été recherchés car ils ne se développent qu'en milieu chaud, ils sont donc caractéristiques d'un échauffement de la pile lié aux réactions de fermentation donc à la multiplication en grande quantité de micro-organismes. De plus, pendant les hivers 1985-1986 en dehors des périodes de très grands froids, nous avons constaté que les piles de plaquettes gelaient très facilement en profondeur. Ces deux observations démontrent que les phénomènes de fermentations dues aux microorganismes sont très réduits puisqu'il n'y a pas d'échauffement de la pile de bois.

- Dans notre quête, nous n'avons jamais mis en évidence le genre Cladosporium sur les rondins, par contre, nous l'avons retrouvé en une occasion bien particulière sur une vieille pile de plaquettes de feuillu.

B.- ETUDE EXPERIMENTALE

Pour retenir ou non l'hypothèse biologique génératrice d'un accident de blanchiment nous avons entrepris une étude théorique au laboratoire pour mesurer, dans le temps et dans des conditions bien contrôlées, l'influence de chaque genre de champignon imparfait sur la blancheur du bois.

a) Expérience n°1

Genre	Incubation en jours		
	10 J.	23 J.	45 J.
Témoin	48,5	47,5	48
Cladosporium cladosporoides	41	38	38
Aspergillus	46,5	43,5	43
Graphium	49	46,5	46
Trichoderma	49	48,5	46,5
Stysanus	45,5	42	39

b) Expérience n°2

Genre	Incubation en jours		
	15 J.	29 J.	63 J.
Témoin	45,5	43,5	44,5
Alternaria	40	35,5	33
Tricothécium	42,5	42,5	X
Pénicillium	40,5	X	38,5
Mucor	42,5	40,5	42
Pénicillium	44	43,4	X
Aspergillus	44,5	43,5	43,5
Trichoderma viride	43,5	41,5	42
Trichoderma viride	43,5	43,5	44
Mucor	43,5	42	42
Pénicillium	42,5	40	41,5

Tableau n°2: Influence des champignons imparfaits sur la blancheur du sapin en fonction du temps.

1) Influence des champignons imparfaits sur la blancheur du bois

La présence des basidiomycètes étant un épiphénomène dans la colonisation des bois stockés à Corbehem, nous nous sommes, au laboratoire, plus particulièrement attachés à tester l'influence des champignons imparfaits sur la blancheur du bois. La réalisation de cette expérience a été menée sur le sapin. En effet, il intervient pour 75% dans le mélange de bois contre 20% pour le feuillu et 10% pour le pin. En quantité il est donc plus susceptible d'être attaqué par les champignons que les autres espèces. Dans un premier temps nous l'avons réduit en copeaux, puis en sciure. Ensuite, nous en avons déposé 30g sec avec 250ml H₂O osmosée, contenant 3g/l de NH₄NO₃ à pH 6,9, dans des fioles de Roux. Le tout a été stérilisé à 0,4 atmosphère pendant 15 minutes. L'ensemencement de chaque fiole a été réalisé avec 10ml H₂O stérile contenant une quantité connue de spores de chaque genre de champignons imparfaits préalablement purifiés. La purification de chaque espèce a été menée en plusieurs étapes. Tout d'abord les prises d'échantillons de plaquettes ou les prélèvements sur les rondins ont été ensemencées sur des boîtes de malt ; après 72 heures de culture à 25°C nous avons commencé nos identifications. Chaque genre différent a tout d'abord été remis en culture sur boîte de malt, ensuite chaque espèce isolée a été purifiée sur milieu de rolin et/ou sur malt contenant un mélange de streptomycine à 30 µg/l et de tétracycline à 10 µg/l pour éliminer les bactéries. L'amplification et le maintien des cultures pures ont été faits sur tube 16x160mm contenant 5 ml de malt. Les spores pour ensemencer le bois ont été récupérées avec de l'eau stérile, chaque suspension a fait l'objet d'une numération sous microscope à l'aide d'un hématimètre. Après ensemencement d'une quantité connue de spores dans chaque fiole, le tout a été incubé dans des chambres éclairées 12 heures et maintenues à 25°C.

2) Résultats

Les résultats obtenus démontrent que tous les genres de champignons imparfaits identifiés sur les bois pendant leur stockage, ont un effet néfaste sur la blancheur du bois. La perte de blancheur est très variable selon le genre testé (tableaux 2). Pour ne parler que des champignons les plus communs, les plus agressifs ou les plus utiles pour la suite de notre étude ; les Trichoderma et les Mucor ont très peu d'influence sur la blancheur du bois. Les chutes sont faibles mais très rapides dans le temps puisque la perte est acquise après 2 semaines pour être stable ensuite. L'amplitude du phénomène n'est que de 1 à 2% même après plus de 60 jours de culture. Pour les champignons les plus agressifs la perte de blancheur varie et évolue différemment selon l'espèce testée. Ainsi la perte de blancheur est de 7,5% en 10 jours pour le Cladosporium cladosporoides, ensuite la coloration progresse plus lentement dans le temps pour atteindre et se stabiliser à 10% de perte après 23 jours de culture. Pour les genres Styranus, graphium et alternaria, la chute de blancheur est plus progressive dans le temps, elle atteint

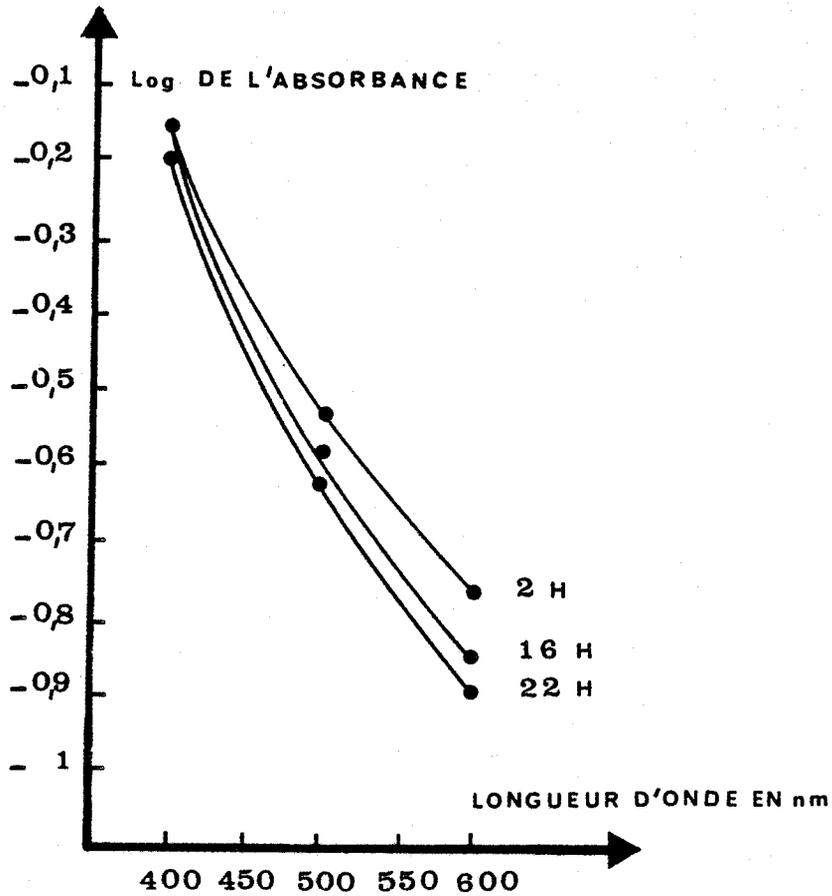


fig.1: Variation du log de l'absorbance de la mélanine en fonction de la longueur d'onde et du temps

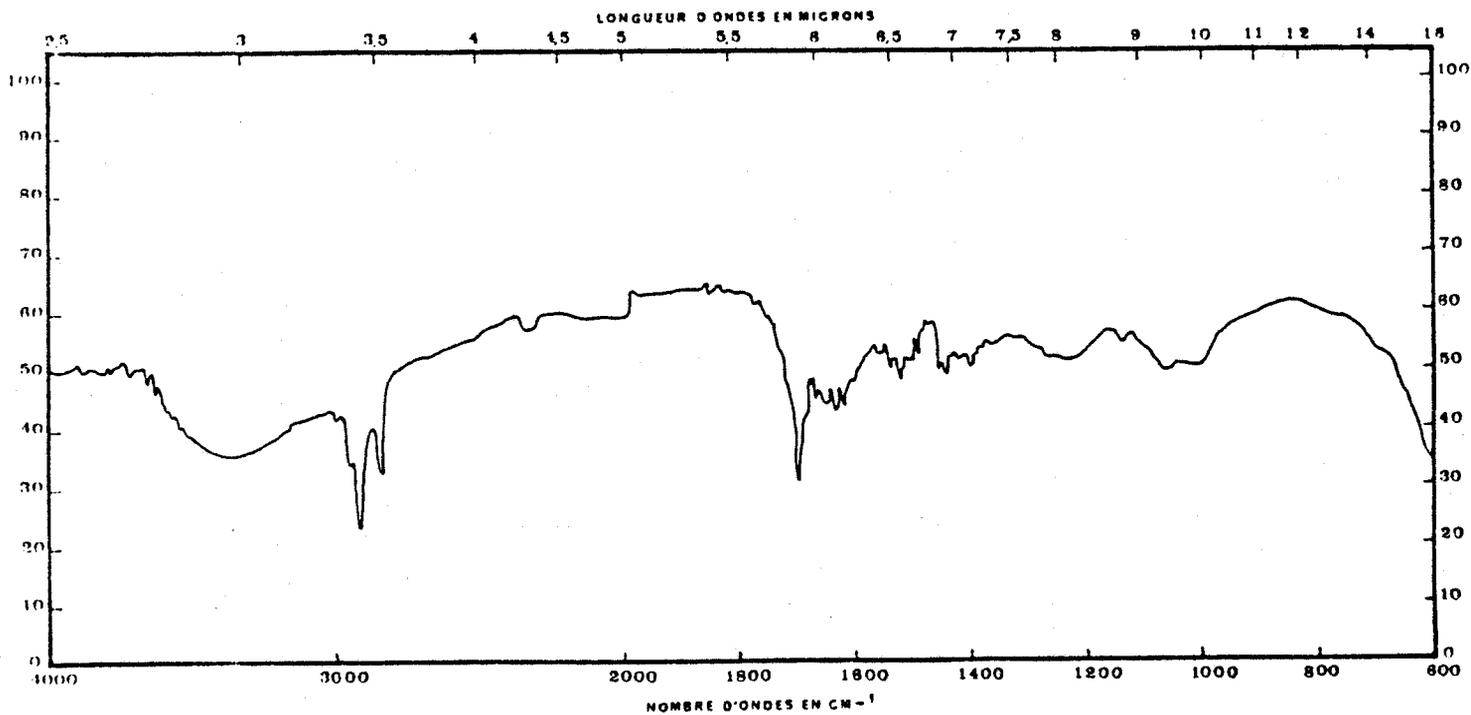


fig.2: Spectre infra-rouge de la mélanine

toutefois 9% et 3% pour le premier et le second après 45 jours de culture, et 11,5% pour le troisième après 63 jours de culture. Quant à l'influence du genre Penicillium, le phénomène est en général peu marqué mais il varie fortement avec l'espèce testée. L'analyse plus fine des résultats démontre que les espèces les plus néfastes pour la blancheur du bois ont en commun la capacité de produire un pigment brun bien particulier: la mélanine.

C.- IDENTIFICATION CHIMIQUE DU PIGMENT

1. Purification du pigment

L'identification du pigment a été entreprise sur le Cladosporium cladosporoides. Il a été mis en culture dans 10 fioles de Roux contenant 100ml de malt liquide à 25°C pendant 10 semaines. Ensuite, le mycélium a été récupéré par filtration et broyé à l'ultraturax, puis nous avons extrait le pigment à 100°C pendant 1 heure avec de la soude 0,5 N. Le jus brun obtenu a été filtré et centrifugé à 10 000 tr/min pendant 5 minutes jusqu'à la disparition totale de l'amas formé par les débris cellulaires. La précipitation du pigment s'est faite en acidifiant le milieu à pH2 avec du HCl concentré. Le précipité a été récupéré par centrifugation à 10 000 tr/min pendant 10 minutes. Il a été redissout dans NaOH 0,5 N et a subi une deuxième purification.

2. Caractérisation du pigment

Une partie du pigment a été analysé en spectre IR, une autre dissoute dans du Na OH 0,5 N a été observé dans le visible entre 400 et 600nm.

Le spectre IR présente quatre bandes d'absorption à 3, 3,5 , 5,9 , et 6,1 μm . La première est attribuée au groupement OH, la seconde à la liaison -CH, la troisième est significative d'un groupement phénolique ou carboxylique, la quatrième est caractéristique d'un H lié à une quinone ou à un groupement carboxyl conjugué.

Le spectre visible ne montre pas de pic d'absorbance particulier mais une courbe dont le log de l'absorbance diminue en fonction de la longueur d'onde (Lingappa Y. et col. 1963) et du temps de stockage. De plus, notre précipité est noir et il est insoluble dans l'eau, l'acétone, l'éthanol et le chloroforme. Tous ces critères que nous venons de décrire démontrent que le pigment produit par le Cladosporium cladosporoides appartient à la famille des mélanines (Ellis D.H. et Griffith D.A., 1974).

D.- INFLUENCE DE LA MELANINE SUR LA REACTION DE BLANCHIMENT

Le bois ayant été en contact avec des champignons imparfaits, se blanchit moins bien (Tableau 3). Les taux de blancheur atteints sont toujours inférieurs au témoin malgré un gain en blancheur supérieur. Ce dernier paramètre démontre qu'une partie du pigment est blanchi dans nos conditions industrielles mais insuffisamment pour retrouver le niveau normal. Ensuite, nous

	Blancheur initiale	Blancheur finale	% H ₂ O ₂ résiduel
Témoin	47,5	62,5	15
Cladosporium cladosporoïdes	38	59	21
Aspergillus	43,5	60,5	17

Tableau n°3: Influence de deux champignons imparfaits sur le rendement de la réaction de blanchiment

	Bois stérilisé	Bois stérilisé cladosporium
Résiduels H ₂ O ₂		
15'	48,5	49,5
60'	44	41,3
120'	41,3	39,8
Résiduels alcalinité		
15'	21,7	22,8
60'	8,2	9
120'	5,2	6,5
Blancheur	47	37
	59	53
	62	58
Blancheur finale	64	59,5
Gain de blancheur	17	22,5
Perte de blancheur		-4,5

Tableau n°4: Influence de la coloration du bois par le Cladosporium cladosporoïdes sur le rendement de la réaction de blanchiment

avons voulu savoir si le pigment modifiait fortement la cinétique de blanchiment. Toutefois, pour éliminer le risque d'erreur que peut engendrer la catalase produite par ses champignons, nous avons travaillé sur deux lots identiques de bois stérilisés à 100°C pendant 10 minutes. Les résultats obtenus confirment la baisse de rendement de blancheur du bois ayant été en contact avec le Cladosporium cladosporoides, par contre nous n'observons aucune modification de la cinétique de blanchiment (Tableau n°4).

E.- CONCLUSIONS DE NOS ETUDES DE LABORATOIRES

Il apparait clairement que les champignons imparfaits ont un effet néfaste, qui progresse avec le temps, sur la blancheur et l'aptitude au blanchiment du bois. Dans ce processus le Cladosporium cladosporoides a une action rapide et déterminante. Ainsi, à la lumière de nos expériences de laboratoire, l'hypothèse biologique pouvant engendrer un accident de blanchiment est plausible. Toutefois, nos observations sur le terrain infirment ce résultat puisque nous n'avons jamais en évidence cette espèce sur les rondins et les explosions d'un genre particulier n'ont jamais été corrélées avec l'apparition d'un accident. Il y a donc antinomie entre nos observations industrielles et les faits de laboratoire. Pour tenter d'apporter une réponse définitive à cette hypothèse biologique, nous allons faire appel à nos études de terrain et à la bibliographie.

F.- ETUDES INDUSTRIELLES

1) Influence de notre étude biologique

a) Importance de notre étude biologique

Devant l'ampleur des phénomènes biologiques sur la blancheur des bois, la politique d'approvisionnement et la gestion des stocks ont été modifiés pour diminuer au maximum les temps de stockage du bois. Cette réorganisation a permis de diminuer la durée de stockage des plaquettes de trois semaines à 10 jours en moyenne tandis que pour les rondins nous sommes passés de 6 à 2 mois.

b) Répercussions industrielles

Cette réorganisation des stocks a eu des résultats très inégaux selon le type de pâte produite. Il nous faut distinguer le cas de la PTM de celui de la PM. Ainsi, la diminution du temps de stockage des plaquettes a entraîné une nette amélioration de la blancheur de la pâte thermomécanique écrue. Ce résultat s'est concrétisé par l'élévation des normes de fabrication de 54-58% à 58-62% en 1986 et à 60-64% en 1987. Par contre, cette nouvelle organisation n'a eu aucun effet sur le niveau de blancheur de la pâte mécanique écrue malgré une nette amélioration de l'état biologique des feuillus ; en effet, pendant nos campagnes de surveillance, les basidiomycètes ont presque totalement disparu des rondins de feuillus. Cette observation montre que l'état biologique des bois s'était amélioré mais il confirme aussi notre hypothèse que les champignons imparfaits et les basidiomycètes ne représentent pas un problème majeur dans les phénomènes de chute

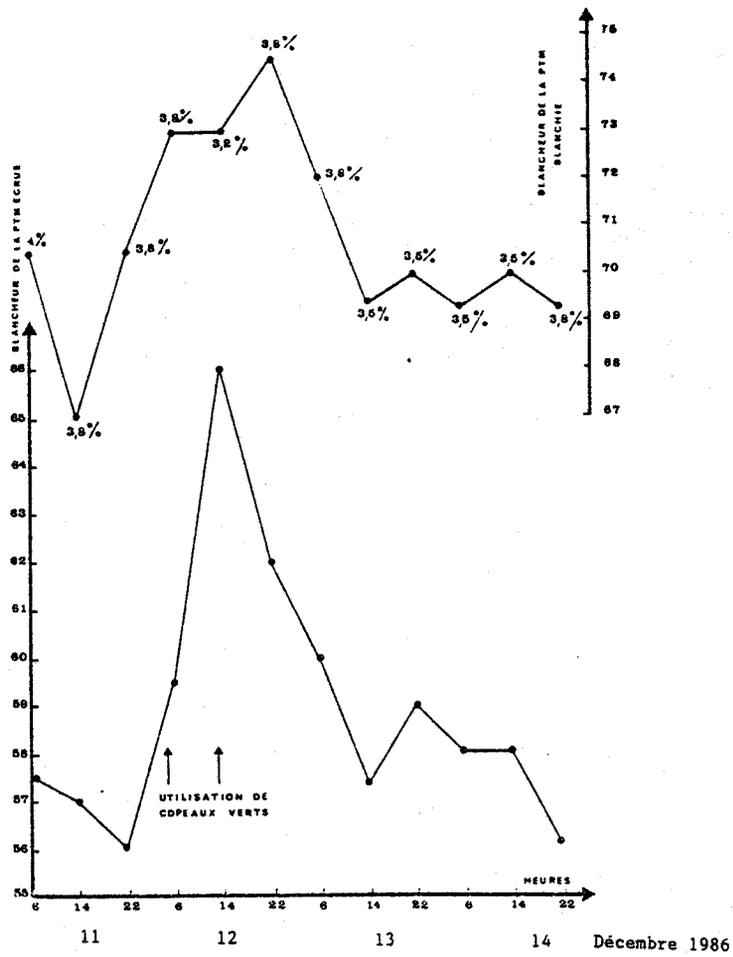


Fig. 3 : Influence de l'utilisation de copeaux verts sur la blancheur écrue et le rendement de la réaction de blanchiment de la pâte thermomécanique

le pourcentage H₂O₂ est exprimé à 50% de produit actif.

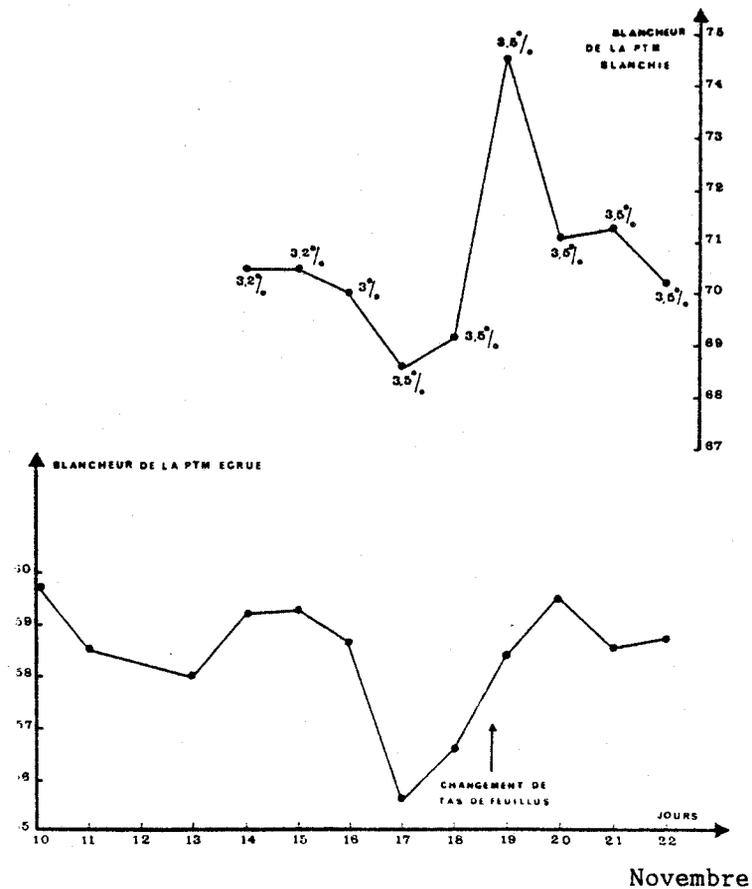


Fig. 4 : Variation de blancheur de la pâte écrue et blanchie en fonction de la modification de la matière première.

de blancheur du bois stocké sous forme de rondins.

2) Importance de la matière première pour la TMP

L'importance de l'utilisation de bois vert est clairement démontrée par l'expérience du 12 Décembre 1985. En effet, comme le montre la figure 3, l'injection de plaquettes bien blanches permet d'augmenter fortement la blancheur écrue de la pâte. Cette amélioration a des répercussions sur le rendement de la réaction de blanchiment. En effet, pour atteindre le même niveau de blancheur, il est nécessaire de diminuer les quantités de peroxyde d'hydrogène injectées. L'utilisation de plaquettes bien blanches permet donc un gain de productibilité important.

G.- DESCRIPTION D'UN ACCIDENT DE BLANCHIMENT DE LA PTM

Lors de notre étude la PTM a connu un accident de blanchiment le 17 Novembre 1985. Le principal symptôme de ce problème a été une forte baisse de la blancheur écrue de la PTM. La plus forte chute a été de 4%, ce phénomène s'est répercuté sur le rendement de la réaction de blanchiment de sorte que les normes de fabrication n'ont pas été respectées (Fig. 4). Par contre, la cinétique de blanchiment n'a pas été modifiée. Devant ce premier symptôme qui nous fait étrangement penser au déclenchement de l'accident de Février 1984, la réaction des responsables de fabrication a été de modifier l'approvisionnement en plaquettes de feuillu. En effet, à cette époque, sur l'aire de stockage, il y avait deux tas de plaquettes de feuillu dont l'un n'avait que quelques jours de stockage (nous l'appellerons tas n°1), par contre l'autre était stocké depuis plusieurs semaines (tas n°2). Cette modification de tas a résolu le problème, la blancheur écrue a retrouvé ses normes, le phénomène se répercutant sur la pâte blanchie. Ainsi, il apparaissait nettement que la matière première était à l'origine de l'accident.

1) Analyse mycologique

L'observation visuelle des deux tas confirme les résultats obtenus en usine. En effet, le tas n°2, à l'origine du problème, présentait un aspect sombre et une fumée blanche se dégageait de son sommet, tandis que le tas n°1 avait un aspect bien blanc et ne présentait pas de signe d'échauffement. L'analyse mycologique confirmait ces observations, en effet le tas n°2 n'était colonisé que par des espèces de champignons très fugaces (*Mucor-Rhizopus*) qui n'ont que très peu d'influence sur la blancheur du bois. Par contre, le tas n°2 était envahi par de nombreuses espèces de champignons et en particulier par une grande quantité de Cladosporium cladosporoides (tableau n°5). Ainsi cet accident nous prouvait que des phénomènes biologiques et en particulier l'apparition du Cladosporium cladosporoides pouvait être à l'origine d'un accident de blanchiment.

Tas n°1: tas ayant posé un
problème

Tas n°2: tas ayant résolu
le problème

Trichoderma +

Mucor +++

Mucor ++

Rhizopus +

Penicillium ++

Aspergillus +

Cladosporium +++
cladosporoides

Tableau n°5: Différences de flores trouvées dans les deux tas
de feuillu du mois de Novembre 1985.

H.- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1) Influence du stockage sur les propriétés papetières du bois

Hajny J.G., 1966, fait une revue bibliographique du problème des modifications chimiques du bois pendant son stockage. Les principales études ont été menées sur des tas de plaquettes servant à la fabrication de la pâte chimique. Les résultats démontrent que le stockage a très peu d'influence sur les propriétés papetières du bois, par contre, les baisses de la blancheur sont impressionnantes. Annergren G, et coll. (1985), mesurent des chutes de blancheur sur l'épicea stocké sous forme de plaquettes de 6,8% en un mois et de 15% en quatre mois ; par contre stocké en rondins, les pertes n'atteignent que 2,7% en un an et 3% en deux ans. Ils signalent aussi que les feuillus sont plus sensibles à ces phénomènes de vieillissement puisque dans ce cas, la blancheur baisse de 18,9% en quatre mois et demi selon le premier type de stockage et de 19% pour le second type mais sans indication de durée. Dans cette étude il montre aussi que le phénomène de perte de blancheur est très rapide puisque pour un même tas la perte atteint 6% en un mois pour 6,8% après deux mois. Dans cette littérature, nous ne trouvons pas beaucoup d'indication de l'influence du stockage des plaquettes utilisées dans la fabrication des pâtes thermomécaniques. Toutefois, Bergman O., 1986, signale que dans ce cas particulier la perte de blancheur peut être si préjudiciable que l'on en arrive à supprimer purement et simplement, le stockage des plaquettes. Akerlung A.G., 1986, quant à lui, utilise des plaquettes dont la durée de stockage ne dépasse pas 8 jours. En fait, le phénomène de vieillissement du bois pendant son stockage varie fortement avec l'espèce de bois utilisée et les conditions climatiques et, ses répercussions sur le produit fini sont plus ou moins importantes selon l'application finale du bois. Ces remarques de Hajny J.G., 1966, prouvent que les phénomènes se produisant en papeterie doivent faire l'objet d'une étude spécifique, chaque usine représentant un cas unique. Toutefois, tous ces travaux se rejoignent sur le fait que le stockage du bois a une influence néfaste sur la blancheur de la pâte écrue et diminue le rendement de la réaction de blanchiment.

2) Explication du processus de coloration

Les agents responsables des chutes de blancheur du bois pendant son stockage sont principalement les microorganismes (Esllyn W.E., 1967 ; Lingren R.M. et Esllyn W., 1961, Schéma B, 1955). Hajny J.G. (1967) les classe en quatre catégories selon leur capacité ou non à attaquer les structures du bois. Il signale que les basidiomycètes se retrouvent généralement en plus grand nombre sur les bois durs (peuplier) plutôt que sur les bois tendres (sapin). Lingren R.M. et Esllyn W., 1961 regroupent les plaquettes en cinq catégories après leur stockage selon leur couleur et assignent à chaque catégorie une cause chimique ou biologique. Ces mêmes phénomènes apparaissent aussi dans l'étude

de Scheffer C.T., 1939. Cet auteur décrit et classe les causes chimiques et biologiques responsables de la coloration du bois pendant son stockage. Ainsi les genres Cladosporium et Graphium apparaissent dans des phénomènes de coloration brune ou grise connus sur toutes les espèces commerciales de bois. Ces teintes sont dues à la pénétration plus ou moins profonde dans l'aubier du mycélium du champignon qui colore le bois et aussi à la diffusion à partir de ces cellules de pigments exogènes. D'après cet auteur cette teinte est insoluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, les acides et les alcalis mais elle peut être éliminée par un agent de blanchiment comme l'hypochlorite de calcium. Les genres Trichoderma, Penicillium et Aspergillus sont aussi responsables de colorations très variées et superficielles de toutes les espèces commerciales de bois. Ces phénomènes colorés sont dus à la capacité de ces champignons de produire de très grandes quantités de spores différemment colorées. Hudson A.H.J., 1986, note que le genre Cladosporium est souvent associé à des cas de décoloration du bois mais que cet inconvénient peut être facilement éliminé par des traitements chimiques bien organisés. Récemment Hautfiord B.F. et al. (1985) ont corrélié des chutes de 5% de blanc en trois jours avec l'oxydation d'un de ces composés extractibles: la D catechim. Ainsi, de nombreuses causes biologiques et chimiques ont été répertoriées comme étant responsables de la coloration du bois pendant son stockage.

3) Caractéristiques de la mélanine

La principale caractéristique de cette molécule est qu'elle se décolore très difficilement (Langeron, 1978). Lingappa Y. et col., 1963, confirment ce fait mais précisent que l'opération de blanchiment nécessite 24 heures. Récemment, Frangioni G. et Borgioli G., 1986, décrivent une méthode très rapide de blanchiment de la mélanine sans altération des tissus mais la liqueur de blanchiment utilisée présente de grands risques d'explosion (Hon D., 1986) dans une utilisation industrielle et les taux de peroxyde d'hydrogène employés sont très élevés (10%). Cette technique n'est donc pas utilisable en papeterie.

4) Conclusion

La revue bibliographique confirme que les champignons imparfaits et tout particulièrement le genre Cladosporium sont à l'origine de phénomènes importants de coloration du bois. Elle confirme aussi nos observations de terrain. En effet, les rondins sont peu sensibles à ces phénomènes de coloration par les champignons, par contre le mode de stockage du bois sous forme de plaquettes est très sensible à ces phénomènes biologiques.

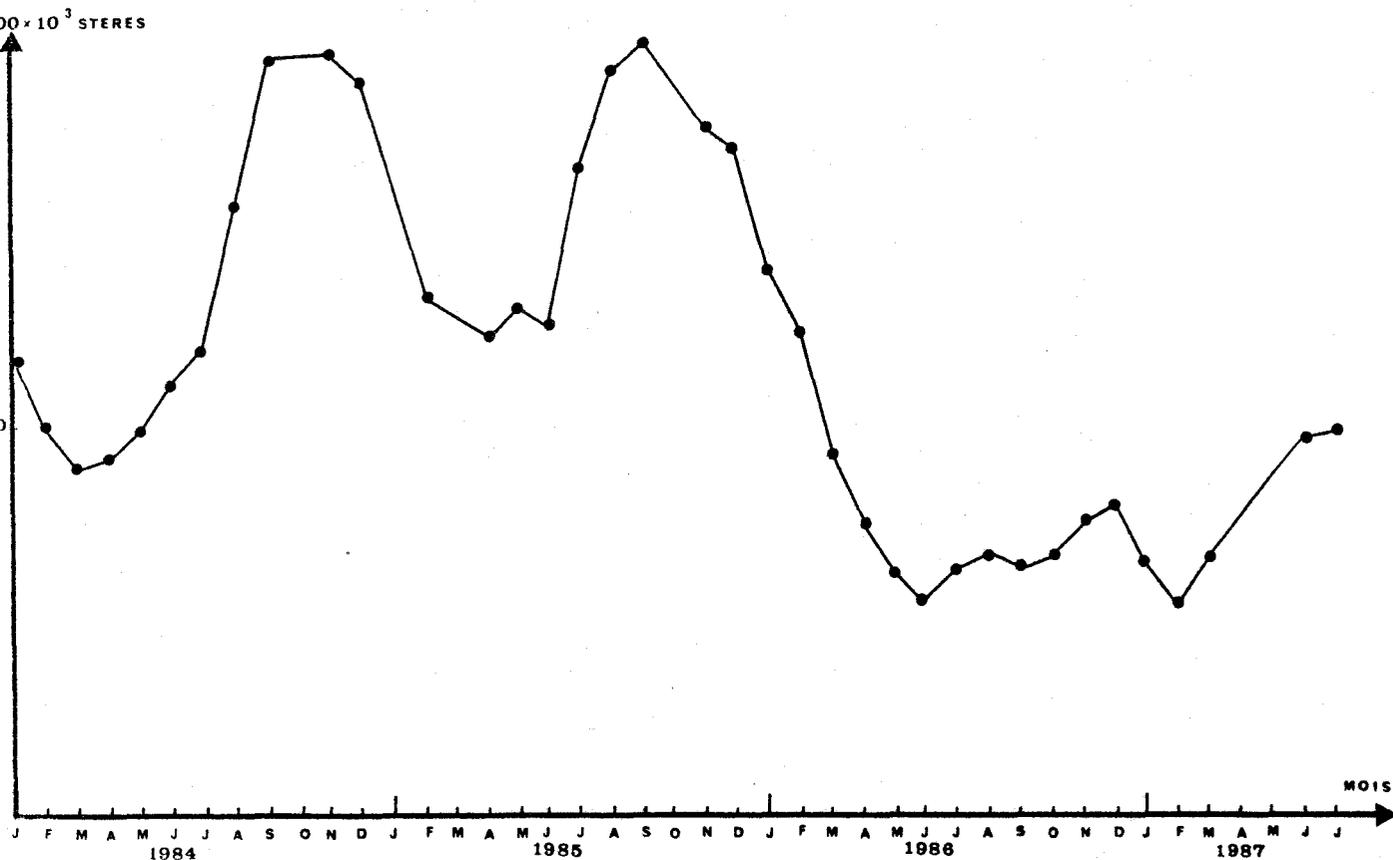


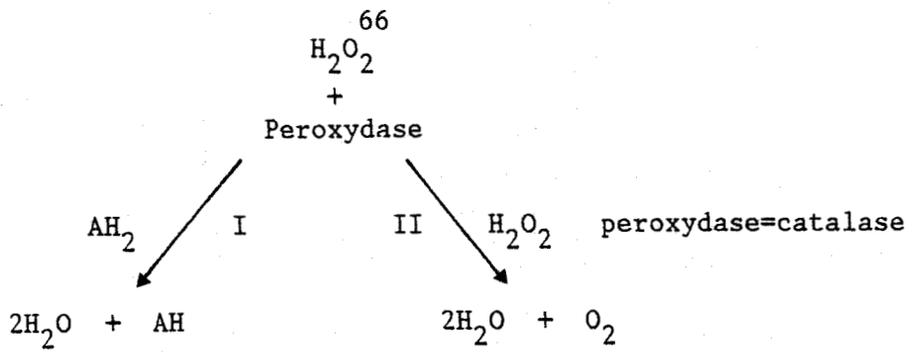
Fig 6 : Evolution au cours du temps des quantités mensuelles de stockage des rondins.

