Influence des procédés papetiers et des variations saisonnières sur la structure des fibres – relation avec les propriétés mécaniques des papiers

Valérie Chevalier-Billosta

▶ **To cite this version:**

Valérie Chevalier-Billosta. Influence des procédés papetiers et des variations saisonnières sur la structure des fibres – relation avec les propriétés mécaniques des papiers. Biologie cellulaire. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00352309

HAL Id: tel-00352309
https://theses.hal.science/tel-00352309

Submitted on 12 Jan 2009

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

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

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER- GRENOBLE I
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE ET SCIENCES DU VIVANT

THESE

Présentée par Valérie CHEVALIER-BILLOSTA

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier
Spécialité : Biologie Cellulaire
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 30 Mars 1992)

Influence des procédés papetiers et des variations saisonnières sur la structure des fibres – relation avec les propriétés mécaniques des papiers

Soutenue publiquement le 20 Mars 2008 devant le jury composé de :

Mme Annita P.H. WESTENBROEK, Ingénieur de Recherche, KCPK, PAYS BAS	**Rapporteur**
Mr Vincent BURLAT, Maître de Conférence UFR, Tours	**Rapporteur**
Mr Alain DUFRESNE, Professeur INPG, Grenoble	**Examinateur**
Mr Yann BLANC, Directeur d'Usine, OTOR, St-Michel	**Examinateur**
Mme Katia RUEL, Directeur de Recherche CNRS, Grenoble	**Directeur de thèse**
Mr Jean-Paul JOSELEAU, Professeur UJF, Grenoble	**Co-directeur de thèse**
Mr Alain COCHAUX, Chef de Projet, CTP, Grenoble	**Co-directeur de thèse**

Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales
UPR CNRS 5301, Grenoble

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) et en collaboration avec le Centre Technique du Papier (CTP). Je remercie donc Messieurs Serge PEREZ et Rédouane BORSALI de m'avoir accueillie dans leur laboratoire ainsi que Mr Jacques STURM dans son entreprise. Je remercie également l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT) pour le financement de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Madame Katia RUEL, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir intégrée dans son équipe « Biochimie des Parois » puis « Microstructure et Assemblage des Parois, d'abord pour mon DEA et ensuite pour ma thèse. J'ai eu grand plaisir à suivre ses enseignements en techniques de microscopie et je suis fière d'avoir travaillé à ses côtés.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Jean-Paul JOSELEAU, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, pour avoir grandement participé à l'encadrement de ma thèse en tant que codirecteur et pour m'avoir donnée de nombreux conseils.

J'adresse ma profonde gratitude à ces deux personnes qui m'ont guidée efficacement tout au long de ces années avec beaucoup de gentillesse et d'amitié. Leur présence et leur disponibilité pour mes nombreuses questions aussi bien scientifiques que personnelles m'ont grandement touchée et je les en remercie infiniment.

Je remercie Monsieur Alain COCHAUX, Chef de Projet au CTP et codirecteur de ma thèse, pour m'avoir accueillie dans le Département Ressources Fibreuses du CTP.

J'adresse mes remerciements à Madame Annita WESTENBROEK et Monsieur Vincent BURLAT pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Je tiens à remercier Monsieur Yann BLANC et Monsieur Alain DUFRESNE pour le temps consacré à évaluer ce travail et pour leur rôle d'examinateur.

Je remercie très sincèrement Mesdames Annie COUPAT et Malou CAILLAT pour leur soutien et mon intégration au sein du CTP, Monsieur Bernard BROCHIER pour avoir participé à mon travail et pour ses encouragements et Monsieur Alain MILLAT pour avoir toujours trouvé le temps de chercher des solutions, de m'avoir aidée dans la partie technique de mon travail et pour avoir demandé régulièrement de mes nouvelles.

Je tiens à remercier Monsieur Michel TRIERWEILER pour les analyses RMN, Madame Isabelle PAINTRAND pour sa formation sur les nouveaux appareils, Madame Danielle DUPEYRE pour les observations en Microscopie Electronique à Balayage et Madame Cécile COTTET pour sa formation en Microscopie Confocale à Balayage Laser.

Je tiens à présenter mes remerciements les plus chaleureux aux personnes qui ont contribué à mon bien-être et à ma bonne humeur au sein du laboratoire, de quelque manière que ce soit : Isabelle C., Alberte, Patrick, Claudius, Stéphane W., Magali, Martine M., Martine B., Stéphanie, Sami, Isabelle J., Pierre S., Jean-Luc, la Petite ; et tout particulièrement Marie-France pour sa gaieté permanente (antidéprime entièrement naturel), sa gentillesse, son amitié et toutes les discussions intéressantes en pause-café ; Gérard pour sa sympathie et son esprit plaisantin et Josiane pour son affection et les discussions matinales.

Un grand merci à toutes les personnes agréables qui ont partagé mon bureau au cours de cette thèse : Florence, Jonas, Guillermo, Jimmy et Véronica.

Un très grand merci à mon amie thésarde Camélia qui m'a apportée du soutien et du réconfort pendant ces dernières années. Merci pour sa simplicité, son naturel et son affection qui m'ont montré que ces personnes rares existaient encore, et même dans le monde de la Recherche.

Enfin, un merci du fond du cœur à ma famille qui m'a apportée beaucoup d'amour : Padre et Mummy sur qui j'ai toujours pu compter et qui m'ont énormément soutenue pendant cette thèse ; Billy, Zigren, Yvonne ; à mon petit mari Florian, tous les jours à mes côtés pour m'aider à affronter les dures réalités de la recherche : eh oui ! Les expériences ne sont pas toujours fructueuses !...et malgré cela, la plus grande expérience scientifique de nos deux thèses réunies a été plus que réussie puisque notre petite fée Morgane est arrivée en 2007 et

nous a redonnés à tous les deux un second souffle pour continuer dans cette voie. Je remercie donc ma poupée pour la joie et la vie qu'elle a apportée à cette fin de thèse.

Ce travail a donné lieu aux communications suivantes :

Publications :

Chevalier-Billosta Valérie, Joseleau Jean-Paul and Ruel Katia. « *Une nouvelle méthode pour visualiser un polysaccharide adsorbé sur une matrice polysaccharidique dans des biocomposites »,* Revue Française d'Histotechnologie. (2008). (Sous presse)

Chevalier-Billosta Valérie, Joseleau Jean-Paul and Ruel Katia. *"Tracing cellulose elements adsorbed on composite cellulose biomaterials by a new labelling method",* Biomacromolecules 9 (3): 767-771 (2008).

Chevalier-Billosta Valérie, Joseleau Jean-Paul, Cochaux Alain and Ruel Katia: *« Tying together the ultrastructural modifications of wood fibre induced by pulping processes with the mechanical properties of paper »,* Cellulose 14(2): 141-152 (2007).

Billosta V., Brändström J., Cochaux A., Joseleau J-P., Ruel K. *"Ultrastructural organisation of the wood cell wall can explain modifications caused in fibres during the pulping process"*, Cellulose Chem. Technol., 40 (3-4): 231-237 (2006).

Ruel Katia, Chevalier-Billosta Valérie, Guillemin Florence, Berrio-Sierra Jimmy and Joseleau Jean-Paul: *« The Wood Cell Wall at the Ultrastructural Scale-Formation and Topochemical Organization »,* Madeiras. Ciencia y TecnologÍa 8(2): 107-116 (2006).

Proceedings :

Billosta V., Cochaux A., Joseleau J-P. and Ruel K.: *"Influence of different processes on morphology and micro-morphology of fibres- Relation with mechanical properties of derived papers"*, 7TH CTP RECYCLED FIBRES FORUM - FEBRUARY 1st & 2nd, 2005 – CTP/GRENOBLE, Paper n°15, Tome 2.

Billosta V., Cochaux A., Joseleau J-P. and Ruel K.: *"Seasonal variations of mechanical properties in papers and boards"*, 8TH CTP RECYCLED FIBRES FORUM - JANUARY 31st & FEBRUARY 1st , 2006 – CTP/GRENOBLE, Paper n°20, Tome 2.

Billosta V., Cochaux A., Joseleau J-P. and Ruel K.: *"Seasonal variations of mechanical properties in papers and boards"*, 4TH CTP/PTS PACKAGING PAPER & BOARD RECYCLING SYMPOSIUM - 21-22-23 MARCH 2006– CTP/GRENOBLE, Paper n°31, Tome 3.

Chevalier-Billosta Valérie, De Micco Veronica, Cochaux Alain, Joseleau Jean-Paul and Ruel Katia : *« Influence of ultrastructure on pulp fibres mechanical properties », »,* *5TH PLANT BIOMECHANICS CONFERENCE*, AUGUST 28- SEPTEMBER 1 2006, STOCKHOLM, SWEDEN.

Communications orales :

- ***nationales*** :

« Revue des méthodes de caractérisation des fibres les plus couramment utilisées », Pulp and Paper Research and Technical Centre (CTP), Grenoble, July 10, 2004.

" Influence de différents procédés papetiers sur la micro-morphologie des fibres – Relation avec les propriétés mécaniques du papier", Research Centre on Plant Macromolecules (CERMAV/CNRS), Grenoble, April 5, 2005.

« La Journée du Réseau Français des Parois (RFP) **»,** ***« Modifications ultrastructurales de la paroi des fibres induites par les procédés de fabrication des papiers et leurs effets sur les propriétés mécaniques »,*** Rouen, September 9, 2005.

« La Journée CERMAV », ***« Etude et compréhension des phénomènes de dégradation des fibres cellulosiques liés aux conditions de préparation et de stockage »,*** Research Centre on Plant Macromolecules (CERMAV), Grenoble, February 24, 2006.

- ***internationales*** :

10th International Cell Wall Meeting, ***"Evidence for lamellary intermediates as building units of secondary wall assembly"***, Sorrento, Italy, September 2004, Ruel K, Guillemin F, Kuroda K, Billosta V, Brändström J and Joseleau J-P.

7th CTP Recycled Fibres Forum, Brown Grades Recycling Process, Forum international, ***"Influence of different processes on morphology and micro-morphology of fibres- Relation with mechanical properties of derived papers"***, Pulp and Paper Research and Technical Centre (CTP), Grenoble, February 2nd, 2005, Billosta V, Cochaux A, Joseleau J-P and Ruel K.

8th CTP Recycled Fibres Forum, Fibres properties and Characterisation, Forum international, ***"Seasonal variations of mechanical properties in papers and boards",*** Pulp and Paper Research and Technical Centre (CTP), Grenoble, February 1st, 2006, Chevalier-Billosta V, Cochaux A, Joseleau J-P and Ruel K.

4th CTP/PTS Packaging Paper & Board Recycling Symposium, ***"Seasonal variations of mechanical properties in papers and boards",*** Pulp and Paper Research and Technical Centre (CTP)***,*** Grenoble, March 23, 2006, Chevalier-Billosta V, Cochaux A, Joseleau J-P and Ruel K.

5th Plant Biomechanics Conference, "Influence of ultrastructure on pulp fibres mechanical properties", Stockholm, Sweden, August 28-September 1 2006, Chevalier-Billosta V., De Micco V., Cochaux A., Joseleau J-P. And Ruel K.

Communications par affiche :

« Importance de l'ultrastructure des fibres dans l'industrie papetière », Journée de l'Ecole Doctorale Chimie et Sciences du Vivant, Albert Bonniot Institute (IAB), La tronche, May 27, 2005.

« La Journée de la Biologie », ***« L'organisation ultrastructurale des fibres détermine leurs propriétés papetières »,*** Louis Weil Amphitheatre in Grenoble, November 4, 2005.

9th European Training Course on Carbohydrates, SUMMER COURSE GLYCOSCIENCES, Wageningen, The Nederlands, ***« Understanding Seasonal Variations in Paper Quality with Transmission Electron Microscopy »***, June 6 – 9, 2006.

Journées HISTOTECHNOLOGIE, ***"Une nouvelle méthode pour visualiser un polysaccharide adsorbé sur une matrice polysaccharidique dans des biocomposites"***, Tours, June 2007.

Abréviations

a :	amorphe
AFNOR :	Association Française de Normalisation
BACH :	Biotine Amide Caproyl Hydrazide
c :	cristalline
C3H :	*p*-coumarate 3-Hydroxylase
C4H :	Cinnamate 4-Hydroxylase
CAD :	Cinnamoyl Alcool Déshydrogénase
CCR :	Cinnamoyl CoA Réductase
CEPI :	Confédération of European Paper Industry
CMF :	Microfibrilles de cellulose
CNRS :	Centre National de la Recherche Scientifique
COPACEL :	Confédération Française de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses
CP/MAS :	RMN du solide
CPG :	Chromatographie en Phase Gazeuse
CTP :	Centre Technique du Papier
DP :	Degré de Polymérisation
El :	Amas d'éléments fins
FA :	Acide Férulique
F5H :	Férulate 5-Hydroxylase
FE-SEM :	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FM:	Fine morte
FV:	Fine vivante
G :	Gaïacyle
GAX :	Glucuronoarabinoxylane
GM :	Glucomannane
H :	*p*-Hydroxyphényle propane
HC :	Hémicelluloses
HR :	Humidité Relative
IC :	Indice de cristallinité
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ISO :	Organisation Internationale de Normalisation
K :	Indice Kappa
L :	Lumen
LCC :	Complexes lignine-carbohydrate
LRW :	London Resin White
MCBL :	Microscopie Confocale à Balayage Laser
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
$NaBH_3CN$:	Cyanoborohydrure de sodium
$NaBH_4$:	Borohydrure de sodium
NOx :	Oxydes d'azote
OMT :	O-Métyl Transférase
PAL :	Phénylalanine ammonia-lyase
PARA-Gold :	Periodic Acid oxidation Reductive Amination and Gold labeling
PATAg :	Periodic Acid Thiocarbohydrazide silver proteinate
PBS :	Phosphate Buffer Saline (Tampon Phosphate Salin)
PCR :	Papiers et Cartons de Récupération

PO :	Peroxydase
R°PFI :	Nombre de rotation PFI
RG :	Rhamnogalacturonanne
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
RMN/^{13}C :	RMN du solide
S :	Syringyle
S1 :	Sous-couche S1 de la paroi secondaire
S2 :	Sous-couche S2 de la paroi secondaire
S3 :	Sous-couche S3 de la paroi secondaire
SR° :	Degré Schopper-Riegler
TBS :	Tris Buffered Saline (Tampon Tris,HCl Salin)
TC :	Complexe Terminal
TCH :	Thiocarbohydrazide
TFA :	Acide Trifluoracétique
WRV :	Water Retention Value
Xl :	Xylane linéaire

SOMMAIRE

Chapitre I : Etude bibliographique

L'industrie papetière

I- Quelques chiffres sur les papiers et cartons de récupération et le recyclage——1

II- Les différents types de pâte de l'industrie papetière——3

III- Indices papetiers les plus couramment utilisés (AFNOR, 1998)——3

III.1 Les pâtes
III.2 Les fibres
III.3 Le papier

IV- Les procédés papetiers et leurs conséquences sur l'intégrité des fibres——6

IV.1 Principales étapes de la fabrication d'une pâte chimique et modification des caractéristiques morphologiques des fibres
IV.1.1 Cuisson par procédé kraft
IV.1.2 Lavage des fibres
IV.1.3 Raffinage
IV.2 Principales étapes de la fabrication d'une pâte recyclée et modification des caractéristiques morphologiques des fibres
IV.2.1 Remise en suspension fibreuse
IV.2.2 Epuration
IV.2.3 Désencrage
IV.2.4 Dispersion ou trituration à chaud
IV.2.3.1 Dispersion à vitesse lente
IV.2.3.2 Dispersion à vitesse rapide
IV.2.5 Raffinage
IV.3 Fabrication du papier à partir d'une pâte chimique, mécanique ou recyclée et conséquences sur la morphologie des fibres
IV.3.1 Fabrication du matelas fibreux ou égouttage
IV.3.2 Pressage
IV.3.3 Séchage
IV.3.4 Presse encolleuse ou " Size Press "
IV.3.5 Couchage
IV.3.6 Calandrage
IV.3.7 Stockage
IV.4 Effet du recyclage sur les pâtes chimiques et le papier fabriqué
IV.4.1 Le phénomène d'hornification (racornissement)
IV.4.2 Quelques solutions proposées pour réduire le racornissement
IV.5 Amélioration du potentiel de recyclage des fibres papetières
IV.5.1 Raffinage
IV.5.2 Additifs chimiques
IV.5.3 Fractionnement
IV.5.4 Mélange avec des pâtes vierges
IV.5.5 Traitements enzymatiques

V- Variations saisonnières des caractéristiques papetières des pâtes——17

V.1 Quelques rappels sur le stockage des matières premières
V.1.1 Les copeaux de bois
V.1.2 Les pâtes à papier
V.1.3 Les papiers de récupération à recycler

Les caractéristiques du bois utilisé dans notre pâte de référence : l'épicéa (Picea abies)

I- Classification et anatomie——23

II- Structure des fibres——24
II.1 La paroi primaire
II.2 La paroi secondaire
II.2.1 La sous couche S1
II.2.2 La sous couche S2
II.2.3 La sous couche S3

III- Composition chimique——27
III.1 Généralités
III.2 La cellulose
III.3 Les hémicelluloses
III.3.1 Les hémicelluloses de la paroi primaire
III.3.2 Les hémicelluloses de la paroi secondaire
III.4 Les substances pectiques
III.5 Les lignines

IV- Objectifs du travail——38

Chapitre II : Matériels et Méthodes

I- Matériels——41
I.1 Matériel végétal
I.1.1 L'Epicéa
I.1.2 Pâtes kraft écrues
I.1.3 Pâte kraft blanchie
I.1.4 Eléments fins cellulosiques
I.2 Matériel de mesure et protocoles papetiers
I.2.1 Mesure de l'indice kappa
I.2.2 Mesure du degré de raffinage Schopper-Riegler (°SR)
I.2.3 Mesure du degré de polymérisation de la cellulose
I.2.4 Mesure du W.R.V. (Water Retention Value)
I.2.5 Mesures morphologiques
I.2.6 Mesures de propriétés mécaniques
I.3 Sondes immunologiques utilisées
I.3.1 Anticorps anti-xylane linéaire
I.3.1.1 Obtention de la xylane linéaire
I.3.1.2 Obtention de l'antisérum
I.3.1.3 Protocole des immunodots
I.3.2 Anticorps anti-glucomannane
I.3.2.1 Extraction et purification de la glucomannane
I.3.2.2 Obtention de l'antisérum
I.3.2.3 Protocole du test d'affinité sur antigène inclus

II- Observation en Microscopie Optique——53
II.1 Coloration de la lignine et de la cellulose
II.2 Observation en lumière polarisée

III- Observation en Microscopie Confocale à Balayage Laser (M.C.B.L)——54

IV- Préparation des échantillons pour la M.E.B.——54
IV.1 Contournement du point critique

IV.2 Conductivité des échantillons
IV.3 Observation en M.E.B.

V- Préparation des échantillons pour la M.E.T.——56
V.1 Fixation aldéhydique
V.2 Déshydratation
V.3 Imprégnation
V.4 Inclusion
V.5 Ultramicrotomie

VI- Marquage des ultracoupes pour la M.E.T.——59
VI.1 Contraste du relief des ultracoupes
VI.2 Marquage cytochimique : le P.A.T.Ag
VI.3 Marquage immunocytochimique
VI.4 Observation en M.E.T. et photographie

VII- Analyse quantitative des oses——63
VII.1 Dosage global selon la méthode de Dubois
VII.2 Analyse par hydrolyse acide totale H2SO4 72%
VII.3 Analyse par hydrolyse acide partielle TFA 2N

Chapitre III : Influence de différents procédés papetiers sur l'intégrité des fibres de bois et la qualité du papier

I- Introduction——69

II- Démarche expérimentale——70

III- Influence de différents procédés papetiers——73

III.1 Influence du procédé de cuisson kraft——73
III.1.1 Influence du procédé de cuisson kraft sur les propriétés mécaniques du papier
III.1.2 Influence du procédé de cuisson kraft sur les caractéristiques morphologiques des fibres
III.1.3 Observation de la micromorphologie des fibres
III.1.4 Influence du procédé de cuisson kraft sur le Water Retention Value (WRV)
III.1.5 Influence du procédé de cuisson kraft sur la dégradation de la cellulose
III.1.6 Conclusion

III.2 Influence de l'intensité du raffinage 88
III.2.1 Influence de l'intensité de raffinage sur les propriétés mécaniques du papier
III.2.2 Influence de l'intensité de raffinage sur les caractéristiques morphologiques des fibres
III.2.3 Observation de la micromorphologie des différents constituants de la pâte
III.2.3.1 Les fibres
III.2.3.2 Les éléments fins
III.2.4 Influence de l'intensité de raffinage sur la cristallinité de la cellulose
III.2.5 Conclusion

III.3 Influence du séchage——104
III.3.1 Influence du séchage sur les propriétés mécaniques du papier
III.3.1.1 Effet du séchage sur une pâte non raffinée
III.3.1.2 Effet du raffinage sur une pâte séchée ou jamais séchée

III.3.2 Influence du séchage sur l'évolution du taux de rétention d'eau (WRV)
III.3.3 Influence du séchage sur les caractéristiques morphologiques des fibres
III.3.3.1 Effet du séchage sur une pâte non raffinée
III.3.3.2 Effet du raffinage sur une pâte séchée ou jamais séchée
III.3.4 Influence du séchage sur la micromorphologie de surface des fibres
III.3.5 Influence du séchage sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte
III.3.5.1 Effet du séchage sur une pâte non raffinée
III.3.5.2 Effet du raffinage sur une pâte séchée ou jamais séchée
III.3.6 Conclusion

III.4 Influence du procédé de recyclage——123
III.4.1 Influence du procédé de recyclage sur les propriétés mécaniques du papier
III.4.1.1 Effet du recyclage sur une pâte non raffinée
III.4.1.2 Effet du recyclage sur une pâte raffinée
III.4.2 Influence du procédé de recyclage sur l'évolution de l'indice d'égouttage SR et du taux de rétention d'eau (WRV)
III.4.3 Influence du procédé de recyclage sur les caractéristiques morphologiques des fibres
III.4.3.1 Effet du recyclage sur une pâte non raffinée
III.4.3.2 Effet du recyclage sur une pâte raffinée
III.4.4 Influence du procédé de recyclage sur la micromorphologie des fibres
III.4.4.1 Effet du recyclage sur une pâte non raffinée
III.4.4.2 Effet du recyclage sur une pâte raffinée
III.4.5 Conclusion
III.4.6 Synthèse

III.5 Influence des différents traitements papetiers sur l'organisation des constituants hémicellulosiques pariétaux——144
III.5.1 Les xylanes
III.5.1.1 Caractérisation de la spécificité de l'anticorps anti-xylane
III.5.1.2 Localisation des xylanes après différents procédés papetiers
III.5.1.2.1 Localisation des xylanes après cuisson kraft
III.5.1.2.2 Localisation des xylanes après raffinage
III.5.1.2.3 Localisation des xylanes après séchage
III.5.1.2.4 Localisation des xylanes après recyclage
III.5.2 Les glucomannanes
III.5.2.1 Caractérisation de la spécificité de l'anticorps anti-glucomannane
III.5.2.2 Localisation des glucommananes après différents procédés papetiers
III.5.2.2.1 Localisation des glucommananes après cuisson kraft
III.5.2.2.2 Localisation des glucommananes après raffinage
III.5.2.2.3 Localisation des glucommananes après séchage
III.5.2.2.4 Localisation des glucommananes après recyclage
III.5.3 Conclusion

IV- Conclusions——163

Chapitre IV : Impact des conditions de stockage du papier et de mise en pâte sur les relations propriétés papetières-ultrastructure des fibres

I- Introduction——167

II- Influences climatiques sur le stockage et le vieillissement du papier——168

II.1 Etude préliminaire de l'influence du procédé de vieillissement accéléré sur notre papier de référence——169

II.1.1 Démarche expérimentale

II.1.2 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur les propriétés mécaniques du papier

II.1.2.1 Effet du vieillissement accéléré sur un papier issu d'une pâte non raffinée

II.1.2.2 Effet du vieillissement accéléré sur un papier issu d'une pâte raffinée

II.1.3 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur l'évolution de l'indice d'égouttage SR et de l'hydratation des fibres (WRV)

II.1.4 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur les caractéristiques morphologiques des fibres

II.1.4.1 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte non raffinée recyclée

II.1.4.2 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte raffinée recyclée

II.1.5 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte

II.1.5.1 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte non raffinée

II.1.5.2 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte raffinée

II.1.6 Conclusion

II.2 Etude de l'influence du vieillissement du papier en conditions artificielles contrôlées——185

II.2.1 Définition des termes

II.2.2 Démarche expérimentale

II.2.3 Influence du vieillissement en conditions artificielles contrôlées sur les propriétés mécaniques du papier

II.2.4 Influence du vieillissement en conditions artificielles contrôlées sur les caractéristiques morphologiques des fibres

II.2.5 Conclusion

II.3 Influence du vieillissement du papier en conditions naturelles——193

II.3.1 Définition des termes

II.3.2 Démarche expérimentale

II.3.3 Influence du vieillissement en conditions naturelles sur les propriétés mécaniques du papier

II.3.4 Influence du vieillissement en conditions naturelles sur les caractéristiques morphologiques des fibres

II.3.5 Influence du vieillissement en conditions naturelles sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte

II.3.5.1 Observation des fibres à faible grossissement

II.3.5.2 Observation des fibres à fort grossissement

II.3.5.3 Observation des éléments fins

II.3.5.4 Observations particulières

II.3.6 Conclusion

II.4 Conclusions——210

III- Influence des variations saisonnières des températures des eaux de circuit sur la qualité du papier——211

III.1 Démarche expérimentale

III.2 Influence de la température des eaux de circuit sur les propriétés mécaniques du papier
III.3 Influence de la température des eaux de circuit sur l'évolution de l'indice d'égouttage SR et de l'hydratation des fibres (WRV)
III.4 Influence de la température des eaux de circuit sur les caractéristiques morphologiques des fibres
III.5 Influence de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte
III.5.1 Observation des fibres à faible grossissement
III.5.2 Observation des fibres à fort grossissement
III.5.3 Observation des éléments fins à fort grossissement
III.6 Quantification des hémicelluloses en suspension dans la pâte
III.7 Conclusion

IV- Conclusions——228
Recommandations à l'attention de la profession papetière

Chapitre V : Etude de la nature et du comportement des éléments fins dans les pâtes et papiers

I- Introduction——233

II- Démarche expérimentale——234

III- Effet de l'ajout des éléments fins dans les pâtes et les papiers——235
III.1 Influence des éléments fins sur les propriétés mécaniques du papier
III.2 Influence des éléments fins sur la porosité du papier

IV- Caractérisation des différents types d'éléments fins——240
IV.1 Etude micromorphologique des éléments fins
IV.2 Quantification des hémicelluloses dans les fibres et les éléments fins
IV.3 Etude de la variation de la cristallinité de la cellulose dans les éléments fins par CP/MAS ^{13}C RMN

V- Etude de l'interaction des fines avec les fibres——247
V.1 Interaction Fines-Fibres en Microscopie Optique
V.1.1 Principe de la méthode
V.1.2 Observations
V.2 Présentation d'une nouvelle méthode de marquage utilisée pour la localisation des éléments fins sur les fibres : le PARA-Gold
V.2.1 Principe de la méthode
V.2.2 Méthode expérimentale
V.2.2.1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)
V.2.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)
V.2.2.3 Microscopie Confocale à Balayage Laser (MCBL)
V.2.3 Visualisation des éléments fins dans leur interaction avec les fibres
V.2.3.1 Interaction Fines-Fibres en MEB
V.2.3.2 Interaction Fines-Fibres en MBCL
V.2.3.3 Interaction Fines-Fibres en MET

VI- Rétention des éléments fins par les fibres dans la pâte à papier——261
VI.1 Démarche expérimentale
VI.2 Résultats

VII- Action des éléments fins dans le réseau fibreux lors de la formation du papier ——— 265

VIII- Conclusion ——— 268
Recommandations à l'attention de la profession papetière

Conclusion générale ——— 273

Références Bibliographiques ——— 275

Liste des tableaux ——— 303

Liste des figures ——— 305

Annexes ——— 311

CHAPITRE I :

Etude Bibliographique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'industrie papetière

I- Quelques chiffres sur les papiers et cartons de récupération et le recyclage

Les papiers et cartons de récupération (PCR) constituent la matière première la plus importante dans la fabrication des papiers et cartons puisqu'en 2006, ils représentaient **6** millions de tonnes sur les **10** millions de tonnes de papiers et cartons produits en France, soit un taux d'utilisation de **60.5%**. Actuellement, le taux de recyclage visé par le CEPI (Confédération of European Paper Industry) est de 66% ($^{+}$/- 1,5%) d'ici 2010. On constate que les fibres récupérées rentrent principalement dans la fabrication des catégories suivantes : papiers journal et papiers pour ondulé. Les papiers et cartons récupérés destinés au recyclage sont d'origines diverses : industrielle (chutes de transformation, emballages industriels et commerciaux, journaux invendus, produits de bureaux...) et ménagère (vieux journaux, emballages ménagers...). Sur les dix dernières années, le recyclage des papiers et cartons a ainsi connu une progression annuelle moyenne de **3,7%** (COPACEL, 2007).

L'Industrie papetière française a également consommé **8,6 millions** de tonnes de bois et **6 millions** de tonnes de papiers et cartons récupérés en 2006.

Le bois utilisé par l'Industrie papetière française est constitué à **70%** de bois rond (coupes d'éclaircies pratiquées en forêt) et à **30%** de chutes de sciage du bois d'œuvre destiné à la menuiserie, l'ameublement ou la construction.

Il s'agit pour **61%** de bois de résineux et **39%** de feuillus. Le bois utilisé est à **93%** d'origine française.

65% de la pâte à papier produite par l'Industrie papetière française est transformée sur place en papier-carton. Chez ces fabricants dits « intégrés », la pâte est distribuée, à l'état liquide, sur la machine à papier. On l'appelle « usine intégrée ».

Les **35%** restants sont vendus à l'état de balles de feuilles de pâte séchées à des fabricants dits " non intégrés ", en France ou à l'étranger. Cette pâte est appelée " pâte marchande".

La pâte à papier chimique représente **82%** de la pâte à papier consommée en France.

Le principal avantage de la pâte fabriquée à partir de PCR est son prix qui est inférieur à celui des différentes qualités de pâtes achetées. L'utilisation des PCR en papeterie constitue, par rapport à l'incinération ou à la mise en décharge, la meilleure forme de valorisation. Ces trois formes de devenir des PCR sont citées dans la Directive Européenne sur les Emballages et Déchets d'Emballage.

Cependant, l'utilisation des PCR peut présenter des inconvénients : au cours des cycles de recyclage, les fibres subissent une dégradation des propriétés mécaniques. De plus, elles sont souillées par toute sorte d'impuretés physiques : agrafes, sable, plastiques, « stickies », encre… mais également chimiques et toxiques : métaux lourds, composés chlorés, formaldéhyde… (Jokinen et al., 1995). Des coûts de décontamination et de recyclage s'ajoutent donc aux prix de ces papiers de récupération.

Depuis longtemps également, certains papetiers ont pu constater que les caractéristiques papetières des pâtes de fibres recyclées destinées à la fabrication des papiers pour ondulé faisaient l'objet de variations entre l'été et l'hiver. Ces remarques ont également été faites dans le cas des pâtes vierges suggérant une influence plutôt d'ordre climatique. Pour limiter l'effet de ces variations pouvant entraîner une dégradation des propriétés mécaniques, les papetiers sont contraints d'ajouter, en plus ou moins grande quantité, des charges en amidon au niveau de la presse encolleuse (ou « size-press ») des machines à papier. Ce phénomène est particulièrement complexe dans le domaine des pâtes recyclées du fait de l'hétérogénéité de la matière première où coexistent des fibres d'origines multiples et ayant subi des traitements différents. La vie d'un papier de récupération avant sa revalorisation est donc impossible à retracer et de nombreux facteurs ont pu avoir une influence sur les fibres qui le composent. Les inconvénients économiques et environnementaux d'ajouts accrus de charges d'amidon pourraient être réduits si l'on avait une meilleure connaissance des causes fondamentales des variations subies par les fibres. De plus, avec les difficultés d'approvisionnement en amidon, une diminution de son utilisation ne pourrait que plaire à la profession papetière.

Plusieurs hypothèses d'altération des fibres ont été évoquées, d'origine microbienne ou physico-chimique, mais aucune explication définitive n'a été apportée. Il est donc difficile dans ces conditions de formuler aux industriels des préconisations permettant de réduire les conséquences négatives des effets saisonniers.

II- Les différents types de pâte de l'industrie papetière

La fabrication des pâtes consiste à diviser le bois en fibres primaires tout en les dégradant le moins possible, soit par des moyens mécaniques, soit par l'action de réactifs chimiques, soit une combinaison des deux.

Les principales pâtes fabriquées industriellement sont classées selon leur rendement (Figure 1).

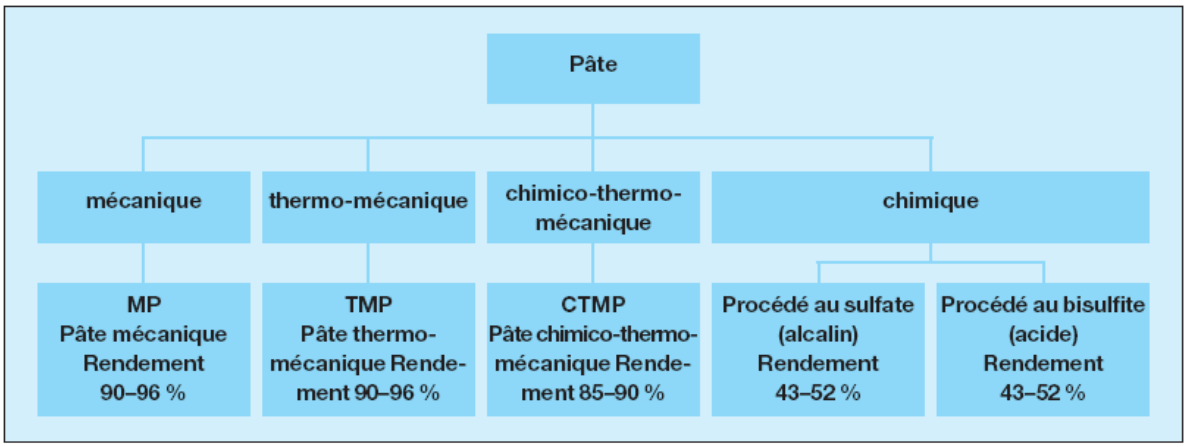


Figure 1 : Les différents types de pâte en papeterie et leur rendement (Sappi, 2007).

III- Indices papetiers les plus couramment utilisés (AFNOR, 1998)

III.1 Les pâtes

- ***Indice d'égouttage*** ou ***indice ° Schopper-Riegler*** : Norme ISO 5267-1, 1999. Le degré Schopper-Riegler (°SR) est le nombre de centilitres d'eau égouttée à travers un gâteau de pâte s'écoulant par un réservoir. Il représente une mesure de la vitesse à laquelle l'eau peut être extraite d'une suspension de pâte diluée. Le contrôle du raffinage s'effectue par mesure du degré Schopper-Riegler.

- ***Indice Kappa*** : Norme ISO 302, 2004. Il représente le degré de lignification de la pâte chimique.

- ***Taux d'éléments fins,*** déterminé par l'analyseur de pâte MorFi, il est exprimé en pourcentage et regroupe tout ce qui passe à travers un tamis de 100 Mesh (charge minérale, petits contaminants, fines cellulosiques).

III.2 Les fibres (Cochaux, 1994 ; Delagoutte, 2003)

Toutes les caractéristiques des fibres sont déterminées par l'analyseur de pâte (fibres + éléments + autres) MorFi du CTP.

- ***Longueur moyenne des fibres***, exprimée en mm. On appelle fibres courtes celles provenant de feuillus (bouleau, chêne…). Les fibres longues proviennent de résineux (pin, sapin, épicéa…) et mesurent 2 à 4 mm. Elles donnent au papier ses qualités mécaniques mesurées par les indices de déchirement et d'éclatement.

- ***Largeur moyenne des fibres***, exprimée en µm.

- ***Masse linéique des fibres***, exprimée en milligramme par mètre. Elle correspond au poids par unité de longueur.

- ***Coudes des fibres***, défini par un changement soudain dans la direction de la fibre. Plus les fibres sont coudées, plus elles sont fragilisées car les coudes révèlent la présence des points faibles le long de la structure de la fibre (Cochaux, 1994).

III.3 Le papier

- ***Densité*** : Norme ISO 5270, 1998. Elle est exprimée en gramme par cm^3. Elle représente la masse par volume de papier ou masse volumique.

- ***Epaisseur*** : Norme ISO 5270, 1998. Elle est exprimée en µm. C'est l'épaisseur d'une feuille de papier modèle ou formette d'un grammage précis.

- ***Grammage*** : Norme NF EN ISO 536, 1996. Il est exprimé en gramme par m^2. Il représente une masse par unité de surface de papier.

- ***Longueur de rupture*** : Norme EN ISO 1924-2, 1995. Elle est exprimée en km. C'est la longueur limite au-delà de laquelle une bande de papier de 15mm suspendue par l'une de ses extrémités se rompt sous son propre poids. Elle renseigne sur **les liaisons interfibres** dans le papier (particules et éléments fins, fibrillation interne et externe).

- ***Indice d'éclatement*** : Norme EN ISO 2758, 2004. Il est exprimé en $kPa.m^2/g$. C'est la résistance limite d'un papier soumis jusqu'à rupture, à une pression répartie uniformément, perpendiculairement à sa surface. Il renseigne les mêmes paramètres que pour la longueur de rupture. Ces deux paramètres évoluent généralement de la même manière.

- ***Indice de déchirement*** : Norme NF EN 21974, 1994. Il est exprimé en $mN.m^2/g$. C'est la force moyenne exercée pour poursuivre le déchirement amorcé par une entaille initiale, dans une éprouvette généralement constituée d'une liasse de 4 feuilles de papier. Il renseigne sur **les liaisons interfibres et les points faibles** (Cochaux, 1994).

- ***Résistance à la traction à mâchoires jointives à l'état humide*** : Norme ISO 15361, 2000. Elle est exprimée en kN.m. C'est la résistance limite jusqu'à rupture, d'une éprouvette de papier ayant trempé dans l'eau pendant 1mn, prise entre deux mâchoires jointives et soumise à une traction exercée de chaque côté. Elle renseigne sur **la résistance intrinsèque des fibres**, l'eau ayant éliminé les liaisons hydrogènes interfibres (Van Den Akker et al., 1958 ; Gurnagul and Page, 1989). Dans la suite de ce manuscrit, cette propriété sera appelée **ZERO SPAN** pour plus de facilité.

- ***Perméabilité à l'air*** : Norme ISO 5627, 1995. C'est l'aptitude du papier à laisser traverser l'air. La méthode utilisée dans cette étude est la porosité Bekk. Elle représente le temps nécessaire pour que 100 cm^3 d'air traversent une surface de 1

cm^2. Plus elle augmente et moins le papier est poreux. Elle est exprimée en seconde.

IV- Les procédés papetiers et leurs conséquences sur l'intégrité des fibres

IV.1 Principales étapes de la fabrication d'une pâte chimique et modification des caractéristiques morphologiques des fibres

Les étapes de fabrication d'une pâte chimique sont sensiblement les mêmes d'une papeterie à l'autre.

IV.1.1 Cuisson par procédé au sulfate ou kraft

C'est le procédé alcalin le plus utilisé dans le monde. L'agent de cuisson est une solution de soude et de sulfate de sodium et la cuisson elle-même se déroule dans de grands lessiveurs cylindriques verticaux. Le liquide actif doit pénétrer intimement à l'intérieur des tissus végétaux, d'où la nécessité de débiter les rondins en copeaux dont la plus grande dimension n'excède pas 3 cm. La température de cuisson est en général comprise entre 170 et 175°C, le temps de cuisson entre deux et cinq heures, suivant les essences de bois. Cette étape est destinée à séparer les fibres les unes des autres par dissolution des lignines.

Pour une pâte chimique, la lamelle mitoyenne (cf. Partie « Caractéristiques du bois utilisé », § II) est éliminée par dissolution des lignines et de ce fait, les fibres ne sont que légèrement raccourcies contrairement à la pâte mécanique où les fibres subissent un traitement physique important qui les raccourcit fortement (Salmén et Petterson, 1995). Ce procédé donne les ***pâtes écrues*** les plus résistantes, avec un rendement de l'ordre de 50%.

IV.1.2 Lavage des fibres

Afin d'éliminer les réactifs chimiques de cuisson, les fibres doivent être lavées à l'eau.

IV.1.3 Raffinage

Cette étape consiste en un traitement mécanique destiné à modifier les propriétés de la fibre pour les adapter aux demandes des papetiers. Elle se résume par la création de fibrillation externe sur les fibres au niveau de la paroi primaire et de la sous-couche S1 de la paroi secondaire. Des fibrilles se forment le long de la fibre renforçant les liaisons fibre-fibre et fibre-eau, augmentant la cohésion entre elles dans la feuille de papier.

Ce procédé entraîne également la rupture des liaisons hydrogènes à l'intérieur des fibres et implique une hydratation plus importante, l'apparition de fibrillation interne et de délaminations dans les parois des fibres (Cochaux, 1994). D'autre part, le raffinage entraîne un raccourcissement plus ou moins important des fibres par transformation des points faibles en zones de dislocation (Cochaux, 1994 ; Cochaux and d'Aveni, 1995).

IV.2 Principales étapes de la fabrication d'une pâte recyclée et modification des caractéristiques morphologiques des fibres

Le recyclage des papiers comprend plusieurs étapes (Figure 2).

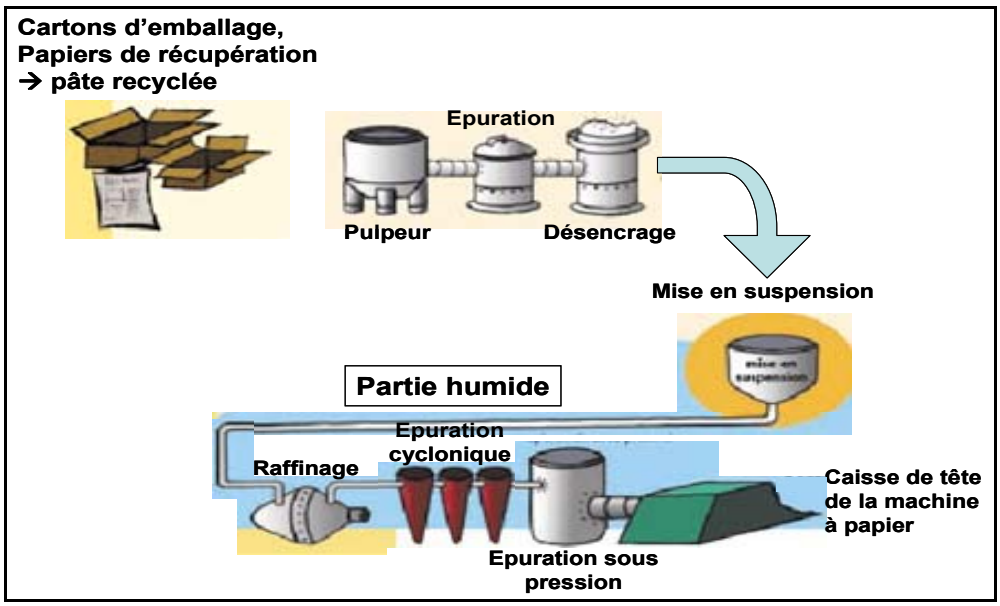


Figure 2 : Etapes du procédé de recyclage.

Le premier recyclage des fibres semble être celui qui cause le plus de dégradations sur leurs propriétés car c'est aussi le premier séchage qu'elles subissent. Les effets du recyclage peuvent être très diversifiés selon le type de pâte utilisée (chimique, mécanique, raffinée ou non raffinée…). Plusieurs procédés de recyclage ont été étudiés (Howard and Bichard, 1992 ; Chatterjee et al., 1992) et il semble que les variations des propriétés mécaniques évoluent dans le même sens.

IV.2.1 Remise en suspension fibreuse

Les usines reçoivent les papiers de récupération sous forme de balle par les centres de tri. La première opération de la fabrication du papier consiste en la remise en suspension dans l'eau de ces balles de papiers de récupération afin de séparer les fibres et de les individualiser (= désintégration). Les fibres sont individualisées dans de grands pulpeurs en présence d'eau, puis transférées dans des cuviers munis d'hélices qui en garantissent l'homogénéité. On obtient ainsi une pâte à papier brute.

IV.2.2 Epuration

C'est la séparation des éléments indésirables (généralement appelés contaminants) par criblage à travers des tambours à trous ou à fentes. Une deuxième séparation a lieu (= cyclonage) pour éliminer, par centrifugation, les contaminants lourds (densité > 1) et légers (densité < 1) grâce à des hydrocyclones tourbillonaires (cleaners). Les matières traitées pouvant être très contaminées et dans ce cas, les étapes d'épuration sont particulièrement renforcées.

IV.2.3 Désencrage

Ce traitement est destiné à décrocher puis éliminer les particules d'encre des papiers de récupération. Une étude a montré que le processus alcalin de désencrage restaurerait presque la résistance originale de la feuille (Klungness, 1974). Au contraire, une autre étude montre qu'une feuille fabriquée à partir de pâte recyclée désencrée est plus fragile qu'une feuille fabriquée à partir de pâte recyclée non désencrée (Klofla and Miller, 1994).

IV.2.4 Dispersion ou trituration à chaud

Ce sont deux types de procédés utilisés pour fragmenter les contaminants résiduels (particules d'encre restantes, stickies, points noirs). Il existe deux techniques de dispersion généralement réalisées à haute température. L'avantage de ces deux techniques est le maintien du rendement dans la mesure où il n'y a pas de rejet.

IV.2.4.1 Dispersion à vitesse lente

Cette étape est réalisée par friction entre fibres dans des malaxeurs pendant un temps de traitement relativement long (2 à 3 min). Elle induit une perte de résistance des fibres ainsi que leur raccourcissement. Le frottement des fibres entre elles peut entraîner la formation d'éléments fins: il augmente la courbure et diminue un peu la résistance intrinsèque.

IV.2.4.2 Dispersion à vitesse rapide

La dispersion à vitesse rapide a lieu dans des appareils proches des raffineurs où une lame tourne à grande vitesse entraînant la fragmentation des derniers contaminants. Contrairement à la précédente, elle aurait moins d'effet néfaste sur les propriétés de la pâte. Elle n'entraîne pas de courbure des fibres mais peut les raccourcir par des effets de raffinage et contribue à la formation d'éléments fins.
Une augmentation de la courbure des fibres augmente le volume massique et la résistance du papier mais réduit sa résistance à la rupture et sa stabilité dimensionnelle (Mc Kinney and Roberts, 1996 ; Cochaux et al., 1997 ; Galland et al., 1998).

IV.2.5 Raffinage

Cette étape développe la capacité à former des liaisons des fibres recyclées et redresse les fibres courbées et entortillées. Ce potentiel de liaison se traduit par une amélioration de la résistance à la rupture et à l'éclatement. D'un autre côté, l'indice de déchirement est diminué par le raccourcissement des fibres (Lumiainen, 1992).

IV.3 Fabrication du papier à partir d'une pâte chimique, mécanique ou recyclée et conséquences sur la morphologie des fibres

Le procédé est le même quel que soit le type de pâte.

IV.3.1 Fabrication du matelas fibreux ou égouttage

La suspension fibreuse (à environ 5g/L) est pompée dans la caisse de tête (Figure 3), sorte de longue boîte dont le rôle est de répartir uniformément la pâte sur la table de fabrication. Celle-ci, constituée d'une toile sans fin qui se déplace à grande vitesse, reçoit le mélange d'eau et de fibres. L'eau s'égoutte à travers la toile formant ainsi le matelas fibreux, dont l'épaisseur est déterminée par la vitesse de la toile et le débit des fibres. La quantité de fibres détermine **le grammage** du papier, son poids au mètre carré.

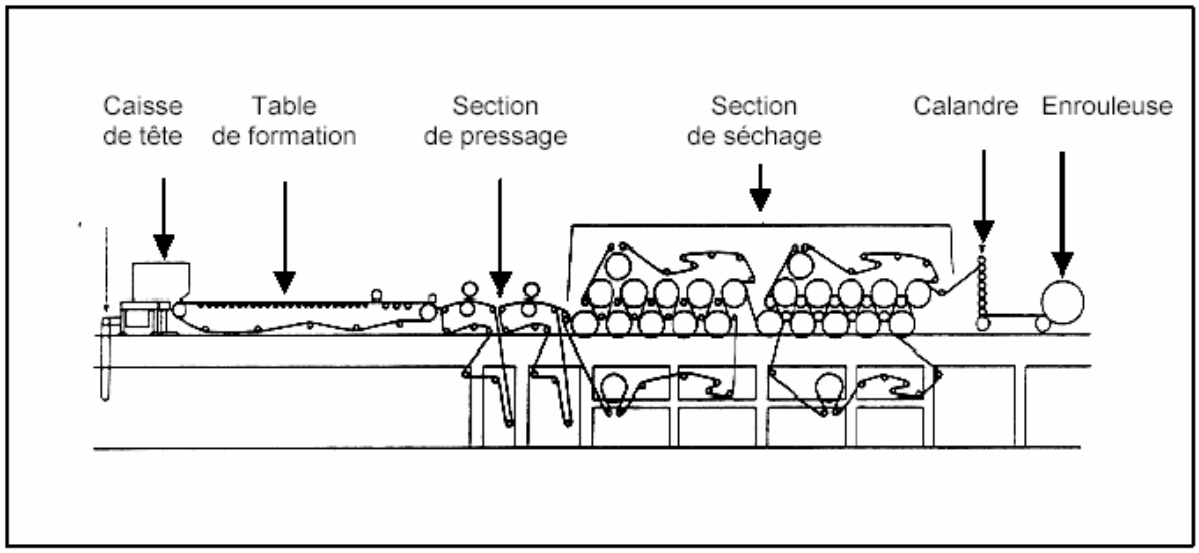


Figure 3 : Les différentes sections de la machine à papier (Smook, 2002).

IV.3.2 Pressage

La feuille qui se forme passe dans les presses où elle est pressée au maximum. Là, elle diminue en épaisseur en même temps qu'elle se déshydrate.

Il semble que ces deux premières étapes aient un effet négatif sur le potentiel des fibres recyclées. Mais, peu de recherches ont été réalisées à ce sujet.

IV.3.3 Séchage

Une fois l'eau éliminée par gravité et pressage, il est nécessaire d'éliminer l'eau restant dans le matelas fibreux (de l'ordre de 60% d'humidité résiduelle). Celle-ci est évaporée par passage entre des cylindres chauffés à la vapeur, afin d'arriver à une teneur en eau de l'ordre de 5% en sortie machine. Le papier est guidé par des feutres qui s'enroulent autour des cylindres. C'est l'étape qui a les effets les plus négatifs sur les propriétés des fibres (Guest and Weston, 1986) et qui produit des transformations internes de la fibre (Ruel et al., 2001 ; Cochaux et al., 2001). Lorsqu'une fibre est séchée, sa structure de pores interne s'effondre et entraîne un racornissement partiel ou hornification supposé irréversible, plus marqué pour les pâtes chimiques (Kibblewhite and Dell Bawden, 1995). Dans la suite de ce manuscrit, le racornissement sera appelé **hornification** car ce phénomène est plus connu dans la littérature scientifique sous ce terme. Des liaisons hydrogène fortes sont établies dans les fibres et entre les fibres et ne peuvent plus être détruites par simple trempage (Phipps, 1994). De plus, trois phénomènes post-séchage ont été observés (Weise and Paulapuro, 1998) : déformation des jonctions entre fibres, ondulation de la surface des fibres et rétrécissement progressif du volume interne des fibres. Le séchage produit à la fois la formation de liaisons irréversibles dans la fibre mais aussi la perte de liaisons interfibres. La conséquence directe de ce phénomène est une diminution de la résistance du papier et une diminution des propriétés intrinsèques de la fibre (capacité de liaison, flexibilité, capacité de gonflement) due à l'hornification.

IV.3.4 Presse encolleuse ou " Size Press "

Son rôle est d'enduire la feuille de papier d'une colle afin d'assurer la cohésion extérieure du papier. Elle est constituée de deux cylindres revêtus de caoutchouc. La feuille passe entre les deux rouleaux et une solution d'amidon y est déposée. La majorité des papiers Impression-Ecriture destinés à l'impression offset ainsi que des papiers d'emballage dont on souhaite améliorer les caractéristiques de résistance mécanique sont enduits en film-press (en surface uniquement) ou collés en surface (size-press) ou dans la masse d'une sauce d'amidon (Figure 4). Celle-ci, déposée à environ 0,5 à 3 g/m^2, améliore la cohésion de surface indispensable

lors de l'impression offset qui utilise des encres à fort tirant. Cette opération vise à renforcer la cohésion de la feuille, à améliorer la résistance à l'arrachage et l'imprimabilité.

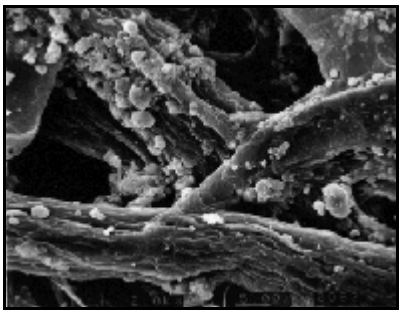


Figure 4 : Papier surfacé en film ou size-press, 2 à 3 g/m^2 d'amidon, G=2000X (photo IRFIP/EFPG).

IV.3.5 Couchage

Le couchage consiste à déposer sur une ou deux faces du papier un enduit à base de pigments fins. Le but est de permettre une meilleure reproduction des impressions en transformant la surface rugueuse et macroporeuse en une face unie et microporeuse. Eventuellement, on améliore aussi la blancheur, l'aspect ou le toucher du papier. Le kaolin (argile blanche très fine) ainsi que le carbonate de calcium sont souvent utilisés comme pigments de la sauce de couchage. L'opération de couchage se fait très souvent en dehors de la machine à papier.

IV.3.6 Calandrage

La calandre est constituée de rouleaux en fonte alternant avec des rouleaux élastiques. Le microglissement produit, satine le papier et le rend brillant. C'est un traitement qui a pour but d'améliorer l'aspect lisse du papier en lui donnant une finition de surface et une porosité interne appropriée pour l'impression. Il agit principalement sur la surface de la feuille par écrasement dans le sens z. Mais, des modifications de la distribution des pores dans le papier apparaissent également. La transformation de la feuille de papier pendant le calandrage implique une modification de la structure de la fibre (Pfeiffer, 1995).

IV.3.7 Stockage

L'utilisation du papier par un consommateur moyen inclut le temps de stockage, l'influence des rayons de la lumière du soleil (UV) et l'humidité de l'air, qui ont une véritable influence négative sur les propriétés des fibres et des papiers. Les propriétés des fibres recyclées sont très affectées par ce traitement des papiers et par le stockage des papiers de récupération dans les entreprises jusqu'à leur réutilisation (Morimanno, 1994). Plus la dégradation des fibres sera importante pendant le stockage, plus les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir de ces fibres secondaires seront atteintes.

IV.4 Effet du recyclage sur les pâtes chimiques et le papier fabriqué

Apparemment, après le recyclage, les fibres apparaissent aplaties, ce qui pourrait créer une meilleure capacité de liaison entre elles expliquant les variations des propriétés physiques du papier notées par Howard et Richard (Alanko et al., 1995 ; Law et al., 1996). Il semble également que plus la fibre contient de lignine, plus son aplatissement est ralenti car les lignines confèrent une certaine rigidité aux parois des fibres. Par conséquent, plus on recycle une fibre, plus elle est aplatie puisque les recyclages répétés créent des pertes successives de lignines.
La capacité de liaison interfibre pourrait diminuer du fait que le recyclage détruit les fibrilles qui se trouvent à la surface des fibres. Cette destruction expliquerait la diminution observée de l'indice de déchirement du papier.

Un des principaux effets du recyclage sur les pâtes est le phénomène d'hornification des fibres (Jayme, 1944). Ce phénomène apparaît dès le premier séchage (Horn and Bormett, 1985) et se traduit par une perte de flexibilité des fibres. L'hornification a été souvent étudiée (Thode et al., 1959 ; Stone and Scallan, 1967) et définie comme un ensemble de changements irréversibles dans le système de capillarité de la paroi cellulaire des fibres menant à une perte de la résistance de la feuille ainsi que des changements des conditions de surface et une diminution de la valeur de rétention d'eau (Weise, 1998).

IV.4.1 Le phénomène d'hornification (racornissement)

L'hornification pourrait être due à plusieurs phénomènes :

- Un phénomène concernant les fibres : la désactivation de la surface de la fibre (Eastwood and Clarke, 1978 ; Stamm, 1964) par une transformation des hémicelluloses en polymères furfural moins hydrophiles, à haute température. Cependant, une étude a montré qu'une certaine quantité d'hémicelluloses pouvait se transformer sans entraîner de changements particuliers dans la résistance de la feuille de papier (Eastwood and Clarke, 1977). D'autre part, une étude plus récente a montré qu'en supprimant 25% à 45% des xylanes et glucommananes des pâtes, on pouvait observer une hornification des fibres plus marquée après l'étape de séchage de la pâte, indiquant que les hémicelluloses contenues dans les fibres limiteraient l'hornification des pâtes kraft et suggérant que les pâtes à teneur forte en hémicelluloses pourraient avoir une tendance faible à l'hornification pendant le recyclage (Oksanen et al., 1997).

- Un phénomène concernant les éléments fins (ou fines) qui ne se produit qu'avec les pâtes chimiques mais pas avec les pâtes mécaniques. Ainsi, on trouve qu'en utilisant un raffineur PFI, le gonflement des fibres et des fines peut être ramené vers leur niveau « jamais séché » tout en n'entraînant qu'une minime augmentation de la quantité de fines. Ce type de raffinage pourrait être une méthode pour inverser l'hornification des pâtes kraft commerciales blanchies et séchées (Laivins and Scallan, 1996).

Selon Howard, les fines sont tellement racornies qu'elles ne contribuent pas à la résistance de la feuille mais agissent comme des agents de remplissage (Howard, 1991). D'un autre côté, d'autres pensent que les fines recyclées sont peu différentes de celles des pâtes vierges (Hawes and Doshi, 1986).

IV.4.2 Quelques solutions proposées pour réduire le racornissement

- Quand l'eau est supprimée de la fibre par séchage, les microfibrilles adjacentes viennent se coller les unes aux autres en formant des liaisons hydrogènes. Réhydrater restaure la teneur en eau mais certaines des microfibrilles de surface restent liées

(Laivins and Scallan, 1993). Pour compenser cet effet d'hornification, il faudrait recréer des microfibrilles de surface sur les fibres de manière à réaugmenter leur potentiel de recyclage. En effet, en réalisant un raffinage PFI sur les fibres, on constate une légère mais réelle inversion d'hornification des fibres de pâte blanchie (Weise et al., 1998).

- Des traitements enzymatiques ont également été essayés pour contrer les effets d'hornification : des traitements par des cellulases de pâtes kraft sèches ont résulté en une augmentation de l'indice d'égouttage, de la valeur de rétention d'eau et ont fortement amélioré les propriétés mécaniques du papier telles que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement. Ce traitement enzymatique pourrait être interprété comme correspondant à une véritable étape de raffinage (Garcia et al., 2002).

IV.5 Amélioration du potentiel de recyclage des fibres papetières

Le potentiel de recyclage correspond à la capacité des fibres à subir des recyclages répétés. A l'heure actuelle, il est possible d'améliorer le potentiel de recyclage par différents procédés : raffinage, additifs chimiques, fragmentation, mélange avec des pâtes vierges, traitements enzymatiques.

IV.5.1 Raffinage

Le recyclage crée une perte de résistance dépendant de la morphologie de la fibre et du nombre de recyclage. Un raffinage mécanique améliore la capacité de liaisons interfibres des fibres recyclées et détord les fibres courbées. Cependant, il peut avoir des effets négatifs : augmentation de la résistance à l'eau, baisse de longueur des fibres et du volume massique (Lumiainen, 1994). Cette étape est assez délicate et doit être contrôlée afin d'améliorer les liaisons interfibres tout en gardant les autres propriétés des fibres stables.
L'hydratation interne des pâtes chimiques, perdue pendant le séchage, peut être partiellement regagnée par le raffinage. Mais la rigidité des fibres recyclées favorise plutôt la formation de fines que la fibrillation. De plus, le raffinage à faible taux d'humidité de la pâte donne plus de fibres fibrillées et moins de fines hydratées que le raffinage à fort taux d'humidité. Par

conséquent, il faut savoir doser précisément ce processus de raffinage pour pouvoir obtenir à la fois une fibrillation correcte des fibres et une amélioration de l'hydratation interne.

IV.5.2 Additifs chimiques

L'utilisation de *soude* augmente les propriétés d'hydratation des fibres, améliore la résistance du papier, aide au décrochage d'encre mais crée une perte de blancheur.
Certains *traitements oxydatifs* comme le dioxyde d'azote, le dioxyde de chlore et l'ozone ont été essayés (Minor et al., 1993). Il a été observé que le traitement à l'ozone augmentait l'hydratation de la fibre, sa microfibrillation et la résistance du papier sans augmenter l'humidité stockée.
On trouve également des traitements à *l'amidon,* ajouté à l'étape de la size-press. En effet, l'addition après formation du papier séché concentre l'amidon aux intersections des fibres et renforce les liaisons faibles (Lawrence, 1982).
Néanmoins, tous ces traitements coûtent très cher aux papetiers.

IV.5.3 Fractionnement

Ce procédé a pour but de séparer les fibres selon leur longueur afin d'avoir deux fractions : les fibres courtes et les fibres longues. Ensuite, ces deux catégories peuvent subir des étapes de raffinage différentes pour augmenter leur potentiel de liaison dans le but d'être réunies en quantités adéquates pour obtenir une pâte recyclée qui donnera un papier avec de bonnes propriétés mécaniques. Ce type de procédé a pour but d'optimiser l'amélioration des fibres recyclées et la qualité du papier final fabriqué à partir de ces fibres.

IV.5.4 Mélange avec des pâtes vierges

Ce procédé a pour conséquence, d'atténuer les effets négatifs des changements subis par les fibres lors des précédents traitements. D'un côté, les fibres recyclées ont un faible potentiel de liaison et une structure abîmée par les différents procédés et de l'autre côté, les fibres vierges ont un potentiel de liaison assez élevé et une structure interne assez intacte. Si elles sont mélangées, la fragilité des fibres recyclées sera compensée par les fibres vierges plus solides et plus actives.

IV.5.5 Traitements enzymatiques

Le recyclage provoque une perte dans l'indice d'égouttage de la pâte (Pommier, 1991). Cette dernière peut être compensée par l'ajout de cellulases et d'hémicellulases (Pommier et al., 1989 ; Pommier et al., 1990). Celles-ci agissent sur les fibres en déplaçant certains petits éléments hydrophiles à la surface de la fibre, rehaussant sa qualité (Lee et al., 1983). Pour que la fibrillation ne soit pas trop importante, ce procédé enzymatique doit être rigoureusement contrôlé sous peine d'induire une désintégration des fibres (Oltus et al., 1987).

V- Variations saisonnières des caractéristiques papetières des pâtes

Depuis longtemps, des cycles annuels notables ont été observés, concernant les propriétés mécaniques de la pâte à papier ainsi que la qualité du papier elle-même. Pour compenser ces variations, les papetiers doivent ajouter une charge en amidon plus importante en hiver qu'en été pour rehausser la qualité du papier.

Ces cycles de variations annuels affectent grandement la stabilité et le coût du papier et aussi l'uniformité des produits finis.

Des variations saisonnières ayant été constatées dans plusieurs papeteries de différents pays du monde (Québec, Scandinavie, Terre-Neuve, France…), des études ont été réalisées à ce sujet dans le but d'établir une corrélation entre saison et variations des propriétés mécaniques de la pâte et du papier mais aussi de trouver les causes incriminées dans ce phénomène.
La plupart des études de variation des propriétés mécaniques ont été réalisées sur des pâtes thermomécaniques à haut rendement : en hiver, il y aurait une diminution de l'indice de déchirement, de la longueur de rupture et de la blancheur du papier alors que des résultats opposés sont obtenus en été.

Selon Tyrvaïnen (Tyrvaïnen, 1997), ces modifications saisonnières pourraient être dues à des modifications de la matière première elle-même, c'est à dire le bois car les propriétés du

papier sont liées aux caractéristiques du bois et des fibres qui le constituent. En effet, il existe également des changements saisonniers dans les tailles de fractions de copeaux, la contenance en écorce de ces copeaux, la teneur en humidité du bois ainsi que la quantité et la composition en extraits lipophiliques et constituants inorganiques du bois.

En hiver, les copeaux de bois sont fins, contiennent plus d'écorce et d'humidité contrairement à l'été (Fuhr et al., 1998). La teneur en humidité n'est généralement pas un problème dans la mise en pâte mécanique. Par contre, elle l'est dans l'étape de la suppression d'écorce et l'altération des copeaux. En hiver, le climat froid gèle l'eau et la glace provoque des problèmes de traitement des copeaux. De plus, en période de dormance (automne, hiver), l'adhésion mécanique de l'écorce au bois est plus grande. Au contraire, l'écorce est relativement facile à supprimer pendant la période de croissance (printemps, été) car son adhésion au bois est plus faible.

La teneur en extraits lipophiliques étant plus importante dans l'écorce que dans le bois, il peut apparaître, en hiver (teneur en écorce plus grande), des petites tâches dans le papier fini (Moore and Mc Mahon, 1986).

Rudie et al. ont noté des changements de force des liaisons interfibres qui diminuaient en hiver et pourraient être reliés aux changements dans la finesse de la fibre car la longueur de rupture, l'indice de déchirement et leur longueur sont plus faibles en hiver qu'en été (Rudie et al., 1995).

Ainsi, des variations saisonnières du bois pourraient entrer en jeu dans les variations saisonnières des propriétés mécaniques du papier mais peut être également des variations existant déjà parmi les différentes essences de bois (car des facteurs génétiques et environnementaux pourraient créer des variations dans les propriétés du bois et donc de la pâte à papier (Browne et al., 2003)). Cependant, une explication de ces variations saisonnières par des variations du bois uniquement n'est pas suffisante car celles-ci apparaissent aussi bien dans la fabrication de papier à partir de pâte vierge que de pâte recyclée. Ainsi, d'autres facteurs environnementaux tels que les procédés de fabrication du papier et du traitement de la pâte, les durées et les conditions (température) de stockage des copeaux et des papiers (matières premières) par les industries ou les fournisseurs des papeteries seraient également à prendre en compte.

V.1 Quelques rappels sur le stockage des matières premières

V.1.1 Les copeaux de bois

Ils constituent la matière première de la pâte à papier. Avant d'être utilisés en papeterie, les arbres sont coupés en troncs puis en copeaux par d'autres industries qui vont les stocker pendant plusieurs jours, voir plusieurs semaines, dans différentes conditions avant de les transporter jusqu'aux papeteries (Figure 5). Ce bois de départ de la pâte subit donc l'influence de différents facteurs environnementaux comme l'humidité, la température et la lumière. L'humidité et une température plus ou moins élevée peuvent favoriser le développement de champignons capables de dégrader certains constituants du bois (Eriksson et al., 1990). Le bois reçu en papeterie n'est donc pas vierge de toute contamination.

Figure 5 : Stockage des troncs et des copeaux de bois en papeterie.

Le contrôle du stockage des copeaux de bois, la récupération des copeaux, les systèmes de gestion des piles de copeaux ont, par la suite, un effet négatif sur les bénéfices des papeteries.

Une étude réalisée par Lönnberg et al. en 2001 a montré qu'un stockage du bois pendant trois mois dans des conditions d'arrosage modéré, c'est-à-dire avec suffisamment d'eau pour compenser l'évaporation naturelle de l'humidité, entraînait une diminution de la blancheur de la pâte du fait que les tannins contenus dans l'écorce avaient migré de 1 à 2 mm dans le bois. Un arrosage important (le double de compensation d'évaporation) entraîne une diminution de la blancheur de la pâte égale à environ 2.5 fois celle obtenue pour des conditions de stockage au sec. En effet, les tannins ont migré de 5 mm dans le bois alors qu'en milieu sec, les tannins restent entièrement dans l'écorce (Lönnberg et al., 2001).

V.1.2 Les pâtes à papier

Une différence fondamentale existe selon que l'on a affaire à une usine intégrée ou pas : l'usine intégrée fabrique sa pâte ainsi que son propre papier sans étape intermédiaire alors qu'une usine non intégrée fabrique le papier à partir d'une pâte qu'elle reçoit d'une autre usine avec, par conséquent, une étape de séchage et de stockage de la pâte (Figure 6). Cette étape de séchage est très importante car elle modifie profondément la morphologie de la fibre. L'étape de stockage peut également avoir une influence sur la qualité des fibres.

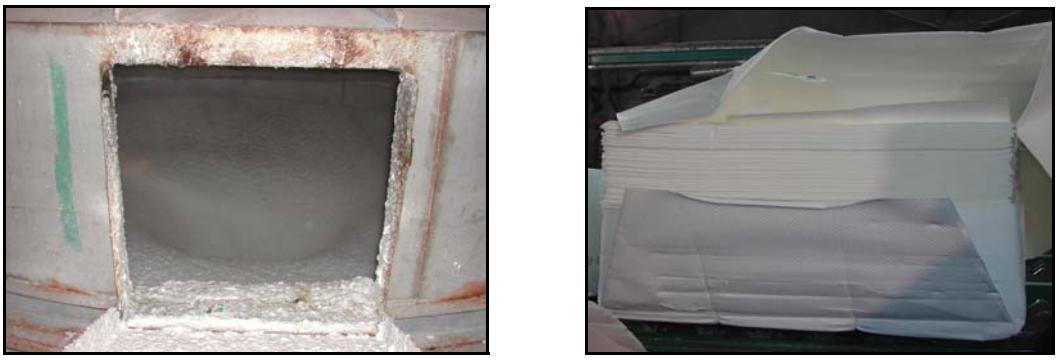


Figure 6 : Pâte chimique blanchie fraîche (à gauche) et balle de la même pâte dite « marchande » (à droite) (photos prises à la Papeterie « Cascades La Rochette »).

V.1.3 Les papiers de récupération à recycler

Ils constituent la matière première pour la fabrication des pâtes recyclées. En plus des traitements subis lors de leur fabrication précédente, incluant les étapes citées ci-dessus, ils ont été manipulés et utilisés par le consommateur (Figure 7). Le traitement du papier par un consommateur moyen inclut le stockage, l'influence de la lumière et des U.V. et l'humidité de l'air, qui ont une réelle influence négative sur les propriétés des fibres et des papiers (Vallette and De Choudens, 1989).

Ainsi, les propriétés des fibres sont grandement affectées par le traitement des papiers par le consommateur et par le quasi inévitable stockage des papiers de récupération dans les collectes jusqu'à leur réutilisation (Morimanno, 1994). Plus la dégradation des fibres est grande pendant le stockage, plus les propriétés mécaniques des papiers fabriqués par le recyclage de ces fibres secondaires sont affectées (Cochaux, 2003).

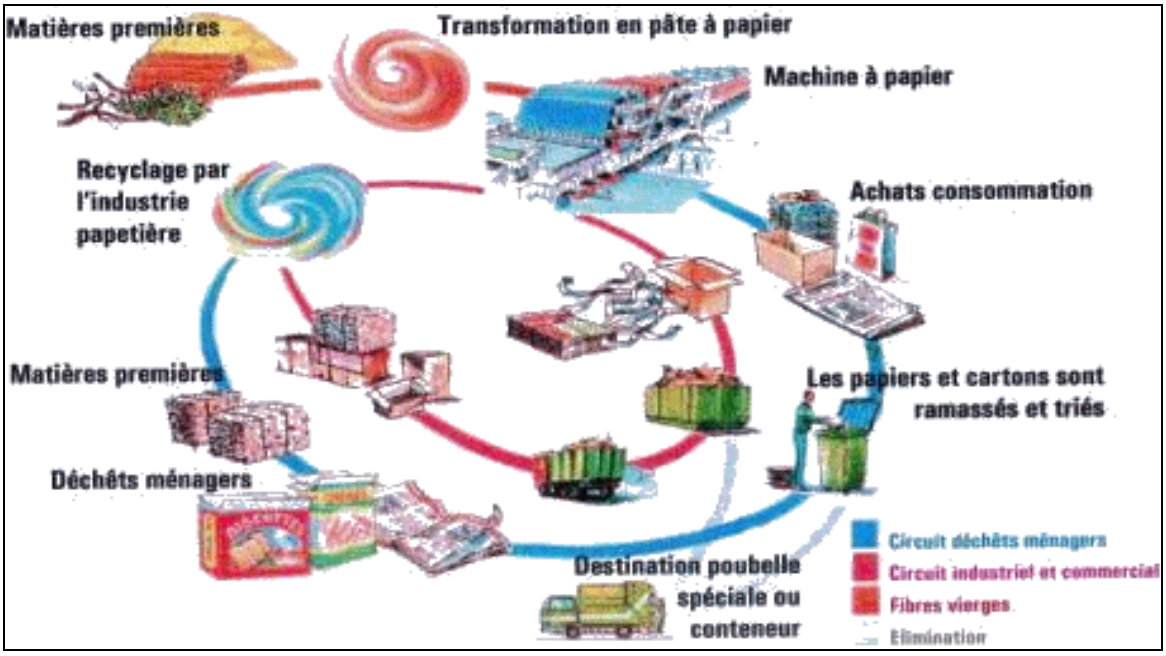


Figure 7 : Circuits suivis par les fibres provenant de bois, de déchets ménagers, industriels et commerciaux (COPACEL).

Après collecte et récupération par les centre de tri, les PCR sont stockés sous forme de balles rectangulaires, soit dehors sans protection en règle générale, soit dehors sous un abri, soit dans un entrepôt (Figure 8). Normalement, le stockage est d'au maximum 15 jours avant l'envoi aux papetiers.

Figure 8 : Fabrication des balles de papier (à gauche) et stockage en centre de tri (au milieu) et en papeterie (= chutes de papier) (à droite) (photos prises au centre de tri « Athanor » à Meylan et à la papeterie « Cascades La Rochette »).

Des expériences de stockage d'une balle de papiers de récupération en conditions extérieures et avec arrosage régulier, ont montré que les fibres s'étaient affinées et avaient été dégradées pendant le stockage. En effet, un taux d'humidité important entraîne une érosion des fibres

ainsi qu'une perte significative des propriétés mécaniques des papiers qui aura un impact sur le recyclage de ces matériaux (Cochaux et al., 2000). Mais, d'un autre côté, les balles de papiers étant stockées les unes au dessus des autres, seules les fibres situées en bordure sont soumises à des variations saisonnières et ne représentent donc qu'une très faible partie du matériel à recycler. De plus, il existe actuellement de nombreux contrôles effectués à l'intérieur même des balles de papier à leur réception en papeterie.

Caractéristiques analytiques et structurales du bois d'Epicéa (Picea abies) utilisé dans cette étude

C'est un arbre à feuillage persistant d'environ 35-40 mètres de haut, pour une circonférence inférieure à 1 mètre (Figure 9). Certains peuvent atteindre 70 mètres de haut en Europe de l'Est. En Fance, l'Epicéa, très résistant au froid, peuple naturellement les Vosges, le Jura, les Alpes du Nord et du Sud, entre 800 et 2000 mètres. Il a également été largement introduit dans les plaines mais aussi dans les Pyrénées, le Massif Central et la Corse.

Figure 9 : *Picea abies*.

I- Classification et anatomie

L'épicéa commun (*Picea abies*) est la matière première la plus utilisée dans l'industrie des papiers et cartons. Il fait parti de l'embranchement des phanérogames (plantes à graines ou gymnospermes). C'est un arbre résineux (conifère) de la famille des Pinacées et du genre *Picea*.

Un tronc d'arbre n'est pas un corps homogène constitué de cellules identiques. Les cellules diffèrent selon le type, l'âge, l'époque de leur croissance et la disposition dans le tronc. En partant de l'extérieur, on trouve l'écorce puis le liber et enfin le cambium, tissu de croissance = méristème secondaire (Figure 10). Sous l'action de la division cellulaire, le cambium ne cesse de migrer plus loin du centre de l'arbre vers l'extérieur. La stagnation de la croissance en hiver est à l'origine des cernes. A l'opposé de l'écorce qui est inutilisable, le tronc, avec ses différentes cellules assurant le transport des substances nutritives et de la sève brute, peut être utilisé pour l'élaboration de la pâte à papier.

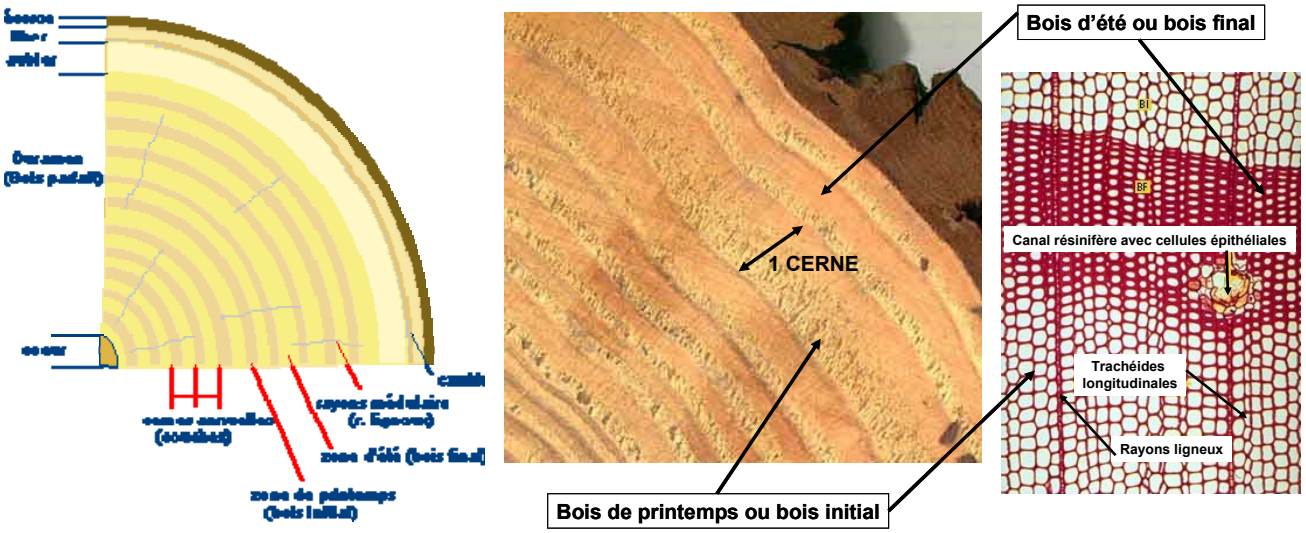


Figure 10: Organisation des différents tissus (du centre vers l'extérieur) d'un tronc de pin d'après André Béliveau et Alain Cloutier, Université Laval.

Le bois des conifères a une organisation simple dite homoxylée car constitué principalement de trachéides (ou fibres) longitudinales (90-95%), de quelques rayons ligneux (5-10%) et de rares canaux résinifères. Les trachéides longitudinales (2 à 4 mm) ont un rôle de soutien et de conduction car elles donnent la résistance mécanique à l'arbre et interviennent dans le transport de l'eau dans la direction longitudinale (celle du tronc). Le transport et le stockage de l'eau et des réserves nutritives de l'écorce au cœur de l'arbre (partie externe de l'arbre vivant) sont réalisés à travers les cellules des rayons ligneux.

En réponse aux changements saisonniers de croissance, les fibres créées au printemps (trachéides de bois de printemps ou bois initial) sont caractérisées par des parois fines et un large lumen. Elles communiquent entre elles par les ponctuations aréolées et avec les cellules de rayons ligneux par les ponctuations simples. Les fibres créées plus tard en été (bois final) ont une paroi épaisse et un lumen étroit ; elles ne présentent pas de ponctuation. Les régions de bois initial et final créées dans la même année forment un cerne annuel (Figure 10).

II- Structure des fibres

Les fibres sont des cellules dépourvues de contenu cytoplasmique et sont organisées en trois couches concentriques (Stone and Scallan, 1965) dont l'épaisseur totale est comprise

entre 2 et 10µm et qui sont, de l'extérieur vers l'intérieur: la paroi primaire (P1) difficilement discernable de la lamelle moyenne associant les cellules entre elles et la paroi secondaire (P2) divisée en 3 sous-couches S1, S2 et S3 (Figure 11).

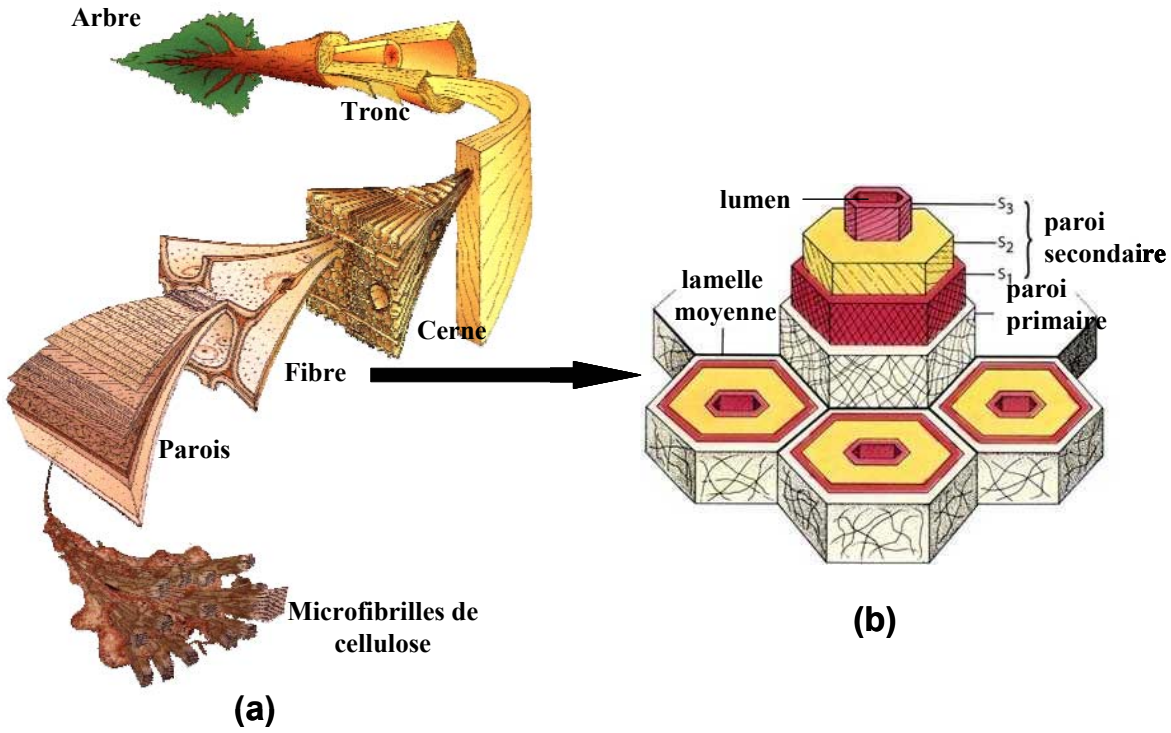


Figure 11 : De l'arbre à la fibre (a), schéma de l'ultrastructure de la paroi d'une fibre (Harrington 1996) (b).