CONCLUSION GENERALE

L'analyse de notre étude biologique pour expliquer les accidents de blanchiment de la pâte mécanique se doit d'être prudente. En effet, nos études de laboratoire, la bibliographie et un accident industriel de blanchiment sur la PTM nous prouvent que les champignons peuvent être à l'origine d'un défaut de blanchiment en affectant la blancheur du bois. Dans ce processus de coloration du bois le genre Cladosporium joue un rôle déterminant. Actuellement, nous pensons qu'il intervient en synergie avec d'autres espèces et avec les modifications chimiques que subit le bois pendant son stockage. Il amplifie fortement un problème déjà existant et il apparaît après tout un phénomène de succession d'espèces ; en ce sens il devient un marqueur biologique qui prouve au papetier que son bois sous forme de plaquette ne peut être utilisé pour la fabrication de la pâte thermomécanique sans préjudice sur la blancheur de la pâte écrue et blanchie. Les champignons sont donc un danger réel lors du stockage prolongé des plaquettes, par contre, cette hypothèse biologique pour expliquer l'accident de février 1984 est irrecevable. En effet, pendant toute notre étude nous n'avons jamais corrélié sur la pâte mécanique un développement biologique particulier ou important avec l'amorce d'un accident de blanchiment et surtout nous n'avons jamais retrouvé le genre Cladosporium sur les rondins. De plus, l'analyse historique de l'accident de Février 1984 nous apporte quelques preuves supplémentaires. En effet, à cette époque les quantités de stockage étaient quasiment équivalentes à celles observées en Février 1986, légèrement supérieures à celles de Février 1987, et fortement inférieures à celle de Février 1985 (Fig.6), or pendant ces trois dernières périodes, nous n'avons pas mis en évidence d'accident de blanchiment. On comprendrait dès lors fort mal qu'un bois, stocké dans les conditions identiques ou plus favorables, ait posé des problèmes en 1984 et pas en 1985, 1986 et 1987. Ensuite dans le déroulement de l'accident de Février 1984 lui-même, on remarque que l'injection d'eau blanche a réglé le défaut de blancheur de la pâte écrue, or nous savons que la mélanine produite par le Cladosporium cladosporoides n'est pas soluble dans l'eau. L'amélioration engendrée par l'adjonction d'eau blanche est donc due à un autre mécanisme. Enfin, la phase aigüe du problème de blanchiment s'est traduite par une forte modification de la cinétique de blanchiment, or, nos études ont démontré que la mélanine ne modifie pas la cinétique de blanchiment. Ainsi, les preuves sont nombreuses pour infirmer l'hypothèse biologique à l'origine de l'accident de février 1984. Les causes sont donc tout autres. Les études qui suivent vont nous permettre d'apporter une réponse précise à ce problème.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE LA CATALASE



AH_2 : donneur d'hydrogène

Réaction II: peut être étudiée par l'appareil de Warburg

Réaction I et II: peuvent être étudiées par manganimétrie

Fig. 1 : Mécanisme d'action de la catalase et des peroxydases

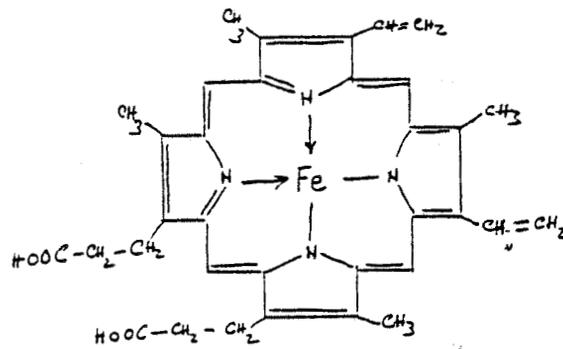


Fig 2 : Groupement posthétérique de la catalase

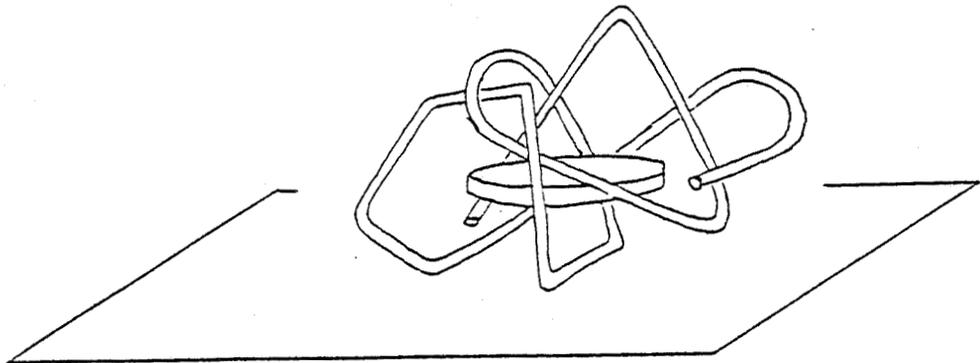


Fig 3: Représentation schématique de la catalase

ETUDE DE LA CATALASE

L'hypothèse biologique ayant été très présente dans ce début d'étude, nous avons pensé que la catalase produite par les micro-organismes pouvait expliquer le deuxième symptôme de l'accident de février 1984, c'est à dire une forte décomposition du peroxyde d'hydrogène dans les premières minutes de blanchiment.

A. - LA CATALASE

1) Origine

Le métabolisme des cellules aérobies produit, lors de certaines phases, du peroxyde d'hydrogène. Ce composé est très nocif pour la vie de la cellule, il faut donc le détruire avant qu'il n'altère les structures cellulaires, ce rôle incombe à un enzyme bien spécifique: la catalase.

2) Mécanismes d'action

Le mode d'action de cet enzyme est le suivant:



Dans la cellule d'autres enzymes sont capables de détruire le peroxyde d'hydrogène: les peroxydases, mais leur mécanisme d'action est différent (fig.1). En effet, ils utilisent l'oxygène de peroxyde ou de H_2O_2 pour oxyder un substrat, tandis que la catalase utilise H_2O_2 comme substrat (voir fig.1). Ainsi, on peut dire que la catalase est une peroxydase, mais que la réciproque n'est pas vrai. Dans nos conditions de blanchiment, nous pensons que la décomposition du peroxyde d'hydrogène se fait selon la réaction II et que les peroxydases autres que la catalase sont sans importance.

3) Caractéristiques de la catalase

Cet enzyme est constitué d'un groupement prosthétique (fig.2) et d'une protéine. Les quatre groupements prosthétiques contenant du fer que l'on trouve dans une molécule de catalase, supportent l'activité catalytique de la molécule. Ce site actif est enrobé par la molécule protéique constituée de 505 acides aminés, le tout ayant une masse moléculaire de 248 000 (Fig. 3).

Cet enzyme est capable de dégrader 5×10^6 molécules H_2O_2 en une minute à 0°C à pH 6,8. Il possède aussi un large spectre d'activité en fonction du pH. Tandford C. et Lovrier R., 1962 signalent une action catalytique entre pH 3,5 et 11. Toutefois, cet enzyme est sensible à la chaleur puisqu'elle est détruite de manière irréversible au dessus de 70°C .

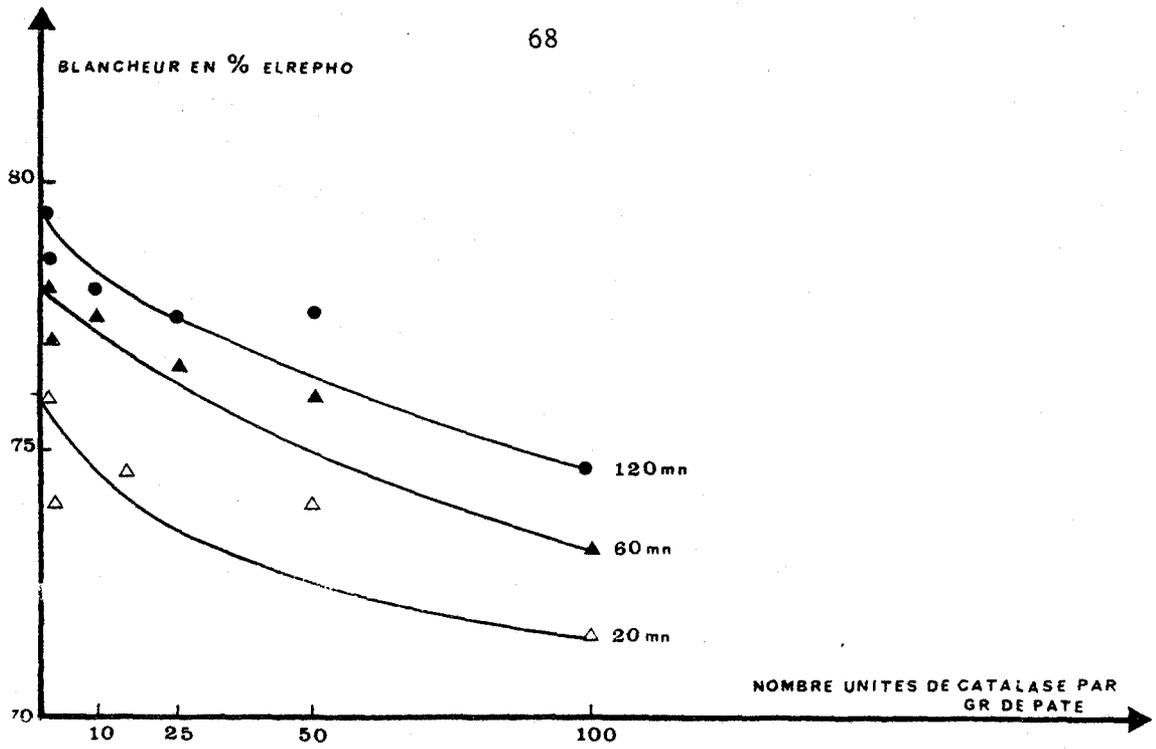


Fig 4 : Influence de la catalase sur le rendement de la réaction de blanchiment

Conditions: H_2O_2 : 4%

Na_2SiO_3 : 5%

T° : 50°C

NaOH: 2,8

Temps: 2 heures

Siccité: 15%

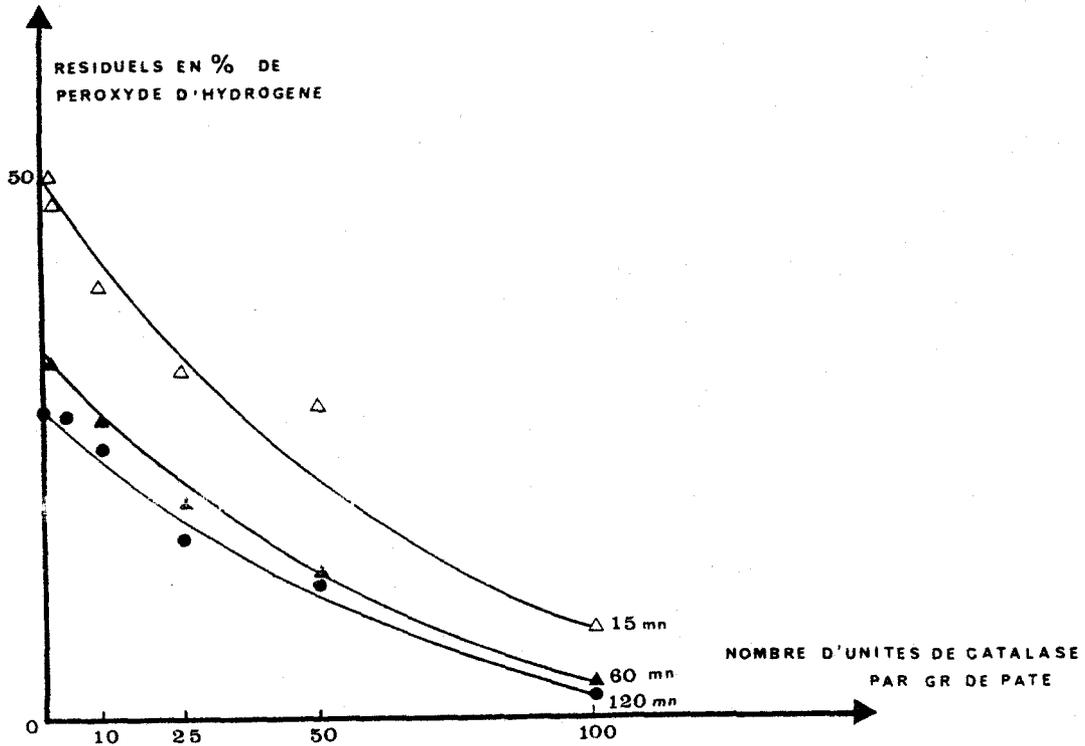


Fig. 5 : Influence de la catalase sur les résiduels en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps. Conditions: Idem fig.8

B.- ETUDE AU LABORATOIRE

1) Influence de la catalase sur la blancheur

Nous avons voulu, expérimentalement, connaître l'influence d'une quantité croissante de catalase sur le rendement et la cinétique de blanchiment de la pâte mécanique. Les résultats, (fig. 4 et 5) démontrent l'effet néfaste de la catalase sur la blancheur finale même à de très faibles doses. Toutefois, les concentrations en enzymes doivent être très importantes pour engendrer de fortes baisses de résiduels dans le premier quart d'heure de la réaction. La comparaison de notre étude avec le tableau des événements de février 1984, montre une adéquation parfaite. En effet, pour des chutes de résiduels aux environs de 40%, soit 10U de catalase/g de pâte, après 15 minutes de réaction, on constate une baisse de 1 à 2% de la blancheur et, pour des valeurs de 10% en peroxyde d'hydrogène, après 15 minutes de réaction, soit 100U de catalase/g de pâte, on observe une baisse de la blancheur de 5 à 6%. L'hypothèse catalase est donc fortement plausible puisque nos valeurs expérimentales minent les phénomènes de 1984, néanmoins, nous allons essayer de savoir si cette hypothèse est envisageable industriellement.

2.- Identification des micro-organismes présents dans le blanchiment (Tableau n°1)

Les micro-organismes sont très présents dans le milieu papetier. Les champignons sont les plus nombreux sur les bois. Pour en connaître le devenir entre la fabrication de la pâte et le blanchiment nous avons cherché à les retrouver dans les eaux après défibrage du bois et avant le blanchiment. Malgré nos multiples essais nous n'avons jamais mis en évidence de champignons dans cette partie du circuit de la papeterie, par contre nous avons trouvé de nombreuses bactéries. Pour avoir une meilleure approche quantitative du problème, nous avons fait une étude générale, dans toutes les eaux de la papeterie, des populations présentes. Ce type de contrôle est fait régulièrement par nos fournisseurs de fongicides et de bactéricides. De l'analyse des différents résultats, il en ressort que les bactéries sont la population la plus représentée dans les eaux de la papeterie. Les quantités sont comprises entre 10^5 et 10^6 bactéries/ml avant le blanchiment. On peut toutefois remarquer que le défibrage du bois entraîne une forte chute de la population bactérienne qui passe de 10^6 bactéries/ml à quelques colonies. Cet effet, partiellement stérilisant du processus de fabrication de pâte, est annulé par le temps de stockage de la pâte. En effet, à l'entrée du blanchiment on y retrouve le même nombre de bactéries. La deuxième remarque de cette étude est que les bactéries et les champignons sont très présents dans les eaux blanches. Or, en février 1984, des quantités plus importantes de ce type d'eau ont été injectées dans le circuit de défibrage du bois par le fait de l'élimination des eaux des presses pâtes (filtre Bellmer). L'hypothèse de la catalase, produite par les bactéries présentes en grand nombre dans les eaux comme principal

	BACTERIES	CHAMPIGNONS
Eaux presse pâte mécanique	10^5 à 10^6	
Eaux blanches MP1	10^6 à 10^8	10^2 à 10^3
Eaux blanches MP2	10^7 à 10^8	10^2 à 10^3
Eaux blanches MP3	10^7 à 10^8	10^2 à 10^3
Eaux rinceur	10^6	0
Tamis Johnson	< 10	0
Eaux presse-pâte thermomécanique	10^4	0

Tableau n° 1: Analyse quantitative des différents groupes de microorganismes présent dans les eaux.

	TEMOIN	E ₁ $1,6 \times 10^9$ bactéries par gr. de pâte	E ₂ $1,6 \times 10^8$ bactéries par gr. de pâte
pH 2'	10,70	10,80	10,74
20'	10,20	10,16	10,02
60'	9,70	9,90	9,75
120'	9,60	9,75	9,60
Résiduel H ₂ O ₂			
15'	57,4	46,2	57,9
60'	46,4	33,6	43,2
120'	39,3	27,5	36,5
Résiduel Alcalinité			
15'	35,9	38,3	32,4
60'	11,8	16,2	11,2
120'	9,4	12,4	7,6
Blancheur			
20'	79,6	78,1	79,3
60'	81,5	80,3	81,2
120'	82,1	80,6	82,1

Conditions: H₂O₂ = 4% ; Alcalinité = 3,25
 Na₂SiO₃ = 5% ; T° = 55°C ; Tps. = 2h
 Blancheur témoin = 68,5

Tableau n°2: Influence des bactéries sur la réaction de blanchiment

agent des perturbations de la cinétique de blanchiment, est donc vraisemblable.

C.- TAUX ADMISSIBLES DE BACTERIES AVANT LE BLANCHIMENT

Pendant toute notre étude de dénombrement des bactéries, malgré un taux important de micro-organismes (10^5 à 10^6) avant le blanchiment, nous n'avons pas observé de défauts de blanchiment particulier sur la pâte mécanique. Cette observation suggère qu'il existe un taux de bactéries au dessous duquel il n'y a pas de problème de blanchiment. Pour en connaître les limites nous avons expérimentalement blanchi de la pâte mécanique avec des taux connus de bactéries. La première expérience contenait $1,6 \times 10^8$ bactéries par gramme de pâte ; la seconde en avait dix fois plus. Les résultats sont éloquentes (tableau 2), l'impact néfaste des bactéries sur la réaction de blanchiment existe mais, pour expliquer un simple début de perturbation du rendement et de la cinétique de blanchiment, la quantité de bactéries présentes en février 1984 aurait dû être cent fois supérieure à ce que l'on mesure actuellement à l'entrée du blanchiment, dix à cent fois supérieure aux numérations faites sur les différentes eaux blanches des machines et dix fois plus importante au contrôle systématique fait à cette époque (5×10^7 bact/ml).

Ainsi notre étude bactérienne démontre que, quantitativement, les populations présentes dans les eaux de la papeterie ne peuvent expliquer les fortes perturbations de la blancheur et de la cinétique de blanchiment de février 1984.

D.- MESURE DE L'ACTIVITE CATALASIQUE DE L'EAU

Pour mesurer cette activité nous avons employé une méthode spectrophotométrique employée par Chance B. et Maehly C. (1955) et une méthode titrimétrique au thiosulfate de sodium d'une eau de blanchiment brute dont une partie avait été stérilisée pendant 10 secondes à 100°C pour en détruire la catalase. Malgré nos nombreux essais nous n'avons jamais mis en évidence d'activité catalasique dans ces eaux (Fig.6). Cette expérience confirme que dans notre processus industriel la catalase, détruite par la chaleur lors du défibrage, n'est pas un agent susceptible de créer un défaut de blanchiment.

E.- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les études menées par Reichert J.S. et Pete R.H. (1949) ; Mill R.T. (1946) et Reichert et al., (1946) , démontrent que des taux de bactéries inférieurs ou égaux à 10^8 bactéries/gr. de pâte, n'engendrent pas de problème particulier de blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Ils signalent que ce sont les longues durées de stockage de la pâte (1 jour) qui amplifient fortement les développements bactériens qui sont à l'origine de ces défauts de blanchiment. Ces auteurs démontrent aussi que de faibles durées de stockage de la pâte à des températures comprises entre 50 et 70°C perturbent fortement ou annulent l'activité de la

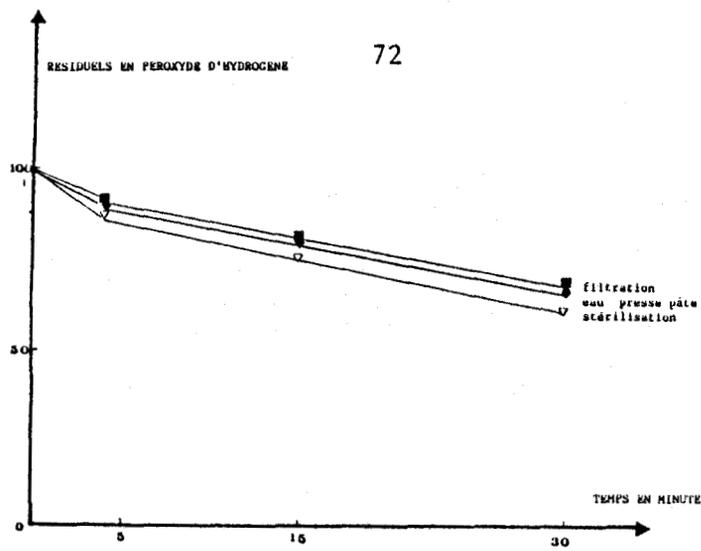


Fig.6: Influence de la filtration et de la stérilisation sur la toxicité des eaux du presse pâte

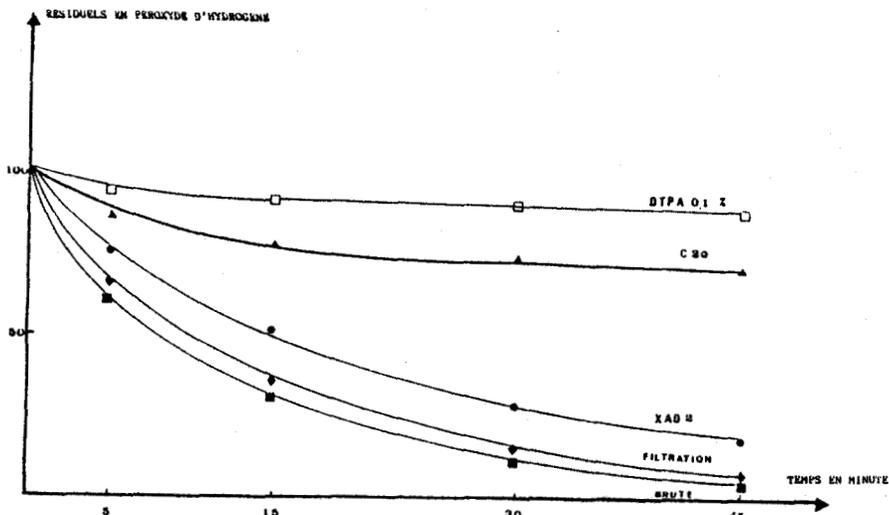


Fig.7: Influence de différents traitements sur la toxicité des eaux du presse pâte

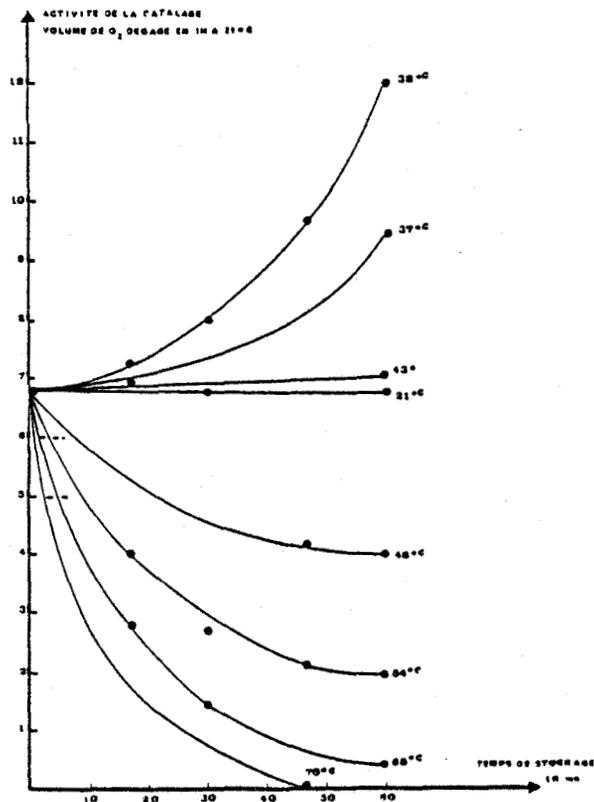


Fig.8: Influence du stockage de la pâte à différentes températures sur l'activité de la catalase

catalase dans les eaux (Fig.8).

Toutefois ces études démontrent que les eaux des presses pâtes sont très réactives vis à vis de l'eau oxygénée et que cette réactivité peut varier de manière importante selon l'échantillon (fig.6 et 7).

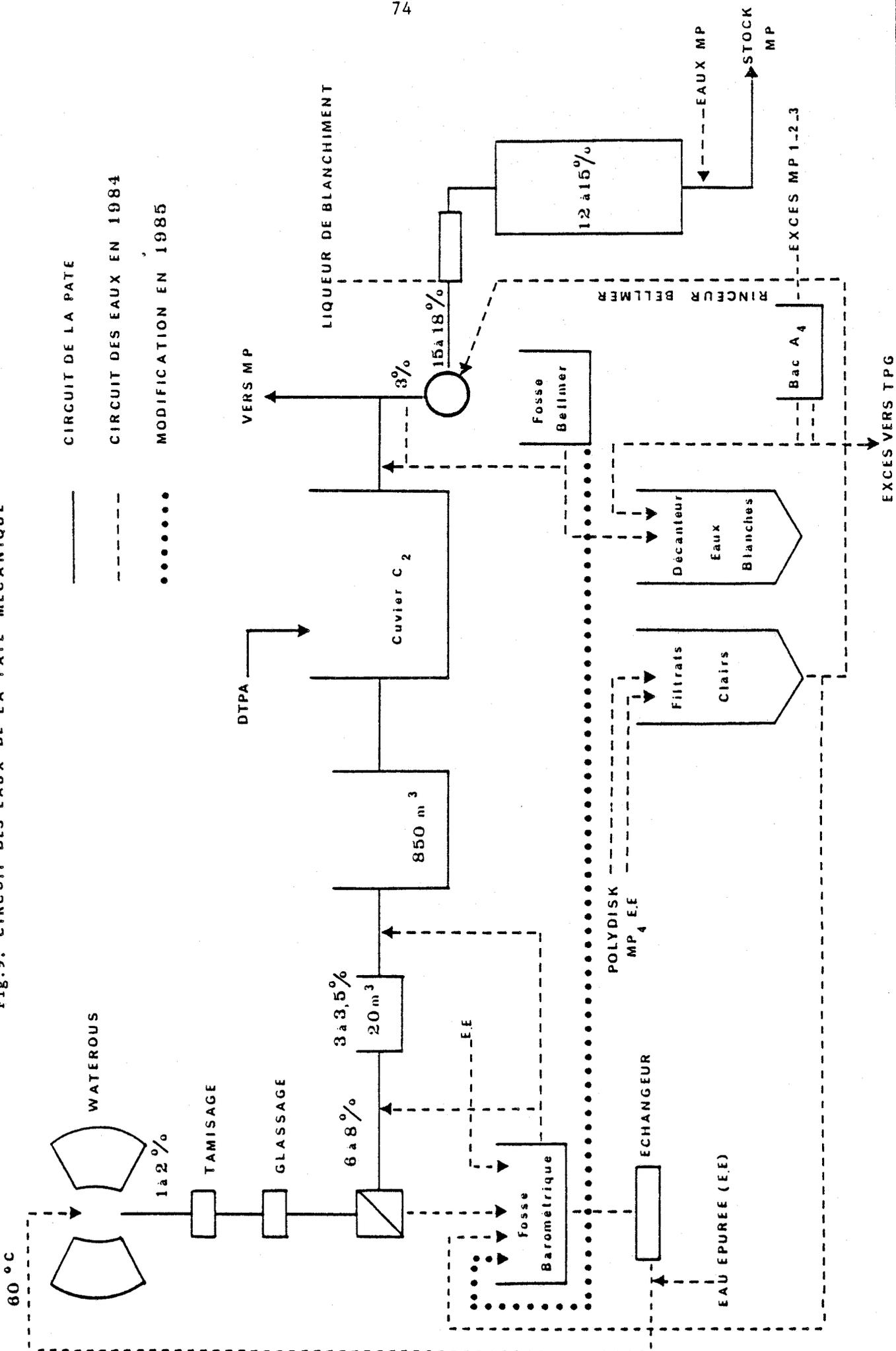
F.- NATURE DE LA TOXICITE DES EAUX

Ces fluctuations importantes de la toxicité des eaux nous ayant surpris, nous avons voulu en connaître l'origine ; pour cela, nous avons entrepris quelques expériences de filtration des eaux du presse-pâte sur différentes résines. Cette étude (Fig.7) révèle que les matières en suspension et les composés organiques comme les tanins (colonne XAD) interviennent pour une faible part dans l'explication de cette toxicité. Par contre, l'emploi d'une résine spécifique des cations (C-20) ou d'un chélateur de métaux (DTPA) élimine 70 et 90% de la nocivité des eaux. Ainsi, la grande réactivité des eaux vis à vis du peroxyde d'hydrogène serait d'origine minérale.

CONCLUSION

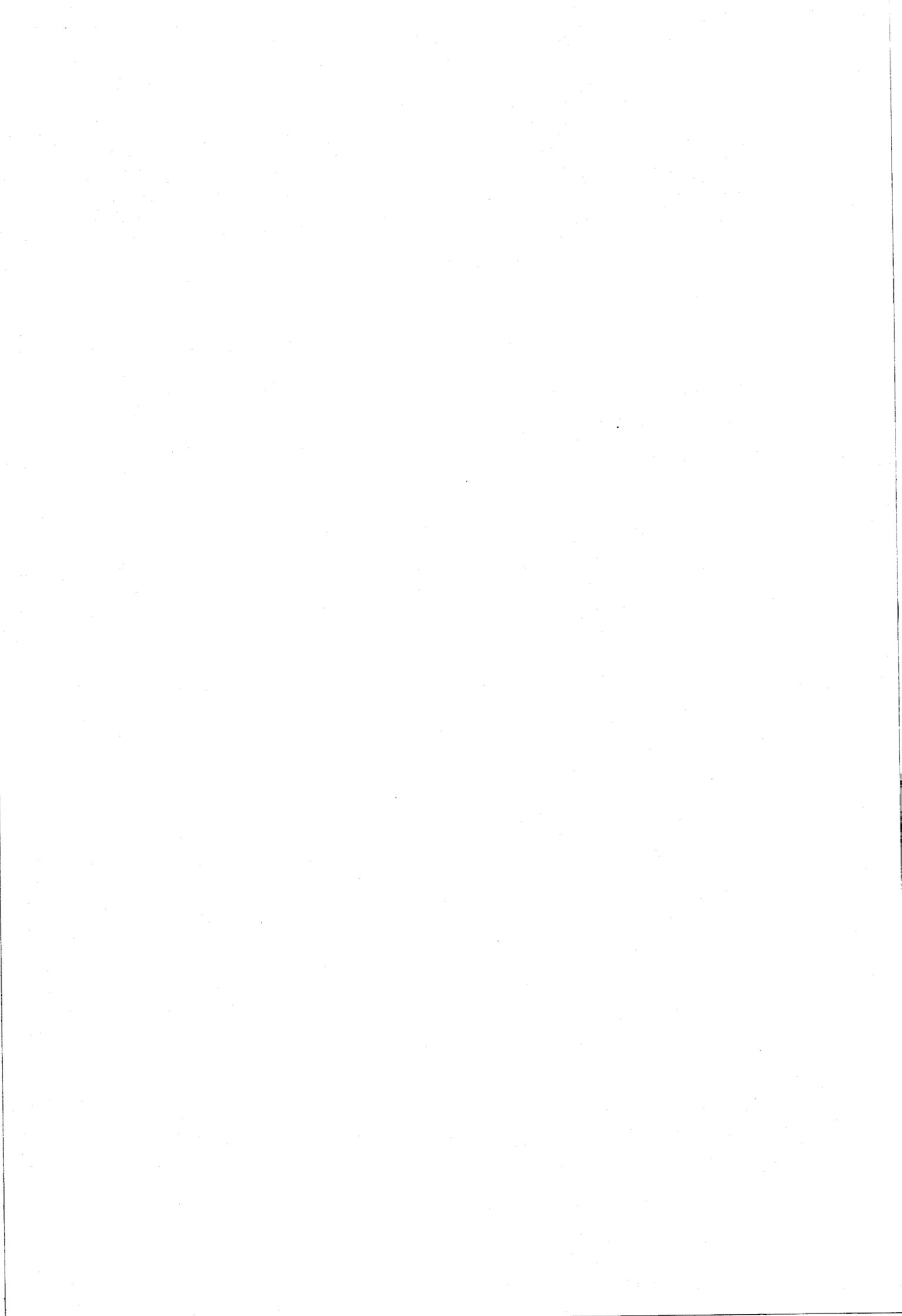
Nos études biologiques et la bibliographie confirment que les bactéries ne peuvent être tenues pour responsables de la deuxième phase de l'accident de février 1984. Néanmoins, devant la potentialité d'un problème de blanchiment ayant comme agent le mauvais état biologique des eaux blanches injectées dans le circuit de défibrage de la pâte mécanique, une restructuration de celui-ci a été entreprise. Ses particularités ont été de réinjecter en priorité les eaux provenant de l'essorage de la pâte vers le défibrage et une élimination complète des eaux blanches dans ce système. Cette réorganisation (Fig.9) du circuit des eaux servant à la fabrication de la pâte mécanique a eu des effets réels; en effet, nous avons observé une meilleure régularité et une forte diminution de la fréquence des défauts de blanchiment. Devant cette amélioration, que nous savions ne pas être liée à l'état biologique des eaux blanches, une évidence s'impose; le recyclage des eaux de pressage nous avait modifié un paramètre important pour la régularité de la réaction, il nous fallait en trouver l'explication. L'étude qui suit a pour but de répondre à ce problème.

Fig.9: CIRCUIT DES EAUX DE LA PATE MECANIQUE



C H A P I T R E I V

ETUDE CHIMIQUE



ETUDE CHIMIQUE

L'étude biologique n'ayant pas abouti à expliquer l'ensemble des perturbations observées en 1984, et nos premières investigations nous ayant désigné une cause minérale, nous nous sommes orientés vers une étude chimique basée sur les métaux. Tout d'abord, nous avons entrepris une étude théorique pour déterminer les quantités minimales que peut accepter un blanchiment sans montrer le moindre signe de perturbation. Ensuite, nous avons étudié en détail les différents circuits industriels opérationnels à Corbehem pour quantifier les teneurs métalliques qui circulent dans les eaux et celles véhiculées par les pâtes. Enfin, nous décrivons l'analyse d'un nouvel accident de blanchiment qui va nous permettre de mieux comprendre certaines phases de l'accident de février 1984.

A.- ETUDE EXPERIMENTALE

Le fer, le manganèse et le cuivre sont les trois métaux que nous avons testés expérimentalement. En effet, ces trois éléments métalliques sont très répandus dans le monde végétal et ils sont très actifs dans les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène. L'étude du fer revêt une importance primordiale par le fait qu'une unité de production papetière utilise, que ce soit pour la fabrication de sa pâte ou pour son transport, une infrastructure métallique à base de fer. Cette du cobalt a été entreprise car les alliages utilisés dans les technologies de défibrage contiennent de plus en plus de ce métal. L'étude a été menée conjointement sur la pâte thermodynamique et mécanique, cette dernière a été utilisée pour mesurer principalement les perturbations liées à la fixation sur la pâte de faibles teneurs métalliques.