II.1 La paroi primaire

Elle se forme la première au cours du développement cellulaire et possède une épaisseur de 0.03 à 1µm. Sa limite est difficilement appréciable car elle est étroitement liée à la lamelle mitoyenne. Ainsi, le terme de lamelle mitoyenne composite est plus souvent employé pour désigner l'ensemble. La paroi primaire se présente comme un réseau lâche de microfibrilles de cellulose, englobées dans une matrice amorphe fortement hydratée de substances pectiques (ou pectines), d'hémicelluloses et de protéines. Lorsqu'elle atteint sa taille définitive, elle se lignifie jusqu'à 50%, réduisant la proportion de cellulose.

La lamelle mitoyenne est composée principalement de lignine (60%), d'hémicelluloses (27%), elle est riche en pectines et contient très peu de cellulose (Fengel and Wegener, 1989). La lignine de cette lamelle soude les fibres les unes aux autres et confère aux tissus une

grande rigidité. Elle se ramollit lorsque la température s'élève, ce qui permet une séparation plus facile des fibres. De plus, l'action d'agents chimiques comme la soude et le sulfate de sodium, utilisés lors de la cuisson kraft, est destinée à dissoudre la lamelle mitoyenne.

II.2 La paroi secondaire

La paroi secondaire se forme lorsque les cellules végétales perdent leur capacité à croître et à se diviser, c'est-à-dire à la fin de la phase d'élongation, et leur confère une structure rigide et un rôle de soutien ou de transport de la sève brute (tissu du sclérenchyme ou xylème). Les trachéides sont des cellules mortes, vidées de leur contenu cytoplasmique, et imperméables sauf au niveau des ponctuations. Leur paroi secondaire contient principalement de la cellulose cristalline mais également des hémicelluloses et de la lignine (15 à 30%) (Meier, 1964). La lignine se dépose dans le réseau polysaccharidique et joue un rôle de matrice qui consolide les liaisons cellulose - hémicelluloses. Le processus de lignification débute en fin de croissance dans les triangles de jonctions intercellulaires (Terashima et al., 1988) et continue dans la lamelle moyenne, la paroi primaire puis la paroi secondaire (Wardrop, 1971).

La paroi secondaire présente plusieurs couches successives, S1, S2 et S3, se distinguant par l'orientation de leurs microfibrilles de cellulose, ce qui donne une grande résistance de la paroi.

II.2.1 La sous-couche S1

D'épaisseur 0.1 à 0.5µm, elle est contigüe à la paroi primaire. Elle est constituée de plusieurs lamelles comprenant des microfibrilles de cellulose ayant une inclinaison d'environ 90° par rapport à l'axe longitudinal.

II.2.2 La sous-couche S2

C'est la couche la plus épaisse (0.5 à 8µm). Elle représente environ 80% de l'épaisseur de la paroi secondaire. Elle est également formée de plusieurs lamelles de microfibrilles de cellulose parallèles à l'axe longitudinal de la paroi (Kerr and Goring, 1975 ; Ruel et al., 1978).

II.2.3 La sous-couche S3

D'épaisseur 0.1µm, c'est la couche la plus fine. Elle entoure le lumen de la fibre. Elle n'est pas toujours présente. Son orientation microfibrillaire est identique à celle de la couche S1 bien que les microfibrilles de cellulose présentent un parallélisme entre elles plus faible.

III- Composition chimique

III.1 Généralités

Le bois est formé principalement de trois constituants majeurs: la cellulose et les hémicelluloses qui sont des polysaccharides et la lignine qui est un polyphénol. Les proportions de ces différents constituants varient selon les espèces végétales (Tableau 1) et dans une même espèce végétale, leur distribution varie également le long d'une section transverse comme, par exemple, dans un tronc d'épicéa (Bertaud and Holmbom, 2004).

	Lignine	Cellulose	Hémicelluloses		
			Totales	Xylanes	Glucomannanes
Gymnospermes	**25-30%**	**40-45%**	**25-30%**	**5-11%**	**14-20%**
Angiospermes dicotylédones	**20-25%**	**45-50%**	**25-30%**	**10-35%**	**3-5%**
Angiospermes monocotylédones	**15-20%**	**45-50%**	**30%**	**20-40%**	**<2%**

Tableau 1 : Composition chimique de différentes espèces végétales (Burlat, 1997 ; Laine, 2005).

III.2 La cellulose

La **cellulose** est la molécule organique la plus synthétisée dans le monde végétal et la plus abondante à la surface de la terre. Elle constitue la trame principale de la paroi des cellules végétales. Cet assemblage polysaccharidique est un homopolymère linéaire constitué d'un motif de base : deux β-D-glucopyrannoses reliés par une liaison osidique β (1-4), constituant

le cellobiose (Figure 12). Le degré moyen de polymérisation (DP) varie entre 1500 et 10 000 unités glucose et est plus élevé dans la paroi secondaire que dans la paroi primaire (Mac Neil et al., 1984 ; Lam et al., 1990).

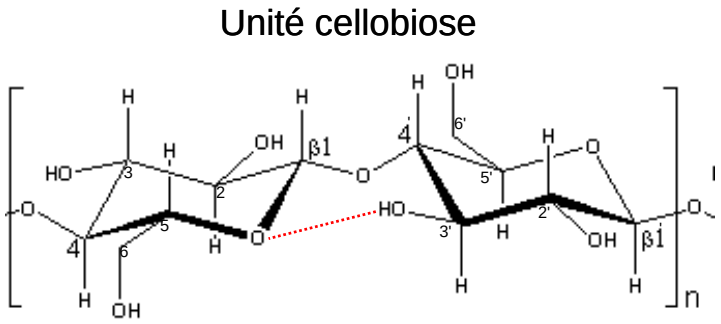


Figure 12 : Cellobiose.

Les chaînes de cellulose sont linéarisées grâce à la présence de **liaisons hydrogène intramoléculaires** qui rigidifient la structure. L'existence de **liaisons hydrogènes intermoléculaires** donne au final un arrangement linéaire de chaînes de cellulose qui forme les microfibrilles de cellulose (Figure 13) (Albersheim, 1975).

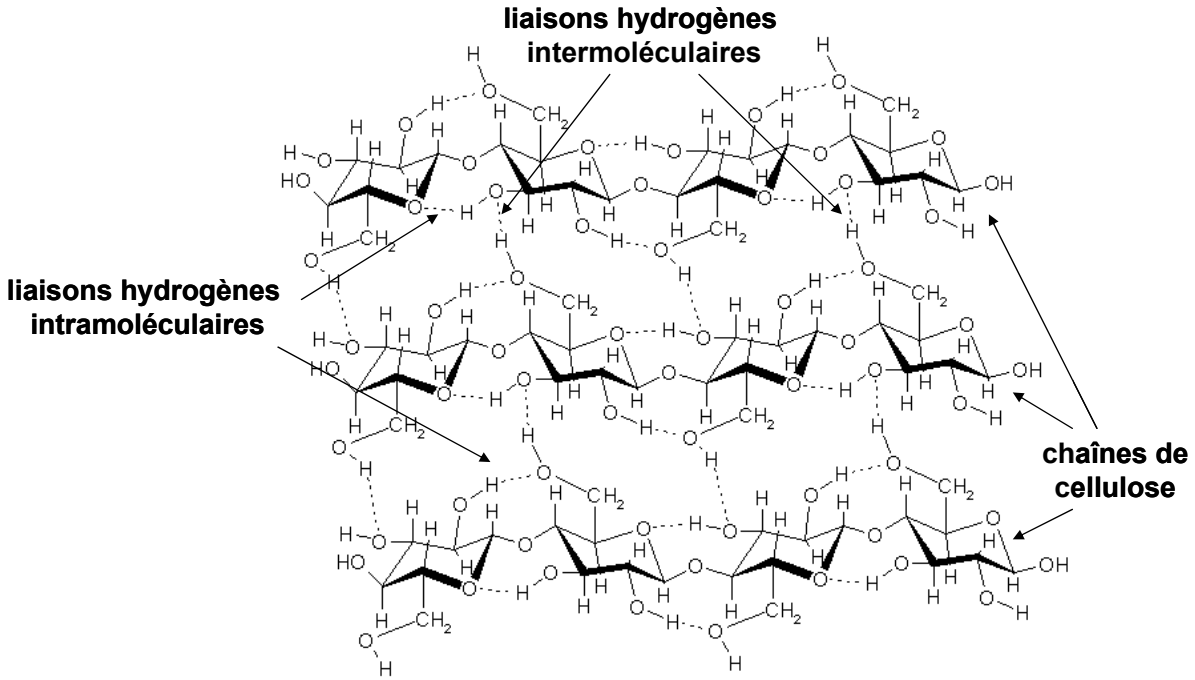


Figure 13 : Homopolymères de cellulose avec liaisons hydrogènes intra- et inter-chaînes.

Chez les plantes supérieures, ces microfibrilles ont une largeur qui varie entre 20 et 25nm et une épaisseur de 5 à 10nm (Barnoud, 1980). Ces microfibrilles sont des assemblages paracristallins de quelques douzaines de chaînes de β (1-4) D-Glucanes. Elles comportent des zones très bien organisées sur une certaine longueur, appelées **zones cristallines** ou cristallites et des parties appelées **zones amorphes** (Figure 14).

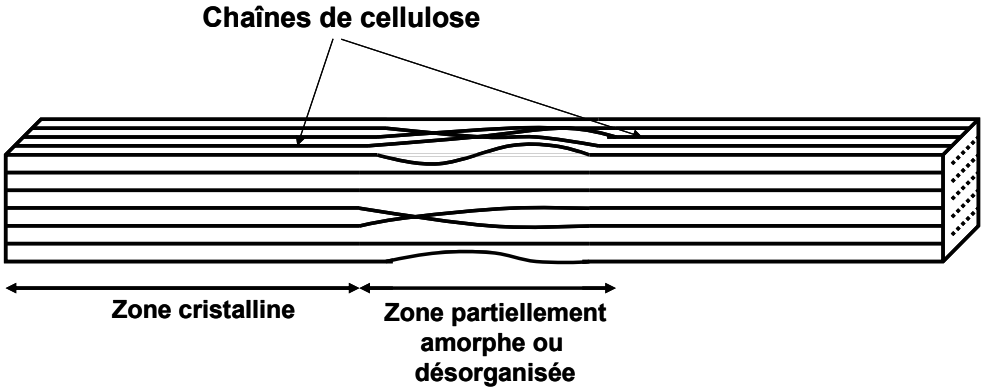


Figure 14 : Schéma d'une microfibrille de cellulose d'après Chanzy and Henrissat, 1985 et Koyama et al., 1997.

Chez un végétal, les proportions relatives des zones cristallines et amorphes sont respectivement d'environ 70% et 30%. La cellulose cristalline est un peu plus faible dans les pâtes de feuillu que dans les pâtes de conifères (Liitiä et al., 2003). Le degré de cristallinité s'accroît avec la maturité de la cellule et est beaucoup plus élevé dans la paroi secondaire (40-70%) que dans la paroi primaire (20-30%) (Mac Neil et al., 1984 ; Lam et al., 1990).

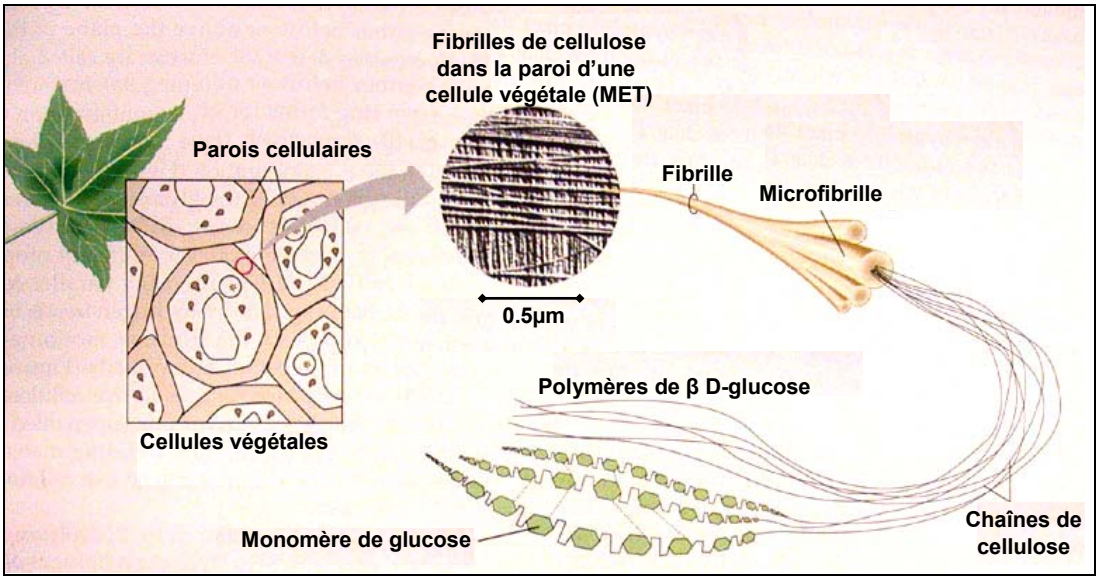


Figure 15 : Mode d'association des chaînes β-Glucane formant les fibrilles de cellulose dans la paroi végétale (Delmer and Amor, 1995).

Les microfibrilles de cellulose élémentaires sont réunies entre elles pour former des faisceaux qui s'associent à leur tour pour former des macrofibrilles de cellulose ou fibrilles de cellulose (Figure 15) (Delmer and Amor, 1995). Ces fibrilles sont orientées de manière différente par rapport à l'axe de la fibre suivant les différentes couches de la paroi.

Comme tout polysaccharide, la cellulose a la capacité de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau et a donc pour caractéristique d'être très hydrophile. Elle est également liée aux hémicelluloses par des ponts hydrogène (Mac Neil et al., 1984).

III.3 Les hémicelluloses

Les **hémicelluloses** forment un groupe hétérogène de polysaccharides. Elles regroupent les polysaccharides non cellulosiques et non pectiques de la paroi. Le degré de polymérisation de ces hémicelluloses est généralement inférieurs à 300. Elles sont principalement constituées de sucres faisant partie d'une série de trois hexoses (glucose, mannose, galactose), deux pentoses (xylose et arabinose) et parfois d'acides glucuroniques. La chaîne principale comprend de manière générale des enchaînements par liaisons β-(1→4) d'un ou deux types de monosaccharide. On distingue différents types d'hémicelluloses selon la nature de la chaîne principale. Les plus communs sont les xylanes et les mannanes.

III.3.1 Les hémicelluloses de la paroi primaire

Les **xyloglucanes** sont connus principalement comme les polysaccharides de la paroi primaire des cellules des plantes supérieures. Ils ont le même squelette que la cellulose avec des unités D-glucose liées par des liaisons β (1→4) mais ont des chaînes latérales attachées aux groupements hydroxyles en C6 dans les xyloglucanes (Figure 16). Ces chaînes latérales consistent en des unités de xylose ou de galactose, et souvent des unités de fucose reliées par des liaisons β (1→2) au xylose. Les proportions des différents constituants et le degré de substitution peuvent varier donnant lieu à différents xyloglucanes (Joseleau and Chambat, 1984).

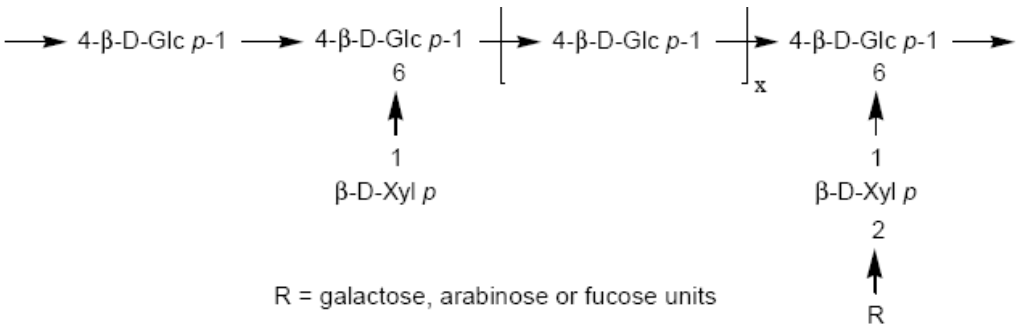


Figure 16 : Structures des hémicelluloses minoritaires chez les conifères.

Les xyloglucanes peuvent se lier aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogène nombreuses (Chambat et al., 1984) et aux pectines par des liaisons covalentes (Bauer et al., 1973). Chez les conifères, les xyloglucanes sont seulement des composés minoritaires (Sjöström and Westermark, 1998).

III.3.2 Les hémicelluloses de la paroi secondaire

Chez les Gymnospermes, les **glucomannanes** et les **galactoglucomannanes** sont les plus particulièrement représentées (Figure 17). Les **glucomannanes** sont des polymères constitués de D-glucopyrannose et de D-mannopyrannose, reliés par des liaisons β-(1→4) (Fengel and Wegener, 1989 ; Sjöström, 1993 ; Shimizu, 1991). La distribution de ces deux oses n'est pas régulière, et leur rapport Mannose/Glucose est généralement de 3. Le squelette ainsi formé est linéaire, et peut présenter de courtes ramifications de résidus D-galactopyrannose seuls, rattachés aux résidus mannose par des liaisons α-(1→6) pour donner des **galactoglucomannanes**. Les groupements hydroxyles en position C2 et C3 des unités mannose du squelette principal peuvent être substitués par des groupements acétyles, en moyenne un groupement toutes les 3 à 4 unités (Fengel and Wegener, 1989 ; Åman, 1993). Les glucomannanes contenues dans les pâtes à papier de conifère ont une structure très organisée (Liitiä et al., 2003) et seraient associées à la cellulose (Salmén and olsson, 1998).

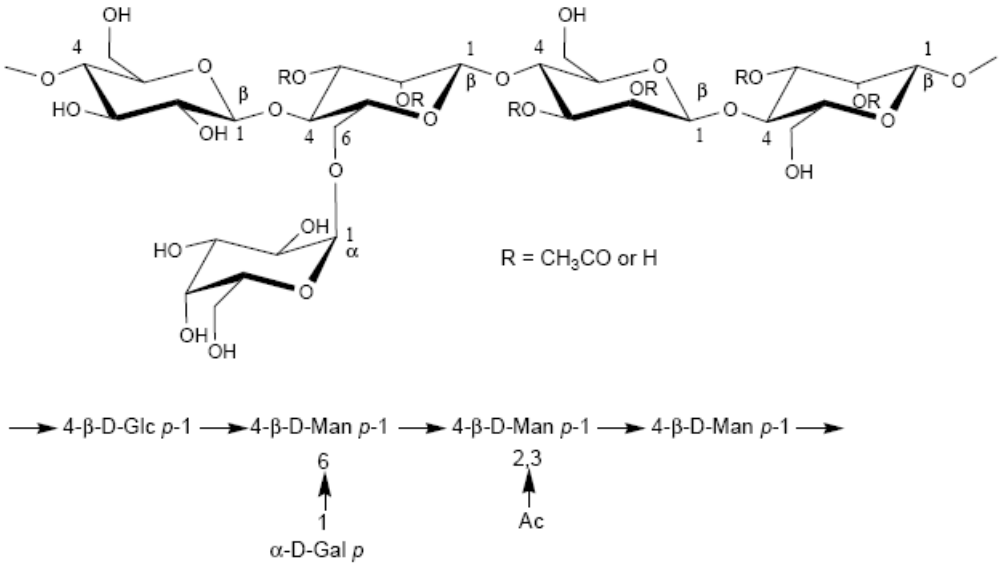
Les **xylanes** ont un squelette composé d'unités de β-D-Xylopyrannose reliées par des liaisons β (1-4). Les substituants qui leur sont associés sont nombreux : acide 4-*O*-methyl-D-glucuronique, une unité toutes les 5 à 6 unités xylose ; L-arabinose, une unité toutes les 5 à 12 unités xylose. Les positions d'attachement de ces chaînes latérales sont situées en C2 pour

les premiers ou C3 pour les seconds. Du fait de ces substitutions, ces xylanes sont appelées glucuronoarabinoxylanes (GAX).

La chaîne de xylose est soumise à des contraintes conformationnelles qui rigidifient la liaison O-glycosidique et lui confèrent une structure linéaire (Carpita and Gibeaut, 1993 ; Gibeaut and Carpita, 1994 ; Carpita, 1996 ; Mazeau et al., 2005). Ceci lui permet de s'associer avec la cellulose par des liaisons hydrogène et de former des zones cristallines lorsque les chaînes sont linéaires (Albrecht et al., 1987). Elles peuvent également former des liaisons covalentes avec les lignines (Morrison, 1974 ; Reis et al., 1994) et des liaisons ester avec les groupements acétyles et les acides phénoliques (Chesson et al., 1983 ; Iiyama et al., 1994).

Les xylanes sont plus substituées dans les parois en fin d'élongation et beaucoup moins dans les parois en cours de différenciation (Carpita, 1996). Plus les xylanes sont ramifiées moins elles ont de possibilités d'établir des liaisons avec la cellulose (Mc Neil et al., 1984 ; Joseleau, 1991).

Galactoglucomannane



Xylane

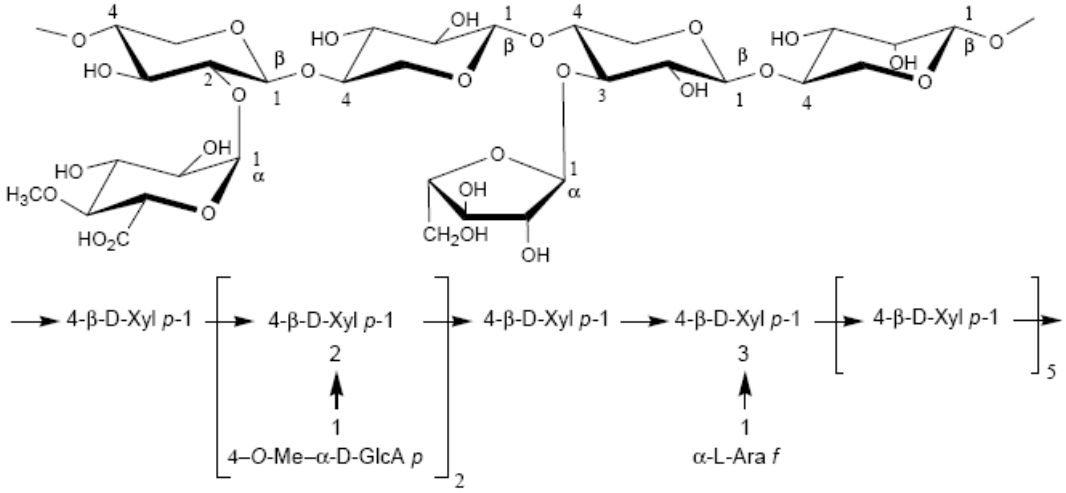


Figure 17 : Structures des principales hémicelluloses chez les conifères.

III.4 Les substances pectiques

Les **substances pectiques** sont des polymères complexes, présents en abondance dans la lamelle moyenne et la paroi primaire (O'Neill et al., 1990). Les parois de dicotylédones et de gymnospermes sont riches en pectines. Chimiquement, les pectines sont de nature acide. Elles contiennent une forte proportion d'acide D-galacturonique, composant principal du squelette de ses chaînes.

Les **homogalacturonanes** sont des chaînes linéaires d'acides D-galacturoniques reliées entre elles par des liaisons α (1-4). Linéaires, elles forment la « zone lisse » des pectines.

S'ajoute à cette chaîne de base un autre type de structure : les **rhamnogalacturonannes** (RG), représentées par deux types I et II. Chez les **RG de type I**, le squelette osidique comprend une succession de motifs du type (Figure 18):

Rhamnogalacturonanne

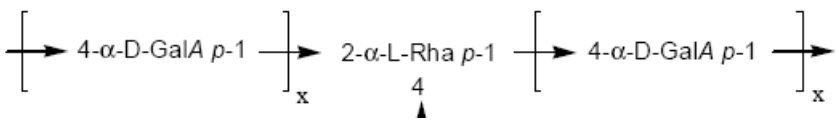


Figure 18 : Motif de rhamnogalacturonanne de type I.

Chez les **RG de type II**, la structure est bien plus complexe avec de nombreux substituants, ce qui donne au final des structures ramifiées très complexes.

III.5 Les lignines

Les lignines sont des composants structuraux majeurs de la paroi secondaire des cellules végétales, et sont, après la cellulose, les plus abondants polymères sur la planète. Chez les plantes vascularisées, les lignines confèrent la rigidité aux tissus de soutien (support mécanique), l'imperméabilité aux vaisseaux du xylème (transport de l'eau) et forment une barrière physicochimique contre l'attaque des pathogènes (Moerschbacher et al., 1990).

Au sein de la paroi végétale, la lignification débute avec la synthèse de la paroi secondaire (Terashima et al., 1993). Les lignines apparaissent dans les triangles de jonctions cellulaires puis se répandent dans la lamelle moyenne et enfin, dans les parois primaire et secondaire.
Les lignines sont des polymères phénoliques tridimensionnels et résultent de la polymérisation, par l'action de peroxydases, dans l'espace extracellulaire de trois alcools cinnamyliques : alcool coumarylique, alcool conifé rylique, alcool sinapylique, qui donnent respectivement les monolignols ou unités monomériques *p*-hydroxyphényle propane (H), gaïacyle (G), et syringyle (S) différant entre elles par le degré de méthoxylation en position 3 et 5 sur le noyau phénolique (Figure 19).

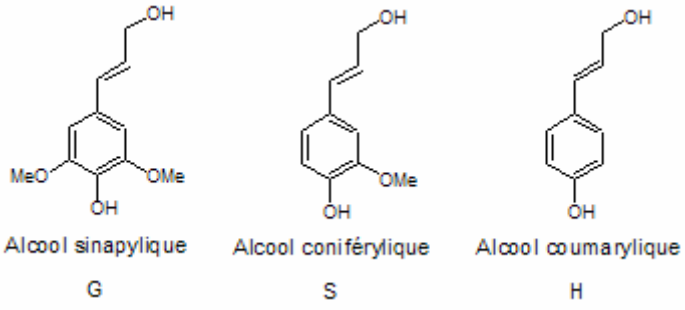


Figure 19 : Les trois monolignols constitutifs de la lignine.

La voie de biosynthèse des monolignols est étudiée depuis plus d'un siècle et leur polymérisation reste un sujet de débat. Elle part d'un précurseur commun : la phénylalanine (Brown and Neish, 1956 ; Barnoud et al., 1964). Celle-ci subit une désamination en acide cinnamique par la phénylalanine ammonia-lyase (PAL). L'acide cinnamique est ensuite hydroxylé en acide *p*-coumarique par la cinnamate 4-hydroxylase (C4H) et peut être lui-

même transformé en acide férulique puis en acide sinapique par deux étapes successives d'hydroxylation et de méthylation par les enzymes *p*-coumarate 3 hydroxylase (C3H) et férulate 5 hydroxylase (F5H) pour les étapes d'hydroxylation et l'enzyme O-métyl transférase (OMT) pour les étapes de méthylation (Figure 20). Ces trois acides cinnamiques (acides *p*-coumarique, férulique et sinapique) conduisent, par réduction de leur fonction carboxylique par la cinnamoyl :CoA réductase (CCR), aux cinnamaldéhydes puis aux alcools cinnamiliques correspondants et précurseurs des trois unités H, G et S des lignines, par réduction de leur fonction aldéhyde par la cinnamoyl alcool déshydrogénase (CAD).

Actuellement, les chercheurs commencent à comprendre que cette voie de biosynthèse des monolignols pourrait être régulée par des mécanismes transcriptionnels et post-traductionnels (Boerjan et al., 2003).

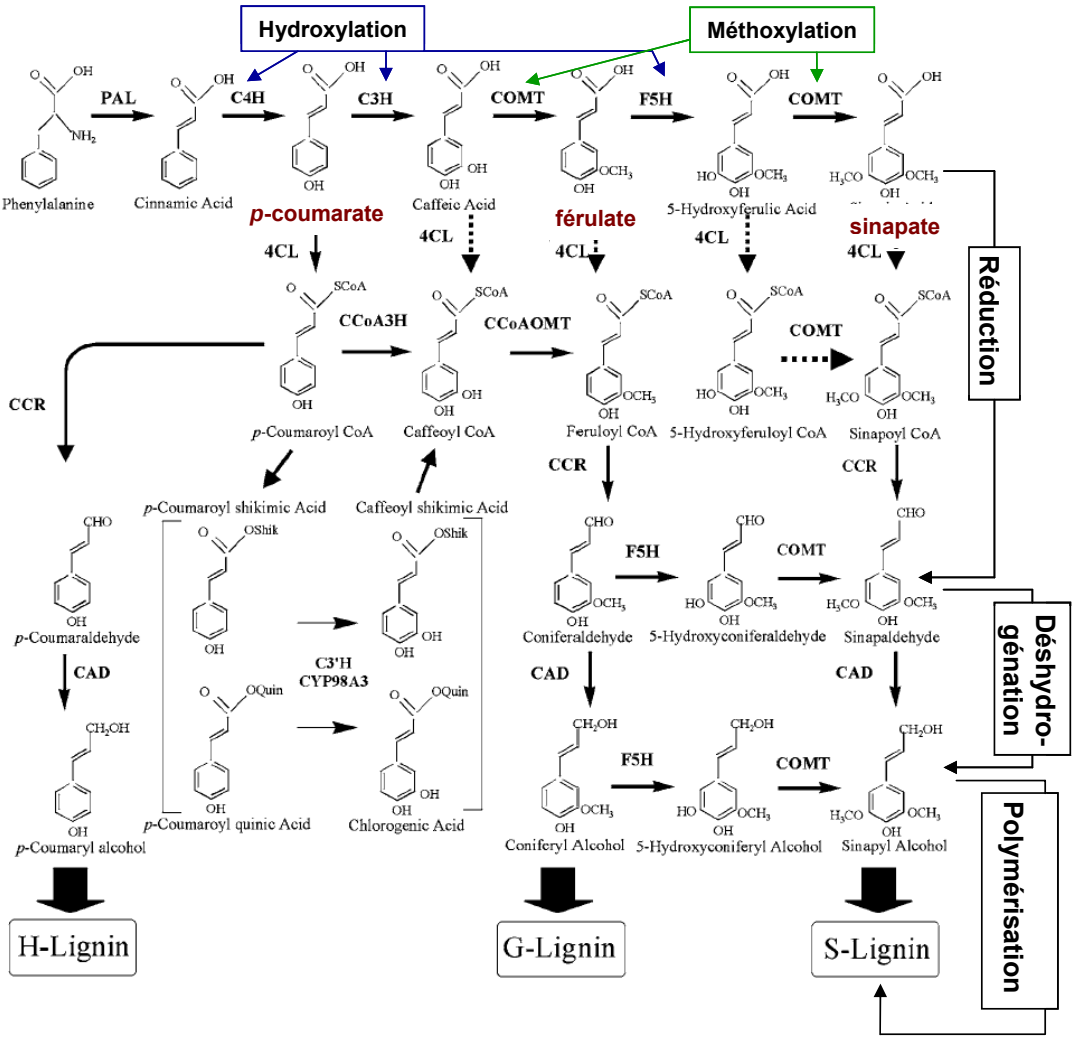


Figure 20 : Schéma de la biosynthèse des lignines (Tsuji et al, 2005).

La composition des lignines diffère selon le type de plantes, de tissus, de cellules et de parois considéré (Goring, 1989 ; Terashima et al., 1993 ; Colom and Carillo, 2005 ; Joseleau and Ruel, 2006) car ce sont des molécules très hétérogènes qui varient dans leur composition monomérique, leur mode de liaisons inter-monomériques et les liaisons avec d'autres molécules (Monties, 1989 ; Faix, 1991).

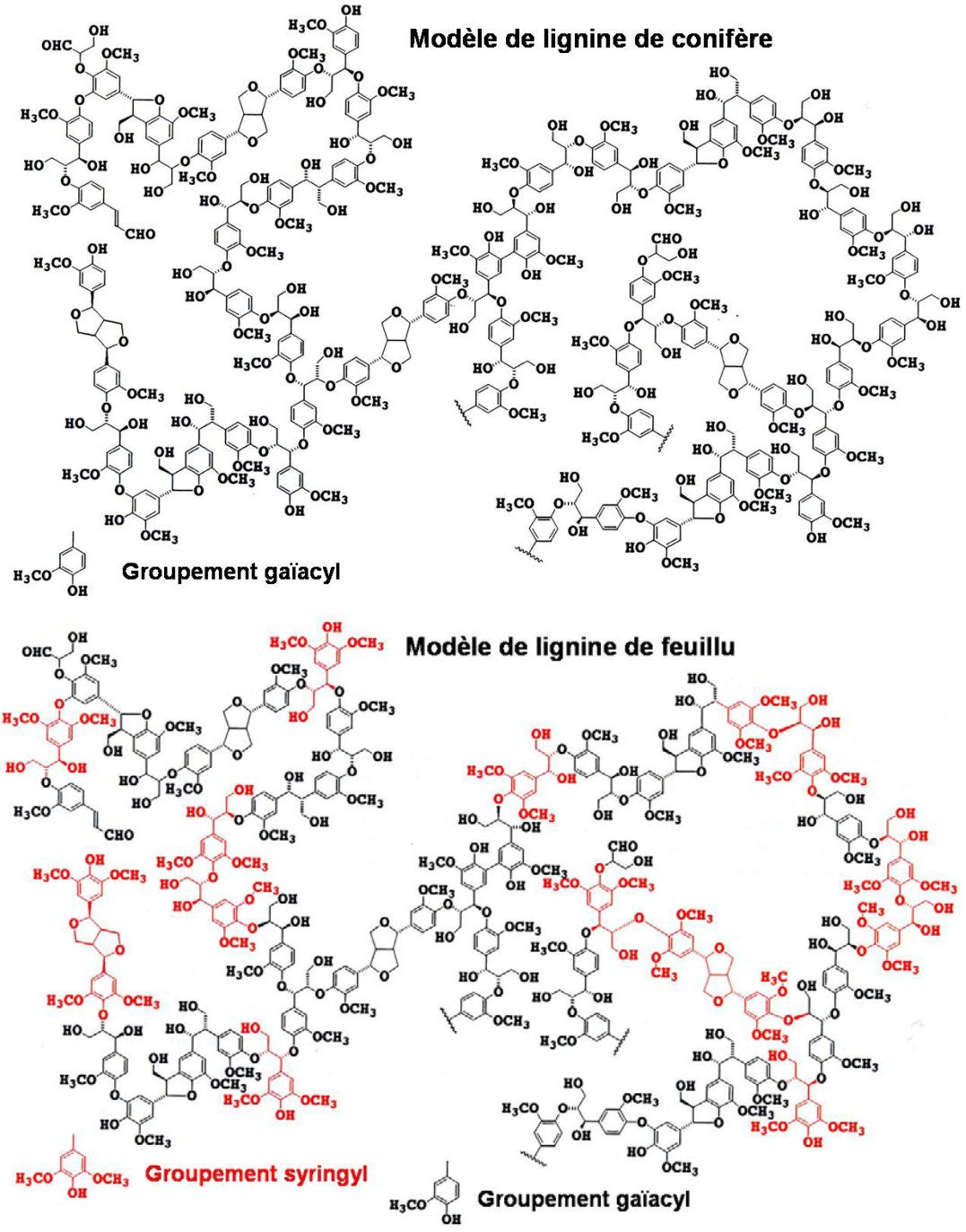


Figure 21 : Structures modèles de lignine de conifère (en haut) et de feuillu (en bas) (Higuchi, 2002 ; Higuchi, 2006).

Ainsi, chez les gymnospermes, les lignines de bois de conifère sont principalement constituées d'unités G alors que chez les angiospermes, les bois de feuillus contiennent des lignines mixtes constituées d'unités G et S (Figure 21).

Durant la polymérisation, les monomères sont liés entre eux par différents types de liaisons : les liaisons éther de type non condensé (liaisons β-O-4) sensibles aux agents chimiques et biochimiques, et les liaisons carbone-carbone de types condensés (liaisons β-β, β-5, 5-5…) résistantes aux dégradations (Figure 22). Du fait du degré de méthoxylation du noyau phénolique des différents monomères, la probabilité de formation de ces liaisons inter-monomères n'est pas la même selon le type d'unité considéré.

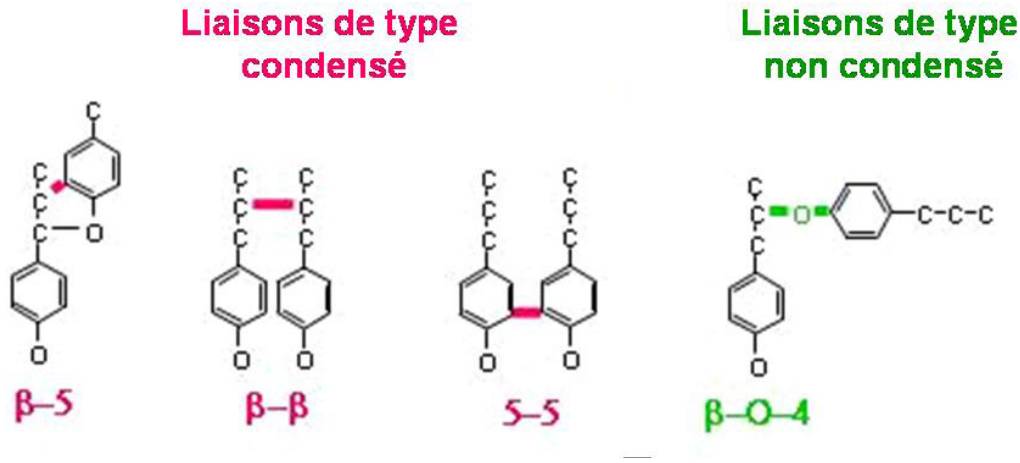


Figure 22 : Les différents types de liaisons inter-monomériques existant au sein de la molécule de lignine.

Dans la paroi secondaire, les lignines se lient aux autres constituants tels que la cellulose et les hémicelluloses (Eriksson et al., 1980 ; Lundquist et al., 1983). Selon le modèle de l'organisation supramoléculaire des différents constituants dans la paroi lignifiée de Terashima et al. en 1993 (Figure 23), les chaînes de cellulose sont associées par des liaisons hydrogène pour former les microfibrilles puis les hémicelluloses s'insèrent à leur tour entre les microfibrilles de cellulose et s'y lient par ponts hydrogène. Enfin, des acides phénoliques libres (acides cinnamiques comme l'acide férulique), précurseurs des monolignols peuvent servir de points d'ancrage aux hémicelluloses par des liaisons de type ester ou par des liaisons de type éther ainsi qu'aux lignines (Joseleau and Ruel, 2006).

Les monolignols arrivent dans la paroi secondaire par exocytose de vésicules golgiennes et les peroxydases ont alors pour action de polymériser les différents monolignols à l'intérieur même du réseau déjà formé par la cellulose et les hémicelluloses. C'est ainsi qu'au cours de la formation de la paroi s'élabore une structure très organisée où les noyaux aromatiques des lignines sont orientés parallèlement aux microfibrilles de cellulose selon l'axe longitudinal de la fibre (Atalla and Agarwal, 1985 ; Ruel et al., 2006).