1) Méthodologie

La pâte thermomécanique a été prise en l'état et concentrée à 35%, par contre, la pâte mécanique a été traitée avec 0,5% de DTPA, puis lavée 2 fois pour éliminer le maximum de fer, de cuivre et de manganèse. Ensuite, 10g de chaque pâte ont été dilués dans 500ml d'eau osmosée contenant des quantités croissantes de chaque métal (annexe 4). Le tout a été laissé en contact quelques heures, ensuite l'ensemble a été filtré et lavé 2 fois avec 250ml d'eau osmosée. De cette pâte, 3gr ont été utilisés pour confectionner une éprouvette sur laquelle la blancheur a été mesurée avec un appareil photovolt dont une partie nous a servi à doser les métaux fixés pour le fer. Nous avons conservé 5g de cette pâte pour subir une réaction de blanchiment. Les expériences entreprises avec le fer et le cuivre ont fait l'objet d'un ajustement de pH à 3,2 avec une solution HNO_3 à 2%, car nos solutions mères de 1g/l de ces deux minéraux étaient conservées dans une solution HNO_3 à 2% et le mélange de la dose de métal le plus élevé avec la pâte faisait chuter le mélange de pH 6,4 à pH 3,2. Pour rester dans les mêmes conditions, nous avons préféré rester en pH acide plutôt que de réajuster

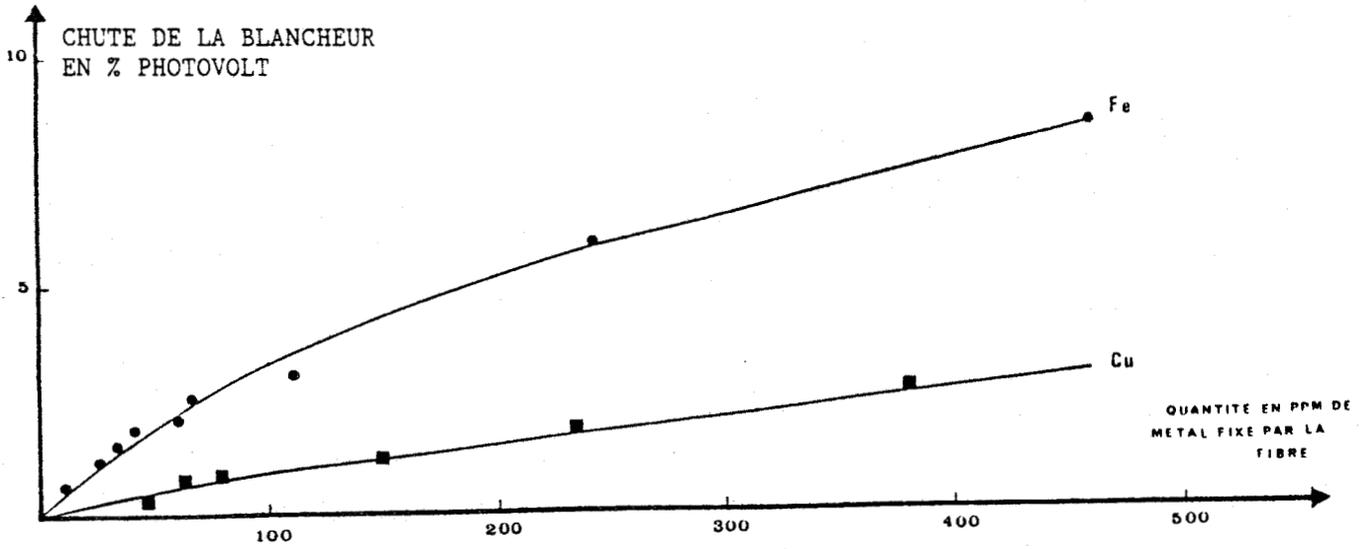


Fig. :1 Influence de la fixation du fer et du cuivre sur la blancheur de la pâte mécanique écrue: teneur métallique de la pâte initiale Fe:22;Cu:10;Mn:7 en ppm

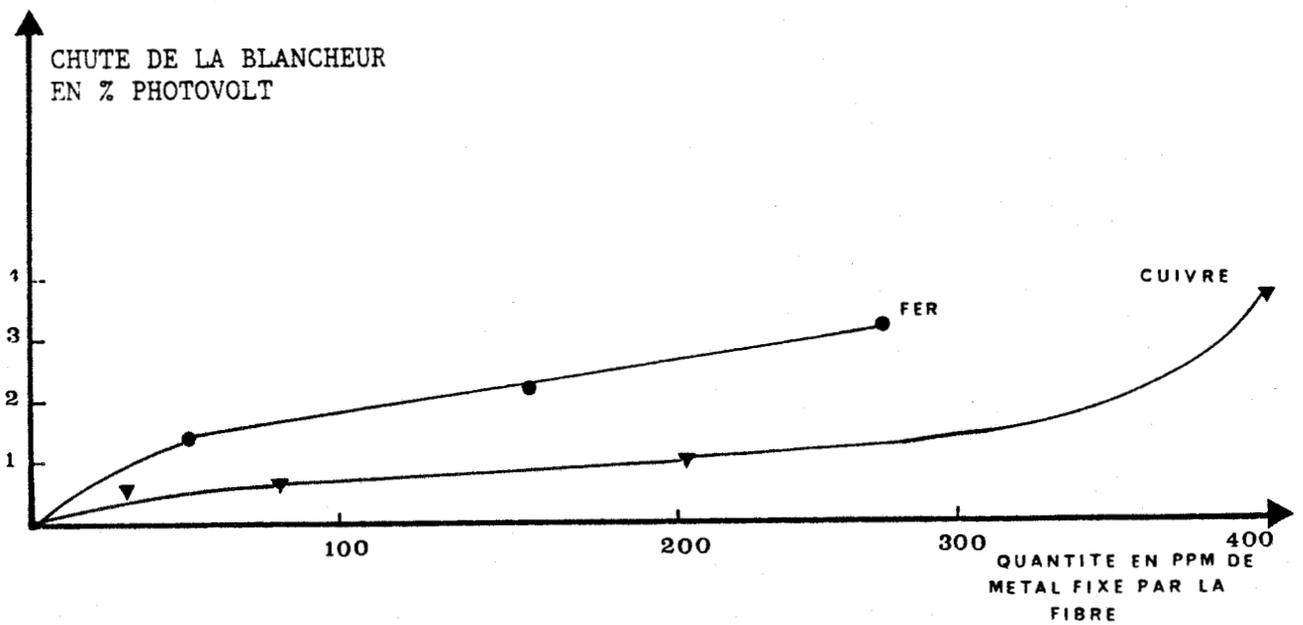


Fig. 2 : Influence de la fixation du fer et du cuivre sur la blancheur de la PTM écrue. Teneur métallique de la pâte initiale Fe:70, Cu:10, Mn:15

avec de la soude le pH à 6,4. Les expériences avec le cobalt et le manganèse n'ont pas fait l'objet de réajustement particulier, la chute de pH étant négligeable.

a) Résultats

* Influence des métaux sur la blancheur de la pâte écrue

Les études menées conjointement sur la PM et la PTM nous apportent les mêmes conclusions. Ainsi, seuls le fer et le cuivre ont un effet néfaste sur la blancheur de la pâte écrue (fig.1 et 2) le manganèse semble avoir une action légèrement bénéfique sur cette caractéristique. Toutefois, l'analyse des concentrations des différents métaux fixés sur la pâte (Annexe 4) nous démontre que ce phénomène peut être relié aux échanges d'ions; en effet, la fixation de manganèse sur la pâte mécanique et non sur la pâte thermomécanique entraîne une chute sensible des quantités de fer fixé, la réciproque étant vraie sur les deux types de pâte. Pour leur part, le cobalt et le cuivre ne modifient pas les quantités des autres métaux fixés. Les chutes de blancheur qu'entraîne le cuivre sont proportionnelles à la quantité fixée, ainsi une augmentation de 100 ppm de ce métal fait chuter la blancheur de la pâte écrue de 0,8%. Le fer quant à lui a un effet sur la blancheur de la pâte écrue beaucoup plus néfaste que le cuivre. De plus, cette perte est plus rapide lors de la fixation de faibles quantités de ce métal sur le bois. Ainsi, sur la pâte mécanique, une augmentation de 10 ppm de fer entraîne une chute de blancheur de 0,6%, de 50 ppm une baisse de 2% et de 75 ppm une perte de 2,5%, ensuite la diminution de la blancheur est proportionnelle à la quantité de métal fixé et une augmentation de 100 ppm entraîne une chute de blancheur de 1,8%. Sur la pâte thermomécanique, les pertes de blancheur sont moins accentuées pour les mêmes quantités de métal fixé, mais cette courbe est décalée de 2%, en effet la pâte thermomécanique que nous avons étudiée contient 50 ppm de fer de plus que la pâte mécanique, cette différence de concentration de ce métal explique selon nos études une baisse de blancheur de 2%.

* Influence des métaux fixés sur la réaction de blanchiment

Dans cette étude, il nous faut distinguer le cas de cobalt des trois autres éléments. En effet, ce métal n'est pas un élément constitutifs du bois, par contre, cet élément chimique est utilisé de plus en plus dans les alliages des matériels de fabrication de pâte utilisée en papeterie. Les phénomènes d'usures inhérents à ces procédés et le recyclage des eaux peuvent donc entraîner une concentration de cet élément dans les circuits de fabrication. Ce métal peut, à l'avenir, être un agent possible d'accident grave de la réaction de blanchiment car ses effets indésirables sur la réaction de blanchiment s'observent à de très faibles concentrations (<5ppm) (fig. 3). En ce qui concerne le fer, le cuivre et le manganèse, l'analyse des courbes montre que quelle que soit la pâte utilisée les effets des deux premiers éléments cités sont identiques, par contre pour la pâte

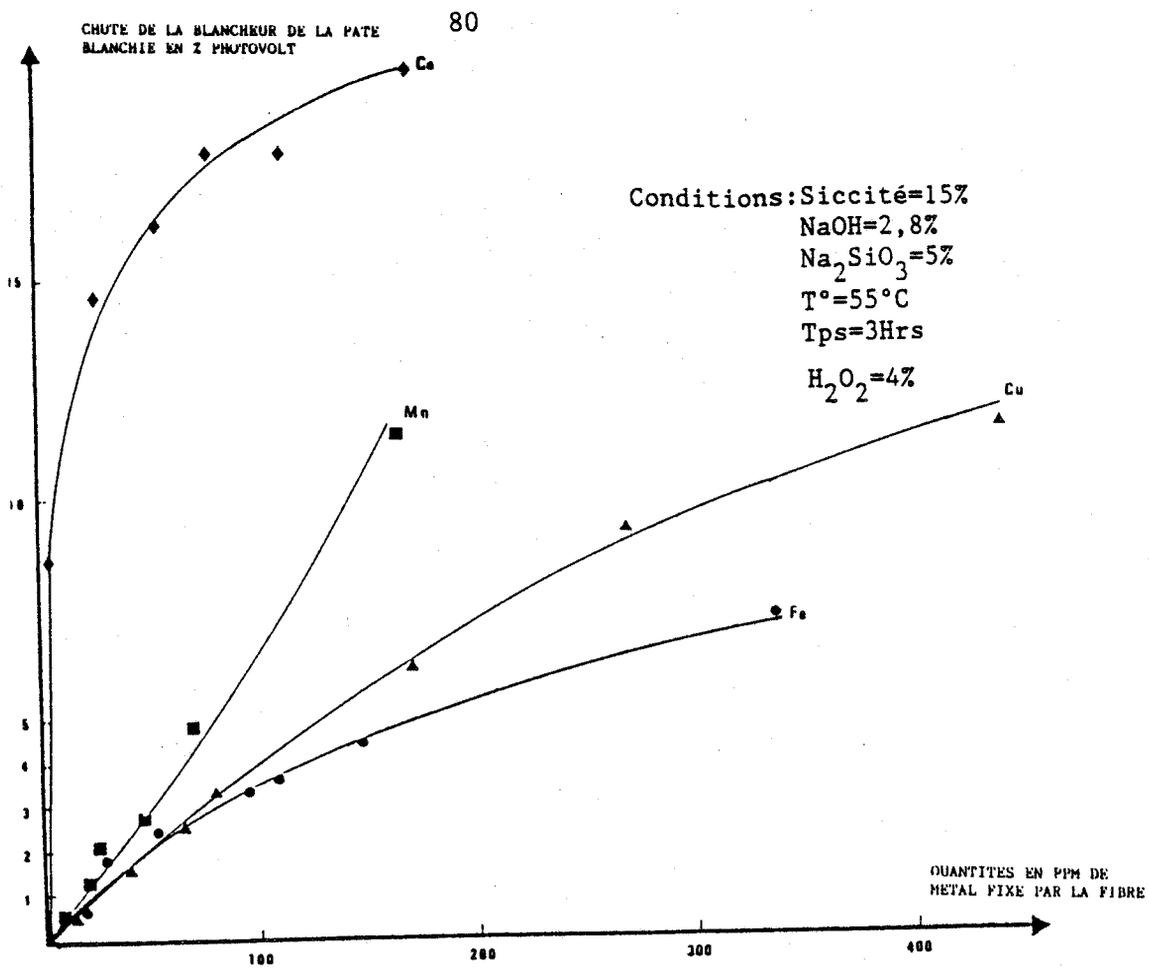


Fig. 3 : Influence de la fixation du cuivre, du manganèse et du fer sur la pâte mécanique et leurs influences sur le rendement de la réaction de blanchiment. Fe.=40; Mn=2, Cu=1 en ppm

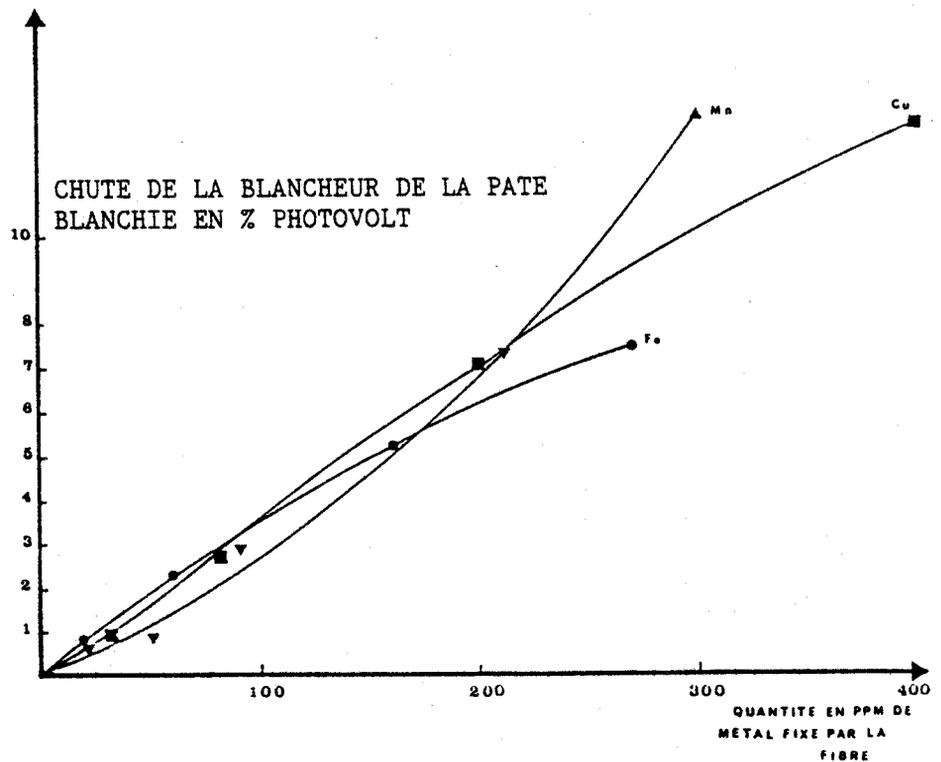


Fig. 4 : Influence de la fixation du cuivre, du manganèse et du fer sur la pâte thermomécanique et leurs influences sur le rendement de la réaction de blanchiment.
Conditions: Siccité=15% NaOH=3,2% Na₂SiO₃=5% T°=50°C Tps=3Hrs
H₂O₂=4%

thermomécanique et le manganèse la courbe a le même aspect mais elle est décalée de 50 ppm par rapport à l'étude entreprise sur la pâte mécanique. Actuellement nous pensons que ce décalage est dû à la présence dans cette pâte de faibles quantités de DTPA que nous n'avons pas éliminées par le lavage de la pâte. Toutefois, l'étude sur la pâte mécanique nous démontre que les chutes de blancheur varient fortement avec les concentrations de chaque métal. Ainsi, pour des quantités de 50 ppm de manganèse et de cuivre les pertes de blancheur atteignent 2,5 et 2%. Cette même perte de 2% est observée dans le cas du fer mais pour une concentration globale de 70 ppm; en effet, la pâte mécanique que nous avons utilisée contenait des quantités négligeables de cuivre et de manganèse mais 20 ppm de fer. Ainsi cette étude nous permet de classer ces trois éléments chimiques selon leur nocivité vis à vis de la réaction de blanchiment Mn>Cu>Fe.

* Influence de la fixation de métaux sur les résiduels en peroxyde d'hydrogène.

L'étude des résiduels en fin de réaction de blanchiment, nous démontre que de faibles quantités de cobalt, de cuivre et de manganèse modifient fortement les taux de résiduels en peroxyde d'hydrogène; par contre, ce paramètre de la cinétique de blanchiment n'est affecté que par de très fortes concentrations de fer. Cette étude nous donne, selon ce critère, le classement de toxicité suivant Co>Mn>Cu>>Fer.

b) Conclusion

Cette étude théorique nous permet d'envisager quelques hypothèses. Ainsi, si l'on prend comme valeur moyenne 64% pour la blancheur de la pâte mécanique écrue, pour expliquer les pertes de blancheur qui ont été observées du 8 au 15/02/84; il nous faut envisager une augmentation de la teneur en fer de la fibre comprise entre 20 et 100 ppm, soit une concentration totale variant entre 40 et 120 ppm et, pour le cuivre, une gamme de concentrations s'échelonnant entre 100 et 400 ppm. Ces augmentations auraient entraîné respectivement une baisse de rendement de la réaction de blanchiment de 1 à 3% pour le fer et de 3 à 10% pour le cuivre. De plus principalement dans le cas du cuivre, les résiduels en peroxyde d'hydrogène auraient diminué très fortement, or si l'on s'en tient aux chiffres de cette époque, les taux de peroxyde résiduels après quinze minutes de réaction étaient "normaux" à ceux couramment observés. Selon ces caractéristiques, le cuivre ne peut être l'agent responsable de la première phase de l'accident de blanchiment de février 1984. Par contre, l'hypothèse du fer comme agent perturbateur est plausible, en effet, les résiduels et la blancheur de la pâte blanchie n'ont pas baissé de manière importante. Ainsi les trois phénomènes observés pendant la première phase de l'accident de février 1984 peuvent être expliqués par des taux de fer sur la fibre variant entre 0 et 120 ppm. Toutefois, cette hypothèse du fer n'est pas envisageable dans la deuxième phase et surtout la troisième phase de l'accident de février 1984; en effet, celles-ci se caractérisent exclusivement par une profonde modification de la cinétique de blanchiment. Cette disparition très rapide des

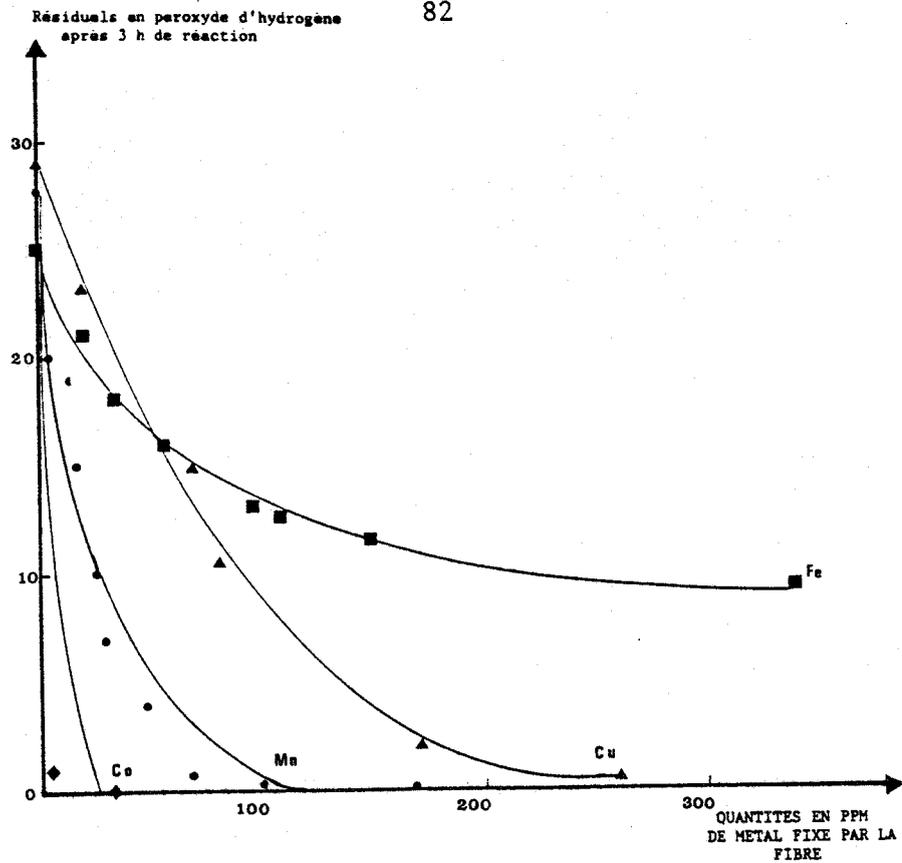


Fig.4: Influence de la fixation des métaux sur les résiduels en peroxyde d'hydrogène lors de la réaction de blanchiment de la pâte mécanique

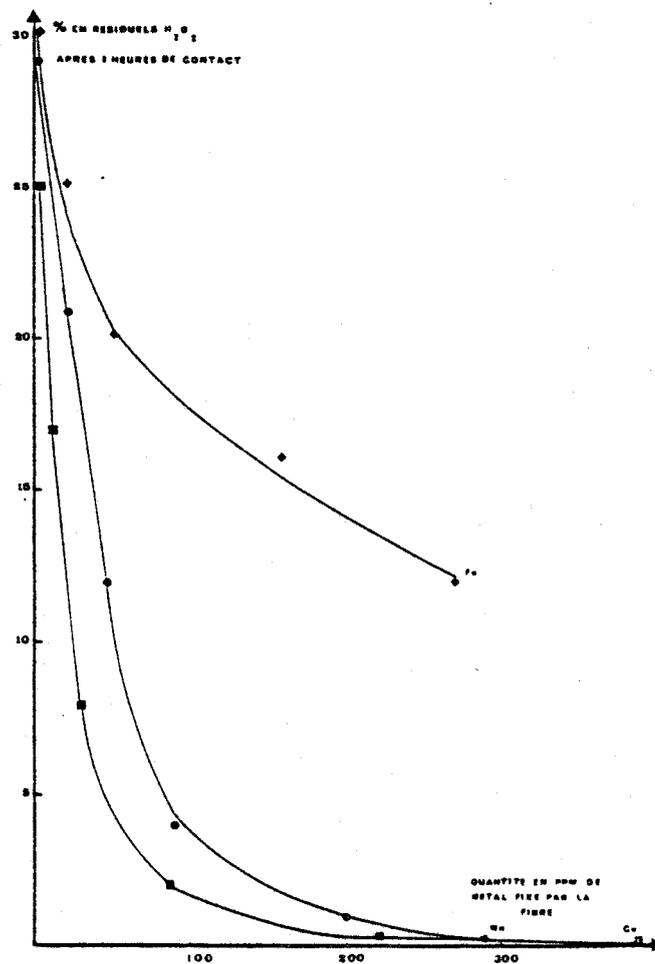


Fig.5: Influence de la fixation des métaux sur les résiduels en peroxyde d'hydrogène lors de la réaction de blanchiment de la pâte thermomécanique

résiduels en peroxyde d'hydrogène ne peut être expliquée que par de fortes concentrations en cuivre et en manganèse. Si l'on prend comme référence les chutes de blancheur (7%) de la pâte blanchie, il nous faut envisager des teneurs en cuivre de l'ordre de 200 ppm et en manganèse aux environs de 100 ppm. Mais, dans le cas du cuivre, nous aurions dû observer une baisse de blancheur de la pâte écrue, or cela n'a pas été le cas. Ainsi pour expliquer l'accident de février 1984, il nous faut envisager une augmentation de la teneur en fer du 8 au 14/02/1984 qui est remplacée pendant la période intermédiaire du 15 au 17/08/1984 par une augmentation de la teneur en manganèse. Ainsi, selon nos études théoriques, des variations dans le temps des taux de fer et de manganèse peuvent expliquer le déclenchement et l'aggravation de l'accident de février 1984. Pour entériner ces hypothèses, il nous faut mieux connaître les teneurs métalliques présentes dans une papeterie et leurs évolutions dans le temps et l'espace, c'est le but que s'est fixé l'étude qui suit.

c) Etude industrielle

* Teneur métallique des bois utilisés à Corbehem

L'étude préliminaire a été conduite sur la matière première. Les résultats (tableaux 1 et 2) démontrent que les taux varient énormément avec les espèces. Ainsi, le peuplier est relativement riche en fer (40ppm) et en calcium (1000ppm), par contre il est très pauvre en manganèse (5ppm). Les résineux sont très riches en manganèse (de l'ordre de 100ppm pour le Sapin et 200ppm pour le Pin), mais relativement pauvres en fer et en calcium. Toutefois, toutes ces espèces ont en commun une absence presque totale de cuivre (1 à 2ppm). On peut remarquer que les rondins contiennent en moyenne moins de manganèse que les plaquettes. Selon les chiffres obtenus et les quantités de chaque espèce utilisée dans le mélange des bois, les quantités théoriques que l'on obtient sont de 25ppm de fer, 75ppm de manganèse et 2ppm de cuivre pour la PTM, et de 20ppm de fer, 45ppm de manganèse et 2ppm de cuivre pour la PM.

* Conclusion

L'étude menée sur les bois laisse apparaître que les quantités de cuivre présent dans les différents bois sont trop négligeables pour être un agent responsable de défaut de blanchiment. Le fer obéit à ce même cas de figure bien que ces concentrations soient une dizaine de fois plus élevées que pour le cuivre. Par contre, les quantités de manganèse peuvent expliquer par leurs concentrations aux environs de 100ppm l'apparition de sérieux problèmes de blanchiment. Néanmoins, ces taux sont trop faibles pour expliquer l'absence totale de l'amélioration de la blancheur que nous avons observée le 19/02/1984, soit une perte de 16% de blancheur. Il est nécessaire de trouver une explication complémentaire pour agrémenter l'hypothèse du manganèse comme agent susceptible d'engendrer de gros problèmes de blanchiment. L'étude qui suit va nous permettre d'envisager une solution.

		Fe	Mn	Cu	Ca
PEUPLIER	Ecorce	71	5,7	7,7	9484
	Bois	46,4	2	3,3	796
PIN SYLVESTRE	Ecorce	140	965	5,1	7022
	Bois	18,4	203	2,2	764
PIN NOIR D'AUTRICHE	Ecorce	65	5	3,9	4116
	Bois	11,2	3,3	1,3	719
SAPIN	Ecorce	89,4	141	9,7	11556
	Bois	13,8	34,5	1,9	828
DOUGLAS	Ecorce	109	484	5,8	2698
	Bois	11,8	78,7	1,5	340

Tableau n°1 : Dosage de quelques minéraux sur les écorces et le bois des espèces les plus utilisées à Corbehem

Plaquettes	Fer	Mn	Cu	Ca
Feuillu	39,4	6,6	2,6	2031
Feuillu	39,7	6,3	1,5	1936
Feuillu	12	1,8	1,1	834
Feuillu	32	8	1,5	1368
Feuillu	20,6	3,5	1,2	991
Feuillu	43,2	4,6	1,6	1476
Sapin	73,5	125	1	797
Sapin	14,2	113	1	556
Sapin	45	90	1	310
Sapin	37,2	123	1,3	836
Sapin	23,2	119	1	529
Sapin	11,9	71	1	512
Sapin	21,6	24	1	669
Sapin	23	103	1	592

Tableau n°2 Dosage de quelques minéraux sur les plaquettes

B.- ETUDE DES METAUX DANS LES DIFFERENTS CIRCUITS DE PATE

A Corbehem, il existe 3 circuits de fabrication de pâte : la pâte thermomécanique, la pâte mécanique de meule et de bivis. L'étude de ce troisième circuit est intéressant car il nous permet d'analyser le comportement des trois métaux dans un contexte industriel vierge de tout produit chimique.

1.- Sur la pâte

Dans le circuit de la pâte thermomécanique nous avons mesuré avant le blanchiment des augmentations de la teneur en fer de la fibre de 4 à 5 fois supérieures à nos taux théoriques. Dans certains secteurs de ce circuit, nous avons même mis en évidence des teneurs jusqu'à dix fois supérieures. Ces taux élevés de cet élément chimique avant le blanchiment peuvent expliquer des chutes de blancheur de la pâte écrue de 1 à 1,5% et de la pâte blanchie de 2 à 3%. Par contre, la technologie bivis ne modifie pas la teneur métallique du bois, toutefois, dans ce circuit comme d'ailleurs dans celui de la pâte mécanique, nous avons observé parfois un doublement des taux de fer. Dans ce dernier cas, les taux observés sont beaucoup trop faibles pour engendrer un accident de blanchiment. Ces trois technologies n'augmentent pas la teneur des deux autres métaux étudiés. Toutefois l'étude du circuit bivis nous montre que les phénomènes de dilution et de concentration que subit la pâte pendant sa fabrication ont des effets très marqués sur le taux de manganèse puisque plus de 50% de cet élément sont éliminés par simple lavage de la fibre, ce phénomène s'observe aussi entre le premier et le deuxième étage de la PTM. Cette observation suggère que ce métal peut se concentrer dans les eaux.

2.- Dans les eaux

Cette étude des métaux véhiculés dans les eaux confirme que le manganèse est l'élément chimique étudié qui se concentre le plus dans les eaux. En effet (tableaux 3 et 4), nous avons mis respectivement des taux de 4ppm et jusqu'à 10ppm dans les circuits PM et PTM. La même étude menée sur le fer montre des variations de 1 à 3ppm sur la PTM et des quantités très faibles de ce métal dans le circuit de la pâte mécanique. Elle révèle aussi que les taux de cuivre sont négligeables. Une nouvelle fois cette étude menée sur les eaux démontre que la technologie de la PTM entraîne des phénomènes de concentration du fer qui n'existe pas avec la technologie de fabrication de la pâte mécanique. Ces quantités de métal circulant dans les eaux modifient les concentrations de métaux réellement présentes sur la fibre. Ainsi, une siccité de 15% avant le blanchiment et une concentration de manganèse variant de 4 à 10 ppm augmentent de 22 à 56 ppm les quantités de ce métal au moment du blanchiment.

			TONNAGE/H	Fe	Mn	Cu	Ca	Co
ENTREE BIVIS	25/09/87	n°1	1	16,3	107	0,2	578	0
SORTIE BIVIS	25/07/87	n°1	1	16,2	122	0,2	585	0
ENTREE BIVIS	25/09/87	n°2	1	12,8	141	0,3	513	0
SORTIE BIVIS	25/09/87	n°2	1	14,8	85	0,4	390	0
ENTREE BIVIS	25/09/87	n°1	2	9,5	97,5	0,30	544	0
SORTIE BIVIS	25/09/87	n°1	2	13	117	0,5	491	0
ENTREE BIVIS	25/09/87	n°1	2,6	16,5	89,4	0,15	682	0
SORTIE BIVIS	25/09/87	n°1	2,6	11,4	109	0,5	465	0
ENTREE BIVIS	25/09/87	n°2	2,6	20,6	107	0,4	632	0
SORTIE BIVIS	25/09/87	n°2	2,6	17,6	117	0,4	469	0
ENTREE BIVIS	1/10/87	n°1	2,5	12,4	88,6	0,15	551	0
SORTIE BIVIS	1/10/87	n°1	2,5	15,4	117	0,4	471	0
411	25/09/87		X	16,9	105	0,2	539	0
411	1/10/87		X	77,6	93,4	0,3	360	0
412	25/09/87	n°1	X	26	59,7	0,2	1191	0
412	25/09/87	n°2	X	13	67,2	0,2	1202	0
412	1/10/87	n°1	X	28,9	44	0,3	1372	0
412	1/10/87	n°2	X	25,2	46	0,15	1323	0
CLERO	25/09/87		X	20,3	36,2	0,2	816	0
CLERO	1/10/87		X	16	64,5	0,2	1081	0
WATEROUS	1/10/87		X	34	61	0,6	1711	0
PATE MECANIQUE	3/06/86		X	49,1	33,2	5,2	291	X
"	"	4/06/86 10H	X	70,7	38,4	3	378	X
"	"	4/06/86 11H	X	49,4	41,2	2,9	381	X
		28/05/86	X	25	16,5	1,8	500	X
		2/06/86	X	28	36	X	550	X
		30/04/86	X	43,3	60,5	1,7	604	X
DANS LES EAUX								
RINCEUR	2/06/86		X	0,18	3,5	0	61	X
	3/06/86		X	0,10	3,1	0	74	X
TAMIS JOHNSON			X	0,17	3,9	0	60	X
EAU EPUREE			X	0,03	0	0	28	X

Tableau n°3: Etude des métaux dans le circuit de la pâte mécanique et de la pâte bisvis

Sur la pâte/Métaux		Fe	Mn	Cu	Ca
1er Etage	3/06	34,2	91,4	X	859
2ème	3/06	26,2	88,2	X	988
Presse pâte	3/06	80,6	30,9	X	269
Presse pâte	4/06	63,7	33	X	156
1er	20/06	19,7	74,2	X	866
2ème	20/06	23,8	58,2	X	953
Presse pâte	20/06	56,6	43,2	X	206
Cuvier	170m3	42,2	70,2	X	608
Avant polydisk		128	95,6	X	315
Presse pâte	7/10/87	117	94	X	474
Presse pâte	25/09/87	62,6	43,3	0,4	69
DANS LES EAUX					
Eau épurée		0	0	X	0,29
Eau épurée	30/09/87	0,06	0,15	0,02	X
EAU FILTRE PRESSE PATE					
	6/09/87	X	6,8	X	111
	16/09/87	X	8	X	116
	23/09/87	1,95	8	X	118
	7/10/87	1,3	4,5	X	103
	22/10/87	3,5	10	X	192
Copeaux	7/10/87	59	235	X	1744
1er Etage	7/10/87	60	152	X	1318
2ème	7/10/87	66	144	X	1744
Presse pâte		118	94	X	474
Hooper	23/09/87	193	X	X	X
Hooper	22/10/87	150	X	X	X

Tableau n°4: Etude des métaux dans le circuit de la pâte thermomécanique

3.- Conclusion

Les taux élevés de manganèse sur la fibre et le phénomène de concentration de cet élément dans les eaux de recyclage de la papeterie font que des concentrations élevées de ce métal peuvent être présentes au moment du blanchiment. Le manganèse est donc une hypothèse possible de déclenchement et d'aggravation d'un problème sans modification de la blancheur de la pâte écrue. Toutefois, ces problèmes de métaux sont connus des papetiers, car dans une technologie classique de blanchiment au peroxyde d'hydrogène ils emploient deux produits chimiques capables d'inactiver l'action néfaste de ces métaux vis à vis du peroxyde d'hydrogène: le silicate de sodium et le DTPA. Le premier est bien contrôlé en usine et n'a pas fait défaut en 1984, les suspicions reposent donc sur le second; il nous faut donc connaître l'efficacité de ce produit et expliquer pourquoi ce composé n'a pas joué son rôle en 1984.