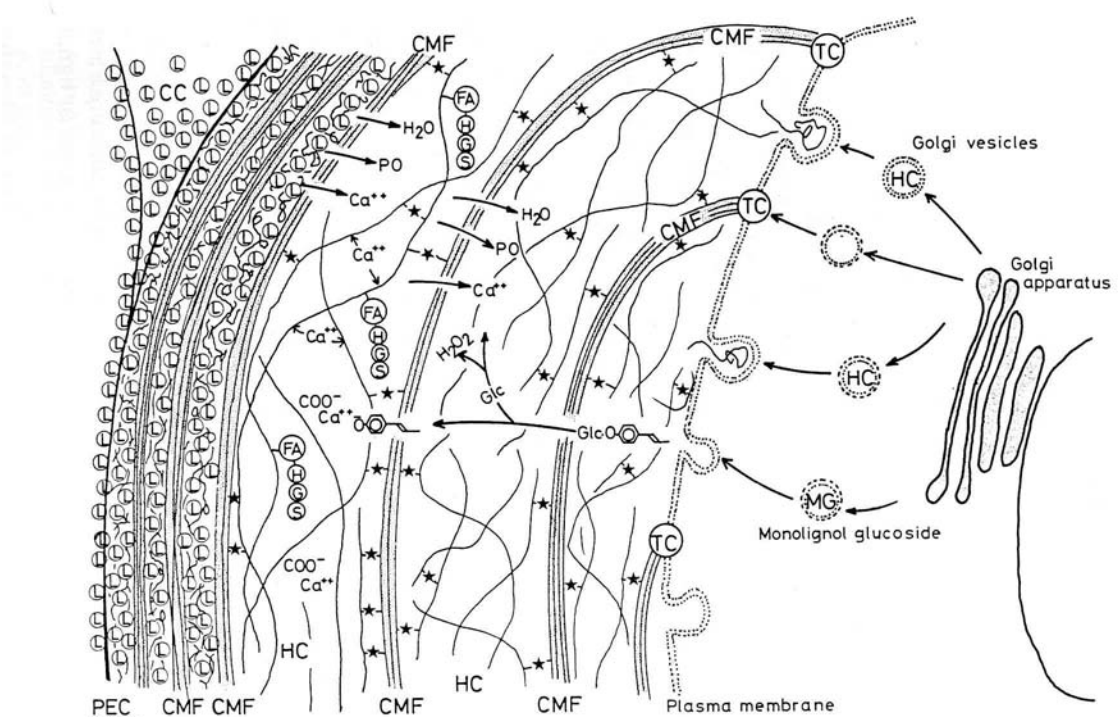


Figure 23 : Représentation schématique modèle de la biogénèse des parois lignifiées (Terashima et al., 1993). TC : complexe terminal ; CMF : microfibrilles de cellulose ; HC : hémicelluloses ; L : lignines ; PEC : substances pectiques ; PO : peroxydase ; FA : acide férulique ; H, G, S : unités p-hydroxyphényle, gaïacyle et syringyle des lignines ; * : liaisons hydrogène.

IV- Objectifs du travail

Les études réalisées jusqu'ici montrent que les problèmes de variations saisonnières rencontrés par les papetiers dans la qualité des pâtes et du papier, ont surtout été observés en terme d'observations dans l'évolution des propriétés mécaniques des fibres et du papier. Ce type d'études ne permet pas de connaître les causes et en particulier, les conséquences de ces phénomènes sur l'architecture et l'organisation fine des fibres. De plus, les études de ces

variations ont été surtout réalisées sur des pâtes de type thermomécanique et non pas chimique or, ces dernières sont les plus représentées dans l'industrie papetière.

L'analyse des causes incriminées implique surtout les variations saisonnières de la matière première, c'est à dire l'arbre, matériau de base qui subit le premier les variations climatiques et environnementales sans prendre en compte les autres étapes intervenant avant le recyclage. Dans le cas des pâtes vierges, le stockage du bois reste un problème important car l'arbre, une fois coupé (en hiver ou en été), est alors stocké sous forme de troncs puis de copeaux et tout ce matériau en attente subit à son tour l'influence des conditions climatiques et environnementales.

Dans le cas des pâtes recyclées, le stockage des papiers dans l'attente d'un recyclage pourrait être aussi à prendre en compte. C'est pourquoi, il nous est apparu nécessaire d'étudier les changements que subissent les fibres à chaque étape de leur vie, afin d'optimiser leurs conditions de stockage, leur recyclage et la qualité du papier qui en découle.

La grande hétérogénéité des pâtes recyclées est un problème majeur dans l'étude d'une relation entre caractéristiques morphologiques et analytiques d'une part et propriétés physiques et mécaniques d'autre part car les traitements subis par les papiers utilisés sont inconnus et très divers. En moyenne, une balle de papiers usagers destinés au recyclage comprend 70% de pâte chimique et 30% de pâte mécanique. Compte tenu de l'utilisation croissante du papier recyclé et du fait que celui-ci contient majoritairement des papiers de type chimique, **il a donc été décidé de commencer notre étude par l'analyse de la matière première la plus représentative de l'industrie papetière du recyclage des emballages papiers et cartons: une pâte vierge chimique écrue dite « kraft », comme matériel de référence.** Cette pâte industrielle constituera le point de départ des études au cours de sa fabrication et de son recyclage afin d'évaluer et de comprendre les changements morphologiques à l'échelle micro et ultrastructurale de l'architecture des fibres en fonction des conditions de stockage et en fonction des différents traitements de recyclage qui seront appliqués par la suite. En effet, il est important de rappeler que les propriétés mécaniques des fibres sont étroitement liées à leur organisation à l'échelle de la microfibrille cellulosique (diamètre 3nm) (Goring and Timell, 1962 ; Ruel et al., 2001), ce qui place l'étude à l'échelle ultrastructurale en priorité. Pour cela, une étude approfondie et très fondamentale de la fibre vierge de la pâte kraft de résineux choisie comme modèle, sera réalisée comme étude de

départ et de référence. Un suivi des différents indices papetiers permettra d'évaluer les modifications de la qualité des fibres dans la pâte et/ou le papier.

Pour approfondir la question du problème des variations saisonnières dans les pâtes à papier, les propriétés mécaniques de cette pâte et du papier résultant seront mesurées afin d'établir les corrélations existant entre la structure interne des fibres et les propriétés mesurées.

Des expériences sur différentes conditions de stockage des papiers à recycler seront également réalisées pour évaluer les altérations survenues aux fibres sous l'influence de différents facteurs externes. Des échantillons de papier fabriqué à partir de pâte kraft, seront soumis à des vieillissements accélérés dans différentes conditions d'humidité de l'air et de température. L'observation en microscopie électronique pourra alors nous permettre de déceler les effets de ces facteurs sur la dégradation et les caractéristiques intrinsèques des fibres.

Une technique de marquage spécifique sera éventuellement utilisée pour évaluer des modifications dans la distribution intra-fibrillaire de certains constituants de la fibre (lignines, hémicelluloses). Ceci sera réalisé, grâce à des sondes immunologiques dont nous disposons au laboratoire du CNRS (Ruel et al., 1994 ; Joseleau et al., 1997) au cours de traitements de la chaîne de fabrication du papier ou du recyclage.

CHAPITRE II :
Matériels et Méthodes

MATERIELS ET METHODES

I- Matériels

I.1 Matériel végétal

I.1.1 L'Epicéa

Le matériel utilisé lors de cette étude est issu de copeaux d'Epicéa (*Picea abies*) provenant d'une industrie papetière (« Cascades La Rochette », La Rochette, France).
Ces copeaux proviennent de déchets de scierie et/ou de plantations réservées à cet usage. Les copeaux issus de plantations ont été stockés entre un et deux mois dans un parc à bois dans des conditions extérieures hivernales sans abri. Ceux provenant de la scierie ont été conservés dans un silo à bois pendant une semaine. Après réception au niveau de la papeterie, ils sont rassemblés sous forme d'un gigantesque talus à l'extérieur et peuvent attendre d'être utilisés pendant environ une semaine.

I.1.2 Pâtes kraft écrues

Les pâtes d'Epicéa étudiées sont des pâtes chimiques écrues de type kraft fabriquées au Centre Technique du Papier. Plusieurs pâtes kraft écrues ont été nécessaires à cette étude.
Une première série de pâtes a été fabriquée à l'échelle laboratoire à partir de copeaux d'Epicéa afin d'obtenir des échantillons de pâtes kraft à différents indices kappa. Celles-ci seront appelées **pâtes de laboratoire**. Elles ont été fabriquées dans un lessiveur rotatif comportant 6 obus de 4L chacun plongés dans un bain d'huile thermostaté. Pour chaque cuisson, différentes charges alcalines allant de 18 à 22% de soude et différents taux de sulfidité (25 à 35%) ont été employés (Tableau 2). Les conditions de cuisson appliquées ensuite sont identiques pour toutes les pâtes. La température de cuisson est de 170°C, le temps nécessaire pour parvenir à cette température de cuisson est de 90 minutes et le temps de cuisson à cette température palier est aussi de 90 minutes, le ratio liqueur sur bois d'Epicéa est de 4 :1.

Produits de départ			
Références	**1**	**4**	**6**
Bois humide d'Epicéa g	**550**	**550**	**550**
Alcali actif NaOH %	**22**	**20**	**18**
Sulfidité Na2S %	**35**	**25**	**35**
Indice kappa	**31.7**	**41.3**	**52.7**

Tableau 2 : Conditions des procédés de cuisson kraft utilisées lors de la fabrication des pâtes de laboratoire.

Après cuisson, les copeaux cuits sont désintégrés pendant 15 minutes afin de séparer les fibres les unes des autres (Figure 24). Celles-ci sont lavées et classées dans un classeur à fentes très fines (30/100^{e}) afin d'éliminer les fibres et copeaux incuits. Enfin, les fibres sont centrifugées pour éliminer le surplus d'eau.

Figure 24 : Lessiveur rotatif (à gauche), fibres après désintégration et lavage (au centre), et incuits restés sur le classeur à fente (à droite) (photos prises au CTP).

Cette première série de cuissons kraft avait pour premier but de tester différentes conditions de cuisson pouvant être utilisées par la suite pour fabriquer une **pâte** kraft écrue **de référence**, à l'échelle du pilote industriel, indispensable pour la suite de l'étude. Le second but était de réaliser une étude approfondie de l'impact de différents traitements papetiers sur les propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de ces pâtes kraft multiples.

N.B. : La fabrication de la **pâte de référence** a dû être préparée en quatre cuissons kraft consécutives afin d'obtenir suffisamment de matériel pour alimenter la machine à papier et produire une bobine du **papier de référence**. Pour chaque cuisson, les quantités de produits

de départ utilisées sont les mêmes (Tableau 3) et les conditions de cuisson sont identiques à celles de la fabrication des pâtes de laboratoire.

Produits de départ	
Bois humide d'Epicéa kg	**155**
Alcali actif NaOH %	**22**
Sulfidité Na2S %	**35**
Indice kappa	**35**

Tableau 3 : Conditions des procédés de cuisson kraft utilisées lors de la fabrication de la pâte de référence.

Après cuisson, les quatre lots de pâte kraft ont été réunis afin d'être homogénéisés et classés. Un raffinage a été appliqué par deux passages successifs dans un raffineur à disques pour obtenir une pâte kraft raffinée à 30 degrés Schopper-Riegler. Une bobine de papier de référence a été fabriquée à partir de cette pâte.

I.1.3 Pâte kraft blanchie

Une pâte kraft blanchie a également été utilisée dans cette étude et provient d'un lot de pâte marchande de l'industrie Tembec (Tarascon), stocké sous forme de plaques de pâte sèche en balle, dans l'entrepôt du CTP. Cette pâte est issue d'une cuisson de copeaux de conifères, uniquement d'Epicéa et n'a subi aucun traitement de raffinage.

I.1.4 Eléments fins cellulosiques

Des éléments fins cellulosiques ont été utilisés dans l'étude présentée dans le dernier chapitre de la thèse. Les éléments fins de pâte à papier sont généralement considérés comme étant la fraction de matériel qui passe à travers un tamis de 200 mesh. Cette définition, qui est la plus commune, a été adoptée dans notre travail.

Dans un premier temps, 360g de pâte kraft blanchie (Tembec Tarascon) ont été raffinés dans une pile Valley selon la norme ISO 5264-2 :1979 jusqu'à atteindre un degré Shopper-Riegler de 45. Afin d'obtenir des quantités suffisantes d'éléments fins pour notre expérience, cette pâte raffinée a été filtrée dans un classeur Bauer-McNett utilisé selon la norme Tappi T 233cm.82. Comme les fractions d'éléments fins récupérées du Bauer-McNett étaient

extrêmement diluées, celles-ci ont été laissées à décanter 3 à 4 heures puis l'eau en excès a été siphonnée de manière à concentrer les fractions contenant les éléments fins.

I.2 Matériel de mesure et protocoles papetiers

I.2.1 Mesure de l'indice kappa

L'indice kappa permet d'évaluer la teneur en lignine résiduelle d'une pâte cellulosique ainsi que son aptitude au blanchiment. Le protocole permettant de déterminer l'indice kappa d'une pâte est appliqué selon la norme ISO 302 :2004. Celui-ci représente la quantité de solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ 0.1 N consommée en millilitres selon la norme, par gramme de pâte et correspond à la quantité absorbée par la lignine qui reste dans la pâte.

Le pourcentage de lignine des pâtes est proportionnel à l'indice kappa selon la formule suivante:

$$\% \text{ lignine} = \lambda \times K$$

avec K : indice kappa et $0.13<\lambda<0.20$: coefficient de proportionnalité

I.2.2 Mesure du degré de raffinage Schopper-Riegler (°SR)

La mesure du degré Schopper-Riegler est réalisée suivant la norme ISO 5267-1 :1999 et permet de contrôler le raffinage d'une pâte. Celui-ci représente la quantité d'eau en centilitres égouttée à travers un gâteau de pâte et s'écoulant par un déversoir. C'est un indice d'égouttage permettant de mesurer la vitesse à laquelle l'eau peut être extraite d'une suspension de pâte diluée.

Les raffinages de laboratoire réalisés sur les pâtes de cette étude ont été pratiqués soit avec le raffineur PFI selon la norme ISO 5264-2 :2002, soit avec la pile Valley selon la norme ISO 5264-2 :1979 (Figure 25).

Figure 25 : (de gauche à droite) Raffineur PFI, pile Valley et appareil de mesure de l'égouttage d'une pâte (photos prises au CTP).

I.2.3 Mesure du degré de polymérisation de la cellulose

Le degré de polymérisation de la cellulose est déterminé à partir du degré moyen de polymérisation viscosimétrique mesuré d'après la norme ISO 5351-1 :1981 à partir des holocelluloses (cellulose et hémicelluloses des fibres de bois) et utilisant, comme solvant des polyoses, le cuprié thylène diamine. Ce degré renseigne sur l'état de dégradation des fibres de cellulose et est calculé selon la formule suivante:

$$DP= (0.75[(954*\log V-325)]^{1.105}$$

où DP est le degré de polymérisation de la cellulose et V la viscosité en mPa/s ou cP (centipoise).

I.2.4 Mesure du W.R.V. (Water Retention Value)

Le test du W.R.V., qui représente la valeur de la rétention d'eau d'une fibre, fournit une indication sur l'habilité de la fibre de bois à absorber l'eau et à gonfler. Le W.R.V. est également très corrélé à la possibilité de liaisons des fibres kraft. Le protocole appliqué correspond à la norme Tappi Useful Method 256 (Figure 26) et consiste à placer un gâteau de fibres humides d'un poids défini à 2g secs dans un tube de centrifugeuse possédant un filtre métallique au fond. La centrifugation est augmentée jusqu'à 3000g pour éliminer l'eau de la surface et du lumen des fibres. Ensuite, le gâteau de fibres est pesé, séché à 105°C et repesé.

La valeur du W.R.V. est alors calculé selon la formule suivante :

$$\text{WRV (g/g)} = \frac{\text{Poids d'eau retenue sous 3000g}}{\text{Poids de pâte sèche}}$$

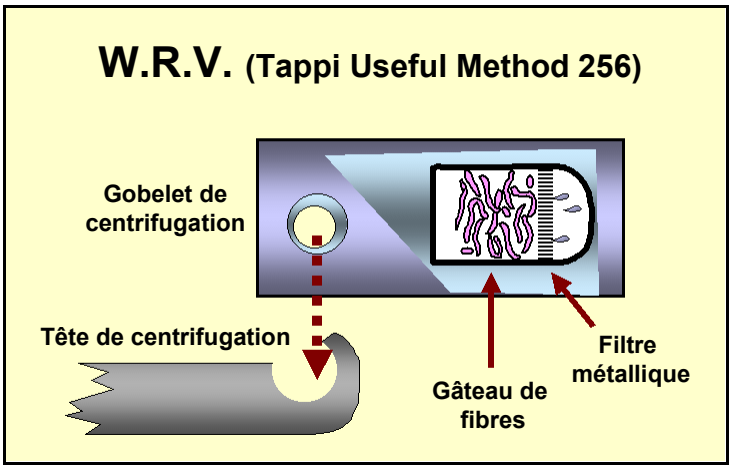


Figure 26 : Schéma du protocole de mesure du W.R.V. selon la norme Tappi Useful Method 256.

I.2.5 Mesures morphologiques

L'analyse des propriétés morphologiques des fibres est réalisée grâce à l'appareil MorFi (TechPap, France). Un volume de suspension fibreuse à analyser (correspondant à 0.3 g de pâte sèche) est introduit dans le système de façon à faire l'analyse sur une concentration de 30 mg/L, les fibres passent une à une dans une cellule de mesure puis devant une caméra, le tout relié à un système de traitement d'image. Celle-ci nous renseigne sur plusieurs mesures des fibres mais également sur certains pourcentages de différents éléments d'une pâte: longueur, largeur, masse linéique, pourcentage de fibres coudées, d'éléments fins (Eymin et al., 2000)…

I.2.6 Mesures de propriétés mécaniques

Celles-ci sont effectuées sur des feuilles de papier de laboratoire ou formettes de 3.14 dm^2 et de 2.36 g ($75g/m^2$). Ces formettes subissent des tests physiques afin d'évaluer la qualité générale et la résistance du papier. La fabrication de ces formettes est réalisée selon la norme ISO 5269-2 :2004 (méthode Rapid-Köthen) et commence par le versement d'une quantité de

pâte à papier diluée égale à 2.36 g en poids sec final dans un mélangeur qui, par aspiration régulière, va plaquer le tapis de fibres sur un tamis. Ensuite, la feuille humide est récupérée et mise à sécher. Les formettes de laboratoire sont séchées sur un appareil Frank à 2 ou 3 sécheurs (Figure 27) puis conditionnées pendant 24h dans une atmosphère à température ambiante de 23°C et une humidité relative de 50% avant que les tests physiques soient pratiqués.

Figure 27 : Appareil Frank pour la fabrication de formettes selon la méthode Rapid Köthen.

Dans notre étude, plusieurs propriétés mécaniques ont été mesurées selon différentes normes:

Détermination du grammage de la feuille : NF ISO 536 : 1995

Epaisseur moyenne de la feuille, masse volumique, volume massique: NF ISO 5270 :1998

Longueur de rupture : NF ISO 1924-2 :1995

Indice de déchirement amorcé : NF EN 21974 :1994

Indice d'éclatement : NF EN ISO 2758 :2004

Zero span à l'état humide : NF ISO 15361 :2000

I.3 Sondes immunologiques utilisées

I.3.1 Anticorps anti-xylane linéaire

I.3.1.1 Obtention de la xylane linéaire

Une arabinoxylane a été extraite et purifiée dans notre laboratoire à partir de l'herbe Alfa (Esparto grass). Les résidus arabinofuranosyles ont été coupés par une hydrolyse sélective par l'acide oxalique. La structure linéaire de la xylane linéaire obtenue a été vérifiée par une analyse par méthylation et spectroscopie RMN du C^{13}.

I.3.1.2 Obtention de l'antisérum

La xylane linéaire a servi d'antigène pour la synthèse d'un antisérum polyclonal chez le lapin. L'antisérum a été préparé au Centre de Bioexpérimentation VALBEX (I.U.T.A, Lyon 1). Deux lapins ont été injectés : une première injection par voie intradermique multipoints, a été réalisée avec 1mg d'antigène dilué dans du PBS (Phosphate Buffer Saline) en présence d'adjuvant complet de Freund. Deux rappels de 1mg d'antigène dilué dans du PBS en présence d'adjuvant de Freund, ont ensuite été réalisés à deux semaines d'intervalle par voie sous-cutanée. Une semaine après la dernière injection, la totalité du sérum de l'animal a été prélevée. La spécificité de cet antisérum a été caractérisée au laboratoire par des tests d'immunodots.

I.3.1.3 Protocole des immunodots

Afin de minimiser la quantité d'anticorps à utiliser, les tests immunologiques ont été pratiqués dans des cuves spectrophotométriques en plastique de 0.5mL selon le protocole décrit par Joseleau et al., en 2004. Pour réduire les contaminations, l'ensemble des expériences est réalisé avec des gants et des pinces munies d'embouts plastifiés.

Des gouttes de 1µL de xylane linéaire de concentrations différentes sont déposées sur des bandelettes de 8 x 50 mmm découpées dans une membrane en nylon chargée positivement (Boehringer, Nylon membranes positively charges, 10x15 mmm). Après séchage à l'étuve à 50°C pendant 4 heures minimum, les bandelettes sont immergées dans du PBS 0.01M puis bloquées dans du PBS/lait (5% pds/vol.) pendant 30 min. Elles sont ensuite incubées dans différentes dilutions de l'antisérum anti-xylane dilué dans du PBS/lait 3% pendant 3h à température ambiante puis une nuit à 4°C (l'ensemble du dispositif est protégé de la dessication par emballage sous plastique scellé). Les membranes sont rincées dans du PBS (5 x 3 min) puis incubées avec la protéine A 20nm (pA-G20, BioCell) diluée au 1/80^{e} dans du tampon PBS contenant de la gélatine de poisson (Teleostean gelatin from Cold Water Fish Skin, SIGMA) diluée à 0.1% pendant 5 heures à température ambiante. Après plusieurs rinçages dans du PBS puis dans l'eau distillée, les bandelettes sont fixées dans une solution aqueuse de glutaraldéhyde 2% et soigneusement rincées à l'eau distillée avant d'être intensifiées à l'argent (SEK 250 BioCell). L'intensification est arrêtée par trempage des membranes dans une solution de thiosulfate de sodium 2.5% selon le protocole du fabriquant.

I.3.2 Anticorps anti-glucomannane

I.3.2.1 Extraction et purification de la glucomannane

L'extraction est réalisée en plusieurs étapes selon le protocole qui suit :
Des copeaux d'Epicéa sont broyés à l'aide d'un broyeur mécanique à couteau (THOMAS) pour obtenir de la sciure.

- **Extraction des tannins, pigments et graisses**

La sciure de bois d'Epicéa est placée dans un système à courant continu (Soxhlet) d'un mélange éthanol : Toluène (1 : 2, V/V) grâce à un circuit d'évaporation par la chaleur et de condensation par refroidissement.

- **Délignification au chlorite de sodium**

30g de chlorite de sodium $NaClO_2$ sont dissous dans l'eau distillée tiède. Cette solution est ajoutée à 100g de sciure sèche d'Epicéa contenue dans un bécher de 2 litres. De l'eau distillée est ajoutée jusqu'à ce que la sciure soit recouverte et que le mélange se fasse correctement sous agitation magnétique. Le bécher de 2 litres est mis au bain-marie à 70°C. 10mL d'acide acétique sont ajoutés au mélange. La réaction de délignification s'accompagne d'un dégagement gazeux (mousse blanche + éclaircissement). Celle-ci dure 1h à 70°C.

Ensuite, la solution est filtrée sous vide. La sciure rincée est remise dans un bécher de 2 litres avec une nouvelle solution de $NaClO_2$ et l'étape de délignification est alors répétée trois fois. Au $4^{ème}$ cycle, la sciure est filtrée une dernière fois et rincée abondamment à l'eau du robinet puis à l'eau distillée jusqu'à ce que le test des chlorures soit négatif. Pour réaliser le test des chlorures, un échantillon d'eau de rinçage de la sciure est récupéré et quelques gouttes de nitrate d'argent $Ag\ NO_3$ y sont ajoutées. La présence de chlorures donne un test positif et un précipité blanc se forme.

- **Extraction des hémicelluloses**

240g de potasse KOH sont dissous avec un peu d'eau distillée. 10g de Borohydrure de sodium Na BH_4 dissous dans un peu d'eau distillée sont ajoutés à la solution de potasse. Lorsque tout est dissout, on complète jusqu'à un volume de 1 litre. La sciure récupérée après délignification est mise en agitation toute la nuit dans cette solution de potasse/borohydrure de sodium : la sciure se colore en marron et gonfle.
La potasse rompt les liaisons faibles de type H et va libérer les chaînes d'hémicelluloses possédant d'un côté une extrémité non réductrice et une extrémité réductrice de l'autre. La fonction aldéhydique est sensible aux pH basiques qui entraînent des phénomènes de « peeling » par un mécanisme de β-élimination alcaline. Ce peeling est néfaste pour l'intégrité des hémicelluloses comme la glucomannane. Pour contrer cet effet, le $NaBH_4$ réduit les fonctions aldéhydiques pour donner une fonction alcool et empêcher ce phénomène de dégradation. La sciure gonfle à cause des liaisons H cassées par le KOH libérant les polysaccharides.

- **Récupération des hémicelluloses**

La solution est filtrée et la sciure est rincée à l'eau : la solution récupérée (solution 1) contient des glucomannanes, des galactoglucomannanes et des xylanes en majorité. A cette étape, la sciure est fortement appauvrie en xylanes.
La sciure est alors traitée par de la soude à 17,5% dans l'eau. 175g de NaOH sont dissout dans un peu d'eau distillée. 40g d'acide borique sont dissouts également dans cette solution et complétés à 1 litre. La solution est versée sur la sciure qui est placée sous agitation pendant toute la nuit.
Le lendemain, cette solution est à nouveau filtrée et récupérée. Celle-ci est versée « goutte à goutte » dans 1 litre d'éthanol d'abord : un précipité se forme et il faut attendre un certain temps pour qu'il décante avant de poursuivre l'opération. Le surnageant limpide est enlevé et de l'éthanol absolu est à nouveau rajouté. Le versement de la solution récupérée peut alors continuer jusqu'à utilisation de 3 volumes d'éthanol absolu.
La solution finale (solution 2) contient les galactoglucomannanes principalement et est conservée en chambre froide.

- **Traitement des deux solutions récupérées**

La solution 2 contient des précipités recouverts de sels cristallisés en excès. Pour les dissoudre, la solution en bouteille est placée sous l'eau tiède. La solution est alors filtrée et les précipités sont récupérés et rincés abondamment à l'eau tiède.
La solution 1 est débarrassée de son surnageant pour récupérer les précipités qui sont ensuite resolubilisés dans l'eau tiède. Cette solution précipités/eau tiède est versée « goutte à goutte » dans de l'éthanol absolu pour conduire à des glucomannanes plus pures : 500mL d'éthanol absolu sont versés dans un erlen de 1 litre avec 10mL d'acide acétique et la solution est versée doucement dans l'éthanol. La solution devient blanche et opaque. Celle-ci est mise à décanter en chambre froide pendant 1 à 2 heures pour favoriser l'agglomération des particules en précipités. Ceux-ci sont très floconneux. L'éthanol est éliminé au maximum. Le reste de la solution est centrifugé afin de récupérer les culots.
Les culots récupérés des deux solutions sont lyophilisés et une hydrolyse acide est réalisée sur un échantillon de chaque produit. Le produit provenant des précipités de la solution 1 est riche en glucomannanes alors que celui provenant des précipités de la solution 2 est riche en xylanes.

- **Séparation des Glucomannanes et des Xylanes sur colonne échangeuse d'ions DEAE-Sephadex A-25**

30g de gel DEAE-Sephadex A-25 sont placés avec un peu d'eau dans un bécher pendant 1 heure. De la laine de verre est mise au fond de la colonne. Le gel est mis à gonfler et versé délicatement dans la colonne jusqu'à ce qu'elle soit remplie. On rince par une solution de NaCl 0.5M puis à l'eau distillée.
300mg de polysaccharides provenant des culots des précipités de la solution 2 sont mélangés dans 30mL d'eau distillée. La solution est mise au bain-marie pour une meilleure dissolution. Le niveau au-dessus de la colonne doit dépasser de 0.5cm. La solution de polysaccharides est déposée délicatement et éluée à l'eau distillée pour ne récupérer que les glucomannanes (les xylanes restent accrochées sur la colonne). Les différentes fractions sont récoltées à la sortie de la colonne et un test de Molish est réalisé sur chacune d'elle. Pour réaliser un test de Molish, 1mL de la fraction est placé dans un petit tube à essai. 1 goutte d'α-Naphtol (en solution à 1% dans l'éthanol) est ajoutée puis 1mL d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré. La

formation d'un anneau violet à l'interface acide sulfurique/solution correspond à un test positif et indique la présence de polysaccharides dans la fraction.

Lorsque le pic de fractions positives au test de Molish a été récolté, l'éluant peut être changé et cette fois, la colonne est éluée par du NaCl 0.5M pour décrocher les xylanes et les récupérer. A nouveau, un test de Molish est réalisé sur chaque fraction et les fractions positives sont réunies.
Chaque pic de fractions positives est mis en dialyse dans de l'eau du robinet pendant toute la nuit pour éliminer les sels. Le lendemain, les solutions dialysées sont lyophilisées et une hydrolyse acide est réalisée sur chacun des deux produits. Le produit provenant de la solution 1 contient majoritairement des xylanes et celui provenant de la solution 2 des galactoglucomannanes.

I.3.2.2 Obtention de l'antisérum

L'antisérum a été préparé au Centre de Bioexpérimentation VALBEX (I.U.T.A, Lyon 1) grâce à un échantillon de glucomannane extrait et purifié selon le protocole décrit ci-dessus à partir de copeaux d'Epicéa. Le protocole d'immunisation est le même que celui décrit précédemment (cf. § I.3.1.2) pour la préparation de l'anticorps anti-xylanes linéaires. Pour évaluer le titre de l'anticorps, des essais ont été réalisés par tests ELISA. Aucun résultat n'a pu être obtenu probablement par absence de fixation de la glucomannane au fond des plaques utilisées. Pour résoudre ce problème, nous avons décidé de réaliser un test d'affinité de l'anticorps par immunomarquage sur antigène isolé inclus dans une résine. Le test est réalisé en MET selon un protocole mis au point antérieurement au laboratoire pour caractériser des anticorps anti-lignines (Ruel et al., 1994 ; Joseleau and Ruel, 1997).

I.3.2.3 Protocole du test d'affinité sur antigène inclus

Cette technique a été mise au point au laboratoire par le Dr. Katia Ruel (Ruel et al., 1994 ; Joseleau and Ruel, 1997).
Une petite quantité de glucommannane séchée par lyophilisation a été incluse dans une capsule de gélatine contenant de la résine LRWhite. Des ultracoupes ont été réalisées et les glucomannanes marquées selon le protocole utilisé pour les marquages en MET. Un grand nombre de dilutions (1/20,1/40,1/80,1/120,1/200,1/400) de l'antisérum anti-GM a été réalisé.

La révélation de l'interaction est effectuée par application d'un marqueur secondaire couplé à l'or colloïdal, visualisable en MET. Le résultat du marquage et donc de l'affinité de l'anticorps pour son antigène est évalué sur photographie par comptage des grains d'or.

II- Observation en Microscopie Optique

II.1 Coloration de la lignine et de la cellulose

Ce protocole est réalisé sur coupes semi-fines (1,5 µm) d'échantillons de fibres de bois inclus dans la résine LRW et récupérées dans une goutte d'eau distillée sur lame de verre à température ambiante. Les coupes sont chauffées sur une surface chaude jusqu'à leur adhésion complète sur la lame. Ensuite, une goutte d'une solution de bleu Astra 0.1% dans l'eau distillée est appliquée sur les coupes pendant 8 à 10 minutes. Celles-ci sont alors rincées plusieurs fois à l'eau distillée. Puis, une goutte d'une solution de safranine est appliquée et les coupes sont laissées à température ambiante pendant 10 minutes. La safranine est alors rincée plusieurs fois à l'eau distillée et les coupes séchées sur une surface chaude. Une goutte de milieu de montage (Biomount Cat. No. 17894, EMS) est délicatement posée sur les coupes et celles-ci sont recouvertes par une lamelle en verre. Un poids est ajouté au-dessus de la lamelle pour maintenir les coupes à plat. Ce protocole est également applicable sur des fibres de bois fraîches. Les lames sont observées avec un microscope optique (Microscope droit Zeiss Axioplan 2). Les éléments cellulosiques apparaissent colorés en bleu par le bleu Astra alors que les éléments lignifiés sont colorés en rouge par la safranine.

II.2 Observation en lumière polarisée

Des coupes semi-fines (1,5 µm) d'échantillons de fibres de bois inclus dans la résine LRW ou des fibres de bois fraîches peuvent être observées entre lame et lamelle de verre avec une goutte de milieu de montage (Biomount Cat. No. 17894, EMS) avec le microscope optique (Microscope droit Zeiss Axioplan 2) en mode « lumière polarisée ». Ainsi, la cellulose contenue dans la paroi des fibres qui est en grande partie cristalline est facilement observée.

III- Observation en Microscopie Confocale à Balayage Laser (M.C.B.L)

Les observations en MCBL sont réalisées sur microscope confocal à balayage laser Leica TCS SP, équipé d'un objectif x40 à immersion à huile. Le laser Hélium/Néon (Laser He/Ne) est employé et à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (rouge lointain). Pour détecter la fluorescence de notre sonde fluorescente Streptavidin FluoProbes 630 (FP-AU2870-INTERCHIM), les échantillons sont observés avec des filtres à fluorescence Alexa 633 (lumière d'excitation à 632 nm et lumière d'émission à 647 nm). Les images numériques sont récupérées et traitées grâce au logiciel Leica Confocal Software.

IV- Préparation des échantillons pour la M.E.B.

Une préparation des échantillons est nécessaire pour pouvoir avoir une bonne observation en trois dimensions de leur micromorphologie de surface. Par nature, les échantillons biologiques contiennent de l'eau et sont plus ou moins mous. Ils nécessitent donc une préparation plus attentive qui vise à les déshydrater sans en détruire la paroi des cellules afin de supporter les conditions d'observation s'effectuant sous vide. De plus, comme tous les échantillons destinés à être observés en Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.), ceux-ci doivent être conducteurs. Pour cela, ils doivent donc subir une préparation spécifique en plusieurs étapes.

IV.1 Contournement du point critique

La première étape est une étape de fixation et de déshydratation progressive des cellules tout en s'efforçant d'en conserver les structures pour que l'on puisse observer l'échantillon dans un état aussi proche que possible de l'état d'origine. Le fixateur utilisé est l'alcool éthylique. L'échantillon est mis à tremper pendant 15 minutes dans des bains successifs d'éthanol (0, 20, 40, 60, 80, 90, 100% dans l'eau distillée) + 2 bains de 20 min dans l'éthanol absolu 100% + 1 bain de 60 minutes et doit toujours être immergé.

La deuxième étape de cette préparation consiste en un séchage progressif et non destructif, capital pour les échantillons biologiques pour ne pas altérer leur structure d'origine par des

phénomènes de racornissement qui engendreraient un écrasement général des parois des fibres de bois de manière irréversible. Pour cela, un contournement du point critique au CO_2 des échantillons est réalisé dont le principe est de passer de l'état liquide à l'état gazeux sans transition de phase visible, c'est-à-dire en évitant les discontinuités des propriétés physico-chimiques observées lors du franchissement de la courbe d'équilibre liquide-gaz.

Durant la transformation de phase liquide - gazeux, la tension de surface entre le gaz et le liquide peut endommager les tissus. Un moyen de contourner cette tension de surface est de passer directement de l'état subcritique à l'état supercritique en contournant le point critique. Dans la phase supercritique, la densité du gaz et du liquide sont identiques. Le passage liquide-gaz se fait donc en douceur. Le principe consiste donc à remplacer l'eau dont le point critique est très élevé par du dioxyde de carbone, plus couramment utilisé. La température et la pression sont progressivement élevées jusqu'à ce que la solution soit supercritique et le liquide se transforme en gaz sans endommager les tissus. L'intégrité cellulaire est ainsi préservée.
De manière pratique, les échantillons préalablement déshydratés sont placés dans un portoir et restent immergés dans de l'éthanol absolu. Ce portoir est mis, à son tour, dans un caisson maintenu par un système de refroidissement entre 10°C et 14°C (le CO2 n'est liquide qu'en dessous de 16°C) où il est fermé hermétiquement. Le CO_2 liquide remplit le caisson indiquant une pression comprise entre 50 et 70 bars. Une fois le caisson complètement rempli, le CO_2 s'échappe par l'ouverture d'une valve jusqu'à un niveau où les échantillons restent immergés et l'éthanol est ainsi expulsé. Cette opération de remplissage et d'expulsion du CO_2 est répétée environ dix fois. Ensuite, un courant continu de CO_2 doit passer pendant 3 à 5 minutes et le caisson est à nouveau complètement rempli et laissé en l'état pendant 2 heures pour que la substitution des liquides s'opère.

Le niveau de CO2 est à nouveau abaissé progressivement puis la température du bain thermostaté maintenant le caisson à température constante est peu à peu montée jusqu'à 37°C (température supérieure à celle du point critique du CO2). La pression monte petit à petit dans le caisson jusqu'à pratiquement 90 bars. Le ménisque du CO2 liquide a disparu. Un système de valve permet au CO2 gazeux de s'échapper. Quand la pression est tombée à zéro (pression atmosphérique), la porte arrière du caisson est ouverte et les échantillons sont retirés. Ceux-ci doivent être maintenus à sec dans un dessiccateur et métallisés le plus rapidement possible.

IV.2 Conductivité des échantillons

Les échantillons biologiques doivent être rendus conducteur électrique par dépôt d'une couche mince d'or à leur surface par utilisation d'un évaporateur d'or avant d'être observés en MEB. Ces échantillons sont naturellement transparents sous le faisceau d'électrons utilisé par le microscope et cette préparation supplémentaire a pour but de les rendre opaques aux électrons et d'obtenir des images en trois dimensions des spécimens. Les parties d'un échantillon non recouvertes par cette couche d'or vont être traversées par les électrons sans qu'aucune image ne soit observée et en plus, l'échantillon sera partiellement détruit.

IV.3 Observation en M.E.B.

Les observations en MEB sont réalisées sur microscope électronique à balayage Jeol JSM 6100 avec une acquisition des images numériques grâce au logiciel « Analysis ».

V- Préparation des échantillons pour la M.E.T.

Celle-ci est nécessaire afin de fixer et d'inclure les échantillons frais de pâte à papier en l'état, en préservant l'ultrastructure des fibres et des éléments fins, et permettre ainsi une observation microscopique correcte dans des conditions sous vide.

V.1 Fixation aldéhydique

Les différents échantillons de bois ou de pâtes à papier, obtenus au C.T.P. et utilisés dans notre étude, ont été immédiatement transférés au laboratoire et ont subi une étape de fixation afin de supprimer toute possibilité de dégradations par des contaminations bactériennes ou fongiques et de conserver les échantillons dans leur état d'origine.

La méthode de fixation aldéhydique réticule les constituants internes protéiques du matériel étudié, tout en préservant leur réactivité avec les réactifs chimiques et/ou les anticorps utilisés pour les marquages cytochimiques et immunocytochimiques. L'utilisation d'un mélange contenant 0.2% de glutaraldéhyde (TAAB) et 2% de paraformaldéhyde (Merck) dans un tampon phosphate de sodium 0.1M pH 7.0-7.04 a été retenue car elle est un bon compromis

entre la conservation de l'ultrastructure et le maintien de l'antigénicité des molécules cibles. Le protocole de fixation est le suivant et se déroule à température ambiante :

Les échantillons de pâte sont placés dans un carré de toile à bluter (SAATIFIL PA 20/19W HF PW, Nylon 100%) de maille 20µm pour ne pas perdre les différents éléments qui la composent : les fibres et les éléments fins, et pour faciliter leur transfert dans les réactifs successifs. Le mélange de fixation doit être préparé juste avant la manipulation dans un tampon phosphate frais contenant de l'azote hydrure de sodium (agent anti-bactérien) NaN_3 2 mM. La fixation dure 2 heures à température ambiante avec plusieurs alternances vide/entrée d'air pour une meilleure pénétration du fixateur dans l'échantillon, puis d'une nuit à 4°C. Le matériel est ensuite rincé dans 4-5 bains de tampon phosphate 0.05 M pH 7.4 de 15 min chacun puis, lavé dans 3 bains de 15 min d'eau distillée.

V.2 Déshydratation

La résine employée dans notre protocole d'inclusion est une résine LRWhite (London Resin White) de type acrylique et partiellement hydrophobe (compatible avec 12% d'eau). Les échantillons doivent donc être déshydratés par plusieurs passages dans différents bains d'éthanol de concentration croissante de 20 min (25%, 50%, 70%, 80% et 90%).

V.3 Imprégnation

La résine utilisée est une résine acrylique (LRWhite Hard; Sigma : L-9899), choisie pour sa capacité à conserver l'antigénicité des protéines tout en ne donnant que peu de bruit de fond (Newman et al., 1983).

Les échantillons sont progressivement imprégnés de résine par passage dans des bains successifs de 30 min dans des solutions résine/éthanol LRW (1/3, 1/1, 2/3, résine pure préalablement dégazée v/v), à température ambiante. Le bain de résine pure doit ensuite être prolongé une nuit à 4°C. Cette résine est stable sous le faisceau d'électrons et son utilisation est facile. Un des intérêts supplémentaire de cette résine est son hydrosolubilité partielle qui permet de ne pas déshydrater totalement les échantillons et qui favorise ainsi la conservation de l'antigénicité.