C.- EFFICACITE DU TRAITEMENT CHELATEUR

1) Etude théorique

En théorie, le DTPA chélate préférentiellement le fer, le cuivre puis le manganèse. Les doses théoriques que nous avons calculées selon les teneurs théoriques du mélange de bois que nous utilisons sont de 0,25% pour la PTM et 0,17 pour la PM. Ce composé est introduit par gravité dans un cuvier de stockage contenant de la pâte à faible concentration (4g/l). Le mélange se fait dans des volumes assez grands pour permettre à ce produit d'agir au moins 15 minutes. Cette durée est le temps théorique nécessaire d'action du produit donné par le fournisseur.

a) Influence de l'action du DTPA sur les teneurs métalliques de la fibre

Les différentes études que nous avons menées sur la PM et la PTM (Tableaux 5, 6, 7 et 8) nous démontrent que l'action du DTPA se porte principalement sur le manganèse, par contre ce produit chimique est très peu efficace sur le fer fixé sur la pâte mécanique et il est le plus souvent totalement inefficace sur celui présent sur la fibre de la pâte thermomécanique. Le cuivre quant à lui, est aussi très mal chélaté par ce composé chimique. Ces résultats sont en total contradiction avec les propriétés chimiques du produit donné par le fabricant et avec les habitudes des papetiers. En effet, ceux-ci utilisent le DTPA principalement pour lutter contre le fer présent sur le bois et dans les eaux de la papeterie. Cette action chélatante de ce produit sur le manganèse est très importante pour l'obtention de très hauts niveaux de blanc. En effet, la réaction de blanchiment s'accomode mal de hautes teneurs en Manganèse. Ainsi, dans notre expérience (tableau 5), la diminution de 25 à 4 ppm de Manganèse sur la fibre de la PTM a permis d'améliorer la blancheur de 1% et de diminuer de 15% la consommation en peroxyde d'hydrogène. Toutefois, ces travaux démontrent que l'emploi de fortes doses de

	Fer	Mn	Cu	BLANCHEUR ECRUE	PATE BLANCHIE	RESIDUELS après 3 heures
Témoin	77,5	27,2	7,5	62,9	79,3	20
Témoin lavé	58	24,1	6,8	63,4	79,1	23
0,05 DTPA	61,5	7,9	6,5	63,3	79,8	27
0,1% DTPA	76	3,2	5,8	63,8	80,1	35
0,2% DTPA	71	2,2	6,9	64	79,8	35
0,5% DTPA	73,5	1,9	6,3	63,5	79,6	35
1% DTPA	70	1,4	5,8	63,8	80,1	35

Conditions: Siccité 15%
 H_2O_2 : 4%
 NaOH : 2,8
 Na_2SiO_3 : 5%
 Température : 50°C
 Temps : 3 heures

* pâte traitée industriellement avec 0,25% de DTPA

Tableau n° 5 : Influence du lavage au DTPA sur les teneurs métalliques de la PTM* blancheur écrue, le rendement de la réaction de blanchiment et les résiduels en peroxyde d'hydrogène

	Fer	Mn	Cu
Témoin	34	33	ND
0,1%	26	9,5	ND
0,2	24,5	4	ND
0,5	30	1	ND
1	25	D	ND

Tableau n° 6 : Influence du lavage avec du DTPA sur les teneurs métalliques de la pâte thermomécanique du 6/07/86 traitée avec 0,2% de DTPA

DTPA	1er ETAGE					2ème ETAGE					170 m ³					CUVIER C4				
	Témoin	0,1	0,25	0,5	1	T	0,1	0,25	0,5	1	T	0,1	0,25	0,5	1	T	0,1	0,25	0,5	1
Fer	60	72	60	94	71	44	42	43	33	40	39	35	28	30	47	69	53	43	62	50
Mn	62	44	14	8,5	10	60	14	9	4,5	5	42	16	12	10	8	31	15	8	10	4
Cu	6,4	6,2	3,1	3,3	2,2	3,3	4,4	2,6	3,5	2	5	4	2,8	2,8	2,8	3,5	2,6	2,5	3,9	3,7

tableau n°7: Influence du lavage avec du DTPA sur les teneurs métalliques de la pâte thermomécanique traitée industriellement avec 0,2% de DTPA

	Fer	Mn	Cu
Teneur	21,5	11	ND
+0,1% DTPA	8,5	ND	ND
+0,25% DTPA	8,5	ND	ND
0,50 DTPA	8	3	ND
1% DTPA	14	1	ND

ND : non décelé

Tableau n° 8 : Influence du lavage avec du DTPA sur les teneurs métalliques de la pâte mécanique du 6/07/86 traitée industriellement avec 0,20% de DTPA

ce produit sont inutiles et mêmes dangereuses pour la réaction de blanchiment. En effet, lors de l'utilisation de concentrations supérieures à 0,1% expérimentalement soit 0,35% industriellement nous avons observé une chute sensible de la blancheur écrue et de la pâte blanchie sans aucune amélioration du niveau des résiduels. Ces études prouvent que les hautes valeurs de blanc nécessitent de très faibles taux de manganèse. Il faut donc avant l'imprégnation de la liqueur éliminer au maximum ce métal. L'étude qui suit va nous permettre de savoir si cette condition est réalisée industriellement.

2.- Etude industrielle

a) Les doses de DTPA utilisées

Les concentrations de DTPA injectées en 1984 étaient égales à 0,2% dans les deux circuits de pâte. Elles sont de manière chronique toujours insuffisantes pour inhiber tous les métaux présents sur la fibre servant à la fabrication de la pâte thermomécanique et juste suffisante pour les quantités fixés sur la pâte mécanique. En effet, selon nos calculs théoriques de métaux présents sur la fibre avant le blanchiment, il faudrait respectivement 0,25% et 0,17% de ce composé chimique pour les chélater tous. Mais ces valeurs théoriques ne reflètent pas les variations et les enrichissements de ces métaux que nous observons dans le processus industriel. Selon nos études les plus défavorables que nous avons menées sur les métaux avant le blanchiment, des différentes pâtes, il faudrait lors de certaines phases de fabrication 0,25 et 0,5% de DTPA pour la PM et la PTM, soit de l'ordre de 100 et 200ppm d'un mélange de fer et de manganèse. Les concentrations de cuivre se révélant négligeables. Toutes nos études, nous amènent à penser que les quantités de DTPA étaient insuffisantes de manière temporaire sur la pâte mécanique et de façon chronique sur la pâte thermomécanique pour inhiber stéchiométriquement tous les métaux. Ces fluctuations des métaux et le sous dosage du produit chimique peuvent être à l'origine d'un défaut de blanchiment. Dans l'étude qui suit, nous allons tenter de mettre en évidence ces variations industrielles.

b) Surveillance industrielle (Tableau n°3)

L'étude de la surveillance industrielle des métaux et en particulier du manganèse sur la pâte mécanique, a deux inconvénients majeurs. Le premier est que le recyclage des eaux ne nous permet pas d'obtenir une pâte non traitée par le DTPA. Le deuxième est que notre méthode de dosage n'étant pas sélective nous dosons les métaux chélatés et non chélatés. Par le lavage de la pâte avec de l'eau distillée, nous pouvons éliminer les chélates solubles dans l'eau mais ce traitement entraîne une perte de manganèse non complexé fixé très faiblement sur la fibre. Ainsi, dans le premier cas nos dosages sont faux par excès et les seconds inexacts par défauts. Pour palier à ce problème, nous avons dosé les métaux tels quels dans la pâte à la sortie du presse pâte donc avant le blanchiment, en sachant qu'une infime partie chélatée, donc inactive vis à vis du peroxyde d'hydrogène

Métaux / Pâte mécanique du 30/04/86	Fer	Mn	Cu	Evolution blancheur écru	Evolution pâte blanche
N°1	22,1	67,4	4,8		
N°2	21,2	64,4	29		
N°3	42,3	61,8	1,7	65	79,2
N°4	42,3	60,5	1,7		
N°5	42,8	57,5	1,5		
6/05/86					
N°1	28,5	23	5,5		
N°2	27,2	24,3	2,5		
N°3	25,7	20,7	2,4	65,2	80,3
N°4	26,2	18,7	1,6		
20/05/86					
N°1	25,8	13,7	X		
N°2	27	15,5	X		
N°3	31	17,6	X	66,4	81,3
N°4	27,9	15,4	X		
30/05/86					
N°1	34,4	41,2	X		
N°2	47,6	36,8	X		
N°3	40	36,9	X	65,5	79,1
N°4	39,2	34,9	X		
N°5	36,4	37,7	X		
N°6	59,7	41,2	X		
2/06/86					
N°1	24,8	43	X		
N°2	22,8	37	X		
N°3	24,6	37,3	X		
N°4	23	30,4	X	63,8	79
N°5	24,5	42,7	X		
N°6	28	39,8	X		
N°7	34	37,5	X		
6/07/86					
N°1	17	30	X		
N°2	15	26	X		
N°3	55	28	X		
N°4	38,5	27	X		
N°5	41,5	28	X	67,8	81,8

Tableau N°3: Etude des métaux sur la pâte mécanique à la sortie du presse pâte.

est encore présente et dosée par notre technique. Malgré cet inconvénient, les résultats que nous obtenons sont probants. En effet, à des doses de manganèse supérieures à 30 ppm, on associe toujours un mauvais rendement de la réaction de blanchiment. Ainsi, l'expérience industrielle nous démontre que le manganèse est l'élément qui varie le plus en fonction du temps et que de fortes concentrations de cet élément sont synonymes de problèmes de blanchiment. Il apparaît primordial d'inactiver et d'éliminer ce métal pour obtenir et régulariser la réaction de blanchiment. Toutefois, dans les exemples que nous avons cités plus haut, les doses de DTPA employées à cette époque (0,20%) étaient quantitativement suffisantes pour inactiver ces métaux. Il nous faut donc émettre comme hypothèse à cette insuffisance de l'action chimique du produit soit une erreur de dosage soit des phénomènes perturbant l'action du DTPA. L'analyse de l'accident n°2 va nous permettre de mieux comprendre les problèmes industriels.

ACCIDENT N°2

Ce défaut de blanchiment est apparu le 01/06/86. Comme les autres il se caractérise par une chute de la blancheur finale mais surtout par une baisse rapide des résiduels après 15 minutes de contact. A cette époque nous faisons des essais industriels de diminution des quantités de silicate et, les concentrations de ce composé utilisé étaient de 3,5% au lieu des 5% normalement utilisés. Connaissant ce changement de concentration la première réaction du responsable de fabrication a été de remettre à 5% le taux de silicate de sodium, la réponse a été immédiate et le blanchiment a retrouvé une cinétique normale. Nos connaissances de l'époque nous ont désignés comme responsable le manganèse et nous ont forgé la certitude qu'il existait un problème lié au DTPA. Nous faisons fort de ces constatations; nous avons entrepris le tour des installations, ce qui nous a permis de mettre en évidence deux problèmes industriels.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence que le DTPA, mis par gravité, pouvait rester en surface et ne pas être mélangé de manière homogène à la pâte. En effet, les fortes productions que nécessite la fabrication du couché luxe produit à cette époque comme en février 1984, entraînent une forte augmentation du niveau du cuvier; au dessus d'un niveau, les palles des agitateurs sont inefficaces pour homogénéiser efficacement le cuvier et il se forme une croûte sur laquelle se dépose le DTPA. Cet état de fait peut durer plus ou moins longtemps et engendrer de fortes variations de concentration du DTPA circulant. Cet état de fait apparaît dans l'analyse de la pâte mécanique faite le lendemain (2/06/86). En effet, on constate de fortes variations de concentration de manganèse sur la fibre. De plus, lors de ce problème, des calculs de la quantité de DTPA introduit, ont été faits. Ceux-ci ont montré que la dose était calculée en fonction de la quantité de pâte mécanique blanchie et non pas en fonction de la quantité de pâte mécanique fabriquée. En effet, une partie de la pâte écrue est utilisée telle quelle sur la machine à papier, une partie et non la totalité de la pâte était donc prise en compte dans le calcul du DTPA. Cette erreur entraîne une nouvelle diminution en produit actif de ce composé chimique. Ainsi les erreurs de dosage et les problèmes de mélange du DTPA entraînaient une mauvaise ou une absence complète de chélation du manganèse. De plus, jusqu'en 1984, les eaux des presses pâtes étaient réutilisées avec des eaux blanches et c'est ce mélange qui était injecté pour refroidir les meules, cette dilution entraînait encore une perte de produit chimique actif présent dans les eaux de recyclage.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1) Taux de métaux sur le bois

Une étude menée sur 4 espèces de bois de l'Est du Canada par Dick R.H. et Andrew D.M., 1965 conclue que les variations de concentrations des métaux dans le bois ne peuvent être reliées à sa région de croissance. Toutefois, toutes les études qui ont été

menées sur le bois démontrent une grande variabilité des concentrations du fer, du cuivre et du manganèse. Ainsi, l'étude de Read D. et al., 1968, note des variations du fer de 3,7 à 39 ppm, du cuivre de 0,9 à 9,8 ppm et du manganèse de 1,1 à 100 ppm. Le travail mené par Baer F.E. et al., 1954, signale respectivement des concentrations de manganèse, de fer et de cuivre dans les plantes variant jusqu'à 672, 663 et 19,2 ppm. Hart J.G., 1981, cite des taux de fer et de manganèse de 19,1 et 108 ppm, mais il signale que des teneurs de 115 et 120 ppm ont déjà été mesurées sur la matière première.

2) Etudes industrielles

De nombreux auteurs (Bambrick D.R., 1984 ; Gupta V.N., 1970-1971 ; Rotherbery S. et Robinson D.M., 1986) confirment que le DTPA n'a aucune action sur le fer fixé sur la fibre, par contre, il agit efficacement sur le manganèse, mais son action est plus efficace quand elle est combinée avec celle du silicate de sodium. Toutefois, dans les études industrielles menées par Bambrick D.R. (1984) sur ce produit, l'auteur note que ce composé n'a pas permis d'augmenter la blancheur de la pâte écruée mais il a observé une diminution de la quantité de peroxyde d'hydrogène pour l'obtention de la même blancheur et une augmentation importante des résiduels lors de l'utilisation du DTPA. Il indique aussi que dans un système vierge de ce produit chimique, l'inertie est grande puisqu'il a fallu plusieurs jours entre l'injection du produit et les améliorations décrites ci-dessus. Néanmoins, dans ces conclusions, il signale que d'autres papetiers ont observé des améliorations de 2 à 3% de la blancheur finale lorsque le contenu métallique de la pâte était élevé.

Joyce P. et Mackie D. notent que les phénomènes de recyclage des eaux peuvent augmenter les teneurs en manganèse du bois de 8 à 20 ou 40ppm. Hart signale des taux de fer 12 fois supérieurs sur la PTM aux concentrations que l'on trouve dans le bois. Gupta V.N. et Mutton D.B., 1967, démontrent que le défibrage du pin nir augmente les concentrations de fer de 5,3 à 30 ppm, du cuivre de 0,14 à 8,1 et du zinc de 6,9 à 10 ppm. Par contre, ils remarquent une chute de 87 à 60 ppm de manganèse. Burton J.J. et Campbell L.L. (1985) démontrent que le cobalt, le cuivre et le manganèse sont les métaux les plus actifs dans la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène au dessus de pH 7. Rotherberg S. et Robinson D.H. 1984 notent que la TMP est plus sujette à l'absorption de fer que le PM. Ils suggèrent qu'il existe deux types de liaisons entre le fer et la pâte. Les premières seraient dues au fer sous forme colloïdale cristalline (geothite), les secondes au fer sous forme colloïdale amorphe. Les fortes températures entraînent une modification du fer sous la forme geothite. Gupta V.N. (1970) démontre que le fer a une action néfaste sur la blancheur puisque la fixation de 140ppm entraîne une chute de 1% de blancheur mais que cette baisse est quasiment atteinte après seulement 30ppm de fer fixé. Il constate le même phénomène avec la fixation de 480ppm de manganèse. Il signale que le manganèse est indésirable pour le blanchiment au peroxyde d'hydrogène mais que son action néfaste est annulée par l'emploi

de silicate de sodium. Il constate aussi que l'utilisation à fortes doses du DTPA entraîne une reversion de la blancheur dans le cas du blanchiment de la pâte à l'hydrosulfite de sodium. Kutney Y., 1983, fait la même observation lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène. Gellersteds G. et Agnemo R. (1980) découvrent que même sous leurs formes complexées avec le DTPA, les métaux induisent la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ils notent aussi que l'oxydation du complexe de manganèse du stade manganèse (II) au stade manganèse (IV) entraîne l'apparition d'une couleur rouge.

3) Conclusion

L'étude bibliographique nous confirme que le manganèse est le métal qui par ses concentrations dans le bois et les eaux peut être une cause possible d'accident de blanchiment. Toutefois, ces effets peuvent être annihilés par l'emploi de DTPA et de silicate de sodium. Par contre, elle confirme que le fer est un problème réel qui est principalement lié à la technologie de la fabrication de la PTM et qui ne peut être résolu par l'emploi de DTPA.

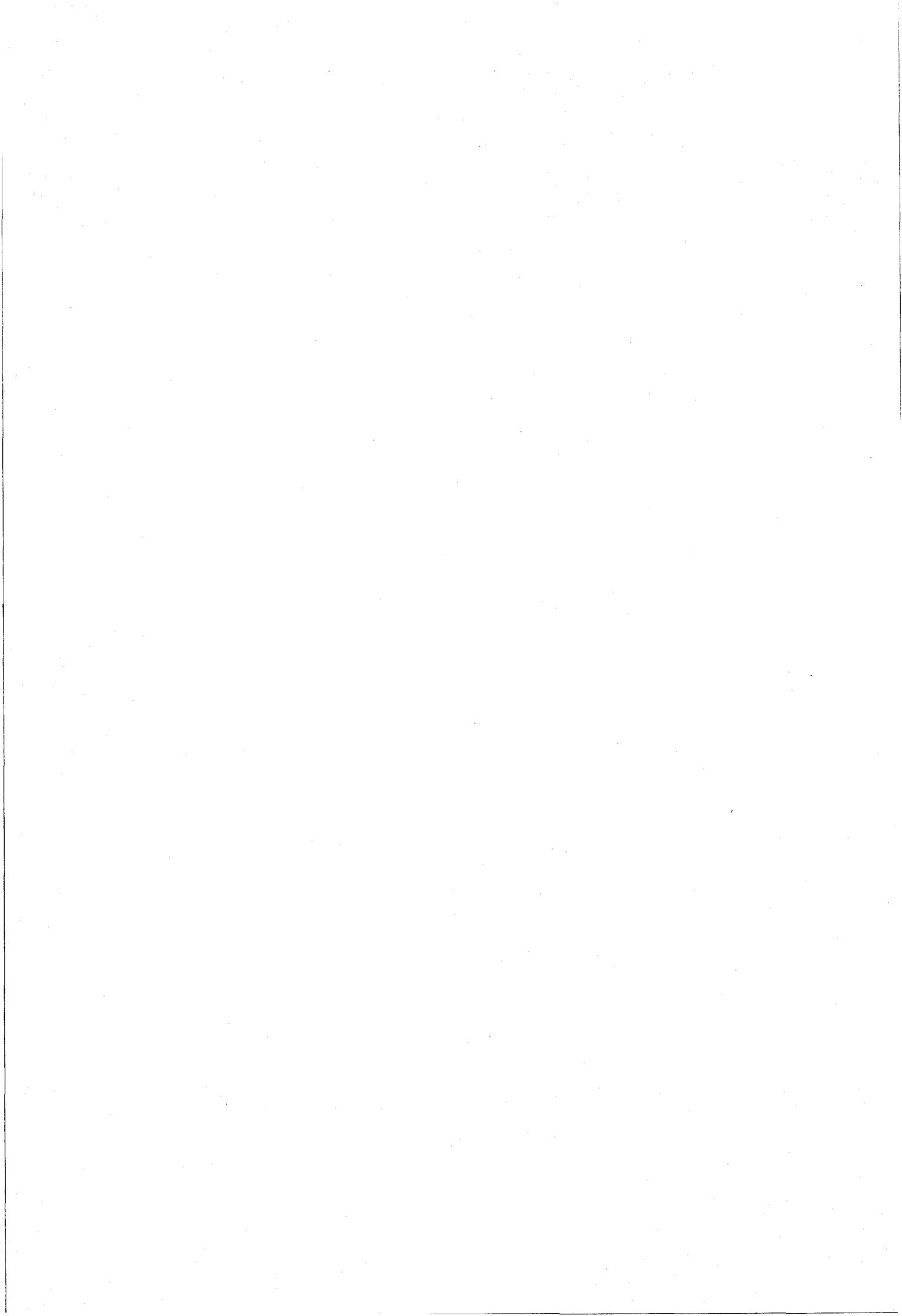
MESURES INDUSTRIELLES PRISES ET DISCUSSION

Devant ces problèmes graves liés au manganèse, les mesures industrielles ont été une modification du point d'introduction et une augmentation à 0,25% puis à 0,4% de traitement au DTPA. Le changement du point d'introduction a permis en assurant un mélange homogène de DTPA et de la pâte d'éviter les avatars liés au niveau de stockage du cuvier. L'augmentation de la dose du produit chimique a permis de mieux stabiliser la réaction de blanchiment. Cette meilleure régularité du rendement de la réaction de blanchiment a été corrélée avec une hausse de 1 à 1,5% des moyennes de blancheurs et une augmentation des résiduels en peroxyde d'hydrogène. Ceux-ci sont actuellement en moyenne de 55 à 60% après 15' et supérieurs à 30% après 2 heures de réaction. Cette observation nous amène à penser que les résiduels à 40% obtenus du 08/02 au 13/02/84 étaient déjà un signe avant coureur d'une mauvaise chelation du manganèse. De plus, ces nouvelles connaissances du comportement du DTPA sur la manganèse nous laissent entrevoir une autre hypothèse pour expliquer l'amélioration de la régularité de la réaction de blanchiment que nous avons constatée à la suite de la réorganisation des circuits des eaux de la pâte mécanique à la fin de 1984. En effet, celle-ci avait été entreprise pour éliminer les fortes quantités de bactéries présentes dans les eaux blanches, des excès des machines à papier 1, 2 et 3, toutefois nos études biologiques ont montré que cette hypothèse n'était pas valable quantitativement. Actuellement, l'explication avancée est que le DTPA encore actif dans les eaux de pressage de la pâte est réinjecté directement sur le bois tandis qu'auparavant la dilution de ces eaux avec des eaux blanches diluait et inactivait l'excédent de ce produit. Ce recyclage prioritaire d'une eau contenant une quantité de DTPA actif a donc permis une utilisation plus rationnelle de ce

produit. L'utilisation en février 1984 de grosses quantités d'eau épurée a joué le même rôle que les excès des eaux blanches des machines 1, 2 et 3, elle a fortement diminuer les quantités de DTPA normalement recyclé. Ainsi, pour l'obtention de très hauts niveaux de blancheur nous conseillons au papetier de surdoser légèrement ses quantités de DTPA et de les calculer non pas en fonction d'une moyenne mais selon les quantités les plus importantes rencontrées dans le circuit. De ce raisonnement nous pensons qu'actuellement les doses comprises entre 0,3 et 0,35 et 0,35 et 0,4 de ce produit sur la PM et la PTM sont suffisantes pour éviter les défauts de blanchiment et l'obtention régulière de très hauts niveaux de blanc. L'hypothèse du manganèse nous permet d'expliquer la deuxième phase de l'accident de février 1984, néanmoins, l'hypothèse d'une augmentation du fer et du cuivre n'est pas envisageable pour expliquer le défaut de perte de blancheur observée entre le 08/02/ et le 15/02/84. En effet, bien que l'hypothèse du fer soit théoriquement possible, pour expliquer la première phase de l'accident de février 84, nos études industrielles sur les teneurs métalliques de la pâte ne nous permettent pas de l'accréditer. Une autre hypothèse doit être envisagée, l'observation industrielle va nous permettre d'expliquer cette première phase de l'accident de février 1984.

C H A P I T R E V

ETUDE THERMIQUE



ETUDE THERMIQUE

L'étude chimique nous a permis d'expliquer la troisième phase de l'accident de février 1984. Mais, nous sommes toujours sans explication valable pour comprendre le déclenchement de ce défaut de blanchiment caractérisé par une forte baisse de la blancheur écrue. L'étude qui suit va nous permettre de répondre à ce problème. Elle est principalement basée sur l'analyse de faits et d'un comportement industriel.

A.- CARACTERISTIQUE DE LA PHASE DE FABRICATION DU COUCHE LUXE

1) Particularité de la fabrication du couché luxe

La fabrication du couché luxe nécessite de grosses quantités de pâte mécanique blanchie. Pour répondre à cette forte demande, le défibrage des rondins fonctionne au maximum de ses possibilités et, pendant cette phase, il n'est pas rare de voir fonctionner les douzes meules disponibles. Cette situation entraîne le recyclage d'une quantité d'eau très importante, la rotation du circuit des eaux est donc plus rapide.

2) Caractéristique des eaux

En 1984, les eaux servant à refroidir les meules étaient un mélange d'eau sorti des presses pâtes et des excès des eaux blanches des machines 1, 2, 3. Actuellement, ces eaux sont en priorité des eaux de presses pâtes, mais, lors de certaines phases de production, ce retour d'eau peut s'avérer insuffisant. Pour compenser les pertes on fait, à l'heure actuelle, appel à des eaux des filtrats clairs de la machine à papier n°4. La principale caractéristique de ces eaux est thermique. En effet, pour obtenir de bonnes caractéristiques de la pâte après défibrage, il faut à la sortie du défibreux des températures aux environs de 68 à 72°C. Le gain thermique pendant la phase de défibrage étant de 12°C environ, ce paramètre impose des températures des eaux de refroidissement des meules comprises entre 57-60°C. Pour réaliser ces régulations, les eaux sont envoyées, au préalable, dans des échangeurs de chaleur.

3) Etude au laboratoire (Tableau n°1)

Nous avons voulu connaître l'influence d'une carbonisation partielle sur la blancheur et la cinétique de blanchiment. Néanmoins, nous ne pouvons pas au laboratoire recréer avec un autoclave classique le processus industriel de défibrage. Ce dernier est très court dans le temps, la hausse de température est très rapide puisque l'on estime à 120°C voir même 175° à 180°C la température au niveau de la fibre pendant le défibrage. Ces fortes températures sont nécessaires au ramollissement de la substance thermoplastique qu'est la lignine. Nos expériences de laboratoire montrent que des températures supérieures à 120°C ont des effets très néfastes sur la blancheur de la pâte écrue qui se répercutent intégralement sur le niveau de blancheur de la pâte

après blanchiment. Néanmoins, cette modification de blancheur ne modifie pas en fin de réaction de blanchiment les résiduels en peroxyde d'hydrogène; on observe toutefois une légère baisse des résiduels dans le premier quart d'heure de la réaction. Actuellement, nous pensons que ce phénomène est dû au relargage sous l'effet de la chaleur d'une partie des métaux fixés sur la fibre, ce qui accélère dans les premiers temps la réaction de décomposition. Ainsi nos expériences prouvent que la carbonisation partielle du bois peut perturber la blancheur écrue et le niveau de blancheur de pâte blanchie sans aucune modification des résiduels. Ce phénomène correspond parfaitement à la description de la première phase de l'accident de février 1984.

	BOIS BRUT	BOIS STERILISE 20' à 120°C
H ₂ O ₂ en %		
15'	63	48,5
60	41	44
120	36	41,3
Résiduel alcalinité en %		
15	39	21,7
60	8	8,2
120	3,2	5,2
Blancheur	53,5	47
20'	68	59
60	70	62
120	71	64
Gain	17,5	17
		-7

Tableau n° 1: Influence de la carbonisation du bois sur le rendement et la cinétique de la réaction de blanchiment

BLANCHEURS INDUSTRIELLES
EN % PHOTOVOLT

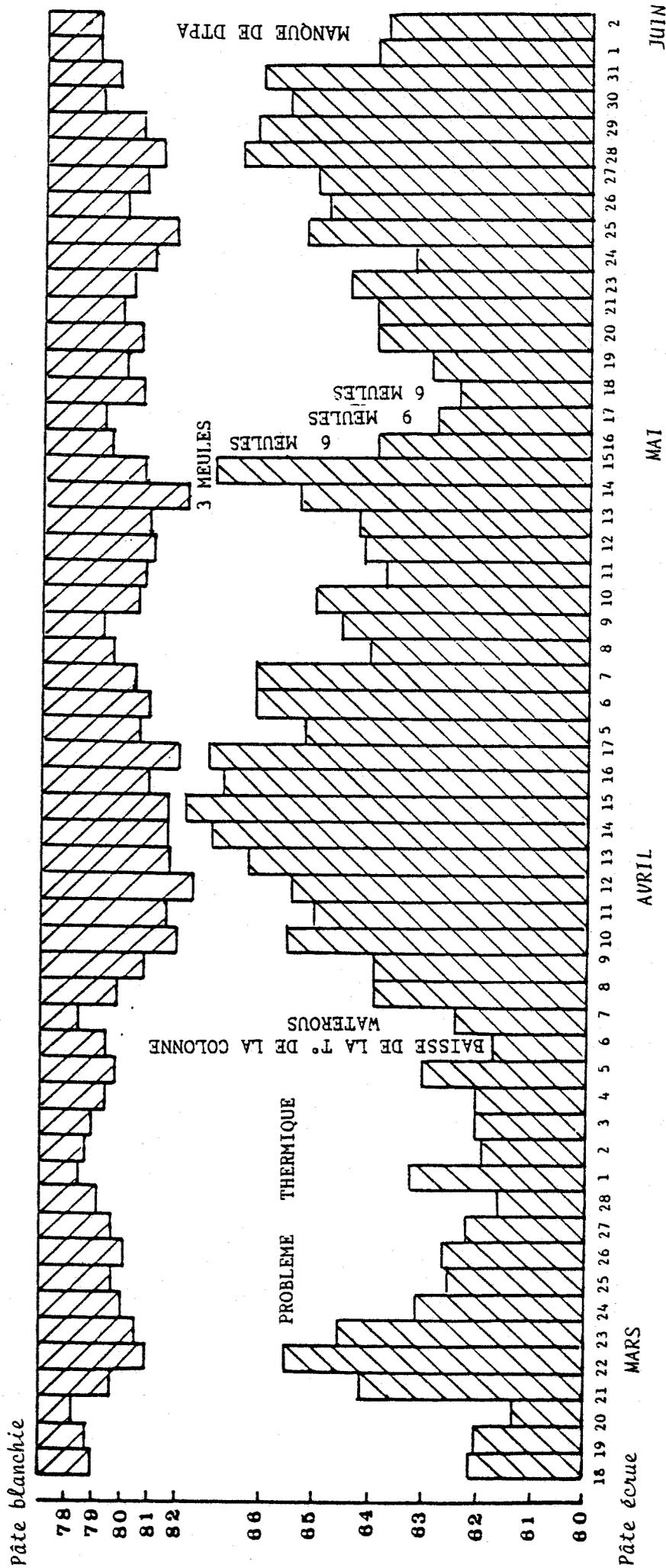


Fig.,1 :Influence de la température de la colonne et du nombre de meule sur la blancheur écrue et blanche de la pâte mécanique

ACCIDENT N°3

A.- ETUDE DE L'ACCIDENT DE LA PATE MECANIQUE DE MARS ET AVRIL 1986

Pendant le mois de Mars 1986 et jusqu'au 6 Avril 1986 la pâte mécanique a connu une baisse de blancheur chronique de la pâte mécanique écrue (schéma 1). Ces chutes de blancheur de 2 à 3% en moyenne se sont traduites après la réaction de blanchiment par des baisses de blancheur de 1 à 1,5%; les normes de fabrication n'étaient donc pas respectées. A cette époque, le développement fongique sur les bois n'a pas montré d'évolution particulière. La mise en évidence de la catalase a été négative et les taux de métaux mesurés à l'époque n'étaient pas anormalement élevés (tableau 2). Ces deux dernières hypothèses étaient confirmées par le fait que la cinétique de blanchiment était inchangée. Devant ces preuves, les hypothèses biologique et chimique n'ont pas été retenues. Toutefois, pendant cette période nous avons constaté une augmentation de la température à la sortie des défibreurs. Celle-ci était comprise entre 76 et 80°C selon les meules au lieu de 68-72, antérieurement observée. Cette augmentation était voulue et elle était une astuce pour augmenter de quelques points la rupture qui fait généralement défaut à ce type de pâte. Devant ces faits, nous avons décidé, le 6/04/84 de ramener à 68-70°C, la température des eaux à la sortie du défibreur, le résultat a été très rapide, quelques heures plus tard la blancheur de la pâte écrue est redevenue normale entraînant du même coup un retour aux normes de la pâte blanchie. Ensuite, nous avons remarqué que lors de l'utilisation d'un grand nombre de meules, il y avait une perte de blancheur de la pâte écrue ayant des répercussions sur le niveau de blancheur de la pâte blanchie. Cette chute est attribuée à une carbonisation partielle du bois, elle-même liée à un défaut de régulation thermique des eaux de refroidissement des meules.

1) Mesures industrielles

Devant ce problème aigu, les échangeurs de chaleur ont subi un détartrage à l'aide de produits chimiques. Ce traitement a permis d'augmenter par trois leur efficacité. De plus, une seconde régulation thermique a été installée à la sortie de ces échangeurs. Depuis ces modifications, nous n'avons plus observé de baisse importante et chronique de la blancheur de la pâte écrue en particulier lors de la prise du couché luxe comme il en était question auparavant.

2) Conclusion

Les problèmes thermiques peuvent entraîner l'apparition de petits défauts de blanchiment. Ils sont à l'origine de l'accident de février 1984, les mouvements d'eaux, opérés à cette époque, l'ont résolu indirectement en refroidissant le circuit de défibrage, mais ils ont permis l'éclosion d'un problème chimique amplement plus grave.

CONCLUSION GENERALE

L'étude générale entreprise pour expliquer les accidents de blanchiment de la pâte mécanique nous a permis de mettre en évidence trois causes possibles de perturbation de la réaction de blanchiment. Toutefois, les conclusions que nous pouvons tirer de cette étude doivent être nuancées et il convient de distinguer les problèmes liés à la fabrication de la pâte thermodynamique et ceux inhérents à la pâte mécanique.

Des deux hypothèses biologiques envisagées, seule celle des champignons se développant sur le bois peut être retenue, mais dans ce cas, le mode de stockage et le bois deviennent les deux paramètres prépondérants. Ainsi le feuillu et les plaquettes qui présentent par rapport aux rondins une surface spécifique énorme sont plus sujets aux pertes de blancheur du bois pendant son stockage. Les problèmes mycologiques représentent donc un danger réel pour la production de TMP. Cet inconvénient peut être facilement résolu par une politique commerciale sévère et une gestion des stocks bien organisée. Par contre, cette hypothèse est irrecevable pour expliquer les perturbations de blanchiment de la pâte mécanique. L'hypothèse de la catalase comme agent de perturbation de la cinétique de blanchiment n'est pas envisageable dans nos différents systèmes. En effet, les fortes températures que l'on rencontre dans nos circuits de fabrication de pâte sont trop élevées, elles entraînent de manière irréversible la destruction de cette protéine. De plus les quantités de bactéries se développant sur la pâte écrue pendant son stockage ou amenées par les eaux de recyclage sont dans notre circuit trop faibles pour initier ou engendrer un accident de blanchiment. Néanmoins ce dernier type de problème est néanmoins potentiel dans des installations où avant son utilisation la pâte est stockée de nombreuses heures à faible température. Toutefois, la réaction de blanchiment s'accommodant mieux de bois vert et de pâte exempte de bactéries, nous conseillons, lorsque cela est possible, de diminuer au maximum les temps de stockage des bois et des pâtes.

La deuxième cause capable de perturber amplement la réaction de blanchiment est chimique. Des métaux contenus dans le bois, seul le manganèse par ses taux sur la fibre et ses phénomènes de concentrations dans les eaux représente un danger qui se caractérise par une profonde modification de la cinétique de blanchiment. Toutefois, l'emploi de dose suffisante de DTPA, employé de manière simultanée avec du silicate de sodium permet de résoudre totalement cet inconvénient. Par contre, si le fer présent sur le bois n'est pas un problème dans la réaction de blanchiment, la fixation en grande quantité de ce métal sur la fibre de bois pendant toutes les phases de production de la pâte devient un problème. Cette fixation que nous avons mise en évidence et qui est spécifique à la PTM n'a pas encore connu de solution industrielle. Actuellement, les quantités de fer que l'on rencontre sur la PTM représentent le principal obstacle à l'obtention de niveaux de blancheur équivalents à ceux obtenus sur la pâte mécanique.

La troisième cause qui modifie la blancheur et l'aptitude au blanchiment de la pâte est thermique. En effet, les fortes températures sont indispensables à l'obtention de bonnes caractéristiques de la pâte mais les limites d'exploitation sont très étroites, au-dessous d'un seuil thermique la qualité est moins bonne, au-dessus certaines caractéristiques s'améliorent alors que d'autres comme la blancheur s'effondrent complètement. L'exploitant se doit donc de bien connaître son système afin d'obtenir les meilleures caractéristiques mécaniques de sa pâte et de maîtriser les réactions parasites engendrées pour une modification apparemment anodine. Ce facteur température est plus difficile à maîtriser dans la technologie de fabrication de la pâte mécanique.

Ainsi chaque papeterie est un écosystème et chaque pâte le résultat technologique de nécessités techniques et d'expériences acquises. Ces trois critères font que chaque papier est un cas unique. L'obtention de très hauts niveaux de blanc en est une illustration parfaite. En effet, aux limites supérieures de cette technologie des problèmes, qui ne sont pas mis en évidence à des niveaux plus faibles de blancheur, apparaissent. L'étude que nous venons d'achever a permis de mettre en évidence des causes thermique, chimique et biologique comme agents responsables de perturbations de la réaction de blanchiment des pâtes mécaniques. Cette meilleure connaissance des phénomènes perturbateurs de la réaction de blanchiment et leurs solutions industrielles ont permis d'améliorer et de mieux régulariser une réaction de blanchiment qui devient chaque jour un peu plus un enjeu économique.

ACCIDENT DE FEVRIER 1984

JOUR	FAITS IMPORTANTS	MOYENNE DE LA	MOYENNE DE LA	RESIDUEL EN	TEMPERATURE	
		BLANCHEUR	BLANCHEUR			
		BLANCHEUR PATE	BLANCHEUR PATE	PEROXYDE APRES	RINCEUR	
		ECRUE N° 62-66	BLANCHIE N°80-81,5	15mn		
PHASE I	8/02/84	Prise du couché luxe	62	79,5	40 %	X
	9/02/84	Changement de la composition de mélange de bois - 15% feuillu au lieu de 20, 10% Pin, 75% Sapin	63	79	40 %	X
	10/02/84	Une sortie tour de blanchiment à 77	61,7	78,7	43 %	X
	11/02/84	X	62	79,1	X	X
	12/02/84	X	61,5	78,8	X	X
	13/02/84	X	61,9	78,8	44	X
	14/02/84	Filtrats filtre bellmer vers TPG 127m3/h	60,2	78,1	X	X
PHASE II	15/02/84	X	61,8	79,2	22h - 26,2 23h - 26,9	X
	16/02/84	X	63,9	80,4	9h - 44 17h - 32,3	X
	17/02/84	X	63,8	79,6	11h - 37,4 15h - 33,6 23h - 40	X
PHASE III	18/02/84	10h Eau épurée dans la fosse barométrique polydisk 16H + DIPA + P 75 + Na ₂ Si O ₃ + NaOH 21H Eau épurée dilution filtre Bellmer	63,9	75,8	9h30 - 25,7 17h - 7,4 18h15 - 3,4 22h - 39 22h30 - 62,5	X
	19/02/84	14h Absence totale de l'amélioration de la blancheur	63,8	74,3	1h - 78 6h50 - 8,3 12h - 16 14h - 16,4 17h - 8 18h - 10,4	X
	20/02/84	10H45 50% filtre Bellmer vers décanteur 50% vers TPG 15H DIPA 0,40% 17H30 Eau filtre Bellmer vers décanteur à 100% apparition d'une couleur orange sur la MP2 et identification du genre Cladosporium	64	73,5	8h15 - 12,3 23h - 11,8	30 46
	21/02/84	9H30 Réduction 50% eau épurée aspiration pompe blanchiment	64	74,9	8h - 29 11h20 - 4,7 24h - 9,7	42 46
	22/02/84	9H Fermer à 100% eau épurée Aspiration pompes dilution 62,9 12H plus de NaOH 18H DIPA 0,25	63,9	77,7	8h - 48 11h - 65 14h - 42,5 15h - 50 24h - 10	42
	23/02/84	X	63,8	78,4	8h - 56 11h - 56 14h - 59 23h - 54	42-45
	24/02/84	Température couleur 44°C Température meule 63-66°C	63,3	79,2	8h - 68 11h - 55 23h - 59	46-49
	25/02/84	X	64,2	80,5	8h - 57 19h - 57 23h - 60	X
	26/02/84	X	65	81,1	11h - 56 24h - 50	45°C

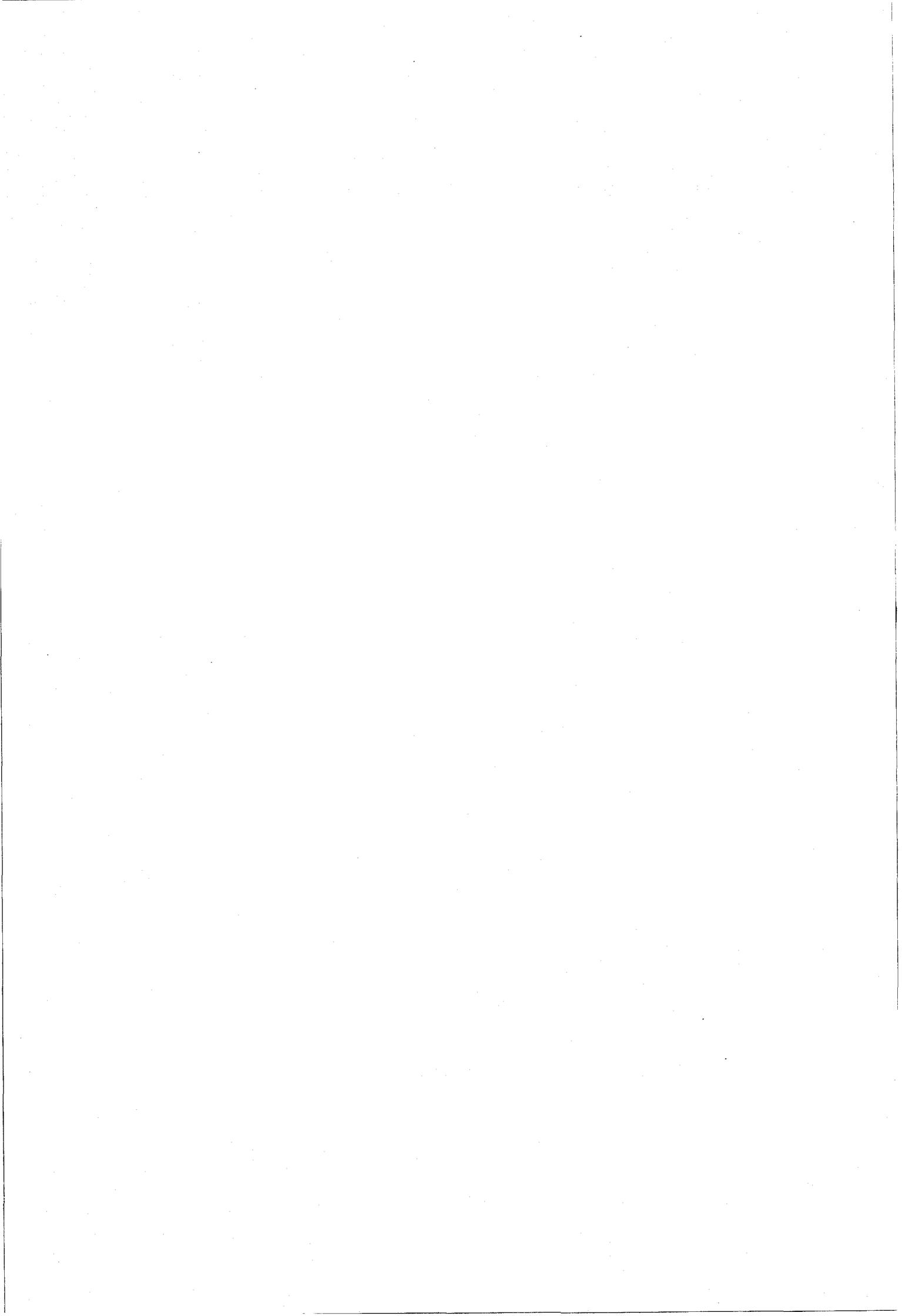
Description des 4 phases de l'accident de Février 1984

ANALYSE DETAILLEE DE L'ACCIDENT DE FEVRIER 1984

Lors de la prise de la production du couché luxe le 8/02/1984 et jusqu'au 15/02/1984 nous observons une chute progressive de la blancheur de la pâte écrue, qui entraîne le non respect des normes de fabrication de la pâte blanchie. Pour régler ce problème que l'on croyait du au fer, les responsables opèrent un changement de composition du mélange des bois. Cette modification atteint le but recherché, en effet, une diminution des 10% des quantités de feuillu, remplacé par du résineux, entraîne une légère baisse des taux de fer. Toutefois, malgré cette amélioration quantitative du fer l'accident persiste, démontrant que cette première phase du défaut de blanchiment n'est pas du à ce métal. Au contraire, cette modification aurait pu aggraver cet incident car les résineux contiennent par rapport au feuillu des quantités importantes de manganèse, or les taux de résiduels de peroxyde d'hydrogène à 40% prouvent que cet élément chimique très réactif vis à vis du peroxyde d'hydrogène, est très mal inactivé. Devant l'échec de cette solution et l'aggravation progressive de cet accident de blanchiment, la deuxième solution a été d'éliminer en grande quantité les eaux de recyclage récupérées aux presses pâtes. Elles ont été remplacées par les excès des eaux blanches des machines à papier 1, 2 et 3. Cette modification résout le problème de perte de blancheur de la pâte écrue et par conséquent ces répercussions sur le niveau de blancheur de la pâte blanchie. Cette amélioration observée entre le 15 et le 17/02/1984 est liée au fait que cet apport massif d'eaux blanches plus froides que les eaux du presse pâte refroidit mieux les meules et élimine le problème de chute de blancheur de la pâte écrue et blanchie due à la carbonisation du bois. Mais cette amélioration n'est que temporaire et très fragile, en effet, cet apport d'eaux blanches modifie fortement les résiduels en peroxyde d'hydrogène après 15 minutes de réaction. Cet état d'équilibre de la réaction de blanchiment est très dangereux, pour y remédier les eaux blanches sont remplacées par de l'eau épurée. Ce nouvel apport d'eaux encore plus froides permet de résoudre de manière définitive le problème de chute de blancheur dû à des eaux de refroidissement des meules trop chaudes. D'ailleurs, à compter de cette date, les blancheurs écrues sont et restent dans les normes. Toutefois, cette nouvelle modification du circuit des eaux permet l'apparition d'un second problème amplement plus grave. En effet, l'introduction d'eaux blanches à la place des eaux des presses pâtes a comme conséquence de diminuer fortement les quantités de DTPA recyclé. Cette baisse de ce produit chimique entraîne une augmentation de la teneur en manganèse des fibres au moment du blanchiment qui est responsable de la modification de la cinétique de blanchiment constatée entre le 15 et 17/02/84. Le remplacement de ces eaux blanches par de l'eau épurée le 18/02/84 a amplifié le problème lié au manganèse, en effet, ces eaux entraînent une élimination complète du DTPA recyclé. De plus, la conjonction d'éléments tel qu'un mauvais mélange et des quantités trop faibles de DTPA ont augmenté fortement les taux de manganèse actif et entraîné le grave accident de blanchiment observé du 18 au 23/02/84. Ensuite le

retour progressif à une situation habituelle de recyclage des eaux et une augmentation des quantités de DTPA ont eu l'effet inverse et ont permis de retrouver une situation normale. On peut remarquer que l'introduction le 20/02/1984 de 0,4% de DTPA a mis 24 heures pour restabiliser la réaction de blanchiment. L'étude des résiduels aux environs de 60% après 15' de réaction à partir du 22/02/1984 nous prouve que la deuxième phase de l'accident était due au manganèse. Quant à l'apparition du genre Cladosporium sur la machine 2, nous pensons qu'elle est une conséquence directe du refroidissement du circuit et de la forte utilisation d'eau épurée à la sortie de la tour de blanchiment. En effet, ces eaux ont entraîné une chute de température et une diminution des fongicides et bactéries normalement recyclés. Ces deux paramètres ont eu comme conséquence une modification des populations de micro-organismes. Le genre cladosporium toujours présent à l'état latent dans les papeteries a du en profiter pour se développer. Toutefois, nous ne pensons pas que l'apparition de la couleur rouge doit être corrélée avec l'apparition du champignon. En effet, son pigment est insoluble dans l'eau. Par contre, une hypothèse chimique plus plausible de cette couleur peut être émise, en effet, l'augmentation de P75 dans la liqueur de blanchiment le 18/02/1984 qui contient une importante quantité de DTPA a réagi avec les fortes concentrations de manganèse présentes dans la tour de blanchiment. Ces complexes métalliques ont été oxydés par les fortes quantités d'oxygène générées par la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le manganèse actif dans la tour de blanchiment. Cette modification du degré d'oxydation du manganèse a entraîné l'apparition de la couleur rouge, qui mélangée avec des eaux blanches, nous est apparue orange le 20/02/1984 sur la toile de la machine. Hélas, cette explication n'est que pure hypothèse car aucune trace de ce phénomène n'a été conservée.

A N N E X E S



ANNEXE 1

Le papier couché produit à Corbehem est destiné aux magazines de toutes catégories et aux catalogues commerciaux de vente par correspondance. Ce papier "couché" est composé d'un "support", ou feuille de base, fabriqué à partir de pâtes de fibre de bois sur lequel on dépose, sur chaque face une "couche", sorte d'enduit qui confère au papier des aptitudes remarquables à l'impression. La fabrication du papier comporte donc les phases suivantes:

- préparation des pâtes
- préparation des "sauces" de couchage
- formation du support, couchage et finition.

A.- COMPOSITION DU SUPPORT

Le support est une feuille composée essentiellement de fibres. Ces fibres sont généralement d'origine végétale. Celles-ci ont la propriété d'adhérer naturellement entre elles, après avoir été dispersées dans l'eau, feutrées et séchées. Les fibres végétales utilisées à Corbehem ont pour origine le bois.

1.- Essences de bois utilisées

Les bois servant à la fabrication des pâtes mécaniques proviennent du quart nord-est de la France, de la Belgique et de l'Allemagne. Les résineux constitués de sapin et de pin représentent 75% des arrivages, les 25% restants sont des feuillus, principalement du peuplier. Le choix de ces bois est lié à leurs qualités papetières. Ainsi, le sapin apporte les longues fibres qui procurent, au support, de bonnes caractéristiques de résistance. Le feuillu permet d'en diminuer la porosité et d'augmenter la blancheur de la pâte brute ou écrue. L'introduction du pin n'a qu'une justification économique, ce bois n'ayant aucune propriété papetière. Les livraisons de bois se font sous trois formes différentes:

- les rondins
- les plaquettes et les délignures

tandis que son utilisation se fait sous deux formes; en effet les délignures sont réduites en plaquettes.

a) Les rondins

Ceux-ci sont stockés avec leur écorce, en piles de quatre mètres de haut orientées à l'ouest. Cette disposition aux vents dominants permet une bonne ventilation qui élimine les composés volatils présents dans le bois. La taille des rondins est de 1m20 maximum, leur diamètre doit être compris entre 12 et 30cm, ils doivent être relativement droits et sans trop de noeuds. La superficie du parc est de 15 hectares soit une capacité totale de stockage de 250 000 stères. Le stock moyen est de 80 000 stères dont 55 000 de sapin, 10 000 de peuplier et 15 000 de pin. La consommation moyenne est d'environ 1000 stères par jour (650 de sapin et 250 de peuplier). Les temps moyens de stockage sont donc de 90 jours pour le sapin, 40 jours pour le peuplier et 100 jours pour le pin. Ce dernier nécessite un temps minimum de stockage

avant son utilisation pour permettre l'élimination des fortes quantités de résines qu'il contient et qui provoquent des problèmes de dépôt (Poix) sur la machine. Pendant les périodes chaudes de l'année, le bois est arrosé pour limiter l'évaporation de l'eau contenue dans les rondins.

b) Les plaquettes

Les plaquettes sont des morceaux de bois de quelques centimètres de côté sur au maximum 1 cm d'épaisseur. Elles sont reçues en l'état, soit sous forme de délignures. Ces dernières correspondent aux parties externes de la grume lors de son débitage dans les scieries. Elles sont réduites sur place en plaquettes dans une coupeuse. La granulométrie doit être homogène pour éviter des variations de qualité de la pâte. L'utilisation des plaquettes pour la production de pâte mécanique a permis d'accroître largement les ressources fibreuses en utilisant les déchets de la Scierie. Le stock de Corbehem, composé de 80% de sapin et 20% de peuplier, est d'environ 25 000 m³. Le taux d'écorce de chaque arrivage doit être inférieur à 1 % pour être accepté par la production. La consommation journalière étant de 1000 m³ (800 m³ de sapin et 200 m³ de peuplier), le temps de stockage moyen sur le parc est de 25 jours.

A.- CONFECTION DU SUPPORT

La première étape de la transformation de la matière première en produit fini nécessite la dissociation des structures celluloses du bois cimentées par la lignine. Cette séparation des fibres de cellulose nécessite de grande quantité d'énergie. Elle peut être chimique et conduit à des pâtes chimiques constituées de cellulose pure, la lignine et les hémicelluloses ayant été totalement dissous par l'action chimique. Elle peut être mécanique, la pâte fabriquée ou pâte mécanique contient tous les constituants du bois qui lui ont donné naissance. Ces deux techniques produisent des pâtes à papier aux qualités papetières très différentes ; leur utilisation est liée à l'application finale du papier qui nécessite la fabrication d'un support bien particulier. Dans le papier couché la feuille de base est confectionnée à partir d'un mélange de ces deux grandes catégories de pâte.

1.- Généralités sur les pâtes chimiques

Les pâtes chimiques sont obtenues par traitement chimique du bois pour dissoudre la lamelle moyenne, constituée essentiellement de lignine, afin de libérer les fibres de cellulose. Elles sont classées en deux catégories.

- les pâtes au sulfate ou pâte kraft sont obtenues à partir d'une cuisson alcaline à la soude associée au sulfate de sodium dont le rôle est de faciliter l'élimination de la lignine tout en protégeant la cellulose d'une action trop brutale de la soude. Ce procédé a connu un très grand développement et constitue, de nos jours, la principale méthode de fabrication des pâtes chimiques;

- les pâtes au sulfite sont fabriquées par dissolution de la lignine dans un réactif constitué de bisulfite de calcium et d'ammonium, ou de sodium ou de magnésium. Cette technique a de nombreux inconvénients. Les cuissons sont longues, les pâtes sont moins solides, la récupération des réactifs est incomplète et la pollution est très importante. Ce procédé : est donc en nette régression, les problèmes économiques et écologiques devenant déterminants.

a) Blanchiment des pâtes chimiques

Les pâtes à papier ainsi produites ont une blancheur très faible pour améliorer cette caractéristique du produit, le blanchiment fait appel à plusieurs actions chimiques en deux séries d'opérations successives.

- tout d'abord, ces deux techniques d'obtention de la pâte n'éliminent pas complètement la lignine. Pour améliorer l'élimination des résidus de cette substance, ces pâtes subissent une délignification secondaire, la plus progressive possible à l'aide d'oxygène (O) et/ou de chlore (C), employés l'un après l'autre. Cette opération modifie les lignines résiduelles éliminées ensuite par une extraction alcaline (E).

- ensuite, un blanchiment proprement dit, qui s'efforce d'éliminer les restes de lignine et de constituants divers colorant la pâte, à l'aide de trois produits : l'hypochlorite de sodium (H), le dioxyde de chlore (D) et le peroxyde d'hydrogène (P).

Ce processus de blanchiment est réalisé en plusieurs stades suivant différentes combinaisons appelées "séquences". Par exemple, la séquence la plus employée pour le blanchiment des pâtes Kraft est la suivante: C.E.D.E.D. Toutes ces opérations entraînent un rendement de fibres utilisables par rapport au bois de 50% environ et un prix de revient élevé.

b) Pâtes chimiques utilisées à Corbehem

Les différentes techniques employées pour fabriquer des pâtes chimiques mettent à la disposition du papetier toute une palette de produits finis aux caractéristiques physiques très différentes. Celles utilisées à Corbehem proviennent des Pays Scandinaves et du Canada. Ce choix est directement lié aux exigences des produits fabriqués et des machines. Les pâtes de ces pays sont actuellement les meilleures sur le marché, ce phénomène est principalement dû à la qualité de la matière première utilisée pour la confection de ces pâtes. En effet, la lente croissance des bois dans ces régions froides produit de longues fibres de cellulose qui donnent à la pâte de bonnes caractéristiques physiques.

La pâte chimique en provenance de ces pays est reçue sous forme sèche en balles de 200 kg. Pour son utilisation ultérieure en machine elle est remise en suspension dans l'eau dans de grandes cuves appelées pulpers ensuite elle subit un travail mécanique particulier ; le raffinage pour l'amener aux caractéristiques physiques nécessaires à la qualité de papier fabriqué.

2.- Généralités sur les pâtes mécaniques

Les pâtes mécaniques ou pâtes à haut rendement sont dénommées ainsi car elles sont obtenues par défibrage du bois par une action mécanique, cette technologie conserve tous les constituants du bois et entraîne des rendements en fibres supérieurs à 92 %.

Elles peuvent être classées en quatre catégories :

- la pâte mécanique (PM ou GWP*) classique utilise des difibreurs à meule abrasive qui râpent les rondins écorcés ;

- la pâte mécanique sous pression (PWP*), développée en 1979 pour améliorer les caractéristiques des pâtes mécaniques classiques tout en consommant la même énergie (1900 Kwh/T);

- la pâte thermo-mécanique (PTM ou TMP*) fabriquée dans des raffineurs à double disque sous pression, à partir de plaquettes préalablement traitées à la vapeur. Cette technique connaît un important développement depuis sa première apparition commerciale en 1964. La pâte thermo-mécanique possède des caractéristiques de résistance supérieures à celles des pâtes mécaniques classiques, par contre, les propriétés telles que l'opacité et la blancheur sont légèrement inférieures et la consommation d'énergie plus élevée (2800 Kwh/T)

- La pâte chimico-thermomécanique (CTMP) développée en 1978 et obtenue grâce à un léger traitement dans les raffineurs au sulfite de sodium, dans des conditions faiblement alcalines. Ce procédé augmente certaines caractéristiques physiques, car il permet de mieux contrôler le processus de défibrage au niveau de la paroi secondaire et de la lamelle moyenne du bois.

a) "classage" des pâtes mécaniques

Du point de vue physique, les pâtes "mécaniques" comprennent essentiellement outre un certain nombre de fibres bien isolées, des amas plus ou moins volumineux de fibres ou de fragments de fibres. Elles renferment également des composants beaucoup plus fins (les fines) et beaucoup plus gros (les bûchettes). Celles-ci sont séparées par tamisage (classage) et envoyées dans des appareils spéciaux (raffineur) pour être réduites en fragments plus petits qui sont recyclés. Dans la fabrication du papier couché, le taux de bûchettes amené par les pâtes mécaniques doit être très bas car elles nuisent fortement à l'homogénéité du support (épair) et elles perturbent par leurs tailles la mise en place de la couche. Avant d'être envoyées sur la machine à papier, les fibres acceptées subissent une deuxième désintégration : le raffinage.

b) Blanchiment des pâtes mécaniques

Les pâtes mécaniques ainsi fabriquées ont une faible blancheur; pour élargir leur spectre d'utilisation, elles sont blanchies soit par un agent réducteur (hyposulfite de sodium ou de zinc), soit par un agent oxydant (peroxyde d'hydrogène ou de sodium). Ces deux techniques, contrairement au blanchiment des pâtes chimiques qui élimine des substances, décolorent une

* dénomination anglo-saxonne

certaine fraction du bois sans la solubiliser, maintenant ainsi de hauts rendements tout en conservant les caractéristiques de résistance et d'opacité de ce type de pâte. Actuellement, le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène prédomine et se développe car il est la seule technique qui permette d'obtenir les hauts degrés de blanc. C'est sur ce dernier type de pâte et de blanchiment que notre étude a porté.

C.- RAFFINAGE DES PATES

Les pâtes mécaniques et chimiques à l'état brut ne sont pas utilisables directement sur la machine à papier. Elles doivent au préalable subir un léger travail mécanique : le raffinage, dont le rôle est de poursuivre la tâche de désintégration, menée à bien par les moyens chimiques ou mécaniques. Ce traitement de la fibre se fait dans des appareils rotatifs à lames (les raffineurs) qui font éclater la paroi des fibres et libèrent les fibrilles internes. Puis après des filtrations et des épurations successives, ces pâtes raffinées sont mélangées dans un cuvier avant d'être envoyées sur la machine à papier proprement dite.

E.- GENERALITES SUR LA FABRICATION DU PAPIER

La suspension fibreuse très diluée est envoyée en tête de la machine à papier. A partir de cet instant, elle est soumise à un traitement inverse de ceux qu'elle a subi jusqu'à lors. En effet, la machine à papier, engin puissant, consacre la considérable énergie mécanique et thermique qu'elle dépense, non plus à isoler, mais à rapprocher intimement, les fibres fibrillées pour obtenir, après évaporation de l'eau, une feuille sèche, mince et résistante. La fabrication du papier couché comprend sur la machine à papier quatre grandes étapes.

1.- Fabrication de la feuille

Le mélange de fibre de bois est transféré dans un petit réservoir en tête de machine : la caisse de tête. Cet appareil répartit de manière uniforme une nappe de pâte très diluée sur la "table de fabrication", constituée d'une toile en plastique finement percée animée d'un mouvement de translation horizontal et d'un appareillage spécial (pontuseaux) servant à égoutter la pâte. A l'extrémité de cette table on obtient un matelas de fibres enchevêtrées contenant à peu près 85 % d'eau, qui constitue la structure de la feuille.

2.- Pressage de la feuille

Ce matelas de fibres est transféré au moyen de feutres dans une section de deux ou trois "presses" faites chacune d'une paire de gros cylindres tournant en sens opposé. Sous l'action de la pression entre les cylindres on extrait le maximum d'eau possible. Cette pression améliore la cohésion entre les fibres. A la sortie des presses, la feuille contient encore environ 60% de son poids en eau.

3.- Séchage de la feuille

Pour amener la feuille au degré d'humidité souhaité (de 4 à 7% d'eau selon les qualités), il faut évaporer l'eau excédentaire. Pour cela, la feuille est étroitement appliquée sur des cylindres chauffés à la vapeur et disposés en "batteries".

4.- Couchage de la feuille

La feuille convenablement séchée est tout d'abord "lissée" dans une calandre de machine puis à l'aide d'une lame et d'un rouleau applicateur on dépose, successivement, de chaque côté de la feuille, une couche composée essentiellement de Kaolin, de carbonate de calcium, de talc et d'un liant constitué d'amidon cuit par enzymation et de liants synthétiques; on y ajoute également des colorants, des lubrifiants, des antimousses, des antiferments etc.....Ensuite, le ruban de papier est enroulé sur un mandrin en bout de machine pour donner la "bobine-mère".

F.- FINITION DU PAPIER

La "bobine mère" repasse dans des engins verticaux composés de douze à vingt quatre rouleaux alternativement faits de métal et de cellulose comprimée : les supercalandres. Ce dispositif a pour but de satiner la feuille, c'est-à-dire de la rendre plus lisse et plus brillante. Ensuite chaque bobine est découpée et rebobinée de nouveau aux dimensions réclamées par le client. Enfin, chaque bobine est emballée et prête pour l'expédition.

ANNEXE 2

DEFINITION DU DEGRE DE BLANCHEUR

Facteur de réflectance diffuse intrinsèque, R° , déterminé à la longueur d'onde de 457nm avec un réflectomètre ayant les caractéristiques spécifiées dans la norme expérimentale Q 03038.

La mesure s'effectue sur une liasse de feuilles, en référence au diffuseur parfait en utilisant un étalon dont la valeur du facteur de réflectance intrinsèque absolue est connue.

Actuellement, le degré de blancheur ou facteur de réflectance intrinsèque dans le bleu est rapporté à l'étalon de MgO en dépôt fumé, pris égal à 100 alors que son facteur de réflectance intrinsèque absolu dans le bleu est égal à 0,992 pour $\lambda = 457\text{nm}$.

Afin de maintenir une échelle de mesure aussi permanente que possible entre les utilisateurs l'I.S.O. prévoit une procédure d'étalonnage assurée par des laboratoires officiels:

- Laboratoire de référence: laboratoire qui, par accord avec le Comité technique de l'I.S.O., a été chargé de conserver semblable à elle-même une référence I.S.O. de niveau 1, symbole IR-1, soit de déterminer par des mesures la valeur d'une référence ISO de niveau 2, symbole IR-2,

- Laboratoire agréé, laboratoire qui, par accord avec le Comité technique de l'I.S.O., a été chargé de diffuser des références de niveau 3, IR-3, en accord avec une norme de ISO spécifiée,

Le laboratoire agréé est chargé de maintenir un appareil de référence étalonné par rapport aux références de niveau 2 diffusées par un laboratoire de référence. Il doit préparer des références de niveau 3 et les fournir à la demande de quiconque.

Référence I.S.O. de niveau 1 (IR-1)

Référence ultime et permanente, unique ou collective utilisée pour la normalisation des mesures.

Par exemple, en pratique: le diffuseur parfait par réflexion ou un équipement complexe, ou une partie d'équipement, ou un produit nécessaire à l'exécution d'essais et déposé comme référence.

Référence I.S.O. de niveau 2 (IR-2)

Matière ou objet évalué à partir d'une référence de niveau 1 par un laboratoire de référence et utilisé par les laboratoires. On appelle également cette référence un étalon primaire.

Référence I.S.O. de niveau 3 (IR-3)

Matière ou objet évalué par comparaison avec une référence ISO de niveau 2 par un laboratoire agréé. Ces références de

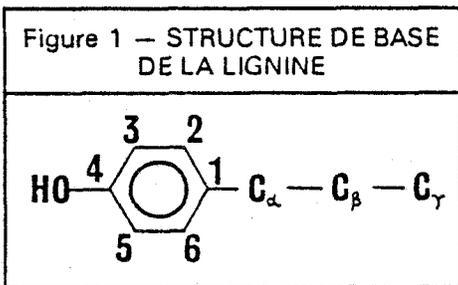
niveau 3 sont pratiquement celles dont pourront disposer les utilisateurs pour vérifier les étalons de travail et le bon fonctionnement de leur appareil.

Les références de niveau 3 sont à demander aux laboratoires agréés dans chaque pays membre de l'I.S.O., par exemple, pour la FRANCE, le Centre Technique du Papier.

La norme Q 03038 prévoit l'étalonnage des étalons IR 3, étalons dits secondaires, par rapport à un étalon primaire de niveau 2, de haut degré de facteur de réflectance par exemple des tablettes de sulfate de baryum comprimées fraîchement préparées ou un étalon en verre opale diffusant.

Il faut noter l'importance des différences éventuelles qui peuvent apparaître entre les appareils dues à des caractéristiques géométriques différentes puisqu'il s'agit d'interpoler, pour effectuer l'étalonnage des références de niveau 3, entre le zéro de l'échelle du réflectomètre et la valeur élevée $R^{\circ} \approx 98$ de l'étalon primaire de niveau 2.

Les structures de base de la lignine sont des unités phénylpropanes (fig.1). Selon le nombre de groupements méthoxyles (OCH₃) portés par le noyau, on distingue trois types d'unités phénylpropane : les phényles (H), les guaiacyles (G) et les syringyles (S) (fig.2). Ces trois structures de base donnent trois précurseurs de la lignine (fig.4) qui vont subir une copolymérisation oxydative dans les trois dimensions de l'espace pour donner le polymère de la lignine. La proportion de ces divers composants phénoliques simples varie selon les familles de végétaux (fig.4). Les types de liaison que l'on trouve dans la lignine sont nombreux et variables selon les essences végétales (tableau 1). La principale (40 à 50% des liaisons) est la liaison Arylglycérol bêta aryl éther dite aussi B.O.4.. Cette structure se complique avec l'association de la lignine avec certains carbohydrates comme les hémicelluloses et surtout les xylanes.



LIAISON ARYLGLYCÉROL-β-ARYL-ÉTHÉR (dite aussi β-O-4)

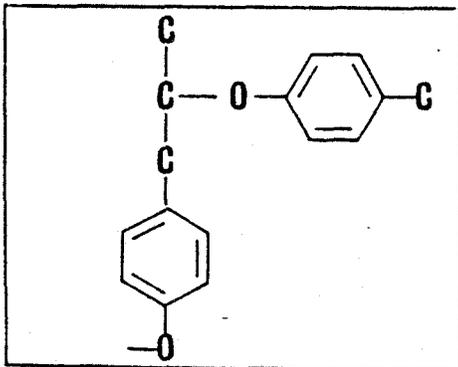
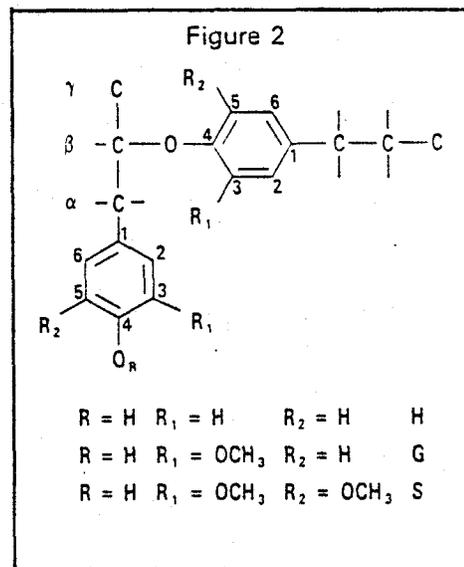


Figure N°3



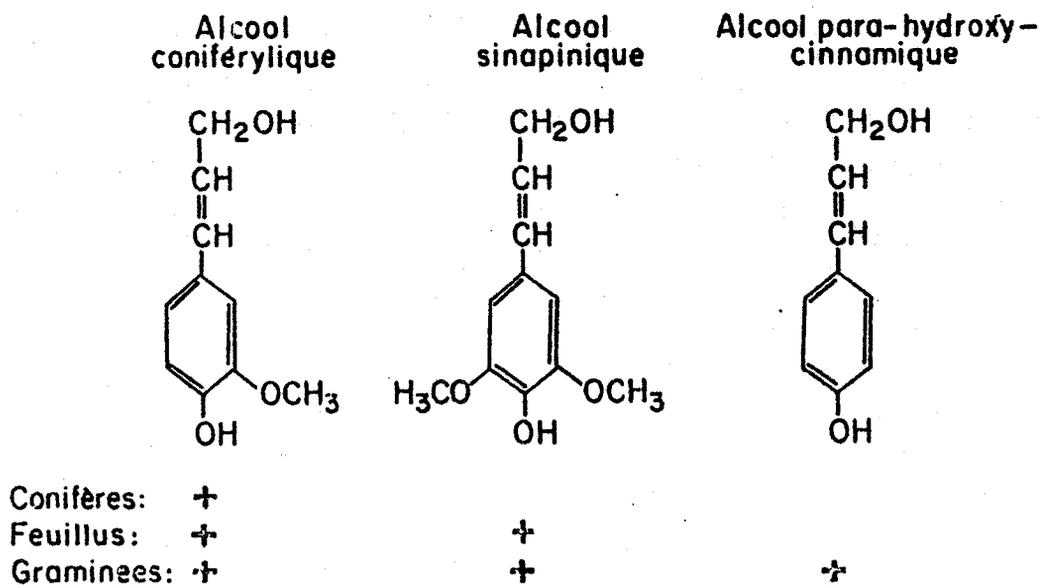


Figure 4

Bois	Epicéa		Bouleau	
	Type de liaison	Type Guaiacyl	Type Syringyl	Total
A	48	22-28	34-39	60
B	2		2	2
C	6-8		6-8	6-8
D	9-12		6	6
E	2,5-3	1-1,5	0,5-1	1,5-2,5
F	9,5-11	4,5		4,5
G	3,5-4	1	5,5	6,5
H	7			7
J	2			3
K	Traces			

Tableau n°1 : Proportions des différentes types de liaison reliant les unités phenylpropane dans la lignine de Björkman.