V.4 Inclusion

L'inclusion consiste essentiellement à remplacer le milieu aqueux intracellulaire par un milieu solide amorphe permettant d'augmenter la consistance mécanique d'ensemble des tissus fixés afin de pouvoir les débiter en tranches fines sans qu'ils ne s'écrasent ou ne se déchirent.
Un prélèvement de chaque échantillon ayant subi les précédents traitements est placé au fond d'une capsule de gélatine (TAAB) de 5.5 mm de diamètre et d'un volume de 0.3 mL contenant 0.15 à 0.2 mL de résine 100% dégazée au préalable. Une étiquette numérotée y est ajoutée et la capsule fermée en emprisonnant le moins d'air possible car l'oxygène inhibe la polymérisation. Les gélules sont alors placées dans un four à 50°C pendant 24h.

V-5 Ultramicrotomie

Les échantillons inclus sont débités en coupes transversales ultrafines (environ 50nm d'épaisseur) à l'aide d'un ultramicrotome (ultramicrotome Leica UC6) et d'un couteau en diamant d'angle de coupe 45° à réservoir d'eau (Figure 28). Les ultracoupes sont récupérées sur grilles en cuivre (ou en or) de 200 mesh préalablement carbonées ou sur anneaux en plastique, selon l'utilisation ultérieure.

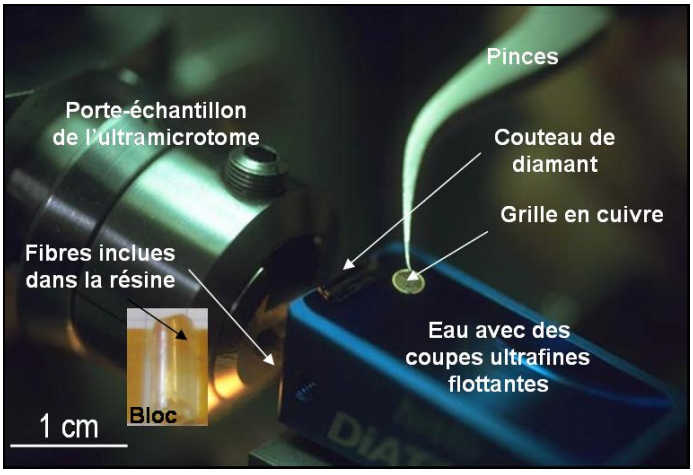


Figure 28 : Technique d'obtention et de récupération de coupes ultrafines avec un ultramicrotome.

VI- Marquage des ultracoupes pour la M.E.T.

Les réactions de marquage qui ont été réalisées sur ultracoupes récupérées soit sur anneaux en plastique, soit sur grille en cuivre, sont des réactions de surface.

VI.1 Contraste du relief des ultracoupes

Les atomes principaux C, H, O et N constituant la matière organique ne sont que faiblement opaques aux électrons, il est donc nécessaire d'augmenter le contraste des échantillons pour pouvoir observer leur ultrastructure en Microscopie Electronique à Transmission (MET) en fixant des atomes lourds (Uranium par exemple) sur les structures. Ce type de marquage est réalisé sur des ultracoupes d'échantillon ayant préalablement subi une fixation aldéhydique selon le protocole décrit précédemment et récupérées sur grilles en cuivre carbonnées, par passage des coupes pendant 2 minutes et 30 secondes sur une solution d'acétate d'uranyle (EMS) à 2.5% (p/v) dans l'eau. Les grilles sont ensuite rincées rapidement sur l'eau distillée puis séchées sur papier filtre. Ce marquage n'est pas spécifique et l'acétate d'uranyle vient juste se fixer dans les microaspérités à la surface de l'échantillon, accentuant le contraste sous le faisceau d'électron. Dans ces conditions, l'action de l'acétate d'uranyle correspond à une coloration négative. Ce marquage est rapide et efficace pour une observation succincte d'un échantillon car il reste sensible aux électrons et disparaît après un temps prolongé sous le faisceau.

VI.2 Marquage cytochimique : le P.A.T.Ag

P.A.T.Ag : Periodic Acid Thiocarbohydrazide silver proteinate

Cette technique permettant la mise en évidence de la majorité des polysaccharides (Thiery, 1967) a été adaptée au matériel végétal (Reis et Roland, 1974 ; modifiée par Ruel et al., 1977) et permet d'obtenir un marquage des parois secondarisées lignifiées.
Le principe est basé sur l'oxydation périodique des fonctions alcool vicinales des oses (Figure 29). L'acide périodique provoque l'ouverture des cycles osidiques créant ainsi des fonctions aldéhydes. Ces dernières réagissent avec un composé soufré, la thiocarbohydrazide

(TCH). Le protéinate d'argent vient complexer les atomes de soufre transparents aux électrons. Les grains d'argent (50Å de diamètre), denses aux électrons ainsi présents permettent de visualiser spécifiquement les polysaccharides ayant réagi. Tous les polysaccharides possédant des liaisons α- ou β- (1→2), (1→4) et (1→6) sont réactifs alors que les polysaccharides à liaison β- (1→3) (callose) ne le sont pas car ils ne possèdent pas d'alcools vicinaux permettant la coupure de la liaison glycol par le périodate.

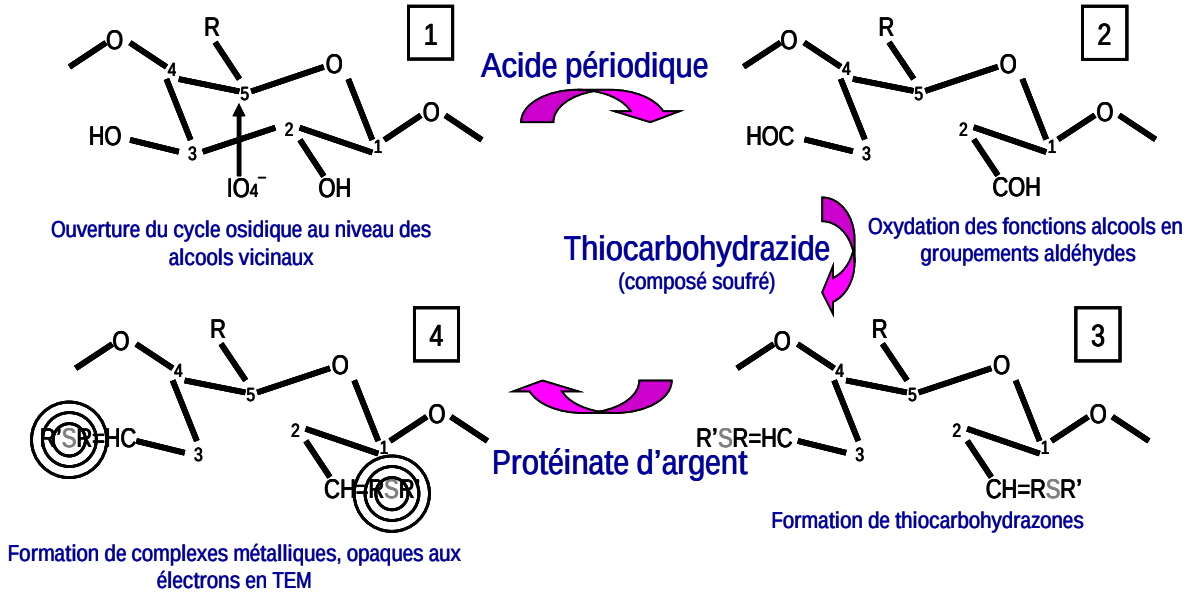


Figure 29 : Principe du marquage des polysaccharides en MET par la technique du P.A.T.Ag.

Ce type de marquage est réalisé à température ambiante. Pratiquement, les ultracoupes récupérées sur anneaux en plastique, sont mises à flotter sur une solution d'acide périodique (Merck) à 5% (p/v) dans de l'eau distillée durant 1h30 min. Après 5 rinçages de 3 minutes dans l'eau distillée, les coupes sont transférées sur une solution de Thiocarbohydrazide TCH (Polaron Equipment Limited) à 0.2% (p/v) dans l'acide acétique 20% pendant 48h. Les coupes sont ensuite soigneusement rincées par flottage sur des solutions d'acide acétique de concentrations décroissantes : 20%, 10%, 5% et 2.5%. Ce gradient de concentrations d'acide acétique permet d'éviter un choc osmotique. Les coupes sont ensuite passées sur de l'eau distillée (4 fois 5 min) puis incubées pendant 30 min à l'obscurité sur une solution de protéinate d'argent (Prolabo) à 1% (p/v) dans l'eau distillée. Les coupes sont finalement rincées sur plusieurs bains d'eau distillée avant d'être transférées sur grilles carbonées.

VI.3 Marquage immunocytochimique

La technique du marquage immunocytochimique est basée sur l'aptitude que possède un anticorps à se lier spécifiquement à son antigène. L'interaction antigène-anticorps dépend de nombreuses forces attractives intermoléculaires et est donc très sensible aux variations de pH d'où l'importance de la molarité et du pH des tampons utilisés lors de nos expériences.

Il s'agit d'un marquage de surface indirect en deux étapes qui s'effectue sur ultracoupes et donc après inclusion de l'échantillon. Les coupes sont récupérées sur anneaux en plastique. Le complexe anticorps-antigène est rendu opaque aux électrons par un marqueur secondaire (anticorps anti-espèce ou protéine A) couplé à l'or colloïdal (Figure 30).

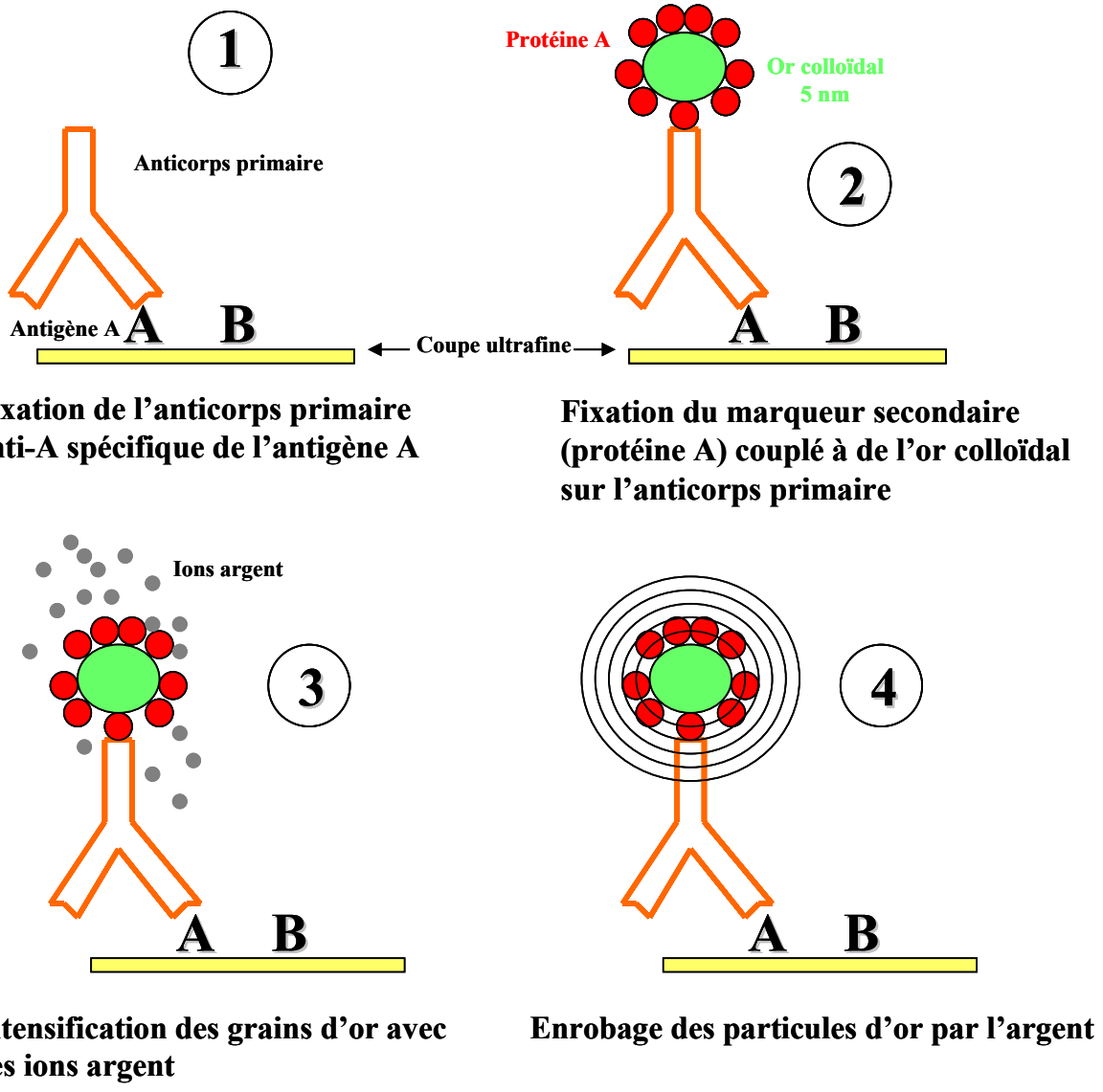


Figure 30 : Principe du marquage immunocytochimique indirect en deux étapes (en haut) et de l'intensification à l'argent de la taille des grains d'or (en bas) selon un protocole mis au point précédemment au laboratoire (Ruel et al., 1994).

Le marquage est réalisé sur des anneaux en plastique dans lesquels flottent les coupes. Les incubations sont réalisées sur des gouttes de 50 µL des différents réactifs disposés sur du parafilm et protégés de la dessiccation pendant toute la durée de l'expérience. Le tampon de travail est le TBS_{500} (Tris-HCl 0.01 M pH 7.6, NaCl 500 mM) préparé à partir de sachets prédosés de chez Sigma.

Les coupes sont d'abord incubées sur une solution de glycine (Prolabo Rhône Poulenc) 0.15 M dans le tampon TBS_{500} pendant 15 min, afin de bloquer les interactions non-spécifiques avec les aldéhydes du fixateur qui n'auraient pas été éliminés après fixation, puis elles sont rincées sur quatre bains de TBS_{500} de 3 min chacun.

Les interactions non-spécifiques protéines-protéines sont bloquées par une incubation de 30 à 40 min sur une solution de lait écrémé déshydraté (Régilait) 5% (p/v) dans le TBS_{500}. Les coupes sont alors incubées sur la solution d'anticorps primaire dilué dans la solution de blocage (TBS_{500}/lait 5%). L'incubation a lieu 3 h à température ambiante plus une nuit à 4°C. Afin de déterminer la concentration de l'anticorps permettant d'obtenir la réponse spécifique optimale, plusieurs dilutions sont effectuées en parallèle. Pratiquement, la première gamme de dilution réalisée doit être large puis le résultat est affiné par des dilutions plus resserrées autour de la zone optimale.

L'interaction avec le marqueur primaire est suivie de cinq rinçages de 3 min sur le TBS500 et trois rinçages de 2 min sur le Tris-HCl.

Les coupes sont ensuite mises à flotter durant 90 min sur le marqueur secondaire [protéine A couplée à des grains d'or colloïdal (Auroprobe EM pA-5nm, Biocell)] dilué au 1/25e dans le tampon Tris-HCl/gélatine de poisson (Sigma) 0.25% (p/v). Les coupes sont rincées quatre fois 2 min sur le Tris-HCl et trois fois 1 min sur l'eau distillée avant d'être post-fixées pendant 5 à 10 min sur une solution de glutaraldéhyde 2% dans de l'eau distillée pour stabiliser les complexes antigène-anticorps-marqueur secondaire. Les coupes sont ensuite rincées sur 4 bains de 2 min d'eau distillée.

L'utilisation de grains d'or de 5 nm permet d'obtenir un marquage plus dense qu'avec de l'or de 10 nm et il est alors préférable d'amplifier la taille des grains d'or par une intensification à l'argent à l'aide d'un kit commercial (intenSE^{TM} M Silver Enhancement Kit, Amersham Life

Science). Cette technique introduite en immunocytochimie (Holgate et al., 1983 ; Danscher et Norgaard, 1983) repose sur le principe suivant : des ions argent sont ajoutés à un révélateur photographique classique. Ces ions et les molécules réductrices d'hydroquinones du révélateur viennent adhérer à la surface des particules d'or (Figure 29). Après avoir perdu leurs électrons, les molécules d'hydroquinones se détachent permettant à de nouvelles molécules de venir adhérer et ainsi de suite. Les particules d'or sont ainsi progressivement encapsulées par l'argent.

Le mélange (1/1, v/v) des deux constituants du kit est réalisé juste avant l'utilisation. La taille du grain d'argent formé autour du grain d'or dépend de la température et de la durée de l'incubation. Il faut se situer en dessous d'une limite conduisant à la formation de grains d'argent ailleurs que sur les grains d'or (bruit de fond). Une incubation de 7 à 11 min à 22°C suivie d'un rinçage sur l'eau distillée (8 fois 2 min) donnent une bonne intensification spécifique. Les coupes sont ensuite transférées sur grilles en cuivre carbonées et contrastées par l'acétate d'uranyle 2% selon la méthode décrite précédemment. Deux contrôles sont réalisés :

- un contrôle en absence d'anticorps primaire, pour montrer que l'anticorps secondaire est bien spécifique de l'anticorps primaire.
- un contrôle en remplaçant le sérum immun par le sérum pré-immun pour montrer la spécificité de l'anticorps primaire pour son antigène.

VI.4 Observation en M.E.T. et photographie

Les observations en MET sont réalisées à 80 kV sur microscope électronique à transmission Philips CM200 Cryo. Les micrographies sont réalisées sur des plans films Kodak (E.M. film 4489) et développées à l'aide du révélateur kodak D19 (solution stock diluée 1/3 (v/v) dans l'eau ; 4 min 30 à 20°C). Les négatifs sont tirés sur papier Agfa (tirage automatique, rapidoprint).

VII- Analyse quantitative des oses

Plusieurs méthodes de dosage des teneurs en oses ont été utilisées au cours de ces travaux.

VII.1 Dosage global selon la méthode de Dubois

La méthode de Dubois et al. (1956), adaptée aux pâtes à papier dans ces travaux, est destinée à déterminer la teneur en glucides totaux d'un échantillon de pâte à papier. Le phénol, en présence d'acide sulfurique, réagit avec les glucides en donnant une coloration jaune-orangé.
Chaque échantillon correspond à environ 1mL de suspension de pâte à papier, filtré à travers un morceau de toile blutée de maille 20µm. Ce premier filtrat est à nouveau filtré dans un filtre plat de maille 0,2µm. Le filtrat récupéré ne contient donc aucun élément fin et aucune fibre susceptible de perturber les mesures.
A 200 µL de filtrat sont ajoutés 200 µL d'une solution de phénol 5%. Après agitation jusqu'à clarification totale, 1 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré est ajouté rapidement directement dans la solution. Le mélange réactionnel est homogénéisé à l'aide d'un vortex et mis à ébullition pendant 10mn puis laissé au repos pendant 30mn à l'obscurité. L'absorbance de chaque tube est lue sur un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 490nm contre un témoin où le filtrat de pâte à papier est remplacé par 200 µL d'eau distillée.
L'évaluation des oses monomères présents dans les échantillons analysés est réalisée par comparaison à une courbe étalon de référence, tracée à partir de dosages du glucose de quatre solutions à concentrations différentes de glucose, effectués selon la méthode de Dubois et al.

VII.2 Analyse par hydrolyse acide totale H_2SO_4 72%

Ce protocole est réalisé lorsque l'on est en présence d'un échantillon contenant beaucoup de cellulose, difficilement hydrolysable, comme c'est le cas dans les pâtes à papier, qui nécessitent des conditions d'hydrolyse fortes. Le principe consiste en une première étape d'hydrolyse des polyosides pariétaux des fibres de bois par l'acide sulfurique concentré, suivie d'une post-hydrolyse par l'acide sulfurique dilué. Les oses neutres ainsi libérés sont dérivés en acétates d'alditols qui sont, par la suite, séparés et quantifiés par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

- **Hydrolyse des polyosides**

L'échantillon de fibres de bois à analyser est d'abord broyé par un broyeur à billes (Fisher Bioblock Scientific MM 200) afin d'obtenir une poudre fine dans laquelle les polyosides sont plus facilement accessibles pour l'acide sulfurique. Environ 10 mg d'échantillon en poudre

contenant les polyosides sont placés dans un tube en verre. 180 µL d'acide sulfurique H_2SO_4 72% y sont ajoutés puis le tube est placé à une température de 25°C pendant 3 à 4 heures avec une agitation manuelle à intervalles réguliers au moyen d'une tige en verre à bout rond. Le mélange est alors dilué avec la solution d'étalon interne (inositol 1mg/mL dans l'eau distillée) de façon à amener la concentration de H_2SO_4 à 1M. Cette solution est alors hydrolysée dans un bain d'huile à 100°C pendant 6 heures.

- **Réduction des oses**

Après hydrolyse, les oses se retrouvent sous forme de monomères libres. Ils sont soumis à une réduction qui transforme leurs fonctions aldéhydes en fonctions alcools, ce qui permet l'ouverture des cycles et supprime ainsi le phénomène d'équilibre conformationnel des cycles et la mutarotation. L'intérêt pratique de cette réduction en alditols est de ne donner qu'un pic par ose en CPG.

L'acide sulfurique est alors neutralisé par ajout de carbonate de baryum $BaCO_3$ afin de précipiter les ions sulfates. Le contrôle de cette neutralisation se fait par lecture du pH de la solution. Ensuite, le mélange est filtré sur un petit entonnoir en porcelaine muni d'un petit disque de papier filtre de manière à éliminer le $BaCO_3$ et le $BaSO_4$ en suspension. La solution reste assez opaque malgré la filtration. Une goutte d'ammoniaque NH_4OH 50% est ajoutée jusqu'à obtenir un pH basique. Enfin, la réduction est effectuée par ajout de borohydrure de sodium $NaBH_4$ et le mélange est laissé à décanter pendant une nuit. La partie limpide de la solution est récupérée et transvasée dans un ballon en verre. La solution est alors neutralisée avec de l'acide acétique 50% (4 à 5 gouttes) jusqu'à ce que le pH soit neutre (≈ 6) puis la solution est concentrée à sec par évaporation à l'évaporateur rotatif.

- **Acétylation des alditols**

1 ou 2mL de méthanol chlorhydrique (1% d'acide chlorhydrique dans le méthanol) sont ajoutés à la solution pour sécher l'eau et la solution est alors concentrée à sec par évaporation. Cette étape est répétée deux fois. Puis, 1mL d'un mélange 50%/50% de pyridine (catalyseur de l'acétylation) et d'anhydride acétique est ajouté dans le ballon et celui-ci est placé dans un bain d'huile à 100°C pendant 1 heure. Le ballon est alors retiré et un peu d'eau distillée est ajoutée pour refroidir la solution. La solution est évaporée. Cette étape est répétée

encore deux fois afin d'éliminer l'excès d'anhydride acétique et de pyridine. Ensuite, un peu d'éthanol 95% est versé dans la solution afin de la sécher et d'éliminer les dernières traces de pyridine suivi d'une évaporation à sec. Enfin, les alditols acétates sont repris dans 1mL de chloroforme. 1µL de cette solution est injecté à l'aide d'une seringue dans le chromatographe à phase gazeuse (Chromatographe Agilent 6850) afin d'analyser les différents oses et d'obtenir des spectres permettant d'évaluer leur proportion.

- **Séparation des oses par CPG**

La séparation des oses est réalisée par CPG dans les conditions suivantes :

- chromatographe : Agilent 6850, injecteur seringue à aiguille
- colonne : capillaire macrobore SP 2380, garnie d'une phase stationnaire de grande polarité (poly : 90% biscyanopropyl/10% cyanopropylphényl siloxane), 30m x 0.53mm de diamètre interne
- températures : injecteur : 260°C et détecteur : 280°C
  colonne : 195°C au départ puis montée en température de 2.5°C/mn jusqu'à une température finale de 225°C
- gaz vecteur : azote
- détection : ionisation de flamme

Un échantillon de référence contenant 1mg/mL d'oses (rhamnose, fucose, arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose, inositol) a été préalablement introduit dans le chromatographe et la séparation de ces oses de référence par CPG a été mémorisée permettant de calculer le coefficient de réponse de la colonne par rapport à l'inositol ainsi que d'évaluer les différentes quantités d'oses de l'échantillon.

VII.3 Analyse par hydrolyse acide partielle TFA 2N

Ce protocole est réalisé lorsque l'on est en présence d'un échantillon contenant beaucoup de cellulose, difficilement hydrolysable, et qu'on veut connaître la teneur en oses des polysaccharides non cellulosiques de l'échantillon. Ce protocole nécessite des conditions d'hydrolyse plus douces que le précédent. Le principe consiste en une première étape d'hydrolyse des polyosides pariétaux des fibres de bois par l'acide trifluoracétique, puis les

oses neutres ainsi libérés sont dérivés en acétates d'alditols qui sont séparés et quantifiés par Chromatographie en Phase Gazeuse (C.P.G.), comme décrit précédemment.

- **Hydrolyse des polyosides isolés**

Environ 10 mg de matériel sont placés dans un ballon L'acide trifluoracétique TFA 2N (CF_3-COOH) est ajouté. L'acide trifluoracétique est issu de l'acide acétique CH_3-COOH qui est un acide faible où les 3H ont été remplacés par 3F, créant ainsi un acide fort (où l'équilibre est modifié et tend plus vers la formation des ions H^+) et volatile. Ceci permet de réaliser une hydrolyse acide partielle et rapide puisque cet acide sera facilement évaporé pour la suite du protocole.
Une solution d'étalon interne d'inositol 1mg/mL (10mg inositol + 10mL TFA 2N) est préparée. 1mL de cette solution est ajouté dans le ballon soit 1mg d'inositol. Le ballon est alors placé dans un bain d'huile à 100°C pendant 4 heures.

- **Réduction des oses et acétylation**

L'acide doit être évaporé pour récupérer uniquement les oses. Lorsque tout est évaporé, de l'eau distillée est ajoutée dans le ballon et une autre évaporation est effectuée. Cette étape est normalement répétée jusqu'à ce que la solution finale soit neutre.
La réduction et l'acétylation des oses sont effectuées comme décrit précédemment.

CHAPITRE III :

Influence de différents procédés papetiers sur l'intégrité des fibres de bois et la qualité du papier

INFLUENCE DE DIFFERENTS PROCEDES PAPETIERS SUR L'INTEGRITE DES FIBRES DE BOIS ET LA QUALITE DU PAPIER

I- Introduction

Les propriétés physiques des produits finis fabriqués par l'industrie du bois tels que le papier sont largement liées aux caractéristiques intrinsèques des fibres qui le constituent. Par conséquent, il est important d'améliorer notre compréhension sur les relations entre l'organisation des fibres, leurs modifications dues aux différents traitements papetiers, et les propriétés physiques du papier fabriqué à partir de ces fibres. En particulier, les propriétés mécaniques sont déterminantes pour l'usage que l'on veut faire des papiers. Les différents traitements auxquels sont soumises les fibres pendant la fabrication des pâtes et papiers induisent des altérations morphologiques et ultrastructurales dues à l'élimination de certains constituants de la paroi cellulaire ainsi que des éléments microfibrillaires. L'impact des procédés papetiers sur les fibres peut être étudié à l'échelle ultrastructurale grâce à la Microscopie Electronique à Transmission (MET) car cet outil non destructif et de haute résolution permet d'avoir accès à la structure interne des fibres et d'évaluer les modifications internes de la paroi des fibres après différents traitements, à l'échelle de la microfibrille de cellulose.

Récemment, les contraintes économiques et environnementales ont développé l'utilisation des fibres recyclées, ce qui a introduit, un autre niveau de modifications et d'altérations des fibres dû aux dommages consécutifs qu'elles subissent pendant leur première utilisation mais aussi à tous les traitements répétitifs de leurs recyclages multiples. D'où la nécessité d'étudier l'influence de ce procédé ainsi que ceux qui le précèdent sur les modifications de l'organisation ultrastructurale des parois des fibres papetières. Dans tous ces procédés, les fibres sont soumises à de nombreuses altérations chimiques, mécaniques et quelquefois biologiques qui peuvent être observées au niveau micromorphologique (Brändström et al., 2005).

Les balles de papiers usagés sont constituées à partir de différentes matières premières, qui sont différentes sortes de papiers et cartons, dont l'analyse des composants conduit en règle générale à 70% de pâtes d'origine chimique et à 30% de pâtes dites mécaniques. Les bois

résineux sont les plus utilisés dans la fabrication du papier dans l'hémisphère nord. Il a donc été choisi de prendre comme matériel de référence une pâte chimique kraft écrue d'Epicéa. Prenant en compte la diversité des types de pâtes entrant dans les papiers et cartons, plusieurs conditions de cuisson ont été réalisées au laboratoire ainsi que sur les installations pilotes du CTP pour constituer le matériel de nos études d'évolution des fibres en fonction des traitements.

Dans un premier temps, les propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de ces fibres ayant subi différents types de traitements, ont été mesurées. Dans un deuxième temps, les caractéristiques micromorphologiques des fibres provenant en premier lieu de la pâte kraft écrue de référence puis, de différents traitements appliqués par la suite, ont été établies par des observations en MET. Cette approche a nécessité l'utilisation de marqueurs spécifiques tels que le marquage chimique des polysaccharides (PATAg) qui a permis d'avoir accès à la structure interne des fibres et d'évaluer le degré de délamination et de microfibrillation de la paroi des fibres (Thiery, 1967 ; Ruel et al., 1977 ; Ruel et al., 1981). Ainsi, des corrélations ont pu être établies entre la morphologie et la micromorphologie des fibres et, l'évolution des propriétés mécaniques du papier.

II- Démarche expérimentale

De nombreux procédés interviennent dans la fabrication des pâtes à papier et au cours du recyclage. La première étape de la fabrication d'une pâte kraft vierge est **la cuisson**. Cette première étude a permis d'étudier l'influence de ce procédé ainsi qu'un second paramètre de la cuisson kraft : l'influence du degré de délignification des fibres ou **indice kappa**. Pour étudier l'influence de ces deux paramètres sur la structure, la micromorphologie des fibres et leur comportement lors de la formation du papier, des pâtes kraft écrues de différents indices kappa (environ 50, 40 et 30), obtenus suivant des conditions de cuisson plus ou moins différentes de copeaux d'Epicéa, ont été fabriquées (cf. Chap. Matériel et Méthodes).

Une deuxième étape très importante destinée à augmenter la cohésion du papier est **le raffinage**. Une seconde partie de notre étude a consisté à raffiner les pâtes obtenues précédemment à différentes intensités au moulin PFI selon la norme ISO 5264-2 :2002 afin d'observer les effets du raffinage et de son intensité par rapport à la pâte initiale non raffinée.

La progression du raffinage a été contrôlée par mesure du degré Schopper-Riegler (°SR) selon la norme ISO 5267-1 :1999 pour atteindre des degrés de raffinage de 25°SR, 35°SR et 45°SR (Tableau 4).

	Kappa 50		**Kappa 40**		**Kappa 30**	
	R° PFI	**°SR**	**R° PFI**	**°SR**	**R° PFI**	**°SR**
Brute	**0**	**12**	**0**	**13**	**0**	**12**
SR°25	**5500**	**25**	**5000**	**25**	**4000**	**21**
SR°35	**8000**	**34**	**7500**	**34**	**6000**	**25**
SR°45	**10000**	**44**	**9500**	**41**	**8500**	**38**

Tableau 4 : Tableau récapitulatif du raffinage des ***pâtes humides*** à différents indices kappa (R° PFI = nombre de rotations au moulin PFI, °SR = degré Schopper-Riegler).

Pour la fabrication d'une pâte kraft vierge, ces étapes restent indispensables mais une autre étape peut s'ajouter à celles-ci : **le séchage**. Tel est le cas d'une usine non intégrée ne fabriquant pas sa pâte elle-même mais la recevant d'une autre papeterie sous forme de balles séchées (pâte marchande). La pâte sèche doit alors être remise en suspension dans l'eau, dans un pulpeur, afin d'obtenir une suspension fibreuse destinée au raffinage et à la fabrication du papier. Le séchage est une étape non négligeable du point de vue de la modification interne de la fibre de bois. Dans le cas de la fabrication d'une pâte recyclée, les papeteries reçoivent des balles de papier de diverses origines et tous ces papiers ont donc également subi au moins une étape de séchage de par leur première ou leurs multiples fabrications.

Dans notre étude, l'influence de cette étape a été évaluée par le séchage à l'air libre des pâtes kraft obtenues après cuisson, jusqu'à un degré de siccité de 90%. Ces pâtes séchées ont été réhydratées dans l'eau puis ont subi les mêmes étapes de raffinage que les pâtes non séchées (Tableau 5).

	Kappa 50		Kappa 40		Kappa 30	
	R° PFI	°SR	R° PFI	°SR	R° PFI	°SR
Brute	**0**	**18**	**0**	**18**	**0**	**19**
SR°25	**5500**	**25**	**5000**	**21**	**4000**	**27**
SR°35	**8000**	**34**	**8000**	**33**	**8500**	**35**
SR°45	**10000**	**42**	**10000**	**47**	**10000**	**46**

Tableau 5 : Tableau récapitulatif du raffinage des ***pâtes séchées*** à différents indices kappa.

Le procédé de **recyclage** débute lorsqu'un papier va être désintégré en milieu aqueux pour qu'une nouvelle feuille de papier soit fabriquée. Cette étape propre au recyclage a été étudiée ici par la fabrication de formettes à partir des différentes pâtes kraft raffinées à plusieurs degrés d'intensité. Ces premières formettes ont ensuite été désintégrées pour fabriquer, à partir de chaque nouvelle pâte humide, de nouvelles formettes. Dans notre approche, le procédé de recyclage a été reproduit par la fabrication des formettes à partir d'une pâte kraft d'indice kappa connu n'ayant subi aucun raffinage, la désintégration de ces formettes dans l'eau puis la formation de nouvelles formettes (Figure 31).

Toute la partie technique a été effectuée au CTP, en laboratoire. Ensuite, pour chaque étape décrite ci-dessus, des essais physiques ont été réalisés sur des formettes d'une densité de 70g/m^2 (2,36g) préparées à partir de chacune de ces pâtes selon la méthode Rapid-Köthen (norme ISO 5269-2 :2004) afin d'établir leurs propriétés mécaniques. En parallèle, une étude morphologique des fibres a également été réalisée sur chacune de ces pâtes grâce à l'analyseur de fibres MorFi (Eymin et al., 2000) développé par le CTP, Techpap et l'EFPG (Ecole Française de Papeterie de Grenoble) qui nous a fourni des indications quantitatives sur les dimensions et le comportement des fibres en suspension ainsi que sur la diversité des éléments fibreux constitutifs des pâtes. De plus, des échantillons de pâte kraft ont été prélevés (Figure 31) pour effectuer des analyses visuelles des caractéristiques micromorphologiques des fibres en MET. Pour cela, tous ces échantillons ont été soumis à la préparation nécessaire à ce type de microscopie. Enfin, des corrélations ont été établies entre les propriétés mécaniques du papier, les observations faites en microscopie électronique et celles réalisées avec l'analyseur de fibres MorFi (Figure 31).

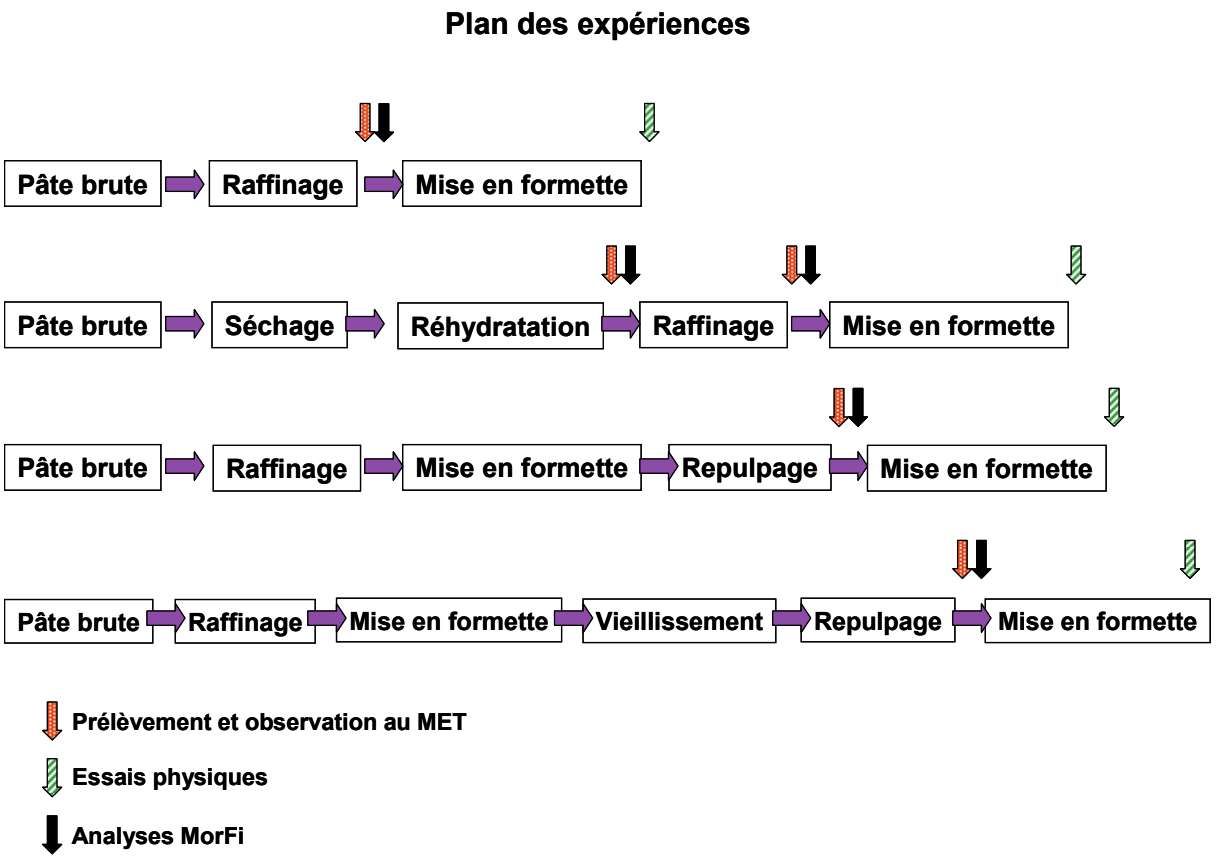


Figure 31 : Plan des expériences réalisées pour l'étude des procédés de cuisson, de raffinage, de séchage, de recyclage et de vieillissement d'une pâte kraft d'Epicéa. Les flèches colorées montrent les étapes auxquelles ont été effectués les prélèvements de pâte liquide (flèches rouge et noires) et l'analyse de la qualité du papier (flèche verte).

III- Influence de différents procédés papetiers

III.1 Influence du procédé de cuisson kraft

La qualité du produit fini (le papier) dépend de la matière première utilisée, des méthodes de cuisson, de mise en pâte et de blanchiment mais également des conditions finales de la formation de la feuille. Le procédé de cuisson kraft est la première étape importante de cette chaîne de fabrication. Au cours de ce procédé, des températures et des pressions très élevées sont utilisées et, il a été constaté qu'une partie plus ou moins importante de la masse de la matière première (constituants des fibres) était dissoute et qu'ainsi le potentiel de résistance des fibres était diminué par deux (Surma-Ślusarska and Danielewicz, 2003). Une cuisson

kraft conventionnelle est divisée en trois phases caractérisées par différents types de réactions (Kleppe, 1970).

Dans la phase initiale de délignification, du fait du pH basique et de la température élevée, des pertes importantes d'hémicelluloses de masse moléculaire faible ainsi qu'une dégradation des carbohydrates se produisent (= phénomène de « peeling alcalin »). La lignine de la paroi secondaire est alors préférentiellement dissoute (Procter et al., 1967). Pendant la phase en masse, le taux de dissolution de la lignine reste élevé (environ 90%) (Sjöstrom, 1993). Vers la fin de la cuisson (phase résiduelle), la sélectivité de l'élimination de la lignine est basse et a été attribuée à plusieurs facteurs (Laine et al., 1996).

Le but de cette partie est de comparer la composition des différentes fractions de la pâte, les paramètres morphologiques des fibres et les propriétés mécaniques du papier de trois types de pâte kraft d'Epicéa qui diffèrent considérablement par leur degré de délignification : 50, 40 et 30. Tous ces paramètres peuvent également être comparés pour les mêmes pâtes ayant subi des étapes de raffinage, de séchage, de recyclage et de vieillissement. L'influence spécifique de chacune de ces étapes sera traitée plus précisément dans des parties spécifiques sur la pâte kraft d'indice kappa 30 car cette valeur de kappa correspond à une pâte conventionnelle.

III.1.1 Influence du procédé de cuisson kraft sur les propriétés mécaniques du papier

Une comparaison des quatre propriétés mécaniques du papier les plus couramment utilisées en papeterie a été réalisée à partir de formettes de 2,36g fabriquées avec les trois pâtes kraft d'Epicéa de kappa 50, 40 et 30 non raffinées et raffinées à plusieurs intensités.