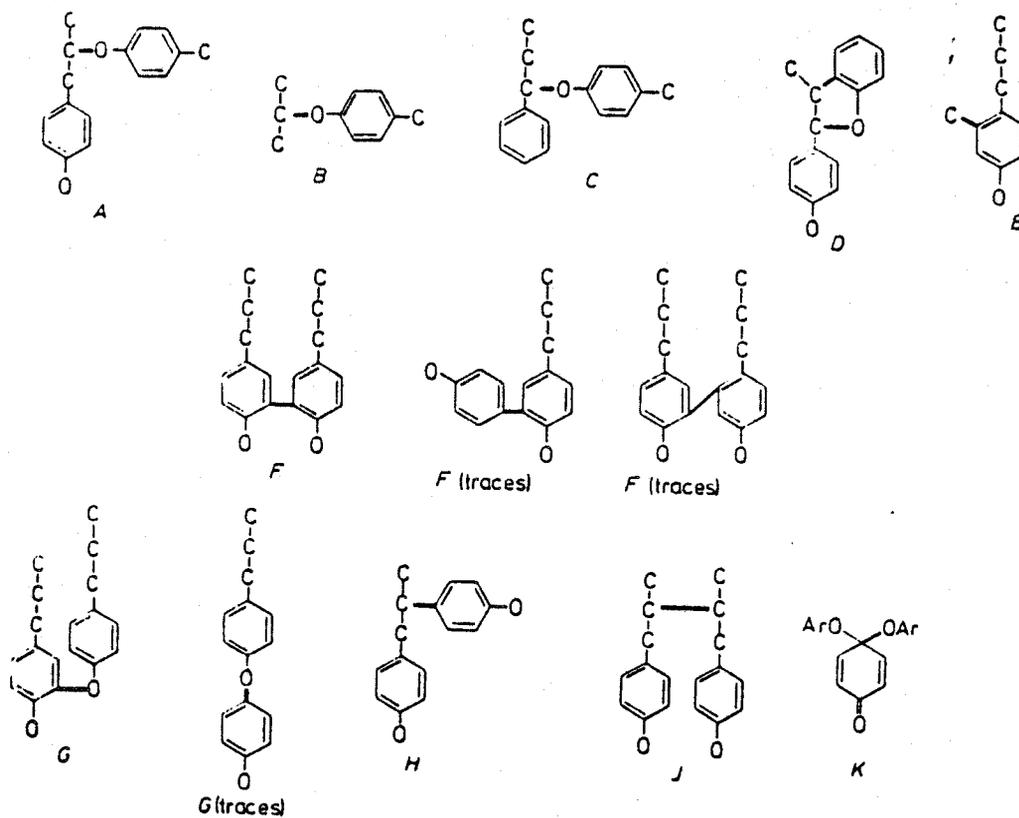


Figure N°5: Schéma des différents types de liaison reliant les unités phénylpropane.



ANNEXE 4

MATERIEL ET METHODE

A.- ETUDE DE LA CINETIQUE DE BLANCHIMENT EN USINE

Avant de prélever l'échantillon au mélangeur s'assurer que l'installation n'aie pas changé de régime de marche. Noter exactement l'heure de prélèvement, la température de la pâte et les % de richesse en H_2O_2 et NaOH de la liqueur.

Aussitôt rentré au laboratoire:

- faire le pH de la pâte, en ramenant la siccité à environ 4% avec de l'eau distillée

- faire la siccité de la pâte au mélangeur, peser 10grs, filtrer au buchner sur papier filtre taré

- 15 minutes après le prélèvement, peser 60grs de pâte, ajouter 190cc d'eau distillée, mélanger et essorer sur toile nylon bien propre. Prélever 2 fois 100cc du filtrat dans 2 erlenmeyers de 250cc

- Dans l'un, verser quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer par SO_4H_2 N/10, noter le nombre de cc

- Dans l'autre, ajouter 2 à 3 cc de $SO_4 H_2$ à 25%, quelques gouttes de Molybdate d'ammonium à 10%, 1 à 2cc d'iodure de potassium à 10% et quelques cc d'empois d'amidon. Mélanger et attendre 3 à 4 minutes puis titrer par $S_2 O_3, Na_2$ N/10. Noter le nombre de cc versés.

- Peser la siccité de la pâte du mélangeur et faire les calculs.

- Calculer d'abord la siccité de dilution = Siccité du mélangeur x 0,24.

$$\% H_2 O_2 \text{ résiduelle} = 0,34 \times (100 - \text{siccité de dilution}) \times \text{Ncc } S_2O_3Na_2 \text{ N/10}$$

$$\text{Siccité de dilution} \times \% H_2O_2 \text{ appliqué}$$

$$\% \text{Alcalinité résiduelle} = 0,40 \times (100 - \text{siccité de dilution}) \times \text{Ncc } SO_4H_2 \text{ N/10}$$

$$\text{Siccité de dilution} \times \% NaOH \text{ appliqué}$$

(calculs à utiliser pour les résiduels 1/4 h après prélèvement)

- Pour les résiduels 1h et 2h après mettre la pâte restante au bain-marie pour maintenir la température qu'il y avait au mélangeur.

- Calculer la quantité à prélever pour obtenir 10g de pâte sèche

$$= \frac{\quad}{1000}$$

siccité pâte du mélangeur

- 1h ou 2h après peser la pâte ajouter de l'eau distillée pour obtenir 250grs au total, mélanger, essorer sur toile nylon bien propre.

- Ensuite procéder comme à 15 mn après le prélèvement

Calculs

$$\% \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ résiduelle} = \frac{8,16 \times \text{Ncc S}_2\text{O}_3 \text{ Na}_2 \text{ N/10}}{\% \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ appliqué}}$$

$$\% \text{ Alcalinité résiduelle} = \frac{9,6 \times \text{Ncc SO}_4\text{H}_2 \text{ N/10}}{\% \text{ NaOH appliqué}}$$

(calculs à utiliser pour les résiduels 1h ou 2h après prélèvement)

B.- TITRAGE DE LA LIQUEUR BLANCHISSANTE

- Prélever la liqueur,

- Relever le nombre de litres utilisés en fabrication et le tonnage de pâte traitée.

Au laboratoire:

- Préparer 2 erlenmeyers, y mettre - 50 cc d'eau distillée
- 2 cc de liqueur
dans le 1er titrer H_2O_2 , on ajoute donc 10 cc de SO_4H_2 à 25%
titrer par $\text{MnO}_4 \text{ N/10}$

$$\text{richesse en g/l de H}_2\text{O}_2 = \text{Ncc MnO}_4 \text{ K N/10} \times 1,7$$

$$\% \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ appliqué} = \frac{\text{richesse en g/l} \times \text{nbre de litres utilisés}}{\text{Tonnage de pâte traitée}}$$

dans le 2ème titrer NaOH, on ajoute donc quelques gouttes de phénolphtaléine
titrer par $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N/10}$

$$\text{richesse en g/l de NaOH} = \text{Ncc SO}_4\text{H}_2 \text{ N/10} \times 2$$

$$\% \text{ NaOH appliqué} = \frac{\text{richesse en g/l} \times \text{nbre de litres utilisés}}{\text{Tonnage de pâte traitée}}$$

C.- REACTION DE BLANCHIMENT EN LABORATOIRE

Les solutions industrielles de soude, de silicate de sodium et de peroxyde d'hydrogène ont été diluées au 1/5. Chaque solution a été titrée selon la technique B. Ensuite 5grs de pâte conservée au congélateur, à une siccité de 40%, ont été ramenée à la siccité observée avec de l'eau distillée. Cet échantillon a été préchauffé dans un becher en inox pendant quelques minutes, puis nous l'avons imprégné avec une liqueur de blanchiment pour obtenir des concentrations voulues de peroxyde d'hydrogène, de soude et de silicate de sodium. Cette pâte a ensuite été mise dans un sac de plastique dans lequel nous avons mesuré le pH de la pâte. Ce sac a été homogénéisé et filtré sur une toile de nylon. Nous avons prélevé 100ml de filtrat auxquels nous avons ajouté 2 à 3 cc H_2SO_4 à 25%, quelques gouttes de Molybdate d'ammonium à 10% et 1 à 2ml d'empois d'amidon. Après quelques minutes nous avons titré cette solution avec $Na_2S_2O_3$ (Thiosulfate de sodium) N/10. Le nombre de ml de $Na_2S_2O_3$ nous permet de calculer le pourcentage de peroxyde d'hydrogène résiduel selon la formule:

$$\% H_2O_2 \text{ résiduelle} = \frac{8,16 \times N_{cc} \text{ } Na_2S_2O_3 \text{ N/10}}{\% H_2O_2 \text{ appliqué à 50\%}}$$

Ensuite, la pâte essorée a été récupérée dans 200ml d'eau distillée et bien homogénéisée avec un mixeur. Sur ce mélange, nous avons pris le pH final de la réaction de blanchiment, puis cette solution a été neutralisée avec H_2SO_4 à 10% pour obtenir un pH compris entre 4,5 et 5,5. Avec cette pâte acidifiée, nous avons fabriqué une éprouvette sur laquelle nous avons mesuré la blancheur. Dans le cas du fer et du cuivre, une partie de cette formette nous a servi à doser les métaux.

D.- DOSAGE DES METAUX

Environ 1gr de pâte et 25grs pour les bois ont été insinérés dans un moufle pendant une nuit à 500°C. Les cendres ont été dissoutes dans 5ml Hcl 6N. Le tout a été chauffé quelques minutes puis filtré sur filtres sans cendre dans une fiole de 100ml, l'ensemble a été lavé avec du Hcl 0,1N chaud.

Le dosage des minéraux a été réalisé en absorption atomique. L'appareil est étalonné avec des solutions standards à 1g/l de chez Prolabo.

Les solutions étalons sont de:

- 5, 10, 15 ppm pour le Fer et le cuivre,
- 0,5, 1,5 et 2 ppm pour le Manganèse
- 4, 8, 12 ppm pour le Calcium

Le zéro de l'appareil est obtenu avec de l'eau milli-Q

E.- MESURE DE LA TOXICITE DES EAUX

Dans 95 ml d'eau de filtration des presses pâtes, nous avons ajouté 5 ml de liqueur de blanchiment, le tout a été mis à 50°C au bain-marie à 5, 15, 45; 20 ml du mélange ont été prélevés et dosés au thiosulfate de sodium.

$$\text{Toxicité de eau} = \frac{100 \times Y \text{ ml}}{X \text{ ml}}$$

Xml = nombre de ml pour 1 ml de liqueur

Yml = nombre de ml dosé dans 20 ml de mélange.

F.- MILIEU DE CULTUREMilieu pour la culture et la purification des champignons1) Milieu de Raulin

H ₂ O	1500 ml
Saccharose	70 g
Nitrate de NH ₄	4 g
Phosphate de NH ₄	0,6 g
Carbonate de Mg	0,4 g
Sulfate de NH ₄	0,25 g
Fe SO ₄	0,07 g
Zn SO ₄	0,07 g
Silicate de K	0,07
Acide tartrique	4 g
Gélose	17g/l
pH = 3,5	

- Stériliser l'acide tartrique à part et le mélanger avec le reste des composants avant le durcissement de la gélose. En effet, l'acide tartrique entraîne une hydrolyse de la gélose pendant l'autoclavage.

2) Milieu de Czapek

H ₂ O	1000 ml
K ₂ HPO ₄	1 g
Na NO ₃	2 g
Mg SO ₄	0,5 g
KCL	0,5 g
Fe SO ₄	0,01 g
Saccharose ou	
Maltose	30 g
Gélose	17g/l
pH = 6	

3) Milieu de malt

Customalt Difal	15 g/l
Gélose	15 g/l

Tous ces milieux sont autoclavés 20 minutes à 110°C (0,5 Atmosphères). Les champignons ont été incubés à 25°C, pour les thermophiles à 45°C.

Milieu pour la culture des bactéries

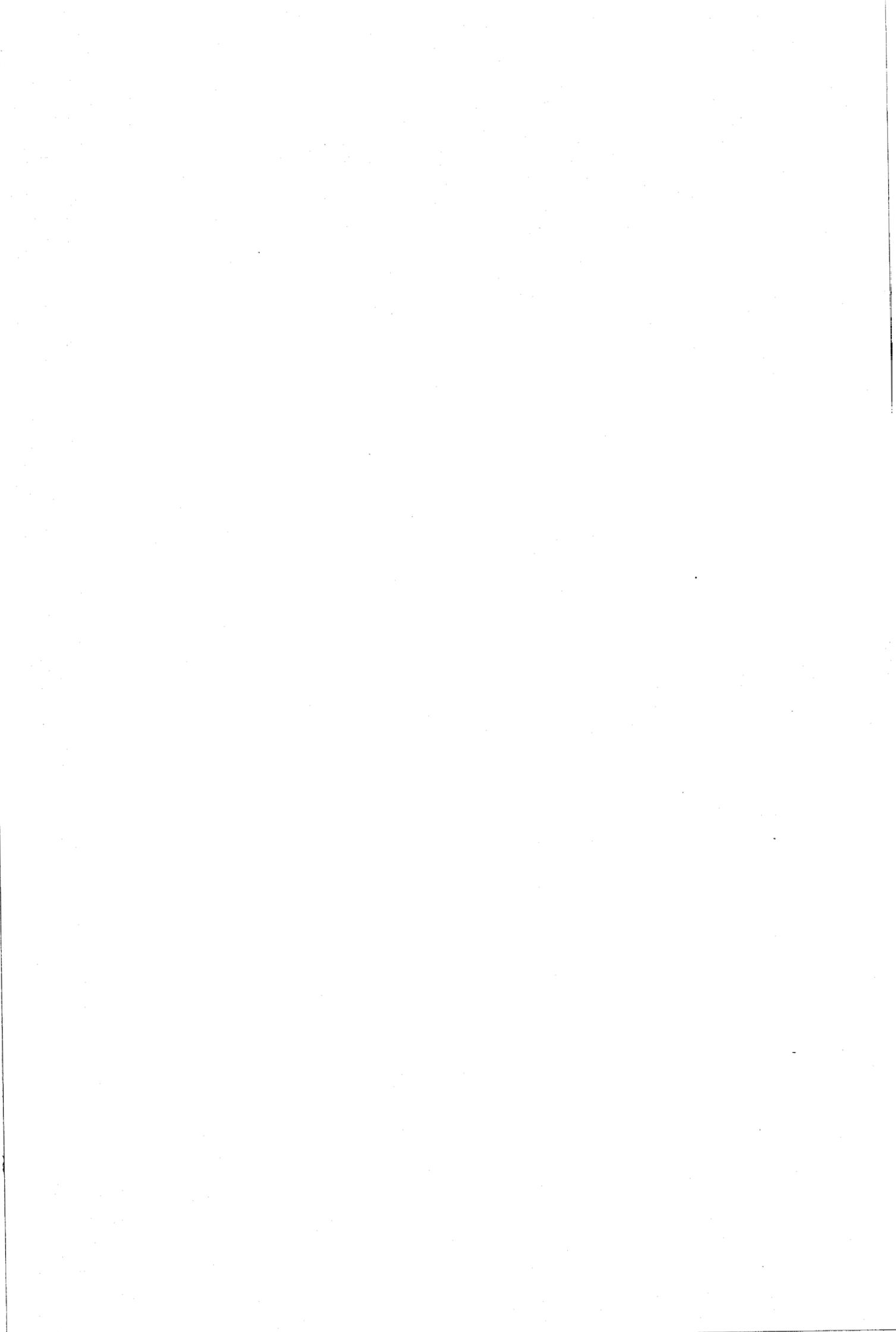
1) Milieu tryptone glucose de chez oxoid

Extrait de viande	3g/l
Tryptone	5g/l
Glucose	1g/l
Gélose	15g/l

Résines échanges d'ions

1) Caractéristiques

C 20 Fixation des cations
X-A-D Matières organiques non polaires



ECHANTILLONS	Fer ajouté en ppm	Blancheur écru	chute de la blancheur	Fer	Mn	Cu	Fer fixé	Blancheur finale	—	Résiduels en % après 3h
T1 pH = 5,4	0	63,4	0	77	18	7	+11	80,3	-0,9	25
T1 pH = 3,2	0	63,4	0	66	11,5	6,7	0	81,2	X	30
E1	10	64,2	+0,8	65	10	6,6	-1	81,6	+0,4	29
E2	20	64,6	+1,2	60	10	6,3	-6	81,3	+0,1	29
E3	50	63,7	+0,3	77	10	6,2	+11	81	-0,2	26
E4	100	63,8	+0,4	87	10	6	+21	80,4	-0,8	25
E5	200	62	-1,4	121	8	7,1	+55	79	-2,2	20
E6	500	61,2	-2,2	233	8	7,6	+167	76	-5,2	16
E7	1000	60,1	-3,3	337	7	9,5	+271	73,5	-7,7	12

Conditions de blanchiment : Siccité 15%
 Température : 50°C
 H₂O₂ : 4% à 100%
 NaOH : 3,2
 Na₂SiO₃ : 5%

Tableau N°1: Influence de la fixation de fer sur la blancheur écru et le rendement
 de la réaction de blanchiment de la PTM

ECHANTILLONS	Manganèse ajouté	Blancheur écrue	chute de la blancheur	Fer	Mn	Cu	Mn fixe	Blancheur finale	chute de la blancheur	Residuels en % après 3h
T1 pH: 6,4	0	62,1	-1,5	77	20	20	+0,9	79,4	+0,1	24
T1 pH: 3,2	0	63,6	X	87	11	25	0	79,3	X	32
E1	10	64,3	+0,7	89	16	13	+5	79,8	+0,5	31
E2	20	64,5	+0,9	83	20	16	+8	79,4	+0,1	26
E3	50	64	+0,4	87	31	13	+20	78,7	-0,6	21
E4	100	64,4	+0,8	85	57	11	+46	78,4	-0,9	12
E5	200	64,3	+0,7	84	98	12	+87	76,5	-2,8	4
E6	500	64,6	+1	96	214	18	+203	71,9	-7,4	1
E7	1000	63,6	0	90	303	18	+292	66,5	-12,8	0,2

Conditions de blanchiment : Siccité : 15%
 Température : 55°C
 H₂O₂ : 4 à 100%
 NaOH : 3,2
 Na₂SiO₃ : 5%

Tableau N°2: Influence de la fixation de manganèse sur la blancheur écrue et le rendement de la réaction de blanchiment de la PTM

	Cuivre ajouté	Blancheur écrue		Fer	Mn	Cu	Cu fixé	Blancheur finale	chute de la blancheur	Résiduels en %
T1 pH = 6,2	0	63,1	0	73	20	15	0	79,9	0	20
E1	10	64,2	+1,1	50	22	26	+9	79,5	-0,4	24
E2	20	64,4	+1,3	60	21	15	0	80,5	+0,6	24
E3	50	63,9	+0,8	52	21	28	+13	80	+0,1	21
E4	100	63,5	+0,4	53	25	44	-29	78,9	-1	17
E5	200	62,7	-0,4	47	21	95	+80	77	-2,9	8
E6	500	62,2	-0,9	49	23	227	+212	73	-6,9	2
E7	1000	59,7	-3,4	47	14	400	+385	67,4	-12,5	0,2

Conditions de blanchiment : Siccité 15%
 Température : 53°C
 H_2O_2 : 4%
 NaOH : 3,2
 Na_2SiO_3 : 5

Tableau N°3: influence de la fixation de cuivre sur la blancheur écrue et le rendement de la réaction de blanchiment de la PTM

Echantillon	Fer ajouté	Blancheur photovolt	chute de blancheur	Blancheur elrepho		Chute de blancheur	Pâte blanchie photovolt	Chute de blancheur	Pâte blanchie elrepho		Chute de blancheur
T1 pH=6,2	X	64,3	64,7	62,7	22,11		80,2	X	78,9	13,53	
T1 pH=3,2	X	65,4		63,98	22,06	64	80,8	80,8	78,4	13,62	78,4
E1	20	64,1	-0,6	63,71	21,64	-0,3	80,2	-0,6	78,09	13,46	-0,3
E2	50	63,6	-1,1	63,05	21,01	-1	79	-1,8	76,87	14,97	-1,5
E3	75	63,2	-1,5	62,83	20,30	-1,2	78,4	-2,4	76,67	14,13	-1,7
E4	100	62,9	-1,8	62,62	20,18	-1,4	77,7	-3,1	76,55	14,56	-1,8
E5	150	62,6	-2,1	62,14	19,73	-1,9	77,5	-3,3	75,74	14,83	-2,6
E6	200	62,2	-2,5	61,76	19,53	-2,2	77,2	-3,6	75,42	14,51	-3
E7	300	61,7	-3	60,66	19,19	-3,3	76,4	-4,4	75,29	15,27	-3,1
E8	500	58,8	-5,9	58,35	17,79	-5,6	73,6	-7,2	71,33	15,45	-3,1
E9	1000	56,3	-8,4	55,5	17,03	-8,5	70,4	-10,4	68,54	15,37	-9,9

Métaux sur la formette			Fixation du fer	pH final après 3h	Résiduel peroxyde après 3h	Métaux sur la fibre			Fixation du fer	Métaux sur la formette après blanchiment		
Fer	Mn	Cu				Fer	Mn	Cu		Fer	Mn	Cu
39	8,3	10	X	9,17	25	52	1	1,2	X	39	1,3	30
27	7,9	13	23	9	23	42	0	1,6	42	29	1,7	51
33	8,6	15	+10	8,90	21,4	63	0	1	+21	32	1,4	42
47	6,9	17,6	+24	8,95	17,9	75	1,1	0	+33	41	0,5	40
54	7,3	18,7	+31	9,02	16,4	97	0	0	+55	27	1,5	67
62	6	18,7	+39	9,10	18,4	120	0	0	+78	27	0,7	99
80	7,1	15,5	+57	9,10	13	138	0	0,5	+96	33	1	86
90	7,3	15,8	+67	9	12,7	150	0	1,6	+108	47	1,2	87
133	3,9	16,8	+110	9,05	11,5	189	0	1	+147	50	0,8	65
267	5,8	19	+244	9,10	9,2	378	0	1	+336	109	1,1	41
482	5,6	19	459	9,25	5,7	1291	0	1,7	+1249	231	0,7	94

Tableau N°4 : Influence de la fixation de fer sur la blancheur écrue et le rendement de la réaction de blanchiment de la pâte mécanique

Echantillon	Co ajouté mg/kg pâte	Blancheur photovolt	chute de blancheur	Blancheur elrepho		Chute de blancheur	Pâte blanchie photovolt	Chute de blancheur	Pâte blanchie elrepho		Chute de blancheur
T1 pH=6,4	X	62,6	X	62,48	27,75	X	80,8		79,47	12,83	X
T2 pH=6,4	X	64,7	X	63,78	22	X	80,8	80,8	79,77	12,77	79,8
1	20	64,6	X	63,53	22,23	X	73,5	-7,3	71,19	19,54	-8,6
2	50	64,7	X	63,57	22,15	X	67,1	-13,7	65,31	23,85	-14,5
3	75	64,6	X	63,67	27,19	X	64,9	-15,7	63,64	25,47	-16,2
4	100	64,7	X	63,98	22,16	X	63,4	-17,4	61,92	26,77	-17,9
5	150	64,9	X	63,41	22,02	X	63,7	-17,1	62,04	26,06	-17,8
6	200	64,8	X	63,58	21,98	X	61,8	-19	60,13	28	-19,7
7	300	64,6	X	63,2	22,26	X	61,1	-19,7	58,67	29,21	-21,1
8	500	64,1	X	63,24	22,17	X	60,1	-20,7	57,47	29,88	-22,3
9	1000	64,1	X	63,44	22,25	X	58,2	-22,6	55,47	31,13	-24,3

Métaux sur la formette				Fixation du Co	pH final après 3h	Résiduel peroxyde après 3h	Métaux sur la fibre			
Fer	Mn	Cu	Co				Fer	Mn	Cu	Co
16,4	5,5	19,6	0	X	8,90	29	33	5,9	1,6	0
				0	8,80	28	31	6,2	1,3	0
35	14,4	1,8	5,5	5,5	9,40	0,8	32	13,6	1,2	6,5
12,7	12,4	12,7	20	20	9,70	0	30	14,9	1	28
18,1	10,5	13,7	37	37	9,70	0	31	13,7	1,1	46
18,2	10,9	13,4	53	53	9,80	0	29	13	1,4	64
17,2	10,2	7,6	80	80	9,85	0	31	13,4	1,2	106
16,4	8,6	11,5	105	105	9,95	0	34	12,5	1,3	141
19,1	9,3	9,5	170	170	9,95	0	34	11,3	1	205
18,4	8,6	15,3	248	248	9,95	0	32	11,8	1,9	339
21,6	5,9	14,4	410	410	X	0	39	10,8	1,2	575

Tableau N°7: Influence de la fixation de cobalt sur la blancheur de la pâte écrue et le rendement de la réaction de blanchiment de la pâte mécanique

Echantillon	Mn ajouté mg/kg pâte	Blancheur photovolt	chute de blancheur	Blancheur elrepho	Chute de blancheur	Pâte blanchie photovolt	Chute de blancheur	Pâte blanchie elrepho	Chute de blancheur
T1 pH=6,2	X	65,6		63,76 21,73	X	80,6		79,69 12,73	X
T2 pH=3,2	X	65,6	65,6	64,35 21,91	X	81,1	81,3	79,11 13,68	X
1	20	65,2	-0,4	64,43 22,01	X	80,7	-0,6	78,25 12,8	-0,8
2	50	65,7	+0,1	64,4 21,78	X	80,8	-0,5	78,5 12,86	-0,6
3	75	65,5	-0,1	64,98 21,93	X	80,7	-0,6	78,36 13,63	-0,7
4	100	65,4	-0,2	64,81 21,94	X	80,1	-1,2	77,65 14,28	-1,4
5	150	65,7	+0,1	65,07 21,81	X	79,3	-2	77,22 14,52	-1,9
6	200	65,7	+0,1	63,79 21,75	X	78,6	-2,7	76,2 15,32	-2,9
7	300	66,3	+0,7	64,58 21,65	X	76,6	-4,7	73,65 16,61	-5,4
8	500	65,8	+0,2	64,71 21,84	X	73,9	-7,4	71,31 19,76	-7,8
9	1000	65,8	+0,2	65,08 21,51	X	69,9	-11,4	67,22 22,36	-11,9

Métaux sur la formette			Fixation du Mn	pH final après 3h	Résiduel peroxyde après 3h	Métaux sur la fibre		
Fer	Mn	Cu				Fer	Mn	Cu
31	6,3	10,5		8,94	28,5	52	2,3	2
22	10,8	13	7	8,82	27	41	0	1,7
21	12,2	21,7	5	9	20	41	3,2	1,5
21	19,2	18,6	12	8,8	19,4	41	12	1,4
21	27,8	16	21	8,85	15,3	41	16	1,5
20	35,2	17,6	28	8,9	10,2	34	24,5	1,6
18	39,2	15,6	32	8,9	7,2	53	28	1,6
19	49,5	32,6	42	9	4,1	35	47	1,5
12	67,8	16,2	60	9,15	0,8	38	68	1
14	90,9	17,4	83	9,3	0,5	33	97	1
20	134	20	127	X	TRACES	41	165	1

Tableau N°5: Influence de la fixation de manganèse sur la blancheur écrue et le rendement de blanchiment de la pâte mécanique

Echantillon	Cu ajouté mg/kg pâte	Blancheur photovolt	chute de blancheur	Blancheur elrepho		Chute de blancheur	Pâte blanchie photovolt	Chute de blancheur	Pâte blanchie elrepho		Chute de blancheur
T1	X	64,7	Y	63,78	22	63,8	80,8	X	79,77	12,77	79,8
1	20	64,7	0	63,49	22,09	-0,3	80,3	-0,5	78,66	13,78	-1,1
2	50	64,3	-0,4	63,45	22,21	-0,3	79,2	-1,6	77,72	14,86	-2,1
3	75	64	-0,7	63,49	22,4	-0,3	78,3	-2,5	77,06	14,91	-2,7
4	100	64	-0,7	63,39	X	-0,4	77,5	-3,3	76,35	15,56	-3,4
5	200	63,5	-1,2	63,2	22,36	-0,6	74,6	-6,2	72,86	18,78	-6,9
6	300	62,8	-1,9	62,56	22,73	-1,2	71,5	-9,3	70,66	20,71	-9,1
7	500	62,1	-2,6	61,75	22,71	-2	69,3	-11,5	67,12	22,22	-12,7
8	1000	60,6	-4	60,28	23,18	-3,5	65,7	-15,1	64,62	24,82	-15,1

Métaux sur la formette				Fixation du Cu	pH final après 3h	Résiduel peroxyde après 3h	Métaux sur la fibre				Fixation du Cu	Métaux sur la formette après blanchiment		
Fer	Mn	Cu	Co				Fer	Mn	Cu	Co		Fe	Mn	Cu
16,4	5,5	19,6	0	17	8,9	28,5	52	2,5	3	0	X	33	1,4	164
25	5,6	43	0	26	8,75	23,3	43	2,3	17	0	14	27	1,5	115
25	9,3	61	0	44	8,6	19,4	44	2,1	42	0	39	28	1	96
18,8	8,2	79	0	62	8,65	15	39	2,3	65	0	62	27	1	145
19,5	11,1	98	0	81	8,6	10,5	41	2,5	79	0	76	19	1,3	150
29	12	168	0	151	8,7	2	37	2,6	170	0	167	27	0,9	206
17,4	12	251	0	234	9,15	0,5	35	1,7	267	0	265	23	1	317
15,4	12,7	400	0	383	9,4	0	41	2,7	451	0	448	24	1,4	247
21	10,6	675	0	658	9,7	0	33	2,1	827	0	824	21	1	272

Tableau N°6: Influence de la fixation de cuivre sur la blancheur écrue et le rendement de la réaction de blanchiment de la pâte mécanique

ETUDES COMPLEMENTAIRES



ETUDES DES LIMITES DE BLANCHEUR SUR LA PATE MECANIQUE

Cette étude a été réalisée pour connaître les conditions et le coût du blanchiment d'une pâte mécanique pour obtenir des blancheurs de 83.

A.- MODIFICATION DES US ET COUTUMES DE CORBEHEM

La mesure de blancheur des pâtes et des papiers se fait à l'aide d'un Photovolt qui est lui-même étalonné à partir d'un elrepho. Lors de nos mesures de blancheur avec le Photovolt, nous avons rencontré quelques difficultés de mesure dans les très hautes valeurs de blanc qui nous ont gênés dans nos premières interprétations. Pour résoudre ce problème nous avons utilisé l'elrepho dont les résultats sont plus fiables, reproductibles et ne font pas appel au jugement suggestif du lecteur. Actuellement, le problème de l'utilisation de l'un ou de l'autre appareil de mesure se pose. Le choix de l'elrepho est inéluctable à long terme, ce choix entraîne un changement des normes de fabrication, en effet, cet appareil donne en moyenne des valeurs de 1 à 1,5 % en moins par rapport au photovolt, les écarts de blancheur entre les deux appareils variant avec le niveau de blancheur. Ce changement qui va aller à l'encontre des habitudes nous semble urgent. Dans ce rapport tous nos raisonnements ont été basés sur les blancheurs elrepho, les blancheurs Photovolt vous sont données à titre indicatif.

Les chiffres en peroxyde d'hydrogène sont exprimés à 100 % de produit actif, pour retrouver la correspondance avec les habitudes de l'usine, il vous suffit de multiplier les chiffres de peroxyde d'hydrogène par 2.

B.- CHOIX DES SICCITES

Siccité initiale	Siccité de blanchiment	Justification
12,6	11	Siccité obtenue sur la pâte mécanique lors de la marche maximale
18,3	15	Siccité obtenue sur la pâte thermomécanique lors de la marche maximale
26,3	20	Siccité prévue dans le nouveau projet de blanchiment de la pâte mécanique
34,4	25	Siccité que nous pensons idéale dans la bivis

L'imprégnation de la pâte s'est faite avec 1200 l de liqueur par tonne sèche. Ce chiffre est supérieur aux quantités utilisées actuellement en usine (500 à 800 l/T). Il a été dicté par différents impératifs.

- le phénomène de recyclage des résiduels en peroxyde d'hydrogène dans la biviis risque d'augmenter fortement nos volumes de liqueur au moment de l'imprégnation. Ces fortes quantités peuvent être diminuées en concentrant la liqueur fraîche. Dans ce cas les limites utilisables devront faire l'objet d'une étude expérimentale,

- lors de nos études sur le KR20 200, nous avons remarqué que l'emploi de plus grands volumes de liqueur amélioreraient le rendement de la réaction.

REMARQUE

Les fortes concentrations de blanchiment nécessitent de très fortes concentrations initiales. Ce facteur est déterminant dans le choix des appareils de pressage de la pâte.

C.- RESULTATS

1.- Recherche de l'optimum en alcalinité (voir Fig. 1)

a) Conditions

concentration	15 %
Na ₂ Si O ₃	5 %
H ₂ O ₂	5-6-7-10
Tps	3 heures

b) Critères de sélection

- blancheur maximale
- taux de résiduels en H₂ O₂ aux environs de 20 % après 3h
- pH de la pâte aux environs de 9,5

REMARQUE

Il est préférable d'être légèrement en excès de soude qu'en sous dosage.

c) Influence de la siccité sur le rendement de la réaction de blanchiment aux optimums en alcalinité (Fig.2)

H ₂ O ₂	4	5	6	7	10	Amélioration due à H ₂ O ₂
Siccité						
11	78,5	81	82	82,2	84	5,5
15	80,4	82,6	83,3	83,4	84,2	3,5
20	80,5	82,7	83,9	84,7	84,9	4,4
25	80,9	83,4	84,5	84,2	85,5	4,6
Amélioration due à la Siccité	2,3	2,4	2,5	2	1,5	

d) Conclusions

- L'augmentation de siccité permet un gain en moyenne de 2 % de blancheur,

- Pour obtenir de très hauts niveaux de blancheur les fortes siccités sont indispensables, 20 % semble la limite inférieure à ne pas dépasser.

Dans ces conditions de siccité:

- 5 % de peroxyde d'hydrogène sont indispensables pour atteindre et moyenner le 82 (ELREPHO) et 83 (PHOTOVOLT-Corbehem)

- 6 % de peroxyde d'hydrogène sont indispensables pour atteindre et moyenner le 83 (ELREPHO) et 84 (PHOTOVOLT-corbehem)

- entre 4 et 6 % en peroxyde d'hydrogène, chaque pourcentage en plus permet un gain de 1 à 1,5 % ensuite entre 7 et 10 % H₂O₂, chaque pourcentage apporte une amélioration de la blancheur de 0,4 %.

REMARQUE

Pour des taux de H₂O > à 6 % le taux de soude n'évolue quasiment plus.
Fig.3

D.- ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

a) Choix du paramètre

48 °C Température classique de blanchiment

73 °C Température utilisée en Scandinavie

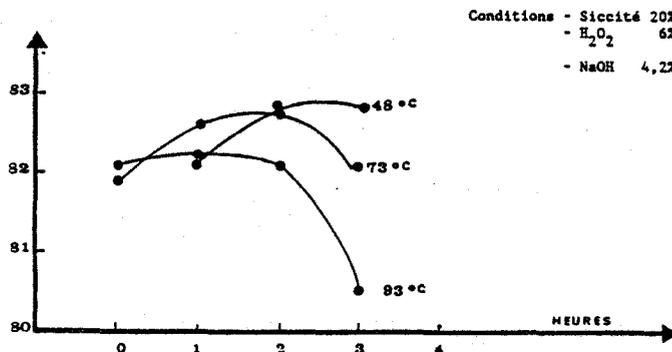
93 °C Température atteinte naturellement en bivis.

b) Résultats (voir Fig.4)

Pour 48°C, l'optimum en blancheur est atteint après 4h de contact
 73°C, " " " " " " " 2h " "
 93°C, " " " " " " " 1h " "

Mais les blancheurs obtenues pour des températures >50 sont toujours plus faibles. Les fortes températures ne sont pas recommandées pour l'obtention de très hauts niveaux de blancheur.

Figure 4 : Variation de la blancheur en fonction de la température

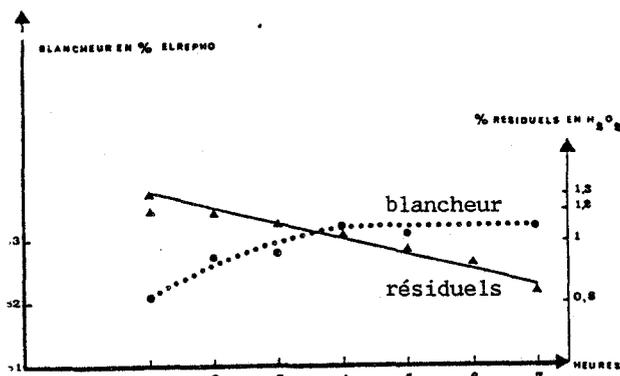


E.- ETUDE DES RESIDUELS

a) en fonction du temps à 6 % en pH H₂O₂ (Fig.6)

Figure 6 : Variation de la blancheur et des résiduels en peroxyde en fonction du temps

Conditions: Siccité 20%
 T° 48°C
 NaOH 4,2%
 Na₂SO₃ 5%



b) en fonction du pourcentage en H₂O₂ aux optimums en alcalinité après 3 heures de réaction

	NaOH	H ₂ O ₂ consommé	H ₂ O ₂ récupérable
4 %	2,8	3,10	0,9
5 %	3,6	4,02	0,98
6 %	4,2	4,74	1,24
7 %	4,4	5,7	1,3
10 %	4,5	8,05	1,95

La quantité de peroxyde résiduel susceptible d'être récupérée et recyclée est de l'ordre de 1 % quel que soit le taux de peroxyde appliqué à la pâte.

F.- DISCUSSION

Pour obtenir des blancheurs de 83, les conditions de blanchiment de la pâte mécanique doivent répondre aux exigences suivantes :

- siccité initiale = 25 %
- siccité de blanchiment = 20 %
- température < 70°C
- temps de réaction = 3 heures
- taux de peroxyde = 6 %
- taux de NaOH = 4,2 %
- silicate de sodium = 5 %

BLANCHIMENT EN BIVIS

- lors de nos études précédentes sur cette machine nous avons remarqué que cet appareil modifie sensiblement les optimums en soude,
- les fortes températures atteintes par le simple passage de la pâte ne sont pas favorables à l'obtention de très hauts degrés de blancheur,
- les quantités de peroxyde d'hydrogène récupérables après la réaction de blanchiment sont de l'ordre de 1 %. Ces quantités peuvent être légèrement augmentées en pressant plus rapidement la pâte après l'imprégnation mais nous ne savons pas la répercussion de ce pressage prématuré sur la blancheur finale.

REMARQUE

Les meilleurs rendements obtenus en injectant un volume plus important de liqueur dans la bivis ont eu des répercussions sur la température de blanchiment. Actuellement, nous pensons que c'est le phénomène thermique qui a amélioré la réaction de blanchiment et non le phénomène de dilution de la liqueur.

CLEUET J.C.
 TAVERNIER D.
 le 10 Novembre 1987

Destinataires : M. DERVAUX J. M. VALTAT G.
 M. DELAROCHE J.C. M. MARETS
 M. HERNEQUEZ R. M. BERTHELOT
 M. DERVAUX F. M. MAJDAK
 M. DUCHATEL P. M. COLOOS

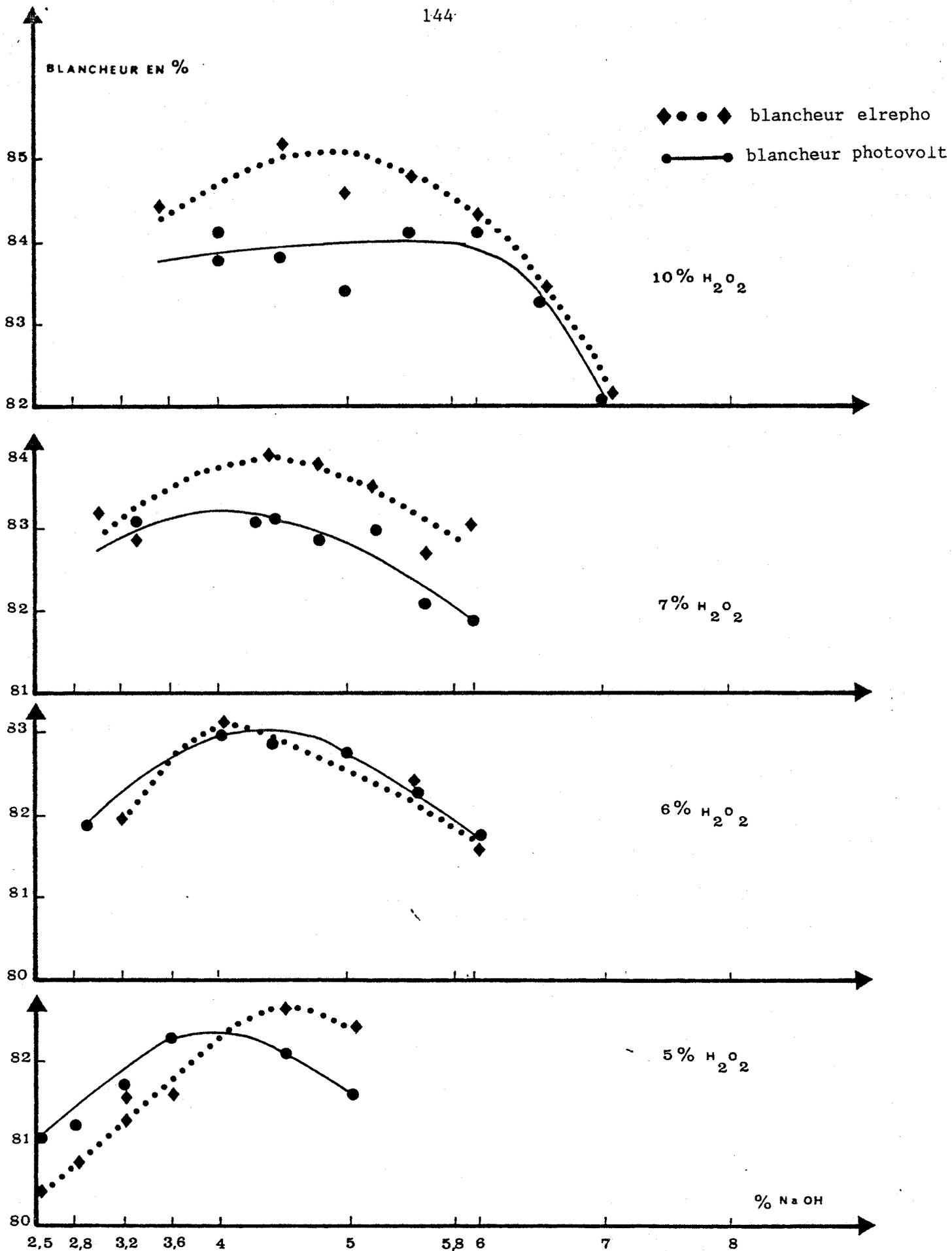


Figure 1: Variation de l'alcalinité en fonction du % en peroxyde d'hydrogène appliqué
 Conditions: Siccité 15%, Na₂SiO₃ 5%, T° 48°C,
 Teneur métallique: Fe 28, Mn 12, Cu 0,4, Ca 252.

Figure 2 : Influence de la siccité sur le gain de blanchiment en fonction de la charge en peroxyde d'hydrogène.

Conditions - 48°C
 - 5% Na_2SiO_3
 - optimum en NaOH

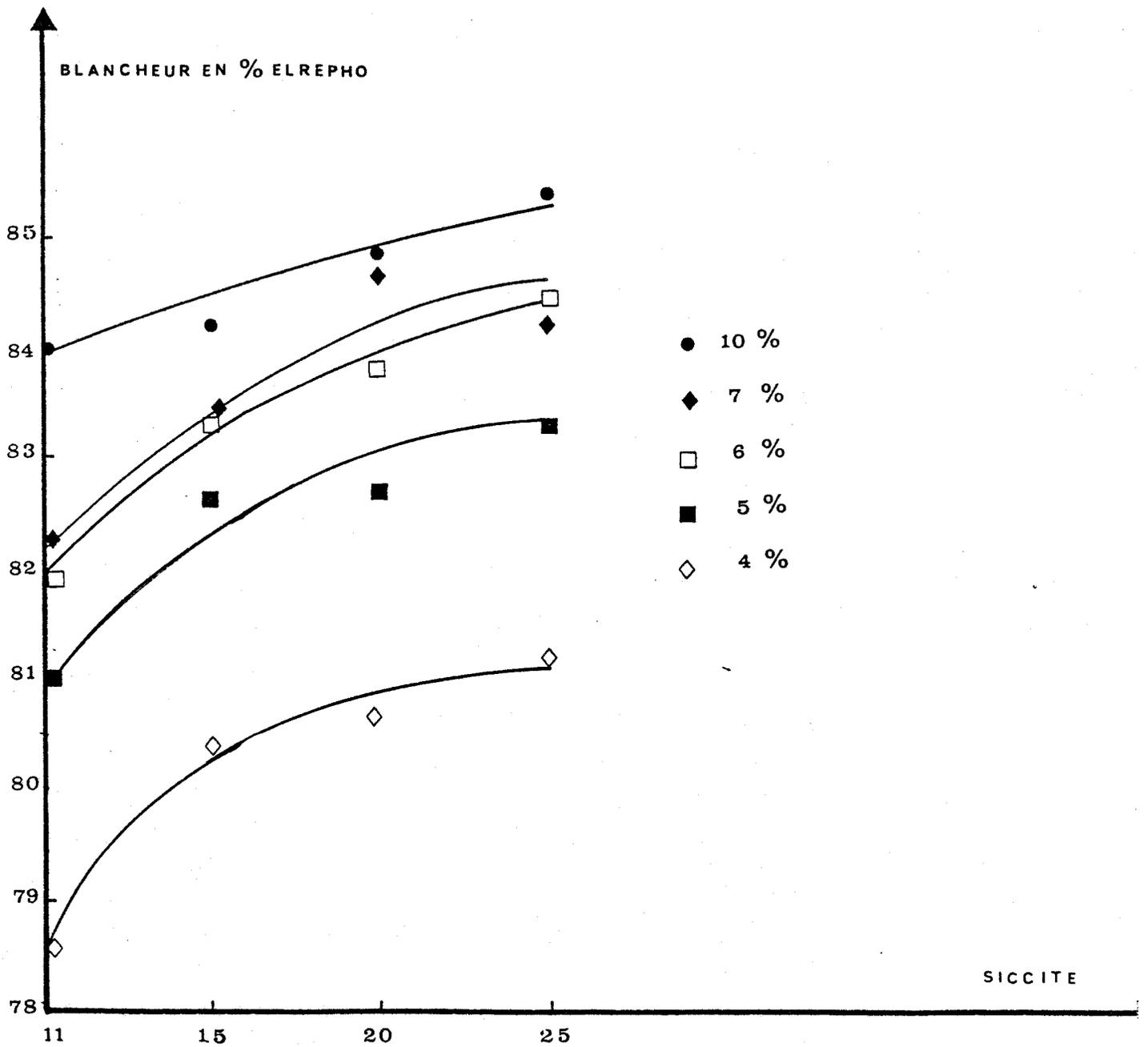
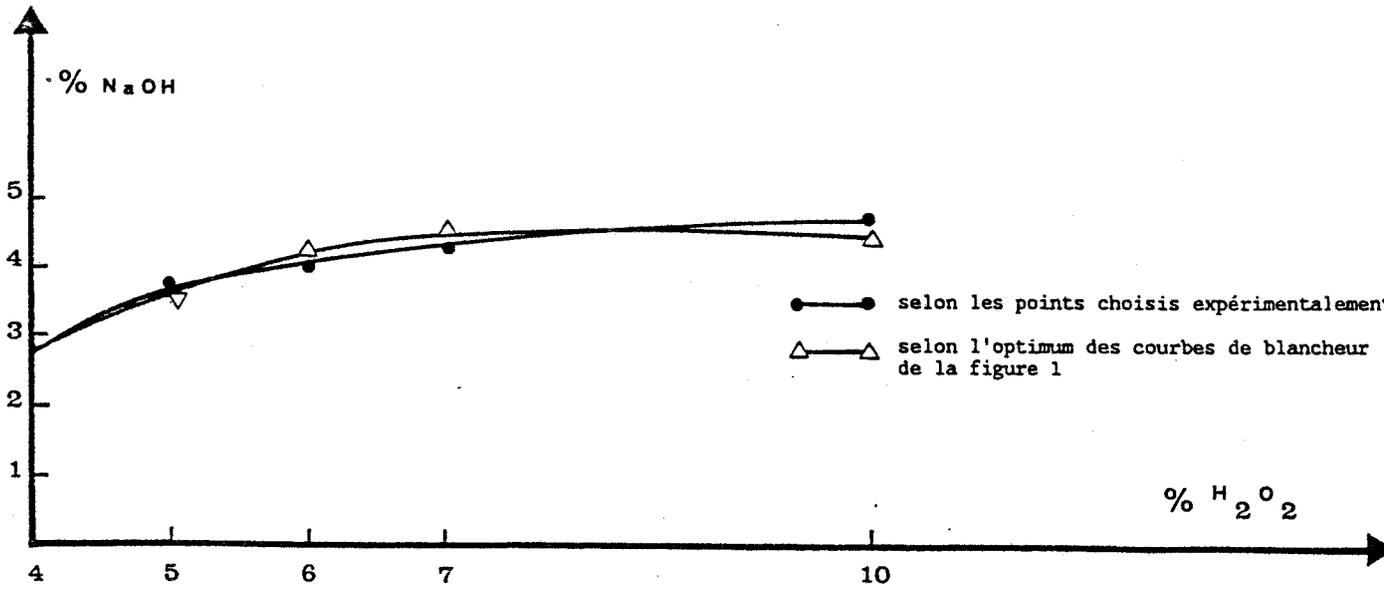
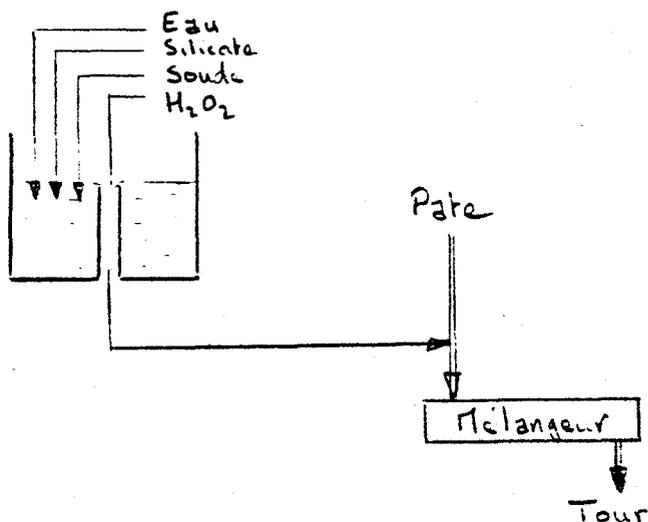


Figure 3 : Optimum en NaOH en fonction du % H_2O_2 appliqué

ur :	Objet : REDUCTION DES CONSOMMATIONS DE PRODUIT CHIMIQUE POUR LE BLANCHIMENT DE LA PATE MECANIQUE	Date : 26 Décembre 1985
taire : r diffusion		N/réf. : PD/mfm

1) Préparation actuelle de la liqueur de blanchiment :

Quatre pompes centrifuges alimentent le bac de préparation par l'intermédiaire de vannes de régulation de débit ; au mélange (eau + silicate + soude), on ajoute l'eau oxygénée au débordement du bac :



La consigne de % H_2O_2 affichée sur BAILEY correspond à la richesse en H_2O_2 de la liqueur à l'entrée du mélangeur.

- En considérant :
- les consommations mensuelles d' H_2O_2 sur citernes
 - les débits d' H_2O_2 régulés à l'entrée du bac.
 - les débits d' H_2O_2 mesurés à l'entrée du mélangeur

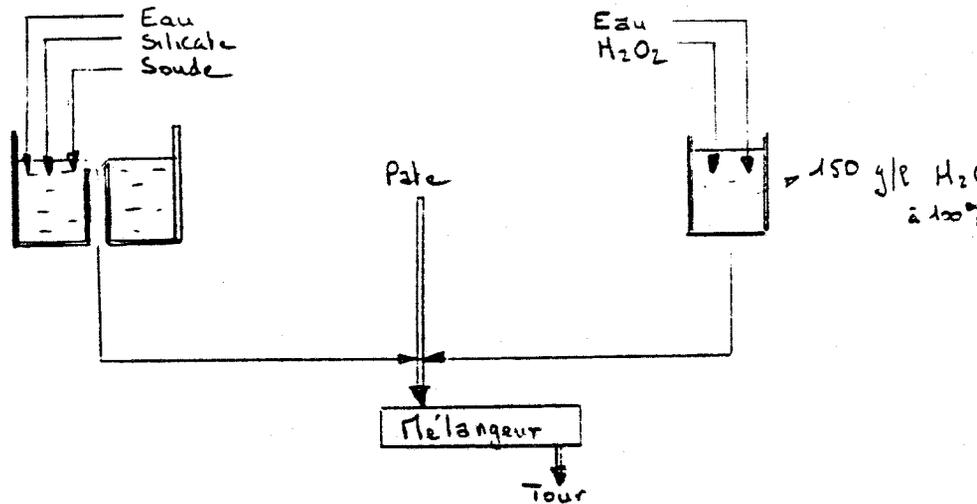
On constate que 6 à 7 % de l'eau oxygénée introduite au débordement du bac, est consommée avant d'entrer dans le mélangeur, par réaction avec la soude.

Cette constatation nous a amené à réaliser une campagne d'essais.

... / ...

2) Essais de blanchiment semi-industriels :

En vue de supprimer la surconsommation d'eau oxygénée, nous avons réalisé le circuit d'essai suivant :



Ce circuit évite le contact $H_2O_2 \leftrightarrow$ soude avant mélange avec la pâte.

Nous avons cherché à comparer les cinétiques de blanchiment résultant des 2 préparations de liqueur.

Chaque courbe a été établie à partir des résultats moyens de 4 réactions de blanchiment (voir courbes correspondant à chaque essai).

Essai n° 1 : Changement de préparation sans modification des produits

→ Augmentation du résiduel H_2O_2 en fin de réaction

Essai n° 2 : Changement de préparation et réduction H_2O_2 de 7,85 à 7,10 %

→ Les cinétiques de réaction sont identiques; la quantité d' H_2O_2 économisée correspond à ce qui est perdu dans la préparation actuelle.

Essai n° 3 : . Changement de préparation
 . Réduction | H_2O_2 8,16 \rightarrow 6,8 %
 | Silicate \rightarrow - 1 % sans
 compensation en alcalinité
 \rightarrow | Réaction plus rapide
 | Blancheur finale identique

Essai n° 4 : . Changement préparation
 . Réduction | H_2O_2 7,7 \rightarrow 6,85 %
 | Silicate \rightarrow - 1 % avec
 compensation en alcalinité
 \rightarrow | Réaction trop rapide au départ
 | Mauvais rendement

La compensation en alcalinité est néfaste.

Essai n° 5 : . Changement de préparation
 . Réduction silicate \rightarrow - 2 % sans
 compensation en alcalinité
 \rightarrow | . Rendement de réaction supérieur dû au
 | changement de préparation \rightarrow blancheur
 | finale supérieure
 | . Pas d'influence de la réduction de silicate

Essai n° 6 : . Changement de préparation
 . Réduction | H_2O_2 8,2 \rightarrow 7 %
 | Silicate \rightarrow - 3 %
 \rightarrow | . Pas d'influence de la réduction de silicate
 | . Blancheur finale trop faible due à une
 | réduction trop importante de % H_2O_2
 | . Meilleur rendement de la réaction avec
 | nouvelle préparation.

Conclusion des essais :

- L'injection séparée, à l'entrée du mélangeur de (silicate + soude) d'une part et de l'eau oxygénée d'autre part, permet une économie minimale de 6 à 7 % d'eau oxygénée pour une même blancheur finale de la pâte.

- Les quantités de silicate de sodium utilisées actuellement varient de 3,5 % (pour un blanchiment à 4 %) à 5,5 % (pour un blanchiment à 8 %). Ces quantités de silicate étaient nécessaires dans les préparations où la liqueur était stockée dans un bac avant d'être introduite dans la pâte (préparation style blanchiment P.T.M.) ; il semble qu'une partie du silicate servait alors de stabilisant de liqueur.

Les essais de blanchiment nous montrent qu'il est possible de blanchir avec 3 % de silicate sans perturber le rendement de la réaction.

Des essais complémentaires sont nécessaires pour déterminer les limites minimales en silicate.

3) Etude économique :

- Gains :

- . Economie minimale due à la réduction d'eau oxygénée : 600 000 F/an
- . Economie minimale due à la réduction de silicate : 350 000 F/an
- . Influence de la réduction de la quantité de silicate sur la marche de la machine à papier à évaluer.

- Investissement par ligne de blanchiment :

- . Un bac de mélange supplémentaire
- . Une régulation de débit d'eau supplémentaire (débitmètre + vanne de régulation + tuyauterie)
- . Modification du process de régulation BAILEY des différents produits.

D. TAVERNIER

P. DUCHATEL

DESTINATAIRES : MM. DERVAUX J.
DELAROCHE
HERNEQUEZ

MM. DERVAUX F.
BERTHELOT
VALTAT
MARETS
CLEUET
MARISSAL
LEPOIVRE

RESIDUEL

PLANSIMETRIE

ESSAI SUR ACIDITE

Titration de P. Alcoolique J.H. de

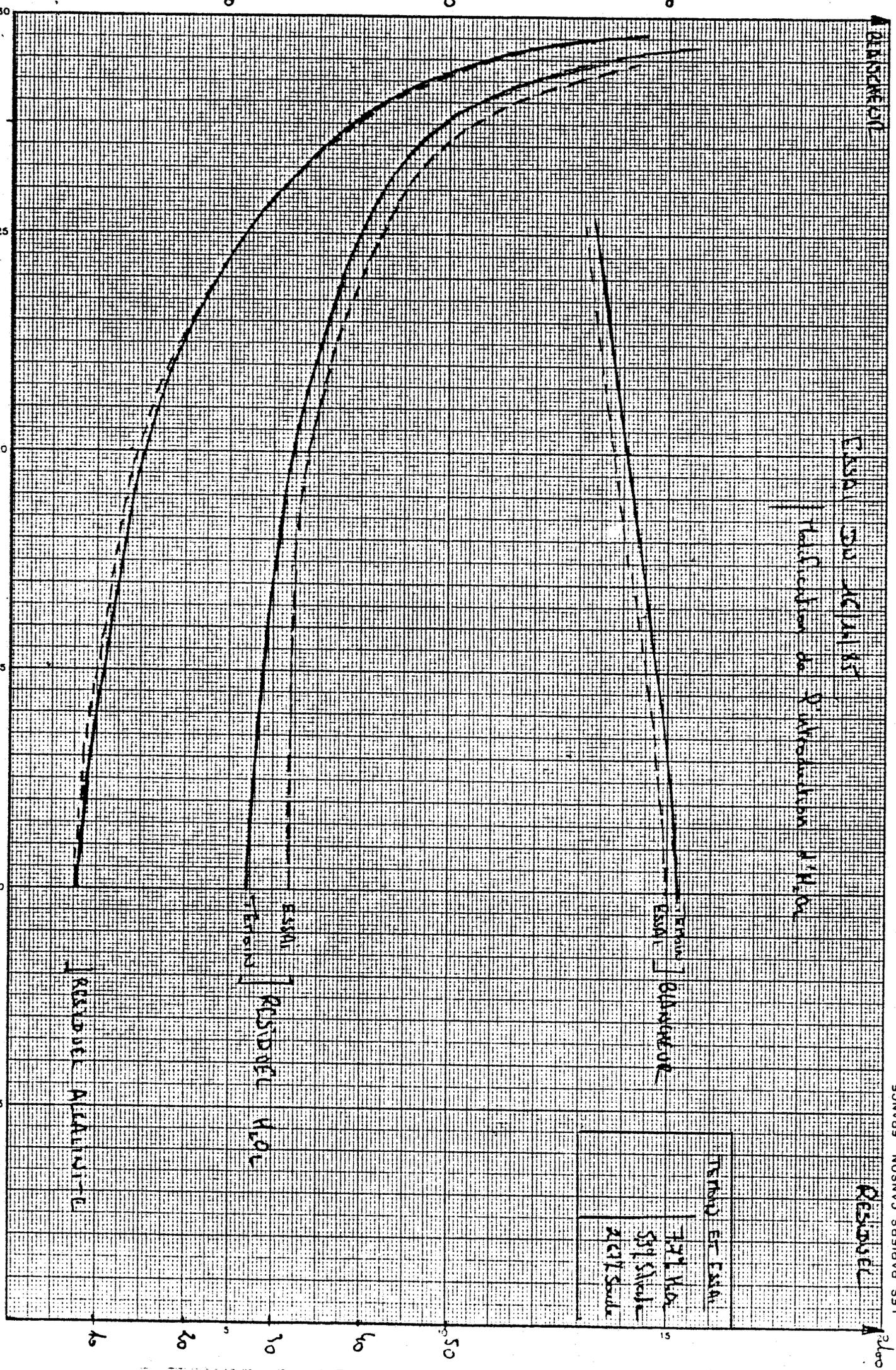
TRONC ET ESSAI

1971 No.
591 S. No. 1
2077 S. No. 1

TRONC
ESSAI
QUANTITE

ESSAI
TRONC
RESIDUEL H₂O₂

RESIDUEL ALKALINITE



Abstand

Essai

du 29 Juin 85

Indice de Viscosité M.O.

Résidu M.O. (-0.7%)

Résidu

mes

80

70

60

30

11

20

15

10

5

10

20

30

40

50

5

Indice de Viscosité

Essai 1 Résidu M.O.

Bandeau

Essai
 Boule 2%
 Ind. de Viscosité M.O.

7.116 H.O.L.
 5% de silice
 1.671 Sol.
 Ind. de Viscosité M.O.

Terrale
 Boule 2%
 5% de silice
 1.671 Sol.

7.951 H.O.L.
 5% de silice
 1.671 Sol.

Essai n° 2

Standard No. 1

Essai sur papier

Évaluation comparative des
résistances de flexion (1-25%)
rapportées à la surface (191)

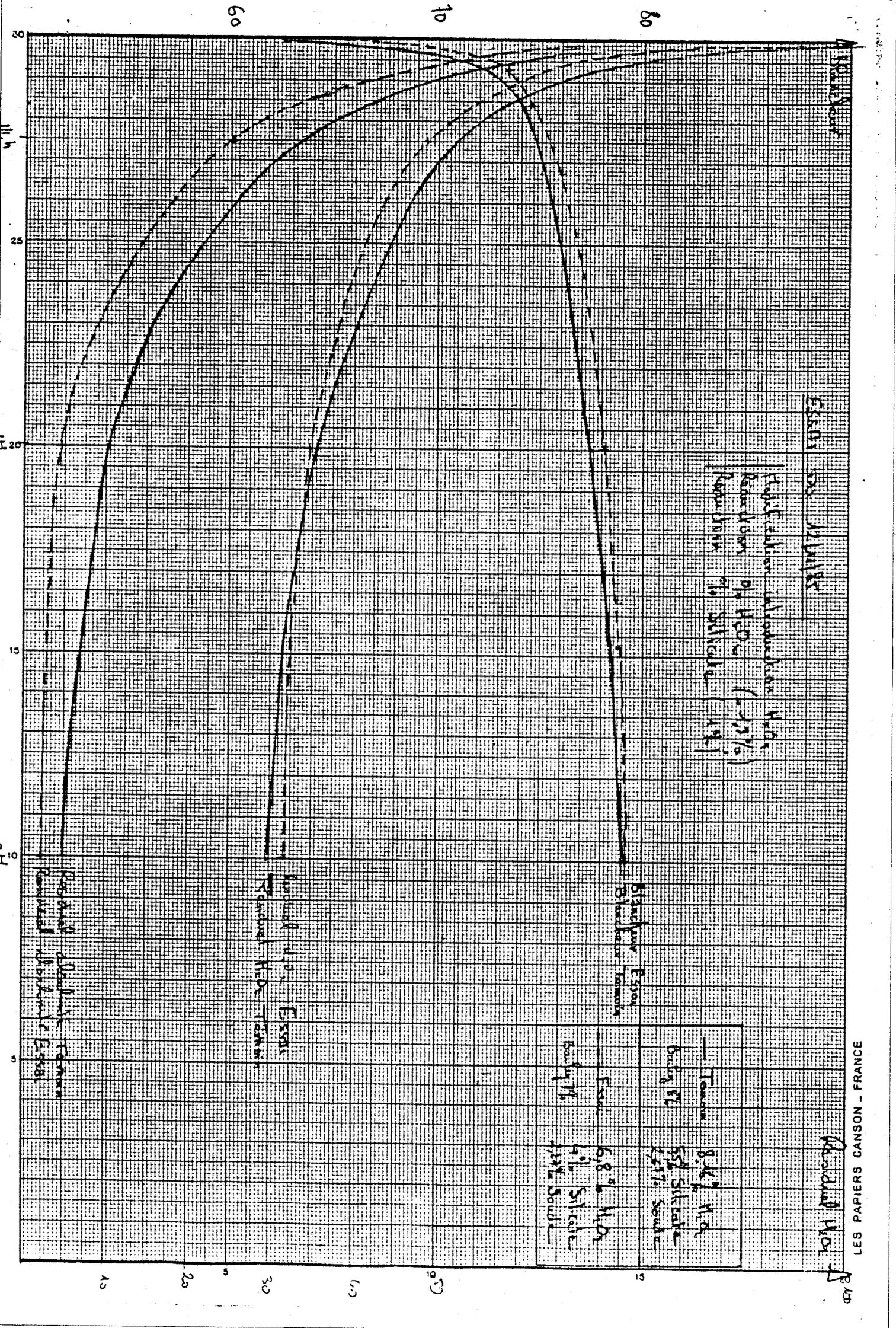
Blanc pur Essai
Évaluation comparative

Teneur 8.1% H₂O
Bouillie 5% Silicate
5.1% Soufre

Essai 6.8% H₂O
Bouillie 4% Silicate
3.1% Soufre

Essai 11% Essai
Résistance H₂O Teneur

Résistance à la traction
Essai 11% Essai



RESIDUE

RESIDUE

ESSENCE

Reduction of H₂O

Reduction of H₂O

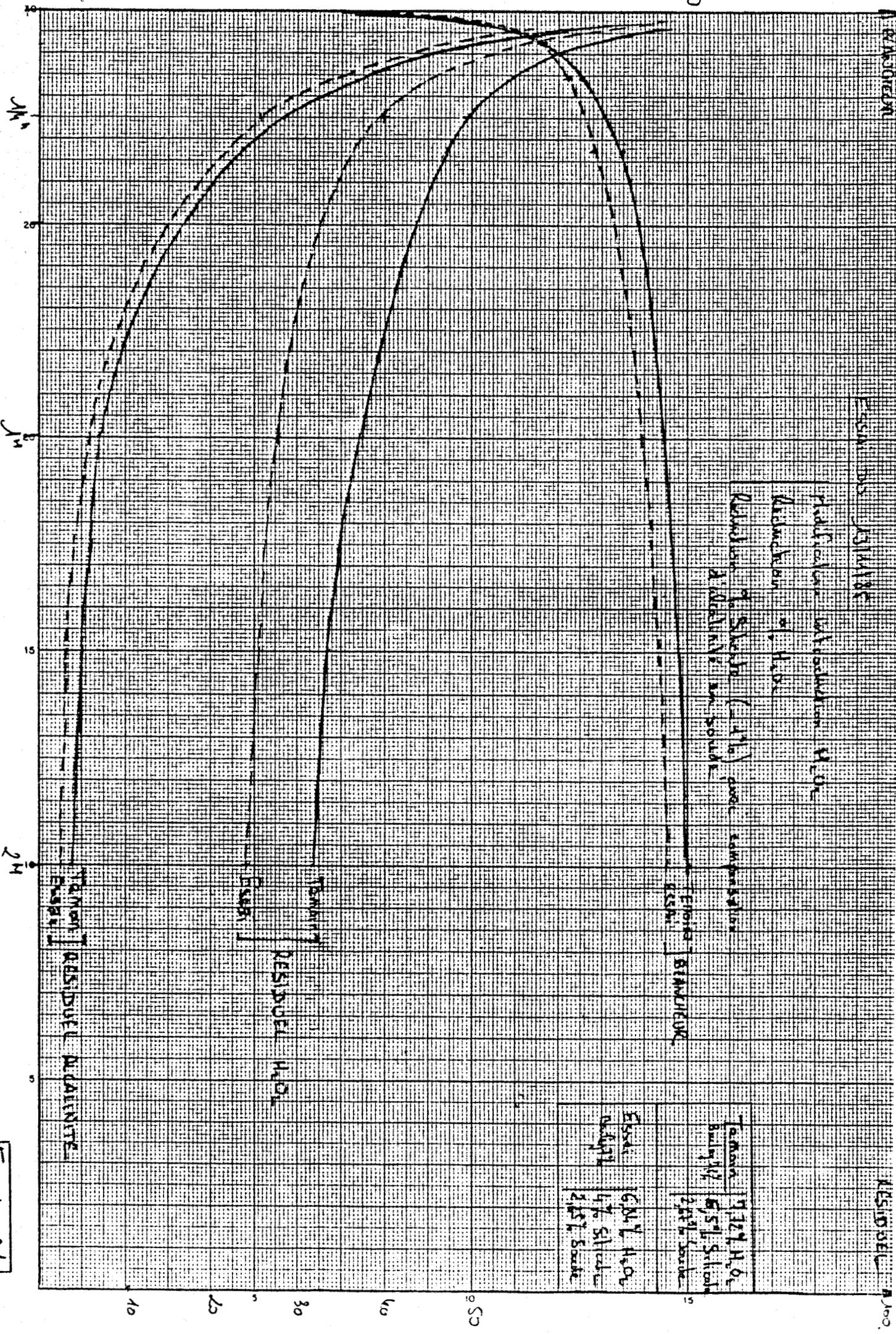
Reduction of H₂O (1%) and compression

Reduction of H₂O

ESSENCE

Tartrate	7.32% H ₂ O
Baking soda	6.5% Silicate
2.2% Soda	

Essence	6.8% H ₂ O
additive	4% Silicate
2.5% Soda	



Essai n°4

ESSENCE

DESIGNER

ESSENCE DISPOSITIF

REACTIF

REACTIF

REACTIF (27)