	Kappa 50	**Kappa 40**	**Kappa 30**
longueur de rupture (km)	**7576**	**7411**	**7115**
indice d'éclatement (kPa.m^2/g)	**4.3**	**4.5**	**4.4**
indice de déchirement (mN.m^2/g)	**20.5**	**21**	**22.9**
zéro span humide (kN/m)	**11.51**	**11.53**	**11.50**

Tableau 6 : Valeurs des propriétés mécaniques de papiers fabriqués à partir de pâtes écrues d'Epicéa d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30) et non raffinées.

D'après le Tableau 6, les papiers fabriqués à partir des pâtes kraft non raffinées de différents indices kappa ne présentent pas vraiment de variations significatives pour l'indice d'éclatement et le zéro span. Au contraire, si l'on considère la longueur de rupture, le papier fabriqué à partir de la pâte non raffinée d'indice kappa 50 montre que celle-ci est plus élevée que les deux autres pâtes reflétant une cohésion plus forte entre les fibres composant le papier. De plus, ce même papier a un indice de déchirement légèrement inférieur aux deux autres pâtes, indiquant une certaine vulnérabilité des fibres face à cette contrainte.

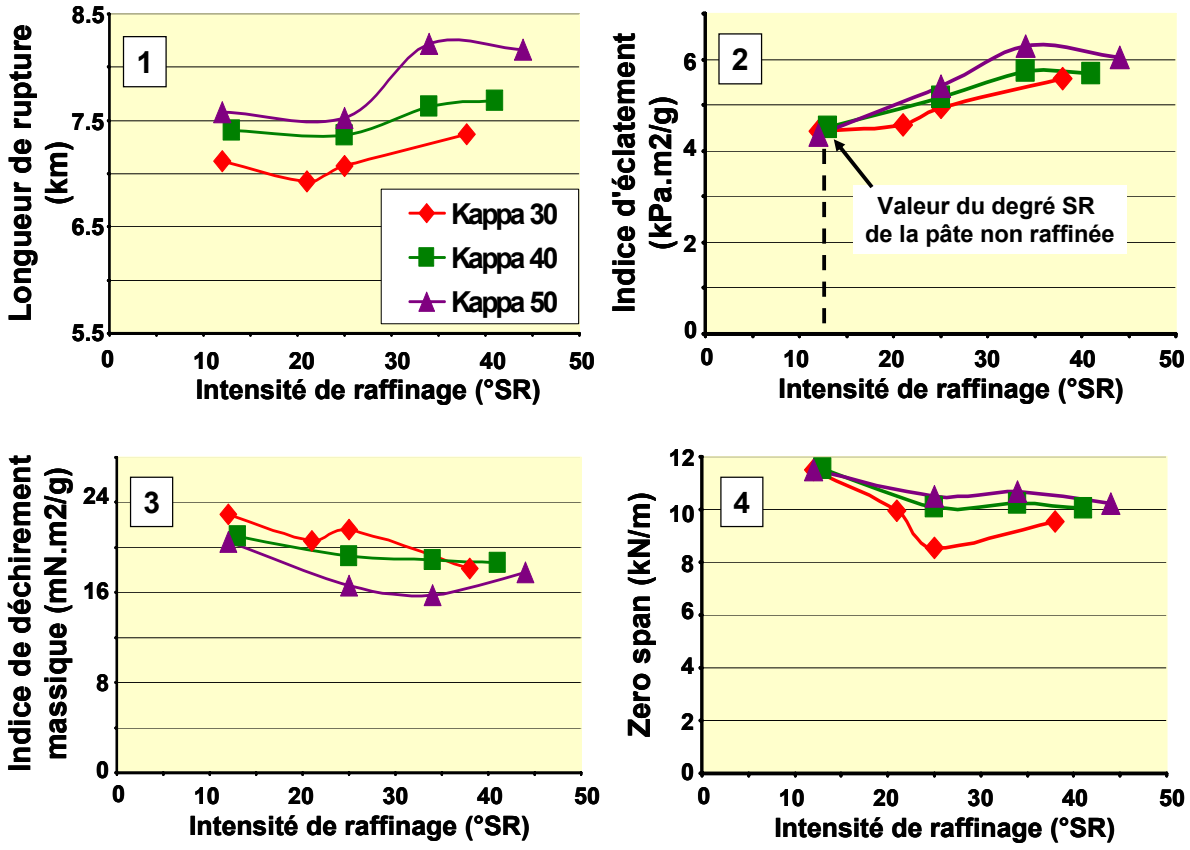


Figure 32 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques de papiers fabriqués à partir de pâtes d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30). 1- longueur de rupture (km), 2- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), 3- indice de déchirement (mN.m^2/g), 4- zéro span (kN/m).

Après application de plusieurs étapes de raffinage d'intensité croissante, la même tendance de variation de longueur de rupture entre les papiers est observée (Figure 32, 1). Par contre, l'indice d'éclatement du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 50 montre une légère supériorité (5.42kPa.m^2/g contre 5.17→kappa 40 et 4.96→kappa 30) suggérant la meilleure cohésion de celui-ci (Figure 32, 2). Ce papier a également un indice de déchirement qui montre une moins grande résistance (16.6mN.m^2/g contre 19.2→kappa 40 et 21.6→kappa 30) (Figure 32, 3). Quant à l'évolution de son zéro span par rapport aux deux

autres pâtes, celui-ci reste toujours supérieur (10.48kN/m contre 10.07→kappa 40 et 8.53→kappa 30) témoignant d'une dégradation générale de la fibre moins importante (Figure 32, 4).

III.1.2 Influence du procédé de cuisson kraft sur les caractéristiques morphologiques des fibres

Une comparaison de la composition de la pâte et des caractéristiques morphologiques des fibres des trois pâtes kraft d'Epicéa (50, 40 et 30) a été réalisée par analyse d'images réalisée avec l'appareil MorFi.

	Kappa 50	Kappa 40	Kappa 30
nombre de fibres (million/g)	**2.6**	**2.8**	**3.2**
pourcentage d'éléments fins (%)	**31.3**	**32.9**	**28.5**
longueur des fibres pondérée en surface (mm)	**2.73**	**2.68**	**2.65**
largeur des fibres (µm)	**31.8**	**31.9**	**31.9**
pourcentage de fibres coudées (%)	**8.3**	**10.1**	**10**

Tableau 7 : Valeurs des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition de pâtes écrues d'Epicéa d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30) et non raffinées.

Le Tableau 7 montre que la pâte kraft non raffinée d'indice kappa 50 (contenant le plus de lignine) contient moins de fibres par gramme de pâte sèche. Au contraire, la pâte d'indice kappa 30 possède un taux d'éléments fins inférieur aux deux autres et ses fibres sont plus courtes que celles des autres pâtes. Cela est défavorable pour les liaisons interfibres lors de la formation du papier et pourrait expliquer l'infériorité de la longueur de rupture de ce papier comparé à ceux fabriqués à partir des deux autres pâtes.

Cependant, ces différentes pâtes non raffinées ne présentent pas de différence dans la largeur de leurs fibres ni dans leur teneur en fibres coudées. D'après ces premières constatations, la pâte d'indice kappa 50 possède moins de fibres que la pâte d'indice kappa 30 car les fibres contenant le plus de lignine sont moins fragiles et subissent moins de coupures pendant le procédé de cuisson. Le taux d'éléments fins de la pâte d'indice kappa 30 est inférieur car les

pâtes d'indices kappa supérieurs, ayant plus de lignine, se cassent moins mais subissent, de ce fait, plus de dégradations de surface libérant plus de particules en suspension. De plus, la pâte à plus grande teneur en lignine est composée de fibres plus longues, ce qui justifie leur plus grande résistance.

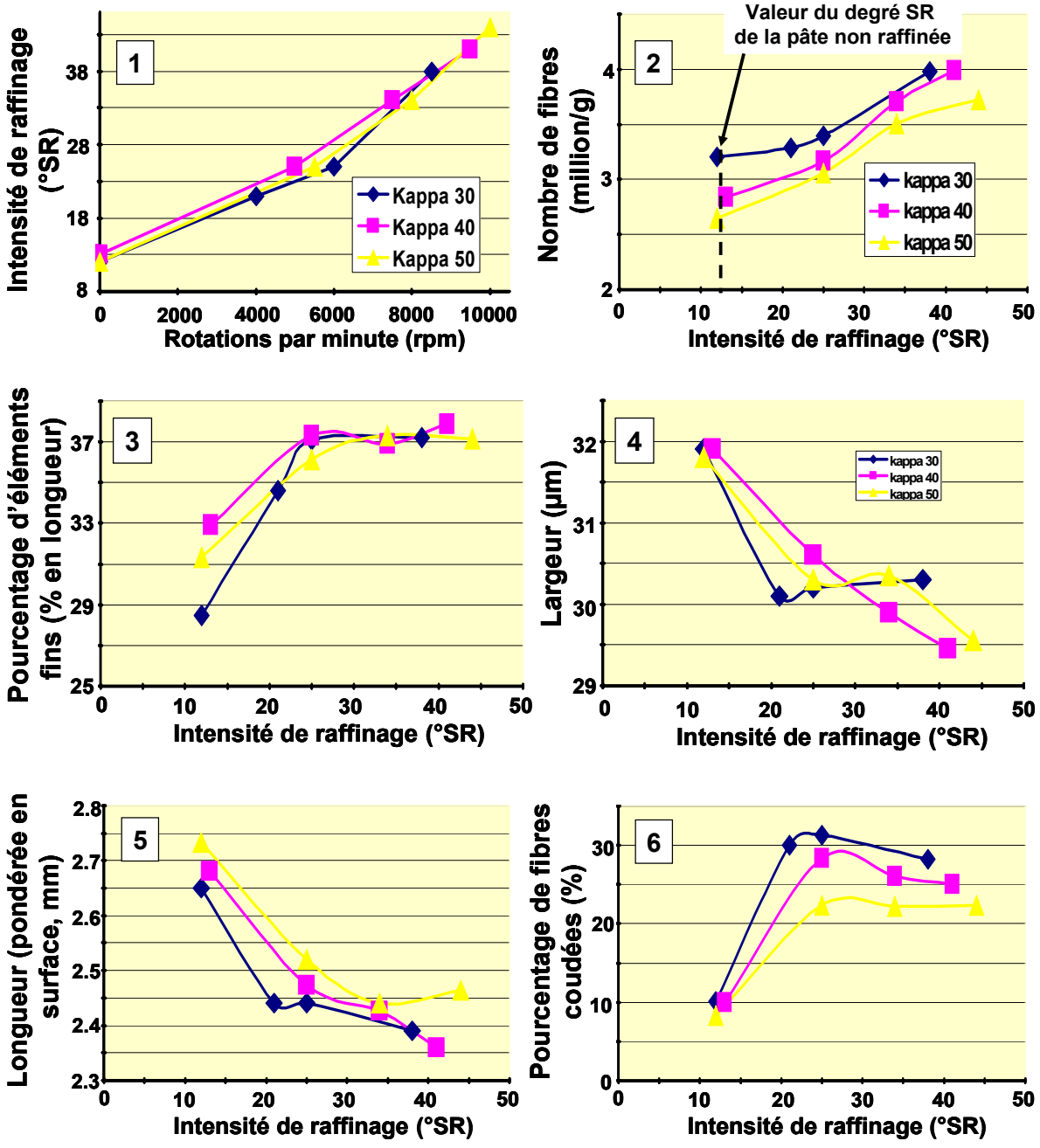


Figure 33 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition de pâtes d'indices kappa croissants (30, 40 et 50). 1-largeur des fibres (µm), 2-longueur des fibres pondérée en surface (mm), 3-pourcentage de fibres coudées (%), 4-pourcentage d'éléments fins (%), 5-nombre de fibres (million/g), 6-Intensité et énergie de raffinage (°SR en fonction des rpm).

Si l'on considère ces mêmes pâtes au cours d'un raffinage de plus en plus intense, il semble que l'énergie nécessaire (nombre de rotations par minute) pour atteindre chaque intensité de raffinage soit la même (Figure 33, 1). La Figure 33, 2 montre que la pâte kraft d'indice kappa 50, raffinée à plusieurs degrés croissants, contient toujours moins de fibres par gramme de pâte sèche comparée aux pâtes d'indices kappa inférieurs indiquant une plus grande résistance de ses fibres. Par contre, le taux d'éléments fins de la pâte kraft d'indice kappa 30 augmente dès la première étape de raffinage jusqu'à atteindre le même palier que les autres pâtes. Le raffinage crée donc une érosion puissante de la surface de toutes les fibres, qu'elles soient ou non riches en lignine (Figure 33, 3).

Sans rentrer dans les détails des effets du raffinage sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte car une partie sera consacrée un peu plus loin à ceux-ci, il est possible de voir qu'avec une intensité de raffinage croissante, la largeur des fibres de ces différentes pâtes ne varie pas vraiment en fonction du taux de lignine résiduelle (Figure 33, 4). A l'inverse, la pâte d'indice kappa 30 est composée de fibres plus courtes (Figure 33, 5).

D'un autre côté, il peut être noté que le pourcentage de fibres coudées des trois pâtes augmente dès la première étape de raffinage jusqu'à un palier, mais ce palier est inférieur dans le cas de la pâte d'indice kappa 50 (22% contre 26% →kappa 40 et 30% →kappa 30), ce qui montre que les fibres les moins délignifiées sont moins sensibles aux déformations qu'engendre le procédé de raffinage (Figure 33, 6) du fait de l'effet protecteur de la lignine. Dans ce cas, bien que les fibres de la pâte d'indice kappa 30 soient plus courtes et que les liaisons interfibres ne soient pas aussi bonnes que dans les autres papiers (longueur de rupture faible), les fibres de ce papier sont beaucoup plus coudées que les autres. Or, les fibres coudées ont une capacité de dépliement au niveau de l'angle que forme le coude, conférant ainsi à celles-ci une possibilité d'étirement que les fibres droites n'ont pas (Horn and Setterholm, 1990 ; Peterson et al., 2001). Ceci pourrait fournir une explication à la plus grande résistance au déchirement du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 (Page et al., 1985). Les fibres de ce papier ont également déjà subi beaucoup de dommages par les précédents traitements au niveau de leurs zones de faiblesse (points faibles, ponctuations aréolées…) alors que celles qui forment le papier des pâtes d'indice kappa supérieurs possèdent encore toutes ces zones de fragilité, susceptibles de se casser lors du déchirement du papier. Les dommages subis par les fibres de la pâte d'indice kappa 30 sont d'ailleurs confirmés par l'évolution du zéro span mesuré à partir du papier par rapport aux

deux autres pâtes car celui-ci reste toujours inférieur témoignant d'une dégradation de la fibre plus importante.

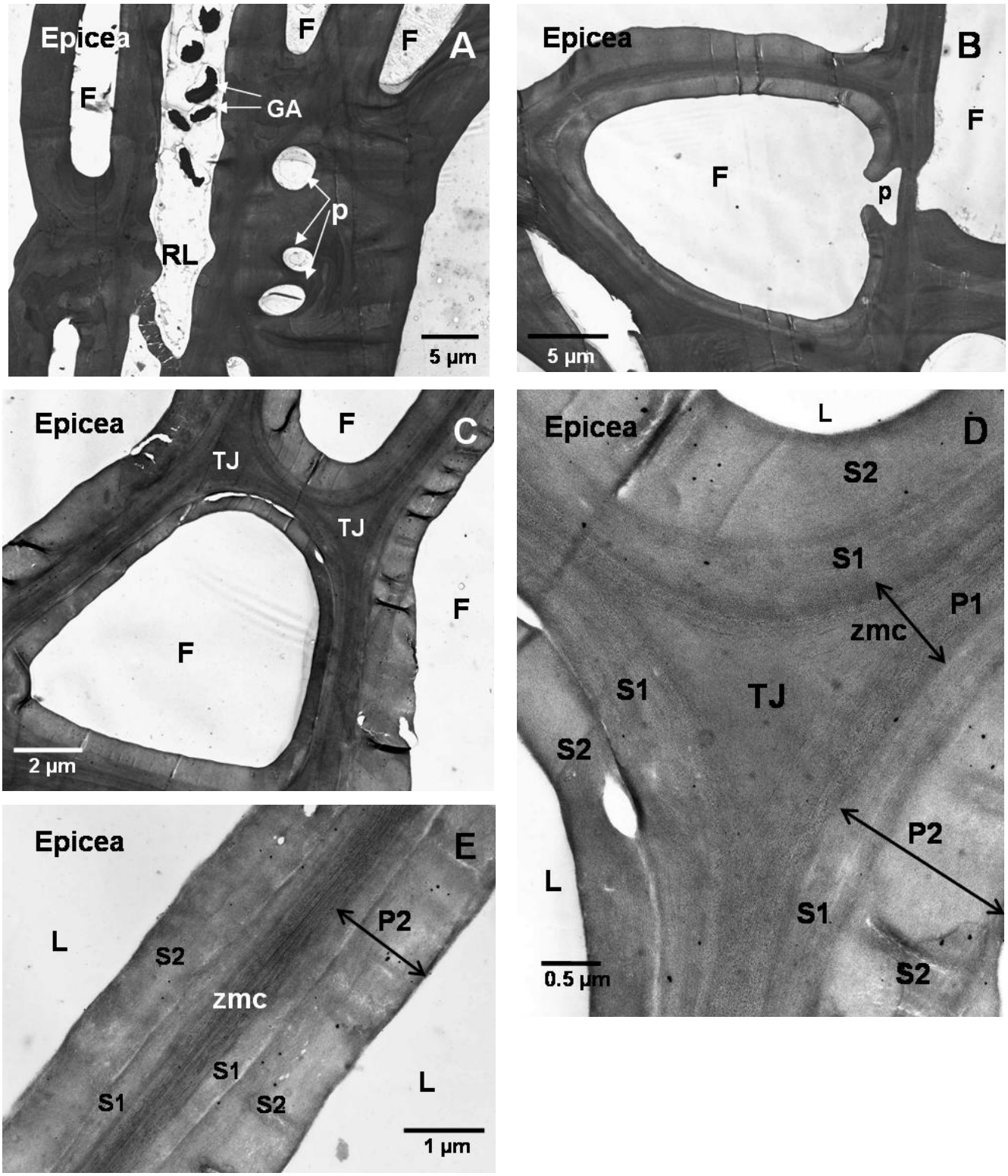
III.1.3 Observation de la micromorphologie des fibres

Des échantillons de fibres issues des copeaux de bois d'Epicéa de départ et de la pâte kraft écrue non raffinée d'indice kappa 30 ont été observées en MET après un contraste au PATAg (Thiery, 1967 ; Ruel et al., 1981), afin de définir l'impact du procédé de cuisson kraft sur l'intégrité et l'ultrastructure des fibres. D'une manière générale, l'indice kappa 30 est celui d'une pâte conventionnelle et en plus, du fait de la complexité expérimentale de la MET, seule la pâte de kappa 30 a été observée.

Dans les copeaux de bois, les fibres sont liées les unes aux autres par la zone mitoyenne composite qui comprend la lamelle moyenne (ciment intercellulaire) et la paroi primaire. Cette couche mixte est riche en lignine et assure l'imperméabilité des cellules en permettant de maintenir une bonne cohésion entre elles (Figure 34, A à E). Chaque fibre est constituée de deux parois : la paroi primaire et la paroi secondaire, elle-même comprenant trois sous couches S1, S2 et S3 (S3 n'est pas toujours présente) (Figure 34, D et E). D'après les observations en MET, les différentes couches cellulaires semblent être très rigides, solidement liées les unes aux autres. Leur ultrastructure révèle une excellente association des microfibrilles de cellulose qui les constituent.

Après le traitement chimique de cuisson kraft, les fibres ont subi un bouleversement ultrastructural car elles se sont individualisées et ont perdu, pour la plupart, leur zone mitoyenne composite (Figure 34, F et G). En effet, l'association de soude et de sulfate de sodium, dans laquelle cuisent les copeaux de bois à des température et pression élevées, à pour effet de dissocier les fibres les unes des autres en dissolvant une partie de la lignine. Comme la lamelle moyenne est riche en lignine, elle va disparaître dans la liqueur de cuisson, entraînant avec elle la paroi primaire. Dans certains cas, la zone de transition entre S1 et S2 est fragilisée, entraînant la séparation de ces deux sous couches (Figure 34, G). Cela résulte en un amincissement de la paroi des fibres.
La cohésion entre les microfibrilles de cellulose semble également avoir été modifiée par le procédé de cuisson kraft car des zones de délaminations apparaissent dans la structure interne

de la paroi secondaire des fibres et entre des zones encore intactes (Figure 34, F). De plus, des déchirements très localisés se forment dans la largeur de la sous couche S2 de la paroi secondaire (Figure 34, G). Toutes ces zones d'altérations sont dues en partie à la dissolution de la lignine et des hémicelluloses par le procédé de cuisson kraft.



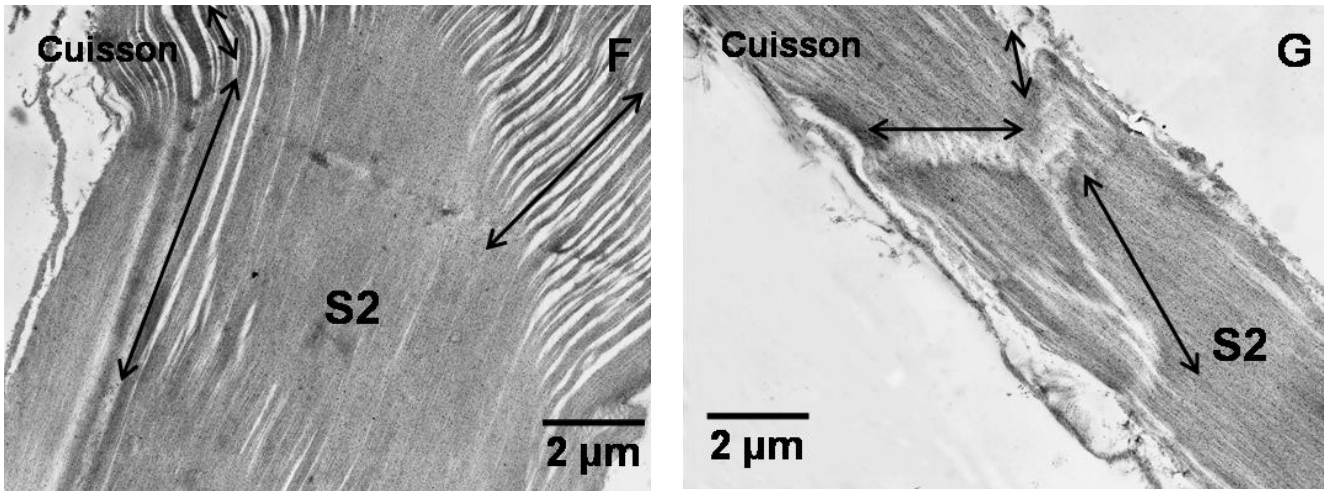


Figure 34 : Impact du procédé de cuisson kraft sur l'ultrastructure des fibres de bois d'Epicéa. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [G]. [A] à [E] Fibres issues de copeaux de bois d'Epicéa. [F] et [G] Fibres de bois issues de la cuisson kraft ayant donné une pâte d'indice kappa 30, présence de zones de délaminations et de faiblesse (doubles flèches). F : fibre, RL : rayon ligneux, L : lumen, P1 : paroi primaire, P2 : paroi secondaire, S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre, S2 : sous couche S2, zmc : zone mitoyenne composite (P1 + lamelle moyenne), TJ : triangle de jonction, GA : grain d'amidon, p : ponctuation.

En effet, dans des échantillons de fibres de bois résineux, aucune molécule de lignine n'est indépendante mais toujours associée à des carbohydrates. Dans des fibres de bois résineux issues de pâte kraft écrue, 85% à 90% de la lignine résiduelle est liée de manière covalente aux carbohydrates (Figure 35) (Iiyama et al., 1994) et principalement à des xylanes et des glucomannanes (Lawoko, 2005). Les agents chimiques, après élimination de la zone mitoyenne composite, peuvent pénétrer encore plus facilement à l'intérieur de la paroi des fibres, notamment par les ponctuations aréolées, et l'élimination d'une partie des lignines internes va entraîner d'autres composants tels que des hémicelluloses avec pour conséquence de dissocier les microfibrilles de cellulose. Le ciment ayant disparu à certains endroits de la paroi, des points de rupture vont apparaître entre les microfibrilles de cellulose et des délaminations vont se produire.

D'un autre côté, une différence dans la sensibilité au traitement alcalin existe entre les différents types de liaison de base dans les complexes lignine-carbohydrate (LCC) (Westermark and Gustafsson, 1994 ; Lawoko et al., 2004). Effectivement, dans la pâte kraft écrue de bois résineux, il existe trois types principaux de liaisons dans les LCC :

- les liaisons ester : les xylanes possèdent sur leur chaîne principale de nombreux substituants acide glucuronique pouvant créer des liaisons ester avec les molécules de lignine, sensibles aux traitements alcalins telle que la cuisson kraft et donc facilement hydrolysables.

- les liaisons éther : les glucomannanes et les xylanes peuvent être liées par ce type de liaison grâce à leurs fonctions –OH aux molécules de lignine. Elles sont très résistantes aux traitements acides et alcalins.

- les liaisons phénylglycosidiques : elles peuvent lier les fonctions –OH terminales des chaînes d'oses (xylanes et glucomannanes) aux fonctions phénol des lignines et sont hydrolysées par des traitements acides.

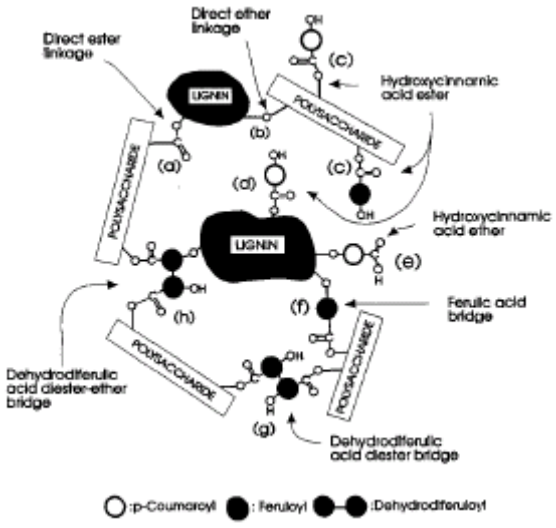


Figure 35 : Diagramme schématique selon Iiyama et al., montrant les liaisons covalentes possibles entre les polysaccharides et la lignine dans les parois (Iiyama et al., 1994). ○, PCA ; ●, FA ; ●-●, acide déhydrodiférulique. a : liaison ester directe ; b : liaison éther directe ; c : acide hydroxycinnamique estérifié aux polysaccharides ; d et e : acide hydroxycinnamique estérifié à la lignine ; f : pont acide férulique ester-éther ; g : pont acide dehydrodiférulique diester ; h : pont acide dehydrodiférulique diester-éther.

Comme la liaison ester est sensible à l'alcalinité alors que les deux autres types de liaison sont connus pour être stables lors d'un traitement alcalin et survivre à l'hydrolyse pendant la cuisson kraft, les xylanes auraient une plus grande solubilité que les glucomannanes en conditions alcalines. Ainsi, après une cuisson kraft à indice kappa élevé (50), la majorité de la lignine résiduelle est liée aux xylanes alors qu'après une cuisson kraft à indice kappa faible (30), beaucoup de xylanes sont solubilisées contrairement aux glucomannanes et la majorité de la lignine résiduelle est alors liée aux glucomannanes (Lawoko et al., 2004). Cette élimination de certaines hémicelluloses, en plus de celle des lignines, pourrait également expliquer l'ouverture de la paroi interne des fibres sous forme de délaminations à des endroits localisées.

Des échantillons de fibres issues des pâtes non raffinées et raffinées d'indice kappa 30 et 50 ont été observées en MET après un contraste au PATAg, afin de discerner des différences dans la micromorphologie des fibres. Ces différences auraient pu apporter des explications partielles supplémentaires à l'évolution des propriétés mécaniques des papiers correspondants, en relation avec la teneur en lignine résiduelle après le procédé de cuisson kraft. Malheureusement, aucune différence évidente n'a pu être notée concernant les pâtes non raffinées.

En revanche, des éléments des pâtes d'indices kappa éloignés 30 et 50 et raffinées à un degré SR de 25 ont montré quelques caractéristiques intéressantes.

Les éléments fins de la pâte kraft d'indice kappa 30 ont une structure qui est en moyenne plus courte et plus fine (Figure 36, A) que celle des éléments fins de la pâte d'indice kappa 50 qui ont une structure généralement allongée et épaisse (Figure 36, B). De plus, pour le kappa 30, les microfibrilles de cellulose semblent plus individualisées les unes par rapport aux autres contrairement à celles de la pâte kappa 50 qui sont plus liées les unes aux autres et forment des éléments plus solides.

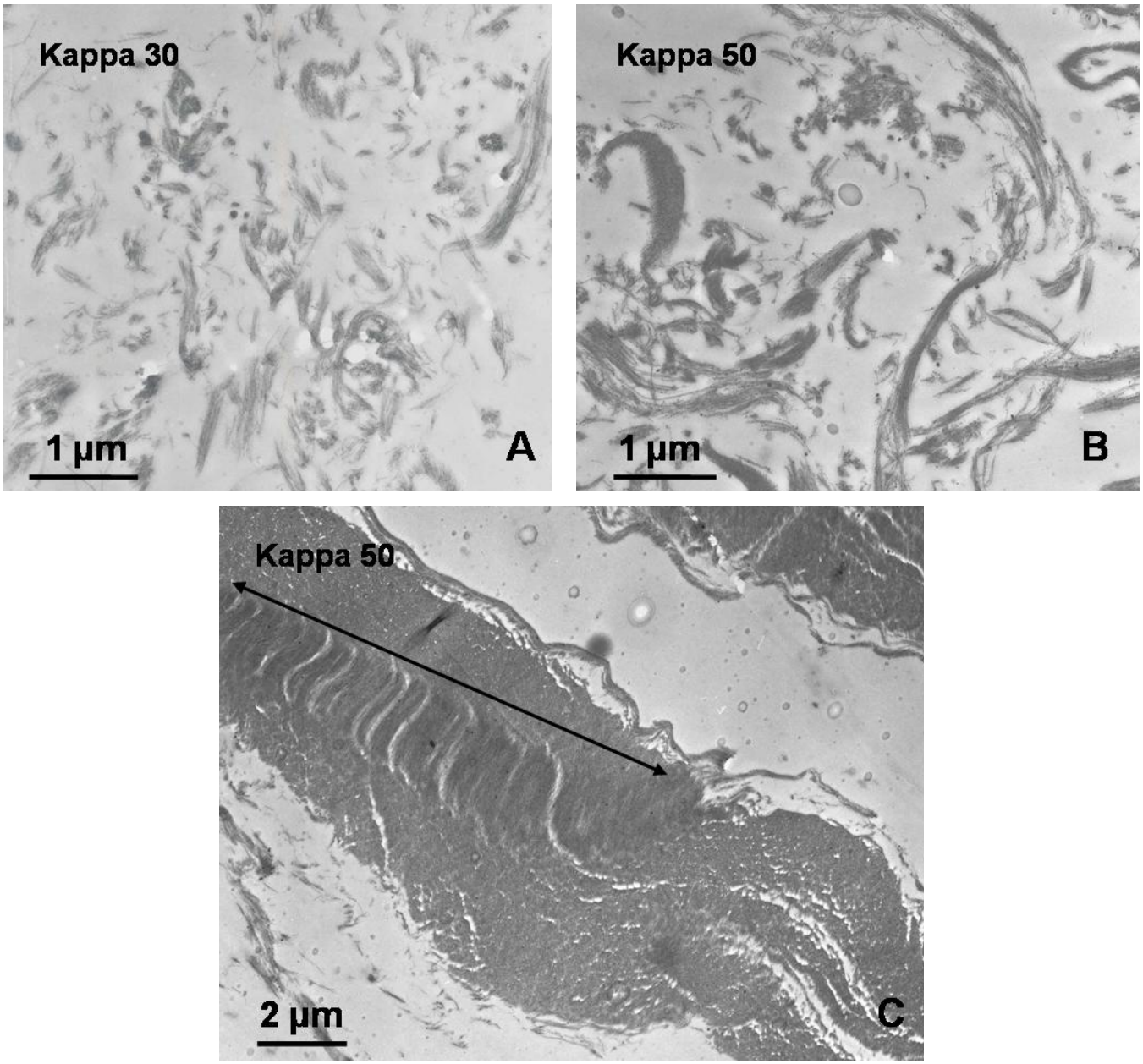


Figure 36 : Influence du taux de lignine résiduelle sur la micromorphologie des éléments fins [A] et [B] et des fibres de bois d'Epicéa [C] issus de cuissons kraft de pâtes à deux indices kappa différents (30 et 50) et raffinées à 25°SR. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] , [B] et [C]. [A] Eléments fins d'une pâte kraft d'indice kappa 30. [B] Eléments fins d'une pâte kraft d'indice kappa 50. [C] Fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 50, présence d'une dislocation (double flèche).

D'un côté, les éléments fins de la pâte d'indice kappa 50 possèdent plus de lignine, ciment constituant des liaisons covalentes solides avec les carbohydrates dans le bois (Minor, 1986)

et la pâte (Gierer and Wännström, 1986 ; Iversen and Wännström, 1986) ; ont une structure microfibrillaire longue et sont plutôt des morceaux intacts arrachés de la paroi secondaire de la fibre elle-même. D'un autre côté, les éléments fins de la pâte d'indice kappa 30 contiennent moins de lignine, ont donc moins de possibilité de liaisons avec les autres constituants de la pâte et, possèdent une structure microfibrillaire courte et relâchée. Les liaisons interfibres sont donc favorisées lors de la formation du papier par des éléments fins solides et microfibrillaires dans le cas de la pâte kappa 50 contrairement à la pâte kappa 30 et cette différence de capacité pourrait expliquer un indice d'éclatement et une longueur de rupture plus élevées concernant la papier fabriqué à partir de la pâte contenant le plus de lignine.

Il a également été observé dans les fibres de la pâte kraft d'indice kappa 50 (Figure 36, C) des zones de faiblesse ou de dislocation assez fréquentes au niveau de la structure interne de la paroi secondaire des fibres. Ces zones apparaissent soit dans la largeur, soit dans la longueur de la fibre, et présentent un relâchement des microfibrilles de cellulose, créant des ouvertures ou des délaminations à l'intérieur même de la paroi de la fibre. Ceci pourrait conduire ensuite à un déchirement complet de la fibre elle-même.

Au final, la pâte d'indice kappa 50 possède des éléments fins capables de favoriser les liaisons interfibres lors de la formation du papier, ce qui augmente sa résistance au déchirement par rapport au papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30. Cependant, c'est une pâte dont les fibres présentent de nombreuses zones de faiblesse susceptibles de se casser lors du déchirement contrairement aux fibres de la pâte d'indice kappa 30 qui ont déjà subi beaucoup de dommages par les précédents traitements au niveau de leurs zones de faiblesse (points faibles, ponctuations aréolées…). De plus, la pâte d'indice kappa 30 présente des fibres coudées nombreuses (Figure 33, 6). Tous ces éléments expliquent la plus grande résistance au déchirement du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 comparée à celle d'indice kappa 50.

III.1.4 Influence du procédé de cuisson kraft sur le Water Retention Value (WRV)

Le WRV représente la quantité réelle d'eau retenue à l'intérieur même de la fibre après élimination de l'eau contenue autour de la fibre et dans le lumen. Cette valeur renseigne sur la capacité des fibres d'une pâte à absorber l'eau et à gonfler.

	Kappa 50		Kappa 40		Kappa 30	
	°SR	WRV	°SR	WRV	°SR	WRV
Brute	**12**	**1.70**	**13**	**1.57**	**12**	**1.67**

Tableau 8 : Valeurs des WRV des fibres de pâtes d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30), non raffinées.

A l'état brut, le WRV ne varie pas de manière significative pour des pâtes d'indices kappa différents (Tableau 8) indiquant que la teneur en lignine des fibres ne paraît pas avoir d'influence sur leur capacité à gonfler et à retenir l'eau. Pourtant, le traitement de cuisson chimique dissout des quantités plus ou moins importantes de lignine et d'hémicelluloses à l'intérieur des parois des fibres, créant des espaces pouvant être occupés par l'eau (Duchesne and Daniel, 2000). Mais, à la fin du procédé de cuisson kraft, des hémicelluloses telles que les xylanes sont connues pour être réadsorbées sur la cellulose se trouvant à la surface des fibres (Yllner and Enström, 1956 ; Mora et al., 1986) et pourraient agir comme barrière physique face à l'extraction de la lignine résiduelle des fibres (Kantelinen et al., 1993). De plus, Laine et al. ont noté un fort enrichissement en lignine dans les couches de surface des fibres de pâte kraft écrue, pendant le procédé de cuisson (Laine et al., 1994).

III.1.5 Influence du procédé de cuisson kraft sur la dégradation de la cellulose

La dégradation de la cellulose contenue dans des fibres de bois d'une pâte à papier peut être évaluée par la mesure du degré de polymérisation de la cellulose. Cette valeur indique également le potentiel de résistance mécanique des fibres (Sawoszczuk et al., 2004). Celui-ci est déterminé à partir du degré moyen de polymérisation viscosimétrique mesuré d'après la norme ISO 5351-1 :1981. Des mesures ont été réalisées sur des fibres des pâtes kraft d'Epicéa d'indice kappa 50, 40 et 30 et sont réunies dans le tableau suivant :

	Viscosité (mPa/s)	Degré de polymérisation
Pâte kappa 50	**53.1**	**2043**
Pâte kappa 40	**36.6**	**1782**
Pâte kappa 30	**33.2**	**1715**

Tableau 9 : Valeurs de la viscosité et du degré de polymérisation de la cellulose de pâtes écrues d'Epicéa d'indices kappa croissants.

Une pâte est considérée comme très abîmée par un traitement de blanchiment (oxydation de la lignine) lorsque le degré de polymérisation de la cellulose diminue jusqu'à atteindre une valeur inférieure ou égale à 1200.

Dans le cas de nos expériences, ces valeurs sont supérieures à 1200 mais inférieures au degré de polymérisation de la cellulose native se situant entre 2500 et 3000 (8000 pour le bois d'épicéa (Goring and Timell, 1962)). Ceci signifie que nos pâtes sont modérément endommagées par le traitement de la cuisson et que les chaînes de cellulose, constituants majeurs de la paroi cellulaire des fibres de chaque pâte, ne sont plus aussi intactes qu'avant le procédé de cuisson kraft mais qu'elles ont subi quelques coupures réduisant leur taille d'origine.

Nos mesures montrent que le degré de polymérisation moyen de la cellulose est d'autant plus élevé que l'indice kappa de la pâte est grand (Tableau 9). En effet, la pâte d'indice kappa 50 (conditions de cuisson : 18% alcali actif + 35% sulfidité), éliminant moins de lignine, contient des fibres composées de chaînes de cellulose dont le degré de polymérisation reste le plus élevé. Au contraire, la pâte ayant subi les conditions de cuisson kraft les plus rudes (22% alcali actif + 35% sulfidité), c'est à dire la pâte d'indice kappa 30, possède des fibres à l'intérieur desquelles les chaînes de cellulose ont le degré de polymérisation le plus faible. Ces résultats sont en accord avec les mesures de masse molaire des polymères présents dans la fibre, faites par Molin et Daniel, après cuisson kraft utilisant différentes concentrations d'alkali actif : plus cette concentration est grande, plus la masse molaire des polymères diminue (Molin and Daniel, 2004).

Selon des conditions plus ou moins sévères de cuisson kraft, les fibres perdent une certaine quantité de lignine par dissolution. Or, la lignine est liée de manière covalente aux constituants polysaccharidiques tels que les hémicelluloses et peut être aussi la cellulose (Hon and Shiraisi, 1991 ; Karlsson and Westermark, 1994 ; Karlsson and Westermark, 1996 ; Tenkanen et al., 1999) qui vont ainsi partir en suspension en même temps que la lignine. Des

conditions dures de cuisson kraft enlèvent plus de lignine de surface donnant accès aux produits chimiques du procédé vers les autres constituants pariétaux, hémicelluloses et cellulose. Cela expliquerait la plus grande dégradation des chaînes polysaccharidiques. Ces résultats sont en accord avec les mesures de masse molaire.

III.1.6 Conclusion

D'une manière générale, le procédé de cuisson kraft a pour effet l'élimination partielle d'une certaine quantité de polymères non cellulosiques comme la lignine, elle-même liée à des hémicelluloses, ce qui fragilise la cohésion interne entre les lamelles constituées par les microfibrilles de cellulose.

La comparaison des différents paramètres étudiés entre des pâtes d'indice kappa croissants montre qu'une pâte dont les fibres ont une teneur en lignine suffisamment importante, est de meilleure qualité pour fabriquer un papier présentant une bonne résistance générale. En effet, ses fibres sont plus longues, moins endommagées puisqu'elles sont constituées de chaînes de cellulose plus longues, moins sensibles aux déformations et ses éléments fins sont plus intacts et compacts. Le papier qui en résulte présente des qualités mécaniques plus élevées puisque sa longueur de rupture, son indice d'éclatement et son zéro span sont supérieurs. Cependant, l'indice de déchirement du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 est plus élevé et ceci pourrait s'expliquer par le fait que les fibres de la pâte d'indice kappa 50 sont moins nombreuses et plus longues. Leur longueur comporte encore beaucoup de zones de faiblesse qui vont rompre sous l'action du déchirement. De plus, l'indice de déchirement d'un papier augmente avec la déformation des fibres (Page et al., 1985) et la forme coudée de nombreuses fibres de la pâte d'indice kappa 30 augmente l'étirement de la feuille.

III.2 Influence de l'intensité du raffinage

Pour développer certaines caractéristiques des fibres, le raffinage d'une pâte chimique est une étape importante dans le procédé de fabrication du papier. L'amélioration des capacités de liaison des fibres est la cible principale du raffinage afin qu'elles forment un papier solide et lisse avec de bonnes propriétés d'impression. De manière générale, les effets les plus courants et les plus connus du raffinage sont une amélioration des liaisons interfibres, un raccourcissement ou des coupures des fibres, des changements internes et externes des fibres

ainsi que la production d'éléments fins (Kibblewhite, 1972 ; Page, 1989 ; Ferreira et al., 2000).

Dans cette partie de notre étude, les propriétés mécaniques des papiers sont mesurées et les modifications de la pâte et surtout des fibres qui la composent sont étudiées au niveau morphologique à l'aide de MorFi et au niveau micromorphologique en MET. Cette échelle d'observation permet une meilleure compréhension des relations entre ultrastructure des fibres et leur aptitude à donner de bonnes propriétés mécaniques au papier. L'influence spécifique de l'étape du raffinage a été étudiée sur la pâte kraft d'indice kappa 30 car c'est une pâte conventionnelle. La pâte a été divisée en quatre fractions qui ont été soumises à un raffinage de laboratoire au moulin PFI (selon la norme ISO 5264-2 :2002) à différents degrés d'intensité (Tableau 4). La progression du raffinage a été contrôlée en mesurant le degré Schopper-Riegler (°SR) de la pâte selon la norme ISO 5267-1 :1999.

III.2.1 Influence de l'intensité de raffinage sur les propriétés mécaniques du papier

Les mesures des propriétés mécaniques des différents papiers montrent que l'indice d'éclatement et la longueur de rupture augmentent avec une intensité de raffinage croissante (Tableau 10 et Figure 37, A et B). L'indice d'éclatement et la longueur de rupture d'un papier sont associés au fait qu'il existe, dans ce papier, de bons contacts entre les fibres (Sachs, 1986) et donc à une bonne cohésion. Le raffinage augmente donc les possibilités de liaisons interfibres lors de la formation du papier.

	Non raffinée (NR)	21°SR	**NR/21°SR**	25°SR	**NR/25°SR**	38°SR	**NR/38°SR**
Longueur de rupture (m)	7115	6928	**-2.6%**	7072	**-0.6%**	7373	**+3.6%**
Indice d'éclatement ($kPa.m^2/g$)	4.44	4.56	**+2.7%**	4.96	**+11.7%**	5.58	**+25.6%**
Indice de déchirement ($mN.m^2/g$)	22.9	20.61	**-10%**	21.6	**-5.6%**	18.1	**-20.9%**
Zéro span (kN/m)	11.50	9.96	**-13.4%**	8.53	**-25.8%**	9.55	**-16.9%**

Tableau 10: Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft après différentes intensités de raffinage.

D'autre part, le Tableau 10 et la Figure 37, C montrent une diminution de l'indice de déchirement avec l'augmentation de l'intensité du raffinage indiquant une baisse de la résistance du papier. Cette mesure mécanique du papier dépend à la fois des contacts entre les fibres dans le papier et également de la résistance interne des fibres. D'après les résultats obtenus précédemment, les contacts interfibres sont favorisés par le procédé de raffinage. Par conséquent, la diminution de l'indice de déchirement s'explique par une baisse de la résistance intrinsèque des fibres au cours de ce procédé. Ceci est confirmé par la diminution du zéro span du papier au cours du raffinage (Tableau 10 et Figure 37, D), propriété décrivant la résistance intrinsèque d'une seule fibre avec certains arrangements de structure des fibrilles de cellulose et, des agrégats et dommages de la paroi cellulaire (Peterson et al., 2001).

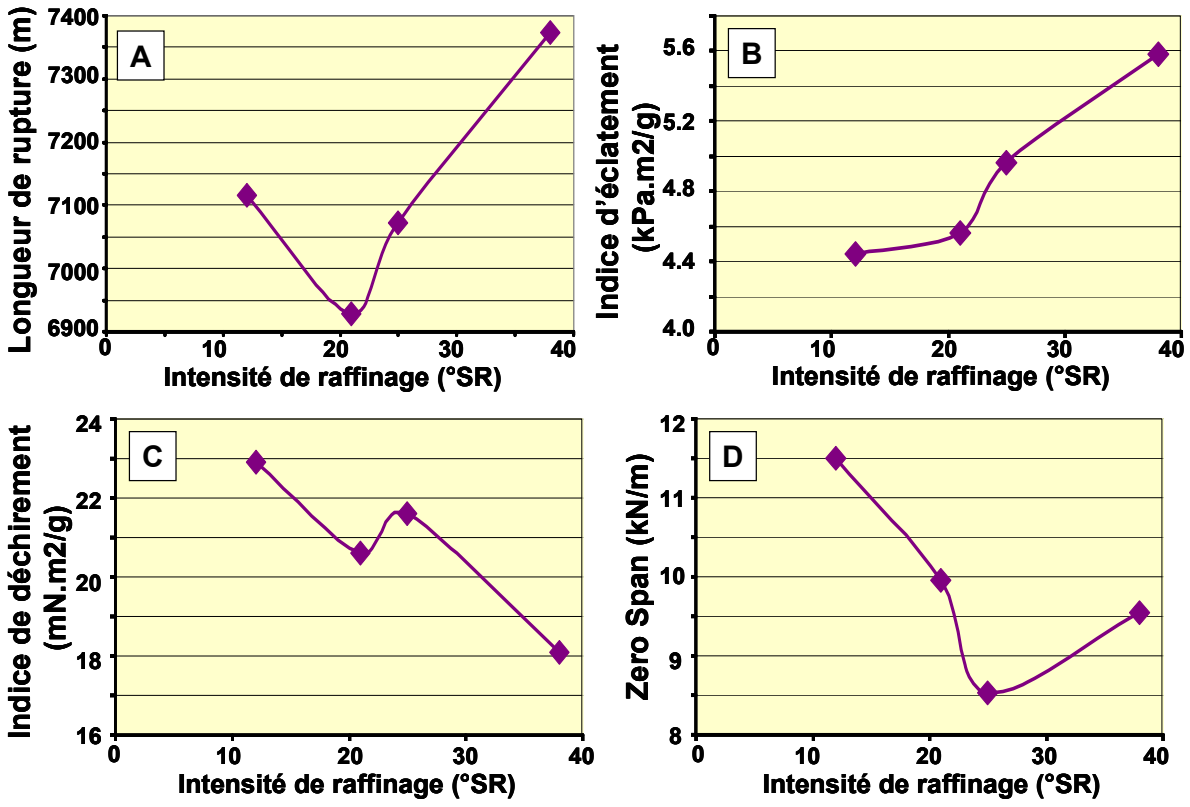


Figure 37 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

III.2.2 Influence de l'intensité de raffinage sur les caractéristiques morphologiques des fibres

La composition de la pâte et les différentes caractéristiques morphologiques des fibres ont été mesurées avec l'appareil MorFi sur la pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30, non raffinée et raffinée au moulin PFI à trois degrés d'intensités croissantes : 21°SR, 25°SR et 38°SR.

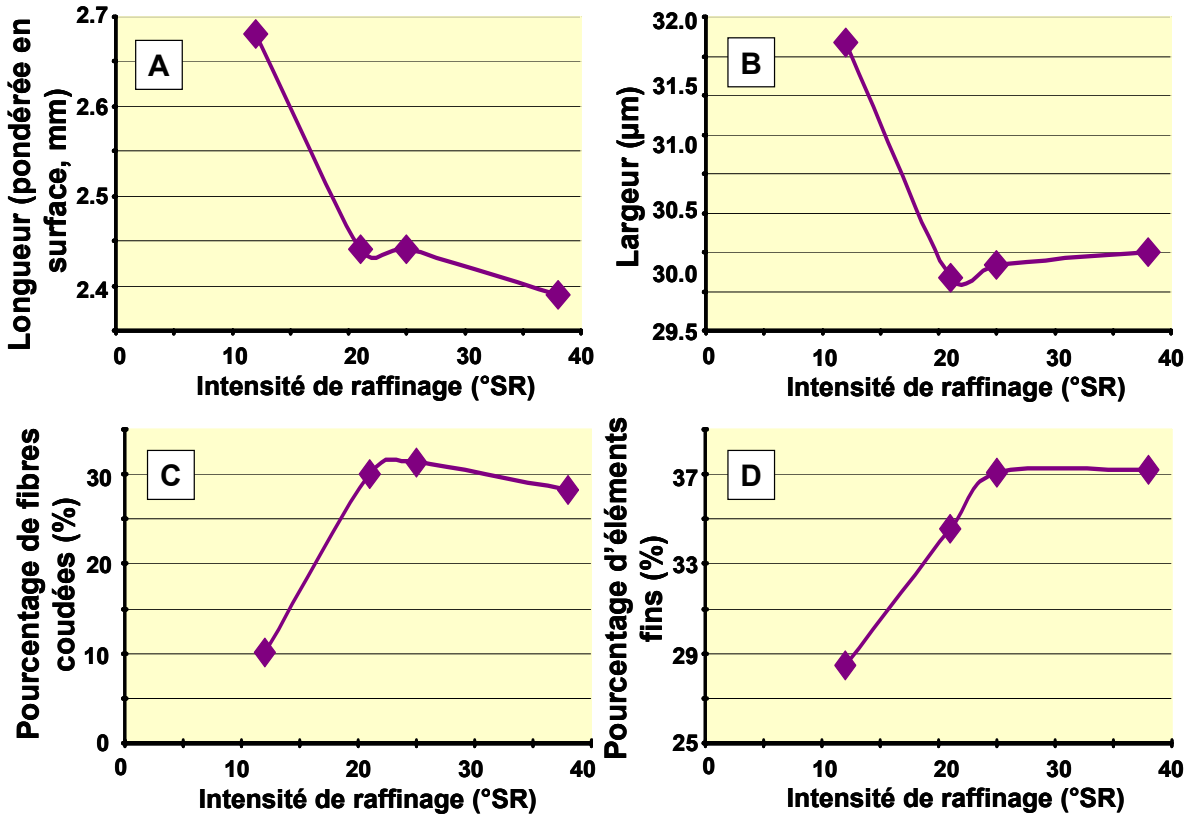


Figure 38 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité. A- longueur des fibres pondérée en surface (mm), B- largeur des fibres (µm), C- pourcentage de fibres coudées (%), D- pourcentage d'éléments fins (%).

Les résultats obtenus avec l'analyseur de fibres MorFi (Figure 38, Tableau 11) révèlent une diminution de la longueur des fibres (Figure 38, A) qui montre que pendant le procédé de raffinage, les fibres subissent des fractures dues aux effets de coupe, augmentant leur nombre dans la pâte et les rendant plus courtes. Plus l'intensité de raffinage est élevée, plus l'énergie transmise aux fibres est importante. Par conséquent, la force appliquée aux fibres les induit à se courber et même à se casser aux points où elles étaient le plus fragiles. En fait, les fibrilles de cellulose formant la fibre sont connues pour présenter des anomalies dans leur structure

appelées les zones de points faibles (Cochaux, 1994 ; Cochaux et al., 1995 ; Cochaux and D'Aveni, 1995). Ces régions peuvent se transformer partiellement ou complètement en zone de fracture lorsqu'elles sont soumises à un traitement mécanique tel que le raffinage et entraînent une augmentation du nombre de fibres coudées dans la pâte (Figure 38, C).

Le frottement des fibres lors du raffinage se traduit par des détachements de groupes de microfibrilles de cellulose de la surface des parois cellulaires, érodant la fibre dans sa largeur d'où la diminution de ce paramètre morphologique (Figure 38, B) mais aussi, relarguant plus de particules en suspension dans la pâte. Ceci explique le phénomène d'augmentation du nombre d'éléments fins avec l'intensité de raffinage (Figure 38, D).

	Non raffinée (NR)	21°SR	**NR/21°SR**	25°SR	**NR/25°SR**	38°SR	**NR/38°SR**
Longueur (pondérée en surface, mm)	2.65	2.44	**-7.9%**	2.44	**-7.9%**	2.39	**-9.8%**
Largeur (µm)	31.9	30.1	**-5.6%**	30.2	**-5.3%**	30.3	**-5%**
Pourcentage de fibres coudées (%)	10.1	30.0	**+197%**	31.3	**+209%**	28.2	**+179%**
Pourcentage d'éléments fins (% en longueur)	28.5	34.6	**+21.4%**	37.1	**+30.2%**	37.2	**+30.5%**

Tableau 11 : Données sur les caractéristiques morphologiques de fibres d'une pâte kraft après différentes intensités de raffinage, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi.

Il est intéressant de voir que les caractères dimensionnels de la fibre, la longueur aussi bien que la largeur, diminuent déjà de manière drastique entre 12°SR et 21°SR et paraissent se stabiliser avec une augmentation de l'intensité de raffinage. De la même manière, le pourcentage de fibres coudées augmente très fortement jusqu'à 21°SR et se stabilise ensuite. Au contraire, l'apparition d'éléments fins semble être plus graduelle, augmentant de 28% à 37% entre 12°SR et 25°SR et restant inchangé à une intensité de raffinage plus forte. Cela suggère qu'un raffinage, même de faible intensité, crée une altération mécanique intense et une dégradation de la morphologie de la fibre de bois.

L'étude de la morphologie des fibres donne une caractérisation globale des fibres de la pâte mais n'est pas suffisante pour évaluer leur réelle qualité. Il faut observer plus en détail la structure interne des fibres et les modifications qui surviennent au niveau de leur

ultrastructure. Cette échelle d'observation nécessite l'utilisation de la microscopie électronique en transmission.

III.2.3 Observation de la micromorphologie des différents constituants de la pâte

III.2.3.1 Les fibres

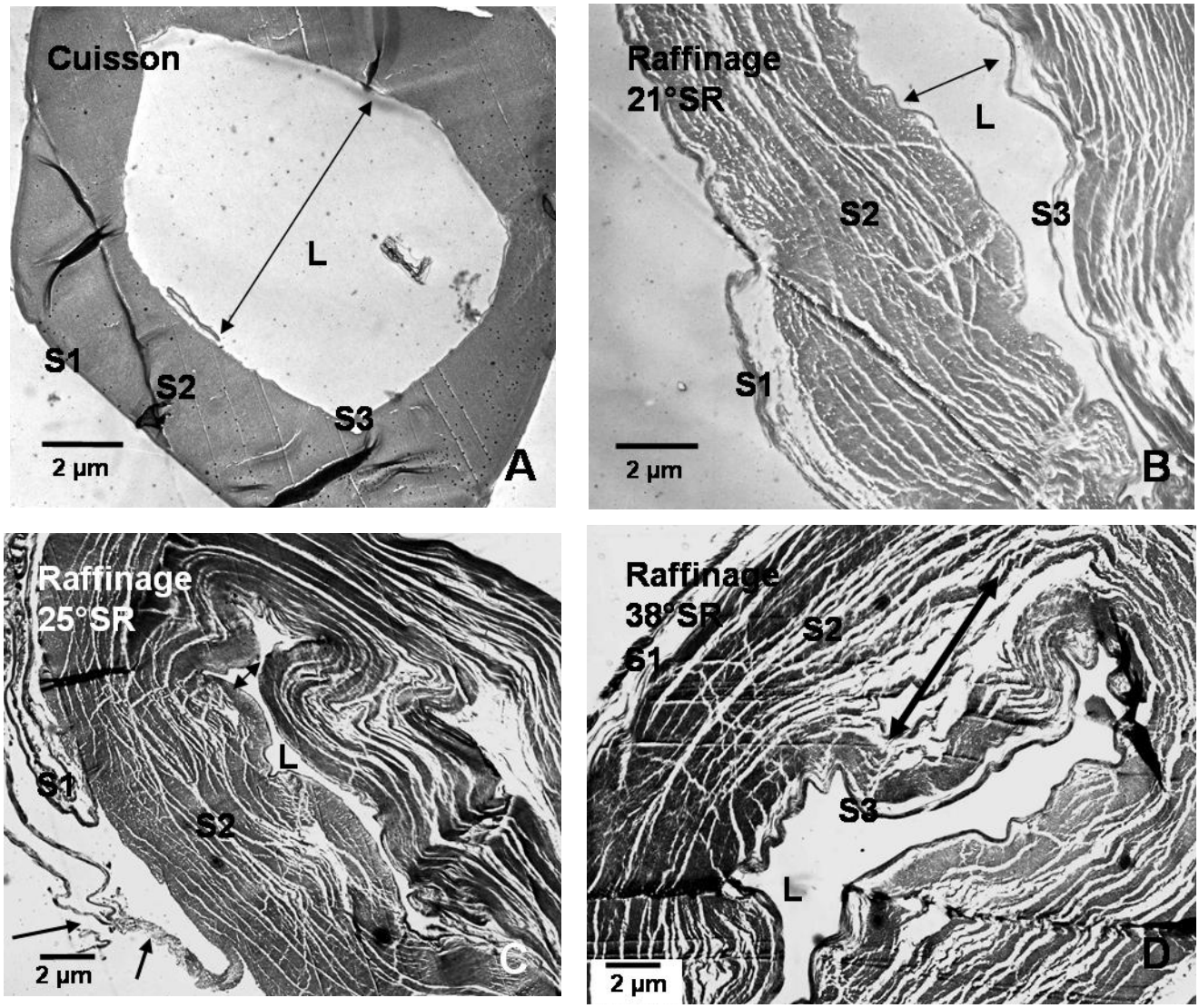


Figure 39 : Impact de l'intensité de raffinage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] , [B], [C] et [D]. [A] Fibre non raffinée. [B] Fibre raffinée à 21°SR. [C] Fibre raffinée à 25°SR, détachement de la sous couche S1 et de la partie externe de la sous couche S2 (flèches). [D] Fibre raffinée à 38°SR, présence d'une zone de désorganisation totale des microfibrilles de cellulose (double flèche). L : lumen, S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre, S2 : sous couche S2, S3 : sous couche S3.

Les fibres provenant de la pâte kraft non raffinée conservent une grande partie de leur forme d'origine, typique des cellules végétales, avec des parois rigides et de larges lumens (Figure 39, A). La lamelle moyenne a disparu à cause du procédé de cuisson qui a dissout la lignine contenue dans cette couche interfibre, séparant les fibres les unes des autres. Les trois sous couches S1, S2 et S3 de la paroi secondaire sont clairement discernables et restent relativement intactes, compactes et liées les unes aux autres (Figure 40, A).

La première étape de raffinage (21°SR) affecte l'épaisseur de la paroi secondaire avec l'apparition de nombreuses délaminations concentriques et régulières (Figure 39, B) indiquant une rupture des liaisons hydrogène à l'intérieur des parois de la fibre. Ces parois montrent des structures ouvertes et, souvent, la sous couche S1 et quelques parties de la sous couche S3 commencent à se séparer de la sous couche S2. Le lumen est généralement écrasé et les parois cellulaires présentent des ondulations du côté externe et du côté interne de la cellule (Figure 40, B). La friction mécanique entre les fibres a compressé leurs structures, diminuant la largeur du lumen et a créé des délaminations responsables de la perte de résistance intrinsèque des fibres. Les délaminations représentent des caractéristiques spécifiques dues au procédé de raffinage qui contribuent en grande partie à la rétention d'eau par la formation de larges pores d'une largeur d'environ 20nm (Topgaard and Söderman, 2002) entre les lamelles (Stone and Scallan, 1968). Cette perte de cohésion interne dans la paroi secondaire des fibres est corrélée avec la baisse de résistance du papier et la diminution de son indice de déchirement. En effet, les points faibles ou zones de fragilité se trouvant le long des fibres, sont plus fragiles au fur et à mesure que l'énergie du procédé de raffinage appliquée aux fibres augmente et le déchirement du papier devient plus facile parce que ces points faibles constituent des zones de fracture de moindre énergie. Avec une intensité de raffinage croissante, la proportion d'éléments fins de petite taille et la proportion de parois cellulaires fragilisées mécaniquement par les zones de points faibles deviennent trop importantes et agissent de manière négative sur l'indice de déchirement du papier.

D'un autre côté, la séparation de la sous couche S1 a permis la formation de fibrillation externe et la production d'éléments fins à partir des microfibrilles. Ces deux éléments conduisent à un drainage plus lent de la pâte d'où une augmentation de l'indice d'égouttage (ou degré Schopper-Riegler) mesuré pour contrôler l'étape du raffinage ainsi qu'à une augmentation des liaisons interfibres (Abitz and Luner, 1989). Ces deux aspects ultrastructuraux, lorsqu'ils sont bien contrôlés, contribuent à la cohésion du papier.

D'ailleurs, il est intéressant de voir que les mesures de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture du papier suivent l'évolution de l'apparition de fibrillation externe à la surface des fibres et des éléments fins dans la suspension de pâte. Ici, nos résultats sont tout à fait corrélés aux effets du raffinage qui induit une meilleure capacité de liaisons interfibres due à une fibrillation de surface accrue donnant une meilleure cohésion entre les fibres lors de la formation de la feuille de papier.

En plus de la fibrillation externe, le raffinage entraîne la formation de fibrillation interne par détachement de la sous couche S3 (Figure 40, B) et ce procédé endommage de plus en plus la paroi secondaire de la cellule (Figure 39, C et D). Les délaminations deviennent évidentes dans la sous couche S2 avec un aspect toujours régulier pour un raffinage à 25°SR (Figure 40, C) alors qu'un raffinage à 38°SR crée des délaminations plus désorganisées et des craquelures apparaissent même dans l'épaisseur de la sous couche S2 (Figure 40, D). Ces délaminations sont également responsables de l'apparition de fibrillation interne (à l'intérieur même de la paroi de la fibre) qui contribue à augmenter la flexibilité des fibres et les liaisons interfibres (Abitz and Luner, 1989). Parfois, des zones complètement destructurées se distinguent où les microfibrilles de cellulose n'ont plus vraiment leur orientation d'origine. Ces zones de destructuration sont des microcompressions décrites comme des régions où l'alignement des microfibrilles est localement désorganisé (Page and Seth, 1980 ; Hartler, 1995). Savolainen a suggéré que les régions disloquées dans la fibre intensifient la dégradation des polysaccharides par diffusion de radicaux nocifs dans les segments de la paroi cellulaire qui conduit à une diminution de la résistance de la fibre (Savolainen, 2003).

Aussi, l'indice du déchirement du papier suggère une augmentation des zones de fractures au niveau des points faibles des fibres. Tout ceci fragilise les fibres et est donc confirmé par l'observation de la baisse de résistance intrinsèque des fibres et la chute du zéro span du papier.

Souvent, la sous couche S1 est absente et lorsque l'intensité du raffinage est trop violente, la sous couche S2 commence à perdre du matériel du côté externe de la cellule.

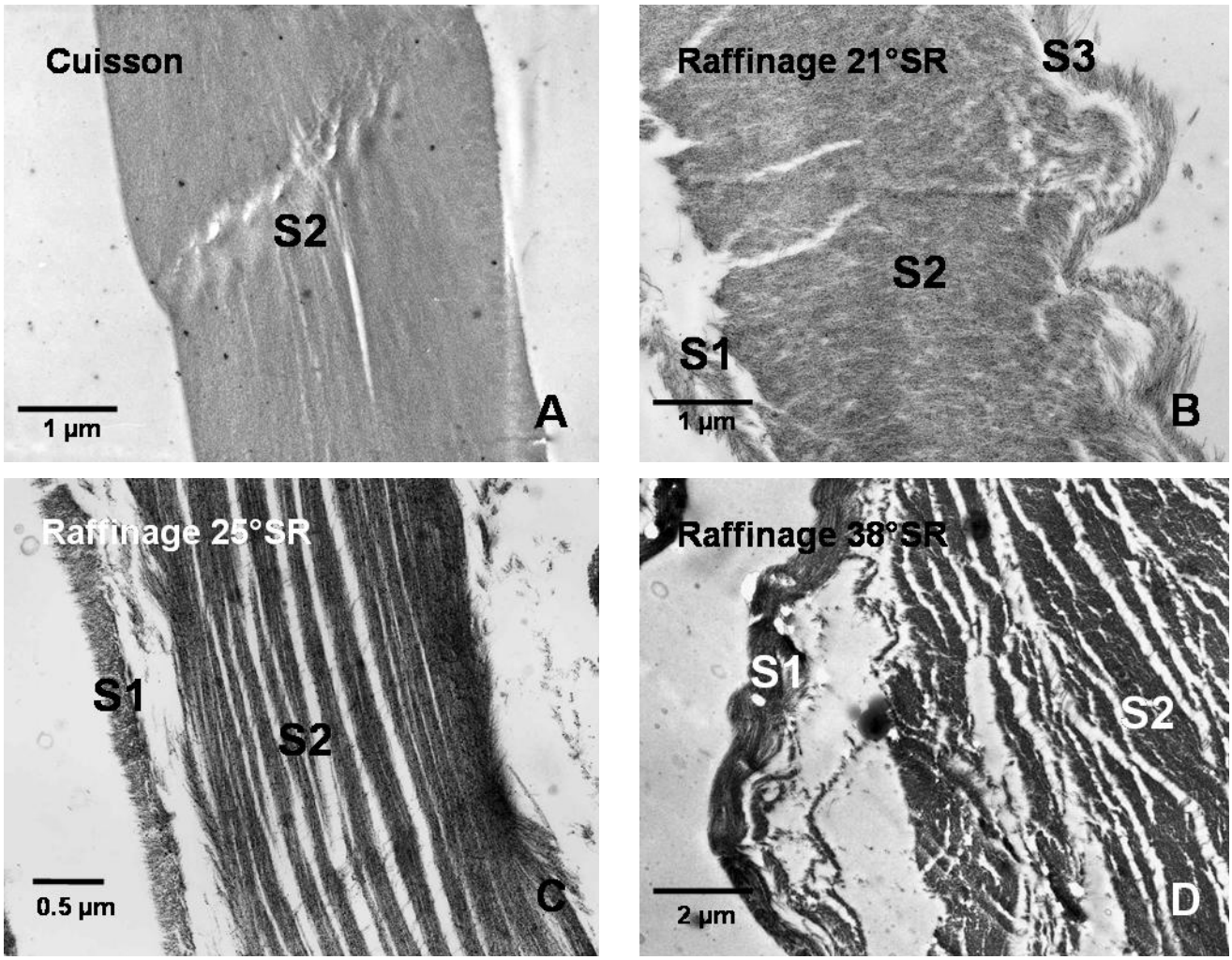


Figure 40 : Impact de l'intensité de raffinage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] , [B], [C] et [D]. [A] Fibre non raffinée. [B] Fibre raffinée à 21°SR, fibrillation externe dans S1 et fibrillation interne dans S3. [C] Fibre raffinée à 25°SR, fibrillation externe dans S1, nombreuses délaminations de la sous couche S2. [D] Fibre raffinée à 38°SR, zone de désorganisation des microfibrilles de cellulose et détachement de S1. S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre, S2 : sous couche S2, S3 : sous couche S3.

Ces dernières observations montrent que lorsque l'intensité du raffinage dépasse un certain degré, l'intégrité de la paroi de la fibre subit des dommages tels que la plupart des qualités requises pour faire un papier avec de bonnes propriétés mécaniques sont perdues. Les résultats des mesures des propriétés mécaniques ne semblent pas montrer la même tendance car il n'y a pas vraiment de différence entre un raffinage à 25°SR et un autre à 38°SR. Il semble que les délaminations n'aient pas un effet totalement négatif puisqu'en dehors d'un certain degré de fragilité, elles apportent de la flexibilité aux fibres. La flexibilité accrue des fibres facilite les liaisons interfibres et la cohésion du papier. Ce type d'altération ultrastructurale de la fibre semble déterminant dans la qualité du papier.

III.2.3.2 Les éléments fins

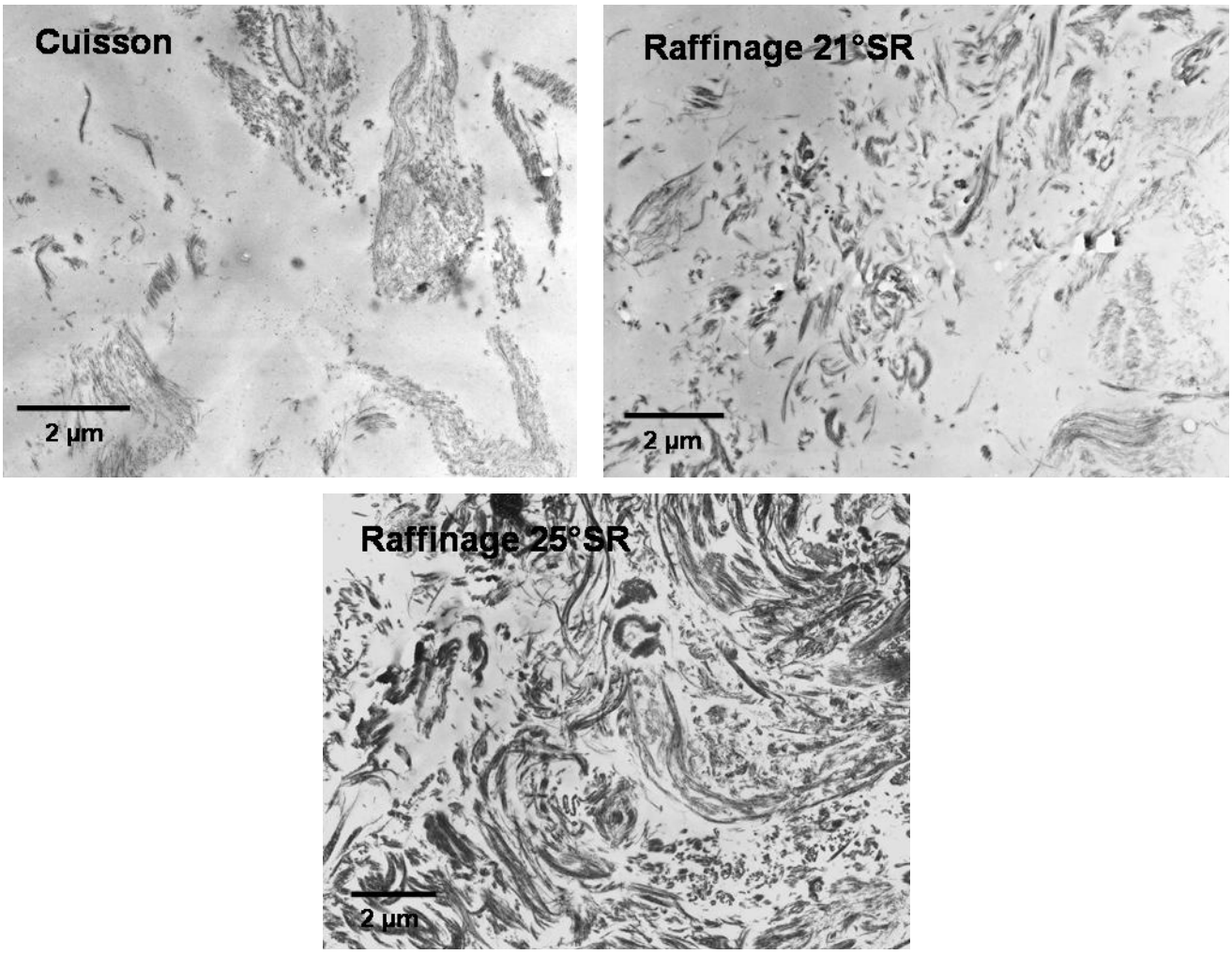


Figure 41 : Impact de l'intensité de raffinage sur la production et la micromorphologie des éléments fins d'une pâte kraft écrue d'Epicéa. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] , [B] et [C]. [A] Fines d'une pâte non raffinée. [B] Fines d'une pâte raffinée à 21°SR. [C]Fines d'une pâte raffinée à 25°SR.

Les observations en MET montrent clairement que le frottement des fibres dans le moulin PFI résulte en un détachement de groupes de microfibrilles (Fernando and Daniel, 2004 ; Brandström et al., 2005) de la surface des parois des fibres et ce phénomène relargue des éléments de petite taille dans la suspension. Il apparaît également que la proportion de ces éléments fins microfibrillaires en suspension augmente avec l'intensité du raffinage (Figure 41). Une conséquence du raffinage est la formation de fibrillation externe et ceci résulte en une augmentation de la surface spécifique de la fibre qui va favoriser les liaisons interfibres pendant la formation du papier. De plus, les éléments fins de plus en plus nombreux sont

constitués d'une trame microfibrillaire non négligeable qui va augmenter la surface capable de se lier aux fibres et ceux-ci vont pouvoir servir d'éléments de liaisons entre les fibres et augmenter également la cohésion lors de la formation du papier.

La dimension des sous-structures libérées par le traitement mécanique du raffinage a été mesurée et elle révèle que la plus petite taille est de l'ordre de grandeur d'une seule microfibrille de cellulose (environ 7nm) et que les plus petites lamelles sont de 33nm correspondant à 5 ou 6 microfibrilles. L'analyse des images en MET avec le logiciel Analysis 3.2 (Olympus « Plant meterRoot ») a mis en évidence que les lamelles pouvaient être regroupées en plusieurs catégories de taille croissante : 33nm, 66nm, 170nm etc… Ceci suggère que la paroi de la fibre ne s'est pas dissociée de manière quelconque mais qu'elle a libéré des éléments structuraux fondamentaux, associés lorsque les différents constituants de la paroi secondaire sont assemblés.

Lorsque l'intensité de raffinage augmente, un nombre de plus en plus important d'éléments fins apparaît en suspension dans la pâte et ceux-ci sont de plus en plus petits Les éléments fins de la pâte kraft non raffinée sont souvent constitués de larges agrégats de microfibrilles de cellulose (Figure 41, A). Dans une pâte raffinée à 21°SR, certains des éléments fins microfibrillaires sont uniquement constitués par l'association de 4 à 5 microfibrilles de cellulose (Figure 41, B) alors qu'à 25°SR, ils ne sont que de petites particules (Figure 41, C). Les éléments fins jouent un rôle très important dans la cohésion du papier car ils modifient la surface de liaison et améliorent la cohésion interfibres. Ils ont une grande capacité à augmenter les interactions entre les fibres (Retulainen et al., 2002). Associé à l'augmentation de la fibrillation externe à la surface des fibres, l'augmentation des éléments fins en suspension contribue à l'augmentation de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier. Le rôle et l'action de ces éléments fins microfibrillaires seront étudiés plus en détails dans le dernier chapitre de ce mémoire.

III.2.4 Influence de l'intensité de raffinage sur la cristallinité de la cellulose

Les méthodes les plus fines pour la détermination du taux de cellulose et de sa cristallinité sont fondamentales pour une meilleure appréciation de la façon dont la microstructure de la

cellulose intervient dans les propriétés mécaniques des fibres. Parmi ces techniques, la diffraction de rayons X et la RMN du solide (RMN/^{13}C) sont à l'heure actuelle des techniques courantes pour ce genre d'étude (Thygesen et al., 2005).

Les traitements de mise en pâte affectent la cristallinité de la cellulose. Des études physiques en infra-rouge (Wistara et al., 1999), en diffraction de rayons X et en RMN du solide ont conclu que la cristallinité de la cellulose augmentait au cours de la mise en pâte (Evans et al., 1995).

La cellulose est un polymère semi-cristallin dont la partie cristalline correspond à plusieurs polymorphes. La cellulose I prédomine dans la cellulose native où elle existe sous deux formes, la cellulose Iα et la cellulose Iβ (VanderHart and Atalla, 1984). La cellulose Iα est métastable et sous certaines conditions peut être convertie en cellulose Iβ, plus stable (Sugyiama et al., 1991). C'est ainsi que la forme cristalline Iα qui prédomine dans le bois devient inférieure à la forme Iβ après mise en pâte (Liitiä et al., 2000). De même, la cellulose I peut évoluer en cellulose II au cours des traitements alcalins de mise en pâte. Dans tous les cas étudiés, la proportion globale de cellulose cristalline a été trouvée plus élevée dans la pâte que dans le bois de départ, vraisemblablement par suite de la solubilisation de fractions d'hémicelluloses et de lignine (Evans et al., 1995). Cependant, des résultats contradictoires ont été obtenus concernant l'évolution du degré de cristallinité (IC) de la cellulose lors du procédé kraft.

Par diffraction de rayons X, il a été montré qu'une perte de cristallinité survenait au cours de la cuisson kraft (Stewart and Foster, 1976). Cette diminution a été mise sur le compte d'une perte en cristallites de cellulose de petite taille. A l'inverse, les rayons X ont montré une augmentation de la cristallinité de la cellulose au cours de la cuisson kraft (Hattula, 1986). La perte était expliquée par une perte préférentielle en cellulose amorphe. D'autres auteurs ont conclu que le degré de cristallinité de la cellulose restait en apparence inchangé par suite de la solubilisation concomitante de cristallites et de parties amorphes.

En utilisant la ^{13}C RMN du solide, Newman and Hemmingson (1994) ont trouvé que le degré de cristallinité de la cellulose augmentait au cours de la cuisson kraft du fait d'une perte préférentielle en cellulose amorphe. En revanche, Liitiä et al. (2000) n'observent aucun changement significatif après raffinage de la pâte.

Comme la RMN en solution, la RMN du solide met à profit le fait que des carbones chimiquement équivalents (ici, les carbones des résidus anhydroglucose composant la chaîne de glucane β-1,4) peuvent être distingués quand leur environnement magnétique est différent, ce qui est le cas dans des formes de cellulose où le « packing » des chaînes diffère. Cela donne lieu à des différences de déplacement chimique des signaux, particulièrement visibles sur les carbones 1, 4 et 6.

Cette technique apporte des informations complémentaires à celles des rayons-X en ce qui concerne la détermination du degré de cristallinité et de la nature des allomorphes Iα et Iβ. La résolution est basée sur la multiplicité affectant les résonances des C-1, C-4 et C-6, qui traduit l'existence de plusieurs phases cristallines distinctes, ainsi que de la phase amorphe. Bien que les assignements précis de ces signaux soient encore controversés il est possible d'utiliser la multiplicité pour évaluer l'indice de cristallinité apparent (Heux et al., 1999). Ainsi, la cristallinité augmente avec la purification de l'objet cellulosique.

Les spectres CP/MAS – RMN ^{13}C des fibres des pâtes kraft ont été enregistrés avant raffinage et après raffinage à 45°SR. La résolution des spectres est voilée par la présence des polymères matriciels des fibres, hémicelluloses et lignine résiduelles. En particulier, les résonances des signaux des hémicellusoses sont très voisines de celles des carbones de la cellulose.

Afin d'améliorer la résolution, un traitement mathématique du signal a été nécessaire. La déconvolution des spectres a permis d'estimer la proportion de formes cristallines et de formes amorphes, respectivement (Tableau 12).

		Fibres Non Raffinées	Fibres Raffinées
C1	cristallin	0.21	0.17
	cristallin	0.28	0.2
	amorphe	0.18	0.33
	cristallin	0.31	0.2
	amorphe	0.03	0.09
C4	cristallin	0.08	0.07
	cristallin	0.08	0.15
	cristallin	0.39	0.12
	amorphe	0.44	0.38
	amorphe	0.11	0.11
C6	cristallin	0.14	0.15
	cristallin	0.15	0.23
	cristallin	0.49	0.22
	amorphe	0.06	0.07
	amorphe	0.2	0.21

Tableau 12 : Contributions cristallines (c) et amorphes (a) des carbones C1, C4 et C6 de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées.

Il apparaît que l'indice de cristallinité sur les signaux des C4 (Tableau 13), qui fournissent la meilleure résolution vis-à-vis de l'état interne des chaînes et est de ce fait la plus informative (Hult et al., 2003) est très nettement supérieur pour les fibres Non-Raffinées (IC = 0.5) à celui des fibres Raffinées (IC = 0.4). Cette différence de 20 % est tout à fait significative.

	Fibres Non Raffinées	Fibres Raffinées
C1	0.79	0.58
C4	0.5	0.41
C6	0.75	0.59

Tableau 13 : Indice de cristallinité (IC) de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées où IC=c/(c+a).