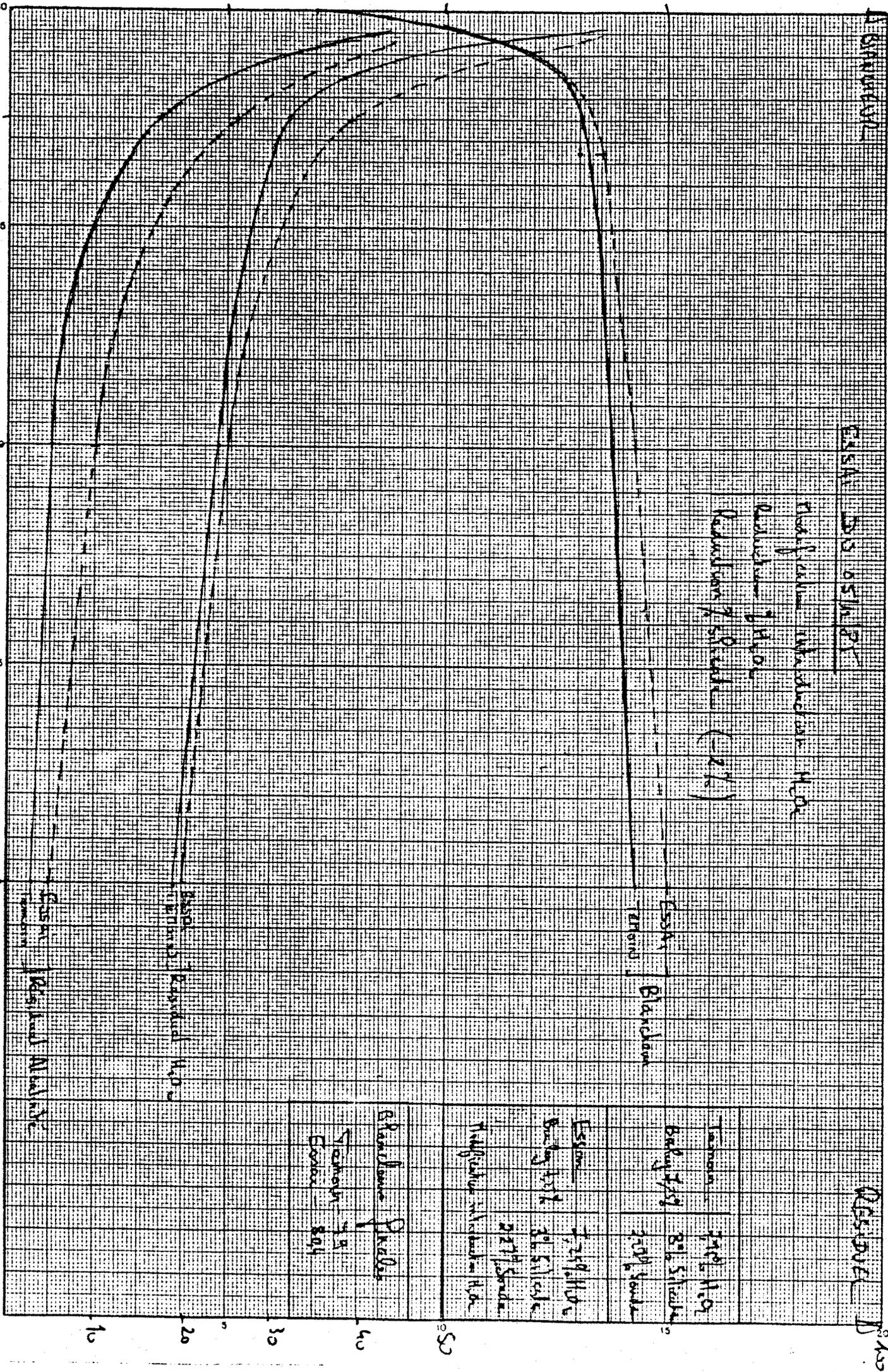
ESSENCE
Blandine

Trombone
219 H₂O
216 S₂O₈²⁻
219 S₂O₈²⁻

ESSENCE
219 H₂O
216 S₂O₈²⁻
219 S₂O₈²⁻

REACTIF
219 H₂O
216 S₂O₈²⁻
219 S₂O₈²⁻

REACTIF
219 H₂O
216 S₂O₈²⁻
219 S₂O₈²⁻

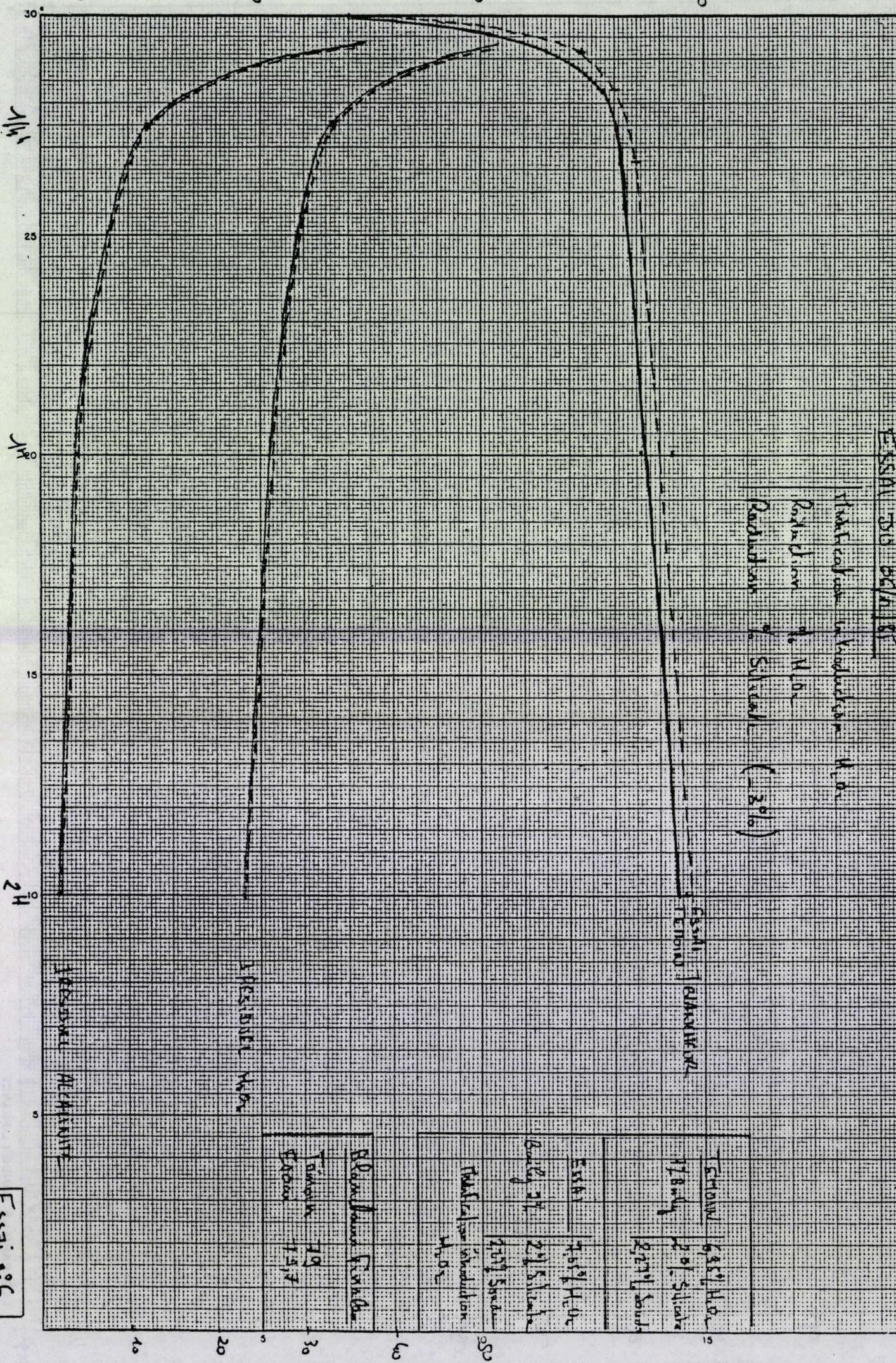


ESSAI N°6

ESSAI N°6 02/11/18

Matériau en Vitrification H₂O
Régime de H₂O
Régime de Solvant (3%)

RESISTE



ESSAI TEMPERE

Ethanol	6.98% H ₂ O
Hydrog	2% Silicate
	2.29% Solvant

Essai	7.65% H ₂ O
	2% Silicate
	2.59% Solvant

Matériau en Vitrification
H₂O

Régime de Vitrification

Temps	19
Essai	1.57

RESISTE ALCHIMIE

Essai n°6

ETUDES INDUSTRIELLES DES PRODUITS DE REMPLACEMENT
DU SILICATE

Produits utilisés	Molécule	Doses	Na ₂ S ₂ O ₃
Busperse 206	Acide phosphérique	0,5	2,5
203	Polyacrylate PM 20 000	0,5	2,5
221	Polyacrylate PM faible	0,5	2,5
Y	-----	0,5	2,5
183	Copolymère Acrylate-silicate	0,5	2,5
Action	X	0,3	1
Dequest 2060 S	Phosphonate	0,6	1
DTPA	X	1,2	1
DTPA sulfate de Mg	X	1,2 0,2	1 1
Astabyl	X	0,3 0,5 0,8	1 1 1

CONCLUSION

Nous n'avons pas pu, pour maintenir le niveau de blancheur à 80-81,5, supprimer complètement le silicate de sodium quel que soit le produit de remplacement utilisé.

La quantité minimale de silicate utilisée a été de 1%

Avec cette quantité les meilleurs résultats ont été obtenus avec 0,6% de Dequest et 1,2% de DTPA. Toutefois, les blancheurs finales obtenues ont toujours été au minimum de 1% inférieures au témoin blanchi avec 5% de silicate de sodium. De plus, la cinétique de blanchiment est, dans ces conditions, fortement déstabilisée et, après 15' de réaction, les résiduels sont en moyenne de 10 à 15% inférieurs à ceux observés dans le cas classique de blanchiment.

Le sulfate de magnésium n'a pas permis d'améliorer l'action du silicate de sodium dosé à 1%

En général, une augmentation de la quantité de produit chimique n'améliore pas les résultats de blanchiment et la stabilité de la cinétique de blanchiment.

Nos études démontrent que, dans nos conditions, le blanchiment de la pâte thermomécanique est plus difficile à stabiliser que celui de la pâte mécanique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGNEMO R. and G. GELLERSTEDT., 1979.- The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide Part II. factors influencing the decompositions of phenolic structures. *Acta chemica scandinavica* B 33, p.337-342.
- AGNEMO R., GELLERSTEDT G., and E.L. LINDFORS., 1979.- Reactions of 1-2. Dimethylcyclohexene with alkaline hydrogen peroxide. *Acta chemica scandinavica*, B 33, p.154-156.
- AKERLUNG G., 1986.- Communication personnelle. Responsable technique de l'usine de rockhamar suéde.
- ALI T., Mc ARTHUR D., STOTT D., FAIRBANK M., and P. WHITING., 1985.- The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. Part 1. the effect of alkalinity, pH, pre-traitement with chelating agent and consistency. *Technical section pulp and paper*.
- ANDREWS D.H. and P. DESROSIERS., 1966.- The influence of wood components on the bleach response of jack pine groundwood to peroxide. *Pulp and paper magazine of Canada*. Vol.67 n°C p.119-128.
- ANDREWS D.H., 1968.- The brightening of mechanical pulps a srurvey of existing technology. *Pulp and paper magazine of Canada*, Vol.69, n°11, p.79-86.
- ANDREWS D.H. and R.P. SINGH., 1979.- Peroxide bleaching. *Tappi press. The bleaching of pulp*. Chap.8, p.211-253.
- ANNERGREN G., BENTSSON B., DILLNER B., HAGLUND A. and G.JAGERUD., 1965.- Outside chip storage experiments. *Svensk paperstiding*. V.68, n°9, p.309-326.
- BAMBRICK D.R., 1984.- The effect of DTPA on reducing peroxide decomposition. *Tappi pulping conference*, 345 San Francisco, p.335-351.
- BAER F.E., 1954. -J Agri Food Chem 2, 244.Cité par READ D. W.et coll (1968)
- BERGMAN O., 1986.- Le stockage des plaquettes de bois de trituration en aéré. Problèmes de détérioration et moyens de protection. Rapport n°170 du département produits forestiers de l'Université Suédoise des Sciences Agricoles. Résumé Juin 1986.
- BURTON J.T., 1986.- An investigation into the roles of sodium silicate and epsom salt in hydrogen peroxide bleaching. *Journal of pulp and paper science* 4, Vol.12, n°4.
- BURTON J.T. and L.L. CAMPBELL., 1985.- Hydrogen peroxide decomposition by metal catalyst: Bad actors in the bleaching stade. *Tappi Vancouver* p.255-259.

- CASEY J.P., 1960.- Pulp and paper chemistry and chemical technology Vol.I pulping and bleaching. Interscience publishers. INC. New-York.
- DICK R.H. and D.H. ANDREWS., 1965.- The bleaching of groundwood pulp with peroxide the influence of certain metals on bleach reponse. *Pulp and paper magazine of Canada*, Vol.66, n°3, p.201-208.
- ELLIS D.H. 4. and D.A.GRIFFITH., 1974.-The location and analysis of melanins in the cell walls of some soil fungi.*Can J Microbiology* 1379-1386.
- ESLYN W.E., 1967.- Outside storage of hardwood chips in the southeast. II. *Microbial effects Tappi*, Vol.50, n°6, p.297-303.
- FRANGIONI G. and G. BORGIOLO., 1986.- Rapid bleach for melanin. *Stain technology*, p.239-242.
- GELLERSTEDT G. and R. AGNEMO., 1980.- The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide Part.III. The oxidation of conjugated carboxyl structures. *Acta chemica scandinavica*, B 34, p.275-280.
- GELLERSTEDT G., PETERSON I., and S. SUNDIN., 1981.- Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. *Int.symp. on wood and pulping chemistry*, p.120-124.
- GELLERSTEDT G., PETERSON I., and S. SUNDING., 1983.- Improved brightness of CTMP by defibration in the presence of sodium sulfite and DTPA. *Svensk paperstidning*, p.204-211.
- GIERER J. and F.IMGARD., 1977.-The reaction of lignin with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. *Svensk paperstidning* p.510-517.
- GONZALES-SIERRA G. and G.W. DENCE., 1979.- Decomposition of peroxide in groundwood bleaching. *Pulp bleaching conf. Toronto*, p.257-268.
- GUPTA V.N., 1970.- Effect of metal ions on brightness bleachability and colour reversion of groundwood. *Pulp and paper magazine of Canada*, Vol. 71, n°18, p.391-399.
- GUPTA V.N. and D.B. MUTTON., 1967.- The colour of wood and groundwood. *Pulp and paper magazine of Canada*, V.68, n°3, p.107-112.
- GUPTA V.N. and D.B. MUTTON., 1969.- Use of sequestering agents in deionisation and hydrosulfite bleaching of groundwood. *Pulp and paper magazine of Canada* T.174, p.77-84.
- HAJNY J.G., 1966.- Outside storage of pulpwood chips a review of bibliography. *Tappi*, Vol.49, n°10, p.97-105

- HAJNY J.G., JORGENSEN R.N. and J.J. FERRIGAN., 1967.- Outside storage of hardwoods chips in the north-east. I. Physical and chemical effects. *Tappi*, Vol.50, n°2, p.92-96.
- HART J.R., 1981.- Chelating agents in the pulps and paper industry. Additive tie-up color-causing metal ions during pulping, producing brighter pulp with less bleaching. *Tappi*, Vol.64, n°3.
- HARJU-JEANTY. and VÄÄTANEN., P 1984.-Detrimental micro-organisms in paper and cardboard mills. *Paperi Ja Puu*, p.245-248-251-259.
- HILLIS W.E., 1962.- The influence of extractives on the color of groundwood and Newsprint Wood extractives and their significance in the pulps and paper industries. *Academic Press*.
- HOLLADAY P.C. and SOLARI R., 1963.- Peroxides in pulp bleaching process. *Tappi monographics*, n°27, p.180-186.
- HERNEQUEZ R., 1965.- Blanchiment de la pâte mécanique de bois avec le peroxyde d'hydrogène. *Rapport CNAM*.
- HON D.N.S., 1985.- Take care when using organic peroxides in the laboratory. *Pulp and paper Canada*, 86, 6, p.129-131.
- HUDSON H.J., 1986.- Fungal biology. *Edward Arnold*
- HUTFIORD B.F., LUTHI R. and K.F. HANOVER., 1985.- Color formation in western hemlock. *Journal of wood chemistry and technology*, 5 (4), 451-468.
- JOYCE P., MACKIE D., Brightening of mechanical pulps. p.127-137.
- KINDRON R.R., 1980.- High consistency, low temperature optimize TMP. Peroxide bleaching pulps and paper, p.127-130.
- KUTNEY C.W. and T.D. EVANS., 1983.- Understanding the bleaching process. Alkali darkening during peroxide bleaching. *Preprints of the Tappi pulping conference*. p.643-656.
- KUTNEY C.W., 1984.- Hydrogen peroxide stabilisation of bleaching liquors. *CPPA 70th Annual Meeting Montreal*. p.175-185.
- JOYCE P. and D. MACKIE.- Brightening of mechanical pulps.
- LACHENAL D., 1984.- Blanchiment des pâtes mécaniques. Les pâtes à haut rendement et leurs utilisations. *IRFIP SE 176*, CR.1771.
- LANGERON M. and M.LOCQUIN., 1978.- Manuel de microscopie. *Masson Paris*.

- LINDAHL A. and P.H. NORBERG., 1980.- New concepts for bleaching high yield pulps. *Pulp and paper Canada*, Vol.81, n°6.
- LINDGREN R. and W.ESLYN., 1961.- Biological deterioration of pulpwood and pulp chips during storage. *Tappi*, Vol.44, n°6, p.419-429.
- LINGAPPA Y., SUSSMAN A.S. and BERNSTEIN A., 1963.- Effect of light and media upon growth and melanin formation in *Aureobasidium pullulans*, p.109-128.
- LINDAHL A. and SJODIN H., 1986.- Groundwood pulp can be upgraded by combined chemical-mechanical treatment. *Pulp and paper Canada*, 87 (11), p.63-66.
- LORAS V., 1976.- Brightening of thermomechanical pulp. *Tappi*, Vol.59, n°11, p.99-101.
- MILLS R.T., HINE GARDNER W.S. and W.O. STAUFFER., 1946.- Peroxide bleaching of mechanical pulp. Part II. Influence of bacteria and enzymes. *Paper traite Journal*, Vol.122, n°20, p.54-58.
- MOLDENIUS S., 1983.- Light absorption coefficient spectra of hydrogen peroxide bleached mechanical pulps paper Vol.65, n°11, p.747-756.
- MOLDENIUS S., 1984.- Peroxide bleaching affects the strength and surface properties of mechanical pulp. *International mechanical pulping proceedings* p.51-55.
- MOLDENIUS S., 1986.- Some aspects of hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp. Thesis
- PASCAL P., 1960.- Tome XIII. Oxygène, ozone, oxydes, eau oxygénée, la combustion, le soufre, le sélénium, tellure pollonium. *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson.
- PERMINOV E.D., OLENIN A.G., BUKHTEEV B.A. and M.LI., 1976.- Le rôle du silicate de sodium lors du blanchiment de la pâte par l'eau oxygénée. *Bumagh prom*. Vol.3, p.11-19. Traduction CTP n°160712.
- PERO W.R. and C.W. DENCE., 1983.- Methoxy p benzoquinone and methoxyhydroquinone as models for chromophores changes in the bleaching of softwood mechanical pulps. II. The effect of peroxide charge, reaction pH, and transition metal ions. *Journal of wood chemistry and technology* 3 (2), p.195-222.
- PERO W.R. and R.W. DENCE., 1986.- The role of transition metals on the formation of colour from methoxyhydroquinone, an intermediate in peroxide bleaching of TMP. *Journal of pulps and paper science*, Vol.12, n°6.

- POLCIN J. and W.H. RAPSON., 1971.- Effects of bleaching agents on the absorption spectre of lignin in groundwood pulp Part.I Reductive bleaching. Part II. Oxidative and reductive bleaching. *Pulp and paper magazine of Canada*, Vol.72, n°3, p.69-91.
- POLCIN J. and W.H. RAPSON., 1971.- Sapwood and hearwood. Groundwood of western hemlock and jack pine. Part.II. Heat stability of extractives. *Pulp and paper magazine of Canada*. Vol.72, n°10, p.324-330.
- POLCIN J. and W.H. RAPSON., 1972.- Sapwood and hearwood groundwood of western hemlock and jack pine. Part.III. Influence of solvent extraction on the bleaching of pulps. *Pulp and paper magazine of Canada*. Vol.73, n°1, p.86-92.
- RAPSON H.W., 1969.- Mechanisms of groundwood bleaching. *Appita*, Vol.23, n°2, p.102-114.
- RAPSON W.H., WAYMAN M. and C.B. ANDERSON., 1965.- Hydrosulfite and peroxide bleaching of nine pure species groundwoods. *Pulp and paper magazine of Canada*, Vol.66, n°5, p.255-271.
- RASKINA K.H., SADOV F.I. and G.A. BUGDANOV., 1961.- Mechanisation of stabilisation of hydrogen peroxide by sodium silicate under bleaching conditions. *Moscou Textile institute translate from Zhurnal pihladnoi Khimil*, Vol.39, n°1.
- READ D.W., EADE B.D. and N.R. SLINGSBY., 1968.- The origin of some effects of contaminating metal ions in the groundwood bleaching environment. *Pulp and paper magazine of Canada*, p.51-58.
- REICHERT J.S. and R.H. PETE., 1949.- Peroxide bleaching of groundwood. Recent development and commercial states. *Tappi*, Vol.32, n°3, p.97-107.
- REICHERT J.S., MILLS R.T. and D.J. CAMPBELL., 1946.- Peroxide bleaching of mechanical pulps. Part I. Influence of bacteria and enzymes. *Paper traite Journal*, Vol.122, n°5, p.37-40.
- ROTHENBERG S. and D.H. ROBINSON., 1979.- Factors influencing the brightness and bleachability of mechanical pulps. *Pulp bleaching conf. pepints. Toronto*, p.247-256.
- SCHEMA B.F., 1955.- The microbiology of pulpwood. *Tappi monograph.*, series n°15, p.28-54.
- SCHEFFER C.T., 1946.- Stain of sapwood and sapwood products and their control. Technical bulletin n°714. *United states department of agriculture Washington D.C.*, p.1-115.

SCHRÖTER H., 1960.- L'accroissement de l'effet de blanchiment par l'utilisation d'agent complexants dans le blanchiment de la pâte mécanique au peroxyde. *Wochenblatt für papier fabrikation*, Vol.96 n°20, p.725-729. Traduction ATIP n°62208.

SILVY J.,- Les propriétés optiques du papier et leur mesure. EFP. document n°140.

SLOVE L.M., 1965.- The role of alkali in peroxide bleaching. *Tappi*, Vol.48, n°9, p.535-540.

SPITTLER T.D. and DENCE C.W., 1977.- Destruction and creation of chromophores in softwood lignin by alkaline hydrogen peroxide. *Svensk paper* n°9, p.275-284.

TANDFORD C. and LOVRIEN., 1962.- *J. Am. Chem. Soc.* 84,1892-1896

VILARS J.,- La technologie du papier CTP formation continue.

WHITMAN F.A., 1957.- The effect of pulpwood aging and groundwood brightness. *Tappi* Vol.40, n°1.

BIBLIOGRAPHIE POUR LA SYSTEMATIQUE DES CHAMPIGNONS

- AL-MUSALLAM A., 1980.- A revision of the black Aspergillus species. *PhD Thesis Utrech.* 92 p.
- BARNETT M.L., 1960.- Illustrated genera of imperfect fungi. *Burgess Publishing Compagny.* 225 p.
- BARRON G.L., 1972.- The genera of hyphomyces from soil, RE. *Krieger Publishing Compagny.* 364 p.
- BOTTON B. et al., 1985.- Moisissures utiles et nuisibles. Importance industrielle. *Masson.* 364 p.
- COONEY D.G., and R. EMERSON., 1964.- Thermophilic fungi. *W.H. Freeman Compagny.* 190 p.
- ELLIS M.B., 1971.- Dematiaceous hyphomycetes. *The Eastern Press LTD.* 608 p.
- ELLIS M.B., 1976.- More dematiaceous hyphomycetes. *The Cambrian News LTD.* 507 p.
- GILMAN J.C., 1966.- A manuel of soil fungi. *The Iowa State University Press.* 450 p.
- LODDER J. and N.J.W. KREGER-VAN RIJ., 1952.- The Yeasts. 2ND edition. *North Holland Publishing Compagny.* 713 p.
- NAUMOV N.A., 1939.- Clé des Mucorinées. *Paul Lechevalier.* 173 p.
- PITT J.I., 1979.- The genus Penicillium. *Academic Press.* 634 p.
- RAPER K.B. and FENNEL D.I., 1977.- The genus Aspergillus. RE *Krieger Publishing Compagny.*
- SAMSON R.A., 1974.- Paecilomyces and some allied hyphomycetes. *Studies in Mycology*, 6, p. 1-116.
- SAMSON R.A., 1979.- A compilation of the Aspergilli described since 1965. *Studies in Mycologia*, 18, p.1-37.
- SCHIPPER M.A.A., 1978.- On certain species of Mucor with a key to all accept species. *Studies in Mycology*, 17, p.1-53.
- THOM C. and RAPER K.B., 1945.- Manuel of the Aspergilli. *Williams and Wilkins Compagny.* 373 p.
- VON ARX S.A., 1970.- The genera of fungi sporulating in pure culture. *Verlay Von J.Cramer.* 288 p.

BIBLIOGRAPHIE SUR LA STRUCTURE DE LA LIGNINE

ADLER E., 1977.- Lignin chemistry. *Past.Present and Future Wood Science Technology*, 11, 169-218.

ASTHER M., CORRIEV G., MONTIES B., and E.ODIER., 1987.- Lignines. INRA fait feu de tout bois. *Biofutur* 60, p.55-60.

DESCAMPS A., 1985.- Vers la bibliographie de la lignine. *Biofutur* n°39, p.59-65.

INTRODUCTION

CHAPITRE I. : PRESENTATION DU PROBLEME et ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A.- NOTION DE CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PAPIER.....	7
1) Définition de la blancheur (Normes AFNOR n°03008).....	9
2) Normes de fabrication des pâtes à papier.....	9
B.- CARACTERISTIQUES D'UN ACCIDENT DE BLANCHIMENT.....	11
1) Notion d'accident de blanchiment.....	11
a) définition.....	11
b) réalité industrielle.....	11
2) Symptômes d'un accident de blanchiment.....	11
3) Modification des circuits des eaux.....	13
a) importance de l'eau en papeterie.....	13
b) influence du mélange des eaux.....	13
C.- FREQUENCE ET COUT DES ACCIDENTS DE BLANCHIMENT.....	13
D.- DESCRIPTION DE L'ACCIDENT DE FEVRIER 1984.....	15
1) Analyse des évènements.....	15
E.- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PARAMETRES SUSCEPTIBLES DE PERTURBER LA REACTION DE BLANCHIMENT.....	16
1) Importance de la matière première.....	18
a) importance de l'espèce du bois.....	18
b) influence du temps de stockage.....	18
c) influence des conditions de stockage.....	18
. du bois	
. de la pâte	
d) conclusion.....	20
F.- FABRICATION DE LA PATE.....	20
1) Influence du défibrage sur la coloration de la pâte.....	20
2) Influence des métaux sur la couleur de la pâte.....	22
3) Influence de la température de défibrage sur la coloration de la pâte.....	22
CONCLUSION.....	22

G.- LA REACTION DE BLANCHIMENT.....	22
1) Fraction responsable de la coloration du bois.....	22
2) Structures responsables de la coloration de la lignine...	24
3) Autres molécules responsables de la coloration du bois...	26
4) Réaction moléculaire du blanchiment.....	26
H.- ELIMINATION DES CHROMOPHORES DE LA LIGNINE.....	26
1) Conditions de formation de l'anion hydroperoxyl.....	26
a) réaction de dissociation.....	26
b) les réactions de décomposition.....	28
I.- CONSOMMATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE SANS ACTION DE BLANCHIMENT.....	28
J.- TECHNOLOGIE DU BLANCHIMENT.....	28
1) Technologie utilisée à Corbehem.....	28
2) Les récents développements de la technologie de blanchiment.....	30
3) Avantages de la réaction de blanchiment au peroxyde d'hydrogène.....	30
K.- LES VARIABLES DU BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'HYDROGENE.....	31
1) Préparation de la liqueur de blanchiment.....	31
2) Influence de la charge en peroxyde d'hydrogène.....	31
3) Rôle de l'alcalinité.....	32
4) Importance de la concentration de la pâte.....	34
5) Influence de la température de blanchiment.....	34
L.- PRODUITS SPECIAUX UTILISES DANS LA REACTION DE BLANCHIMENT..	34
1) Acide diéthylène triamino pantaceltique acide (DTPA).....	34
2) Le silicate de sodium.....	36
3) Le sulfate de magnésium.....	38
CONCLUSION.....	38

M.- PARTICULARITE DE LA REACTION DE BLANCHIMENT.....	38
1) Formation de nouveaux chromophores pendant la réaction de blanchiment.....	38
N.- UTILISATION DE LA PATE BLANCHIE.....	38
1) Dilution des pâtes.....	38
2) Réversion de la blancheur.....	41
O.- INVENTAIRE DES CAUSES D'UN ACCIDENT DE BLANCHIMENT.....	41
1) Causes possibles.....	41
2) Causes improbables.....	42
a) études de la cinétique de blanchiment des pâtes mécaniques de Corbehem.....	42
* déroulement de la réaction de blanchiment	
* expériences de l'accident de blanchiment de février 1984	

CONCLUSION GENERALE.....	45
--------------------------	----

CHAPITRE II.: ETUDE BIOLOGIQUE

A.- INTRODUCTION.....	49
1) Evolution biologique du bois pendant son stockage.....	49
B.- ETUDE EXPERIMENTALE.....	51
1) Influence des champignons imparfaits sur la blancheur du bois.....	53
2) Résultats.....	53
C.- IDENTIFICATION CHIMIQUE DU PIGMENT.....	55
1) Purification du pigment.....	55
2) Caractérisation du pigment.....	55
D.- INFLUENCE DE LA MELANINE SUR LA REACTION DE BLANCHIMENT.....	55
E.- CONCLUSION DE NOS ETUDES DE LABORATOIRES.....	57

F.- ETUDES INDUSTRIELLES.....	57
1) Influence de notre étude biologique.....	57
a) importance de notre étude biologique.....	57
b) répercussions industrielles.....	57
2) Importance de la matière première pour la PTM.....	59
G.- DESCRIPTION D'UN ACCIDENT DE BLANCHIMENT DE LA PTM.....	59
1) Analyse mycologique.....	59
H.- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	61
1) Influence du stockage sur les propriétés papetières du bois.....	61
2) Explication du processus de coloration.....	61
3) Caractéristiques de la mélanine.....	62
4) Conclusion.....	62
CONCLUSION GENERALE.....	64

CHAPITRE III.: ETUDE DE LA CATALASE

A.- LA CATALASE.....	67
1) Origine.....	67
2) Mécanisme d'action.....	67
3) Caractéristique de la catalase.....	67
B.- ETUDE DE LABORATOIRE.....	69
1) Influence de la catalase sur la blancheur.....	69
2) Identification des micro-organismes présents avant le blanchiment.....	69
C.- TAUX ADMISSIBLES DE BACTERIES AVANT LE BLANCHIMENT.....	71
D.- MESURE DE L'ACTIVITE CATALASIQUE DE L'EAU.....	71
E.- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	71
F.- NATURE DE LA TOXICITE DES EAUX.....	73
CONCLUSION.....	73

CHAPITRE IV.: ETUDE CHIMIQUE

A.- ETUDE EXPERIMENTALE.....	77
1) Méthodologie.....	77
a) résultats.....	79
* influence des métaux sur la blancheur de la pâte écrue	
* influence des métaux fixés sur la réaction de blanchiment	
* influence de la fixation des métaux sur les résiduels en peroxyde d'hydrogène	
b) conclusion.....	81
c) étude industrielle.....	83
* teneur métallique des bois utilisés à Corbehem	
* conclusion	
B.- ETUDE DES METAUX DANS LES DIFFERENTS CIRCUITS DE LA PATE....	85
1) Sur la pâte.....	85
2) Dans les eaux.....	85
3) Conclusion.....	87
C.- EFFICACITE DU TRAITEMENT CHELATEUR.....	87
1) Etude théorique.....	87
a) influence de l'action du DTPA sur les teneurs métalliques de la fibre.....	87
2) Etude industrielle.....	90
a) les doses de DTPA utilisées.....	90
b) surveillance industrielle.....	90
<u>ACCIDENT N°2</u>	93
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	93
1) Taux de métaux sur le bois.....	93
2) Etudes industrielles.....	94
3) Conclusion.....	95

MESURES INDUSTRIELLES ET DISCUSSION.....	95
CHAPITRE V.: <u>ETUDE THERMIQUE</u>	
A.- CARACTERISTIQUE DE LA PHASE DE FABRICATION DU COUCHE LUXE...	98
1) Particularité de la fabrication du couché luxe.....	98
2) Caractéristique des eaux.....	98
3) Etude au laboratoire.....	98
ETUDE DE L'ACCIDENT DE LA PATE MECANIQUE DE MARS ET AVRIL 1986.	101
1) Mesures industrielles.....	101
2) Conclusion.....	101
CONCLUSION GENERALE.....	102
ANALYSE DETAILLEE DE L'ACCIDENT DE FEVRIER 1984.....	107
ANNEXE 1: La fabrication du papier.....	110
ANNEXE 2: Définition du degré de blancheur et organisation internationale de l'étalonnage des appareils.....	116
ANNEXE 3: Etude de la lignine.....	118
ANNEXE 4: Matériels et Méthodes.....	120
ANNEXE 5: Tableaux des études métalliques.....	125
ETUDES COMPLEMENTAIRES	
1) Etudes des limites de blancheur sur la pâte mécanique...	132
2) Réduction de consommation des produits chimiques pour le blanchiment de la pâte mécanique.....	140
3) Etudes industrielles des produits de remplacement du silicate de sodium.....	150
BIBLIOGRAPHIE	



RESUME

La recherche de très hauts niveaux de blancheur dans l'obtention des pâtes à papier a entraîné l'apparition d'accidents de blanchiment. La seule solution mise en oeuvre pour les résoudre jusqu'ici a été d'augmenter la concentration en peroxyde d'hydrogène. Mais, très onéreuse, cette méthode présente des résultats aléatoires. Pour mettre un terme à ces problèmes, nous avons entrepris une étude biologique et chimique.

La première hypothèse a été d'incriminer les champignons se développant sur les rondins, nécessaires à la confection de la pâte mécanique ou sur les plaquettes, indispensables à la fabrication de la pâte thermomécanique. L'étude entreprise montre que les champignons représentent des agents susceptibles de colorer le bois. Ce brunissement de la pâte écrue n'est pas récupérable totalement par la réaction de blanchiment. Nos observations prouvent que ces phénomènes biologiques sont rapides sur les plaquettes qui offrent une surface importante d'attaque aux agents biologiques, sur les rondins, ces actions biologiques sont très superficielles. La solution a été de diminuer le temps de stockage des plaquettes.

La seconde hypothèse a été la destruction du peroxyde d'hydrogène par la catalase des micro-organismes présents sur les bois et dans les eaux nécessaires au défilage de la pâte. Nos études ont démontré que cet enzyme était détruit par la chaleur lors du défilage et que les bactéries se développant pendant le stockage de la pâte étaient en nombre insuffisant pour accréditer cette hypothèse. Toutefois, pour limiter leur nombre une modification du circuit de recyclage de ces eaux a été entreprise.

Les métaux contenus dans le bois ont constitué notre troisième hypothèse. Nos études ont démontré que le manganèse contenu dans le bois est la cause principale d'accident de blanchiment sur les deux types de pâte. De plus, elles ont mis en évidence la fixation sur la fibre de la pâte thermomécanique de taux anormaux de fer, ce qui explique sa moins bonne aptitude au blanchiment. Enfin, l'utilisation de cobalt dans les nouveaux alliages, constitue un risque majeur d'accident de blanchiment. L'augmentation du DTPA a permis de résoudre complètement le problème du manganèse, par contre le problème du fer n'a pas été réglé.

La quatrième hypothèse est liée au rôle de la température dans les phénomènes de carbonisation du bois. Lors du défilage du bois les phénomènes d'échauffement de la lignine sont contrôlés par un refroidissement à l'eau. Cette technologie nécessite pour l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques une température des eaux à la sortie du défilage aux environs de 72°C. Au dessus de cette limite, la blancheur du bois est atteinte de manière irréversible. La solution a été d'améliorer le système de régulation thermique des eaux de refroidissement des meules.

L'analyse de quatre accidents de blanchiment a mis en évidence des causes thermiques, chimiques et biologiques. Leur solution a permis de mieux régulariser cette réaction et d'augmenter de 1 à 1,5% le rendement de la réaction de blanchiment.

Mots-clés: Blanchiment - Peroxyde d'hydrogène - Champignons

Catalase - Métaux - Pâtes mécaniques.