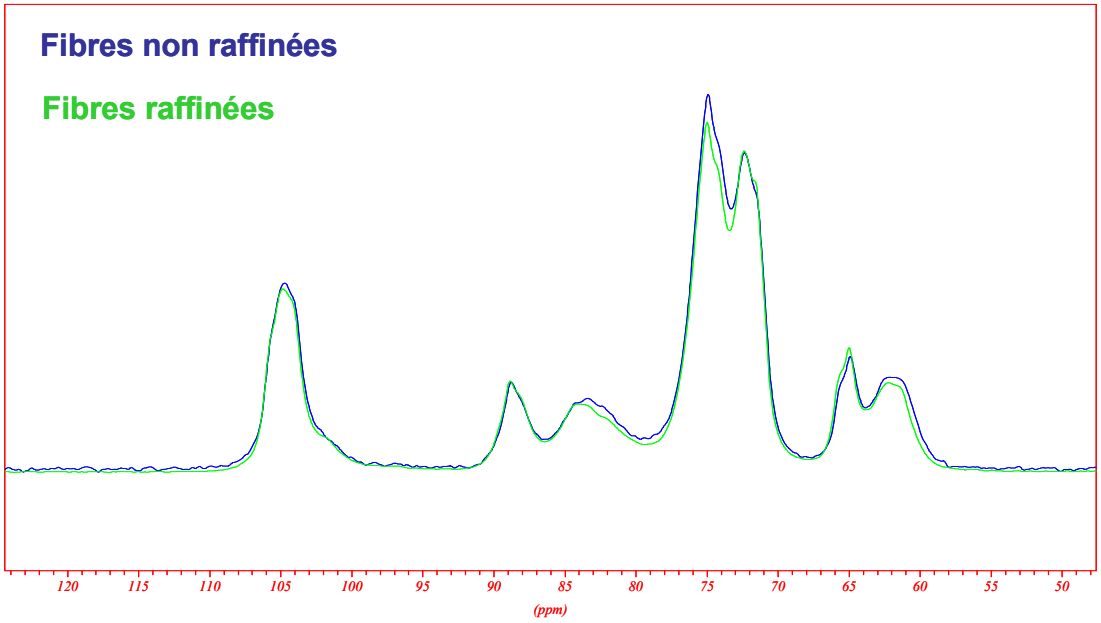


Figure 42 : Spectre RMN/^{13}C de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées.

Les valeurs d'indice de cristallinité sont certainement un peu diminuées par la présence des hémicelluloses et lignines résiduelles (Hult et al., 2002), dans la mesure où ces constituants apportent une contribution aux signaux correspondants aux régions amorphes de la cellulose (Tableau 13 et Figure 42).

Fibres	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
Non-Raffinées	**0.7**	**10.0**	**7.0**	**0.3**	**82.5**
Raffinées	**0.7**	**8.5**	**6.7**	**0.4**	**83.7**

Tableau 14 : Composition en oses des fibres de la pâte. Les quantités sont exprimées en %.

L'analyse des oses après hydrolyse sulfurique totale fait apparaître une légère perte en hémicelluloses du fait du raffinage (Tableau 14). Cette perte porte principalement sur les xylanes et beaucoup moins sur les glucomannanes. La libération préferentielle des xylanes est en accord avec le modèle d'organisation des parois secondaires des fibres d'Epicea proposé par Salmén et coll. (Salmén and Olsson, 1998 ; Akerholm and Salmén, 2001) dans lequel les glucomannanes interagiraient directement avec les microfibrilles de cellulose sur lesquelles elles seraient étroitement alignées, alors que les xylanes seraient indirectement liées à la cellulose.

III.2.5 Conclusion

L'organisation d'une fibre de bois est déterminante dans son comportement lorsque le bois est soumis aux différents procédés papetiers. Celle-ci repose sur la cohésion des microfibrilles de cellulose qui forment des sous-structures lamellaires maintenues les unes aux autres par les hémicelluloses et la lignine. Le procédé de cuisson a déjà, par dissolution partielle de la lignine et de certaines hémicelluloses, fragilisé la cohésion entre ces lamelles. Ceci explique que l'action mécanique du raffinage sépare ces lamelles fragilisées et crée des phénomènes de délamination dans la paroi des fibres.

Dans cette étude, l'impact du raffinage sur l'ultrastructure des fibres a été identifié au niveau microscopique et des corrélations avec son action mécanique sur la résistance intrinsèque des fibres ont été établies. Les observations en MET ont montré que la plus petite lamelle rencontrée après raffinage avait une largeur d'environ 30-33nm, ce qui correspond à peu près à l'association de 5-6 microfibrilles de cellulose liées par la matrice hémicelluloses-lignine. Par la présence de cette matrice de polymères, ces valeurs sont différentes des 18-23nm mesurées par FE-SEM, AFM and CP/MAS RMN pour des lamelles de microfibrilles de cellulose rencontrées dans une pâte d'épicéa (Duchesne et al., 2001 ; Hult et al., 2002 ; Fahlhén and Salmén, 2003). La technique de CP/MAS RMN reflète également une mesure moyenne d'un matériel complexe, incluant à la fois les sous couches S1 et S2 de la paroi des fibres alors que la MET permet de mesurer plus précisément les lamelles à l'intérieur d'une sous couche. Ceci peut être une autre source d'explication de la différence avec nos mesures.

En conclusion, l'action du raffinage, cumulée à celle du procédé de cuisson kraft, tend à dissocier les éléments microfibrillaires qui sont assemblés dans la paroi d'une fibre de bois native. En associant les altérations ultrastructurales de la paroi des fibres créées par le raffinage et les propriétés mécaniques des papiers correspondants, il apparaît que ce procédé mécanique peut modifier l'intégrité des fibres de manière positive puisque les propriétés finales du papier sont améliorées. Cependant, cette action doit rester suffisamment modérée pour ne pas endommager la paroi cellulaire de manière trop excessive.

Ainsi, l'action du raffinage résulte en :

- l'apparition d'une **microfibrillation externe** favorisant les liaisons interfibres par peeling de la sous couche externe de la paroi des fibres.

- la création de **délaminations** dans la paroi par rupture des liaisons hydrogènes, améliorant la flexibilité des fibres.

- un **raccourcissement des fibres** par transformation des points faibles en zones de fractures lorsque le raffinage est trop intense.

- la **production d'éléments fins** en suspension par détachement de particules de la surface des fibres.

L'action du raffinage doit rester un procédé très contrôlé. D'un côté, la production d'éléments fins en grande quantité diminue la porosité du papier et augmente ses propriétés de surface mais elle crée des problèmes d'égouttage de la pâte sur la machine à papier et réduit l'efficacité de la presse (Westenbroek and Dekker, 2006). D'un autre côté, le raffinage entraîne la création de microfibrillation interne par délamination de la paroi. Ceci augmente la rétention d'eau à l'intérieur des fibres et la consommation d'énergie nécessaire au séchage de la pâte. Il faut donc trouver un procédé de raffinage permettant d'équilibrer le taux d'éléments fins produits, la microfibrillation interne des fibres tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques du papier.

III.3 Influence du séchage

Certaines fibres ne sont jamais séchées jusqu'à leur incorporation dans la formation d'un papier : ce sont les fibres provenant de papeteries intégrées dans lesquelles la fibre provient du copeau de bois et, sans interruption, ressort intégrée dans une feuille de papier. Par contre, d'autres fibres peuvent subir un procédé de séchage qui peut intervenir à différents niveaux de la fabrication d'un papier. En effet, une étape faisant intervenir le séchage concerne d'abord les papeteries non intégrées qui reçoivent, généralement, des balles de pâte vierge

blanchie ou écrue où les fibres sont sous forme de feuilles épaisses et sèches. Ces balles sont ensuite directement versées dans un pulpeur rempli d'eau et mixées afin d'individualiser les fibres et donner une suspension fibreuse qui servira à la fabrication du papier.

Une autre étape qui fait intervenir le séchage est le recyclage puisqu'il consiste en la remise en suspension et la désintégration d'un papier (étape de séchage) afin d'obtenir une nouvelle pâte pour fabriquer du papier. Le problème du recyclage est de connaître le nombre de recyclages déjà subis par les fibres. De plus, l'utilisation de ce procédé est, depuis de nombreuses années, en constante augmentation et il devient urgent de trouver des moyens de comprendre l'impact du séchage et surtout d'annuler ou de compenser les effets négatifs qu'il peut engendrer.

Le principal effet connu du séchage est le phénomène d'hornification (Jayme, 1944 ; Minor, 1994). Il existe deux types d'hornification : l'hornification par élimination d'eau, appelée hornification « humide » et l'hornification due au séchage par un four appelée hornification « sèche » (Weise, 1998). A l'origine, le terme technique d'hornification est utilisé pour décrire des changements structuraux comme un raidissement de la structure des polymères dans les fibres de pâte chimique causés par une élimination d'eau, par un séchage ou par un recyclage de la pâte. Jayme a également introduit la mesure du WRV par centrifugation qui définit « l'hornification irréversible » comme une diminution du WRV, exprimée en pourcentage de la valeur initiale (Jayme, 1944).

$$\text{Hornification} = \frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} \ [\%]$$

avec WRV_0 : valeur initiale du Taux de rétention d'eau (temps 0)
WRV_1 : valeur finale du Taux de rétention d'eau (temps 1 = après séchage)

Actuellement, l'hornification est communément utilisée comme un « terme descriptif pour les changements physiques et chimiques qui se produisent dans les fibres de pâte pendant le

séchage, principalement un rétrécissement et une formation de liaisons hydrogène internes, certains de ces effets étant irréversibles » (Smook, 1990).

Dans notre étude, l'influence de cette étape a été évaluée par le séchage à l'air libre d'une pâte kraft d'indice kappa 30, jusqu'à un degré de siccité de 90%. Cette pâte a ensuite été réhydratée par mise en suspension dans l'eau, homogénéisée puis séparée en quatre parties : la première partie est restée non raffinée, la deuxième a été raffinée jusqu'à 27°SR, la troisième à 35°SR et la dernière à 46°SR (Tableau 5). Un échantillon de chaque pâte a été prélevé pour l'analyse morphologique des fibres au MorFi et l'observation ultrastructurale des fibres en MET. Des formettes de papier ont été fabriquées avec le reste de chaque pâte et les propriétés mécaniques du papier ont été mesurées et analysées (Figure 43).

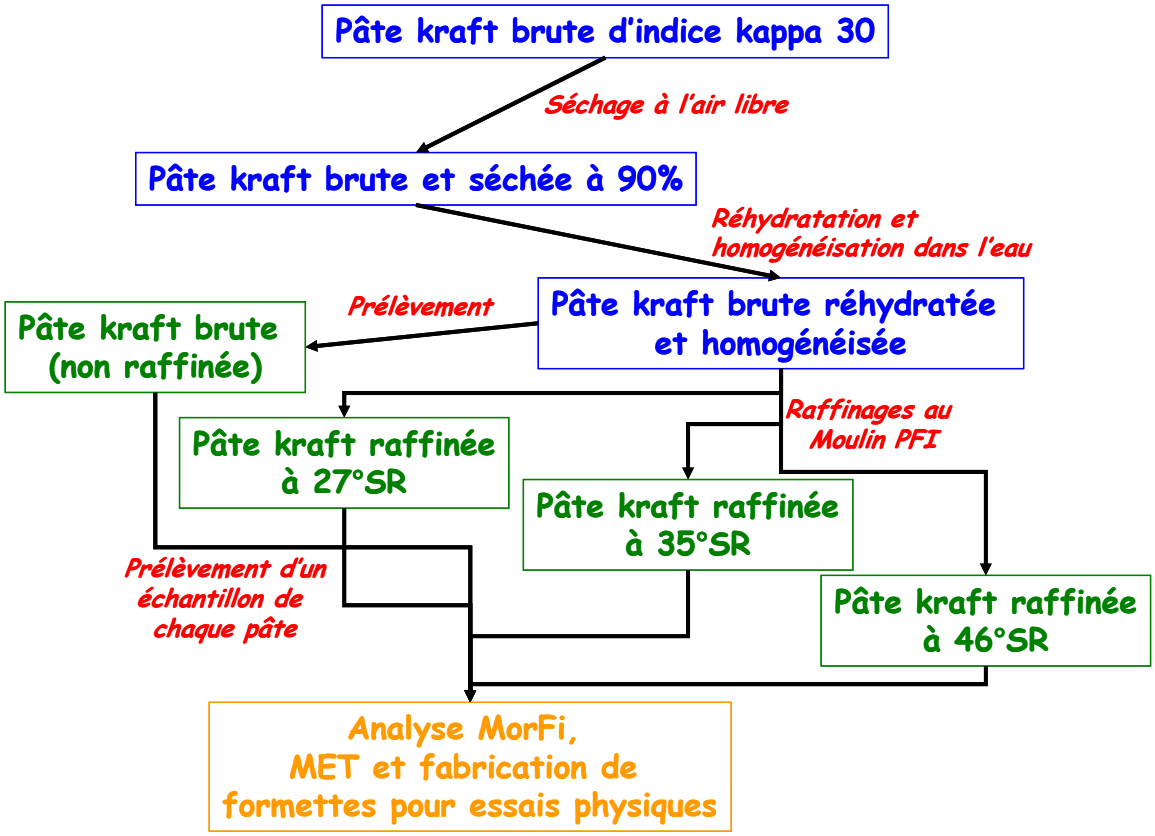


Figure 43 : Schéma du protocole d'étude du procédé de séchage d'une pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30.

III.3.1 Influence du séchage sur les propriétés mécaniques du papier

III.3.1.1 Effet du séchage sur une pâte non raffinée

Après le procédé de séchage, il apparaît que toutes les caractéristiques mécaniques mesurées sur le papier diminuent (Tableau 15). L'indice d'éclatement et la longueur de rupture sont réduits d'environ 35% et ces évolutions sont directement reliées au fait que le papier a perdu de la cohésion interne et que les liaisons interfibres sont peu nombreuses ou peu efficaces.

	Jamais séchée (JS)	Séchée (S)	JS/S
longueur de rupture (km)	**7115**	**4710**	**-33.8%**
indice d'éclatement (kPa.m^2/g)	**4.44**	**2.90**	**-34.7%**
indice de déchirement (mN.m^2/g)	**22.9**	**22.8**	**-0.4%**
zéro span (kN/m)	**11.50**	**10.79**	**-6.1%**

Tableau 15 : Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft d'indice kappa 30, non raffinée, jamais séchée ou séchée.

L'indice de déchirement des papiers fabriqués à partir des deux pâtes séchée et jamais séchée sont assez identiques (Tableau 15). Pourtant, la forte diminution de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture du papier fabriqué à partir de la pâte séchée indique que les contacts entre les fibres sont appauvris et ceci devrait provoquer une perte de résistance au déchirement.

La diminution du zéro span du papier fabriqué à partir de pâte séchée indique que la résistance intrinsèque des fibres séchées est légèrement inférieure à celle des fibres jamais séchées.

III.3.1.2 Effet du raffinage sur une pâte séchée ou jamais séchée

Les mesures des propriétés mécaniques des différents papiers montrent que l'indice d'éclatement et la longueur de rupture augmentent avec une intensité de raffinage croissante (Figure 44, A et B).

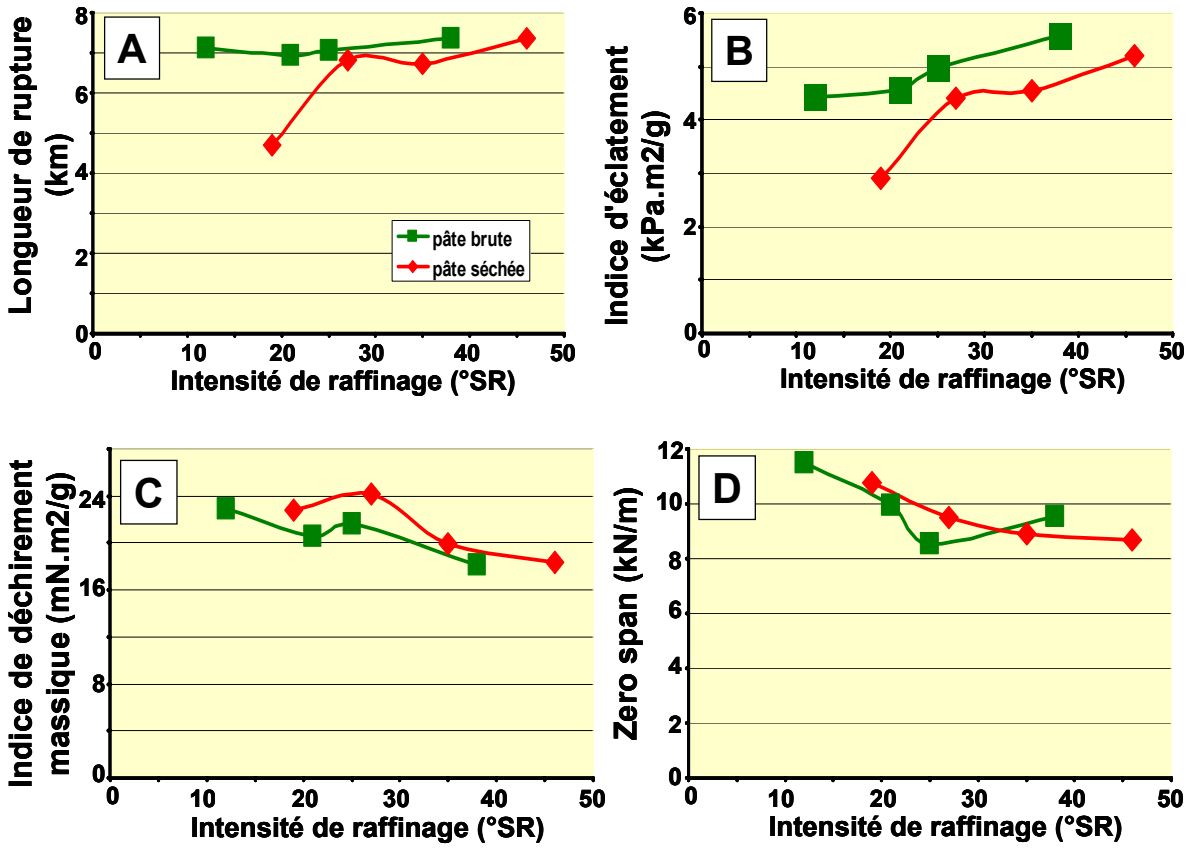


Figure 44 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 jamais séchée ou séchée, en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité . A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

D'après les observations déjà réalisées sur l'impact du traitement du raffinage, la fibrillation se développe durant le frottement de ces fibres séchées au cours du raffinage et augmente le potentiel de liaison interfibre. Le traitement de raffinage crée également plus d'éléments fins en suspension mais ceux-ci restent différents de ceux créés par le raffinage d'une pâte jamais séchée car malgré l'augmentation de la fibrillation à la surface des fibres séchées, la longueur de rupture et l'indice d'éclatement du papier fabriqué à partir de celles-ci restent inférieurs aux valeurs mesurées sur le papier fabriqué à partir de la pâte jamais séchée. Ces éléments fins nouvellement créés ne semblent donc pas avoir un bon potentiel de liaisons interfibres.

Avec l'augmentation de l'intensité de raffinage, l'indice de déchirement du papier fabriqué à partir de la pâte séchée diminue quasiment de la même manière que celui du papier fabriqué à partir de la pâte jamais séchée et indique une baisse de la résistance du papier (Figure 44, C). Malgré l'augmentation de la fibrillation externe due au procédé de raffinage, les fibres semblent avoir subi des dommages internes diminuant leur résistance intrinsèque et entraînant une baisse progressive du zéro span du papier avec l'intensité de raffinage croissante (Figure 44, D).

III.3.2 Influence du séchage sur l'évolution du taux de rétention d'eau (WRV)

Cette mesure par centrifugation va permettre d'évaluer le phénomène d'hornification dans les fibres en fonction du séchage ou du non-séchage d'une pâte non raffinée et raffinée car l'hornification est définie comme une diminution du WRV d'une pâte, c'est à dire de sa teneur en eau.

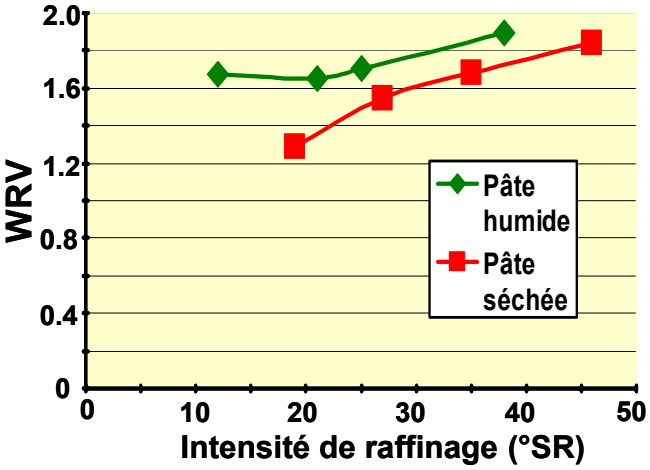


Figure 45 : Représentation graphique du WRV de fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30, jamais séchée ou séchée, non raffinée ou raffinée.

Pour une pâte non raffinée, le WRV après séchage des fibres est bien inférieur au WRV d'une pâte jamais séchée puisqu'il subit une diminution d'environ 23% (Figure 45). Ceci montre que la capacité de réhydratation des fibres séchées n'est plus aussi importante que celle des fibres jamais séchées. En effet, le WRV représente une mesure de la teneur en eau à l'intérieur même de la structure de la fibre car selon la norme Tappi Useful Method 256, la centrifugation de l'échantillon de pâte prélevé pour la mesure élimine l'eau qui se trouve

entre les fibres ainsi que dans la fibrillation mais aussi celle qui est contenue dans la fibre c'est à dire dans le lumen. Ainsi, il ne reste plus que l'eau piégée dans les parois de la fibre, celle qui se situe entre les microfibrilles de cellulose et entre les autres constituants de la microstructure, en particulier les régions non-cristallines car ce sont les seules capables de gonfler et de garder l'eau (Sisson, 1943).

Après raffinage, le WRV de la pâte séchée reste inférieur à celui de la pâte jamais séchée. Par contre, il augmente avec le raffinage quel que soit l'état de la pâte car comme il a été décrit précédemment, ce procédé engendre l'apparition d'ouvertures dans la structure interne des fibres sous forme de délaminations où la réhydratation va être facilitée. Il apparaît donc que le procédé de raffinage a une influence positive sur le séchage puisqu'il permet d'augmenter le WRV des fibres et donc leur capacité à se réhydrater.

Cependant, ce traitement reste insuffisant pour compenser entièrement les effets du séchage car le WRV de la pâte séchée reste malgré tout inférieur à celui de la pâte jamais séchée, ce qui signifie qu'une partie interne des fibres est encore incapable de se réhydrater. Le procédé de raffinage ne peut donc pas inverser complètement les effets du phénomène d'hornification mais seulement les réduire (Brecht and Globig, 1954 ; Kitayama et al., 1983).

III.3.3 Influence du séchage sur les caractéristiques morphologiques des fibres

III.3.3.1 Effet du séchage sur une pâte non raffinée

D'après les dimensions morphologiques, il apparaît que la longueur et la largeur des fibres de la pâte séchée et réhydratée sont réduits d'environ 4.5% par rapport aux fibres de la pâte jamais séchée (Figure 47, A et B ; Tableau 16). Il semble que ces fibres se soient racornies pendant le procédé de séchage et qu'elles aient perdu de leur capacité à se réhydrater même si elles ont été resuspendues dans l'eau pendant le pulpage car leur gonflement reste inférieur à celui des fibres jamais séchées. D'après Jayme et Hunger, les microfibrilles de cellulose se joignent les unes aux autres pour former des rubans plats dans lesquels elles sont intimement serrées et en contact. Le phénomène d'hornification aurait un impact sur l'organisation de ces microfibrilles de cellulose (Jayme and Hunger, 1956). A l'état humide (ou jamais séché),

elles sont parallèles les unes par rapport aux autres. Lorsque les fibres sont séchées à l'air libre, elles sont amenées à former des contacts très compacts entre elles à cause de l'élimination d'eau puis lorsqu'elles sont réhydratées, certaines vont rester en contact proche alors que d'autres vont être séparées par la pénétration de l'eau (Figure 46). Ceci expliquerait que certains chercheurs n'aient pas observé de variation dans la largeur des fibres après de multiples séchages car la séparation excessive des microfibrilles de cellulose par les molécules d'eau lors de la réhydratation compensent les contacts très étroits des autres microfibrilles qui n'ont plus cette capacité (Bawden and Kibblewhite, 1995 ; Weise and Paulapuro, 1996). Dans notre cas, la largeur des fibres diminue après un séchage car les microfibrilles de cellulose se sont effectivement resserrées étroitement et l'eau contenue dans le lumen a dû être également éliminée. Cependant, après réhydratation, il semble que le phénomène de pénétration d'eau dans la trame lamellaire et dans le lumen ait été assez faible et n'ait pu compenser l'association étroite des autres microfibrilles ainsi que l'écrasement du lumen dû au séchage réduisant ainsi le gonflement de la fibre elle-même.

	Jamais séchée (JS)	**Séchée (S)**	**JS/S**
nombre de fibres (million/g)	**3.20**	**2.71**	**-15.3%**
pourcentage d'éléments fins (%)	**28.5**	**33.9**	**+18.9%**
longueur des fibres pondérée en surface (mm)	**2.65**	**2.54**	**-4.1%**
largeur des fibres (µm)	**31.9**	**30.4**	**-4.7%**
pourcentage de fibres coudées (%)	**10.1**	**16.1**	**+59.4%**
masse linéique (mg/m)	**0.267**	**0.314**	**+17.6%**

Tableau 16 : Données sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30 non raffinée, jamais séchée ou séchée, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi.

Parallèlement à ces variations, la masse linéique des fibres de la pâte séchée est plus élevée que celle des fibres de la pâte jamais séchée (+17.6%) car les fibres séchées se sont collapsées sur elles-mêmes et tous les éléments de leur structure interne se sont tassés, réduisant leur longueur et leur largeur, et entraînant ainsi une organisation ultrastructurale plus dense (Figure 47, D, Tableau 16).

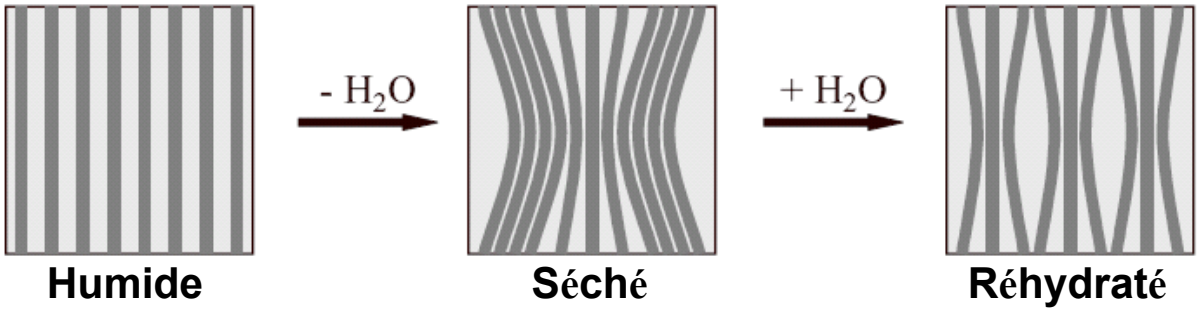


Figure 46 : Mécanisme d'hornification selon Jayme et Hunger (Jayme and Hunger, 1956) : les microfibrilles de cellulose humides sont en contact parallèle (à gauche), les microfibrilles de cellulose sont amenées à former des contacts étroits pendant le séchage (au milieu), certaines associations de microfibrilles de celluloses restent en contact après réhydratation (à droite).

Le graphique C de la Figure 47 montre que la pâte séchée est composée d'une proportion plus importante en fibres coudées que la pâte jamais séchée puisque celle-ci a augmenté de 59.4% (Tableau 16). Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cause de leur capacité inférieure à la réhydratation, les fibres séchées ont perdu de leur flexibilité et sont devenues plus fragiles pendant le procédé de pulpage destiné à l'homogénéisation de la pâte, ce qui les a courbé au niveau de leurs zones de point faible. De la même manière, le nombre total de fibres de la pâte séchée est inférieur de 15.3% par rapport à la pâte jamais séchée car celles-ci se sont courbées au niveau de leurs zones de point faible pendant le traitement de pulpage alors que celles de la pâte jamais séchée ont déjà subi des cassures aux mêmes niveaux et pendant ce même traitement (Figure 47, E ; Tableau 16). En effet, leur structure interne étant moins dense, elles sont peut être d'une manière générale plus souples mais également plus fragiles à ce niveau alors que les points faibles des fibres séchées ont été consolidés par l'effet d'hornification qui resserre les composants internes de la paroi cellulaire mais aussi, par l'agglomération des microfibrilles de cellulose de la fibrillation de surface, conduisant à une fermeture des pores (Oye et al., 1991).

Aussi, le pourcentage d'éléments fins relargués dans la suspension de pâte séchée est supérieur à celui de la pâte jamais séchée d'environ 18.9% (Figure 47, F, Tableau 16). Ce résultat est en accord avec celui de Szwarcsztajn et Przybysz (Szwarcsztajn and Przybysz, 1978). Le procédé de séchage a aggloméré les microfibrilles de cellulose externes qui étaient présentes à la surface de nombreuses fibres après le procédé de cuisson. Certaines de ces microfibrilles ont pu être cassées ou arrachées pendant les procédés de réhydratation, d'homogénéisation ou de pulpage, contribuant à la libération de plus d'éléments fins dans la suspension de pâte.

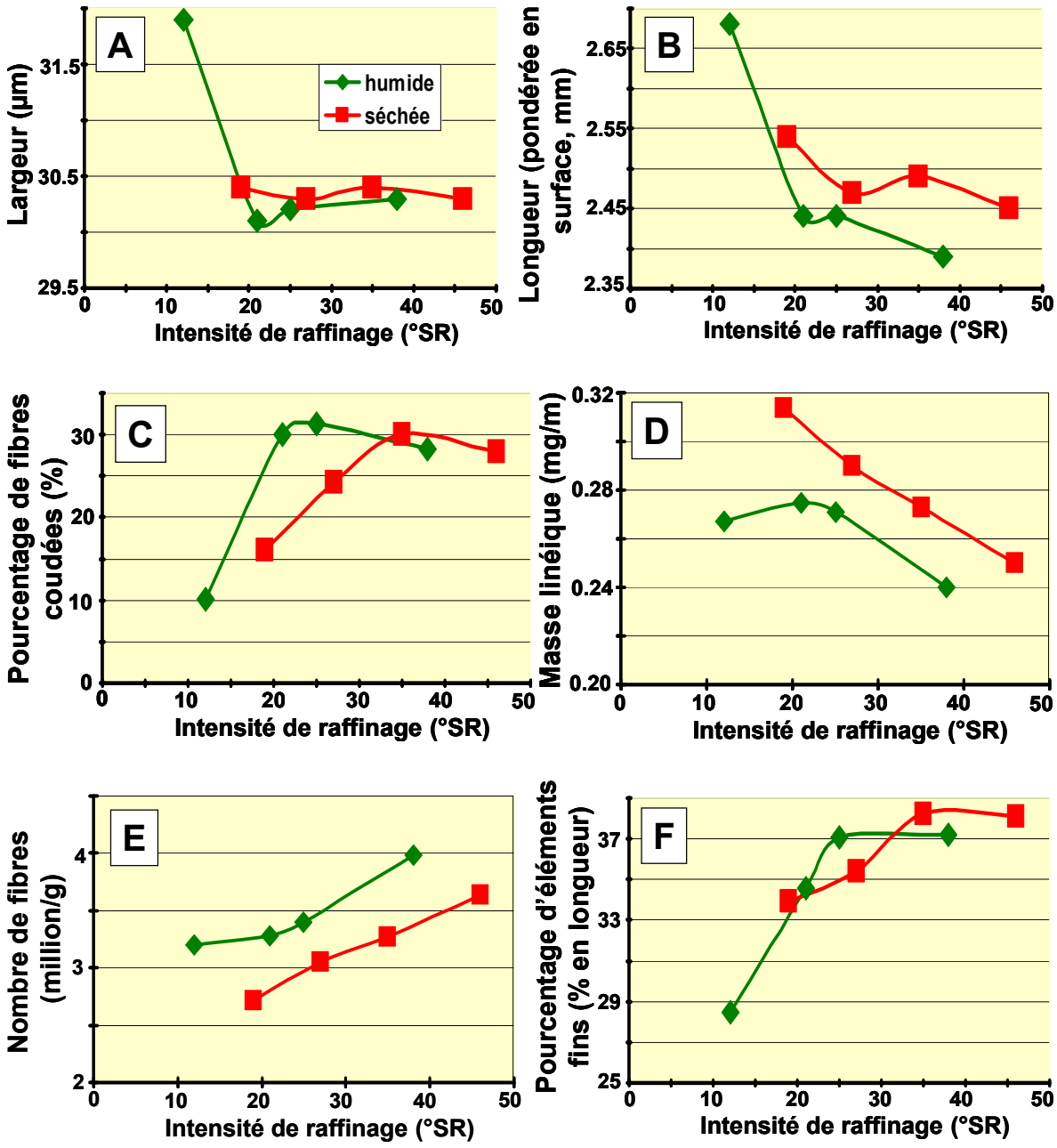


Figure 47 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 jamais séchée ou séchée en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité. A- largeur des fibres (µm), B- longueur des fibres pondérée en surface (mm), C- pourcentage de fibres coudées (%), D- Masse linéique des fibres (mg/m), E- nombre de fibres (million/g), F- pourcentage d'éléments fins (%).

III.3.3.2 Effet du raffinage sur une pâte séchée ou jamais séchée

D'après les effets du procédé de raffinage sur une pâte humide déjà observés dans la partie précédente, il apparaît que celui-ci a les mêmes influences concernant son impact sur la pâte

séchée (Figure 47). En effet, les résultats obtenus avec l'analyseur de fibres MorFi révèlent une diminution de la longueur des fibres (Figure 47, B) qui montre que pendant le procédé de raffinage, les fibres séchées subissent également des fractures augmentant leur nombre dans la pâte et les rendant plus courtes (Figure 47, E). Par conséquent, la force appliquée à ces fibres durant le raffinage les conduit à se casser aux points où elles étaient le plus fragiles, c'est à dire les zones de points faibles où une partie d'entre elles s'étaient déjà courbées au cours du procédé de pulpage. Ceci entraîne également une augmentation du nombre de fibres coudées dans la pâte (Figure 47, C).

Le frottement des fibres séchées au cours du raffinage résulte aussi en des arrachements de microfibrilles de cellulose de la surface des parois cellulaires, érodant la fibre dans sa largeur et relarguant plus de particules en suspension dans la pâte. Ceci explique le phénomène d'augmentation du nombre d'éléments fins ainsi que la diminution de la masse linéique des fibres avec l'intensité de raffinage (Figure 47, D et F). Cependant, le lumen a déjà été réduit pendant le séchage des fibres donc le raffinage n'a plus d'effet important sur ce critère morphologique. Par contre, c'est un procédé qui agit sur la structure interne des fibres en créant des délaminations nombreuses et régulières au sein des associations de microfibrilles de cellulose. Ces espaces interlamellaires augmentant la largeur de la fibre pourraient compenser la diminution de ce paramètre due à la perte de matériel à l'extérieur de la fibre. Ainsi, la largeur des fibres séchées n'évolue pas vraiment en fonction de l'intensité du raffinage (Figure 47, A).

III.3.4 Influence du séchage sur la micromorphologie de surface des fibres

Des fibres provenant de la pâte kraft écrue non raffinée et jamais séchée ont été préparées pour une observation de leur surface en Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Pour cela, un contournement du point critique a été réalisé sur l'échantillon de fibres récupéré afin de conserver toute leur structure native et de ne pas modifier leur aspect d'origine après la cuisson kraft. Cet échantillon a été comparé à des fibres provenant de la même pâte mais séchée à l'air libre dans le but de distinguer les effets du procédé de séchage sur la micromorphologie de surface des fibres de bois.

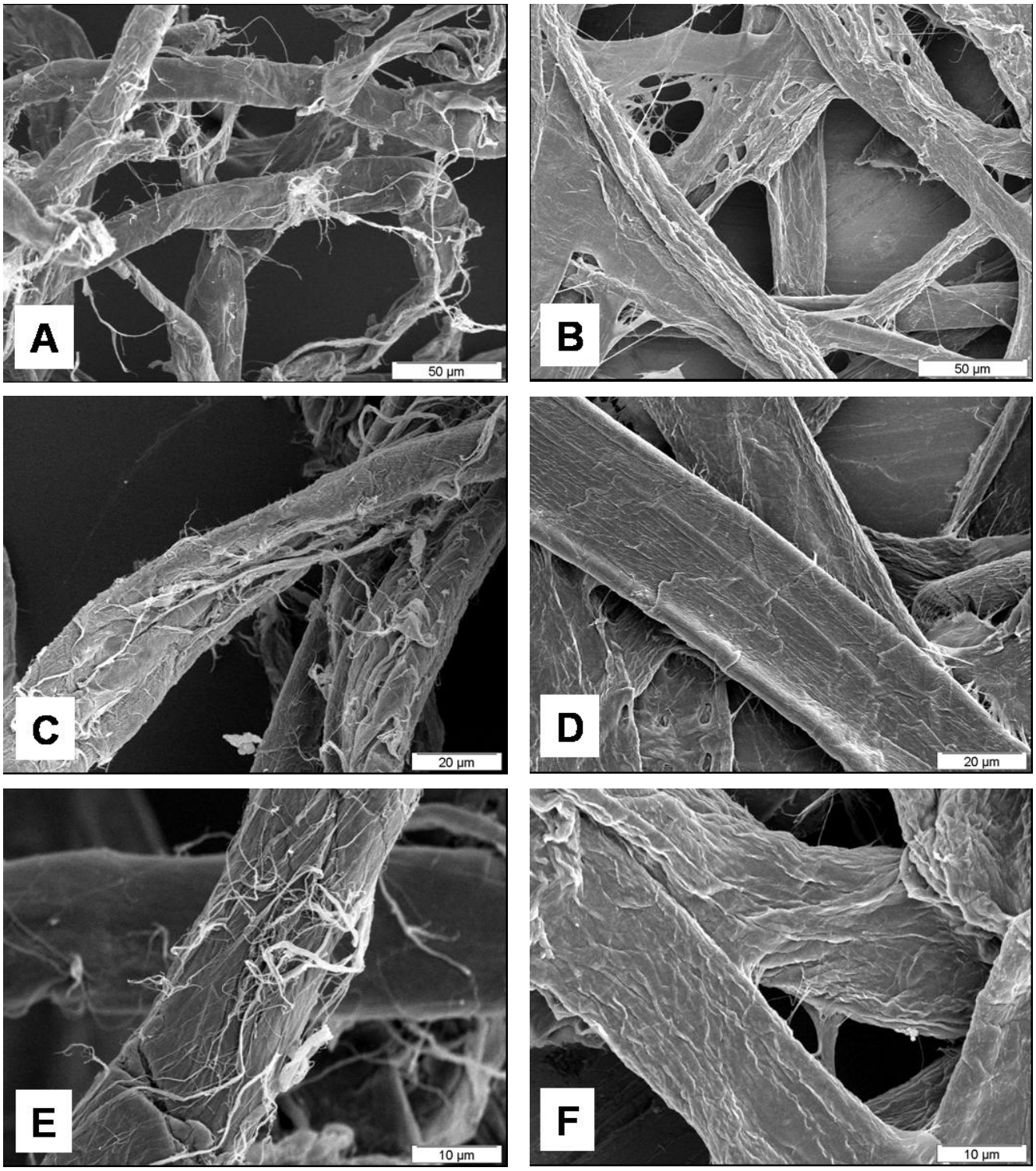


Figure 48 : Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie de surface des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée. Contournement du point critique [A], [C] et [E], Microscopie Electronique à Balayage [A] à [F]. [A], [C] et [E] Fibres non raffinées d'une pâte kraft jamais séchée. [B], [D] et [F] Fibres non raffinées d'une pâte kraft séchée.

A faible grossissement, les fibres jamais séchées gardent une structure tridimensionnelle avec un lumen gonflé et une fibrillation de surface très développée (Figure 48, A). De ce fait, les

fibres sont beaucoup plus souples puisqu'elles forment des ondulations qui permettent, avec la fibrillation externe, un bon enchevêtrement. A l'opposé, les fibres séchées présentent une structure complètement aplatie avec un collapse du lumen leur donnant un aspect de raideur (Figure 48, B). De plus, ces fibres ne présentent pas ou peu de fibrillation externe car celle-ci est collée à la surface. Ces fibres semblent simplement superposées et agglomérées les unes aux autres contrairement aux fibres jamais séchées qui s'entrelacent en restant des unités propres.

A grossissement plus élevé, les fibres jamais séchées montrent un relief très accidenté avec des fibrilles de toute forme et de longueur plus ou moins grande qui, grâce à leur flexibilité, s'enroulent ou vont d'une fibre à une autre (Figure 48, C et E). L'écrasement du lumen des fibres séchées est confirmé par la présence de bourrelets sur les côtés des fibres témoignant de la compression des sous couches rigides de la paroi secondaire à ce niveau alors que la partie entre les deux bourrelets externes, située au-dessus du lumen paraît parfaitement plane (Figure 48, D). Les fibres séchées ne révèlent pas de fibrillation externe libre mais plutôt agglutinée à la surface lui donnant une apparence rugueuse et irrégulière (Figure 48, F).

III.3.5 Influence du séchage sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte

III.3.5.1 Effet du séchage sur une pâte non raffinée

A très faible grossissement, les fibres de la pâte kraft non raffinée et jamais séchée présentent une forme quasiment intacte avec une paroi secondaire constituée de sous-couches S1, S2 et S3 (très fine) étroitement liées les unes aux autres ainsi qu'un large lumen (Figure 49, A). Les fibres de la pâte kraft non raffinée et séchée se différencient particulièrement des précédentes par un lumen de faible diamètre, écrasé, certainement dû à l'élimination d'eau à l'intérieur de la structure de la fibre pendant le procédé de séchage (Figure 49, B).

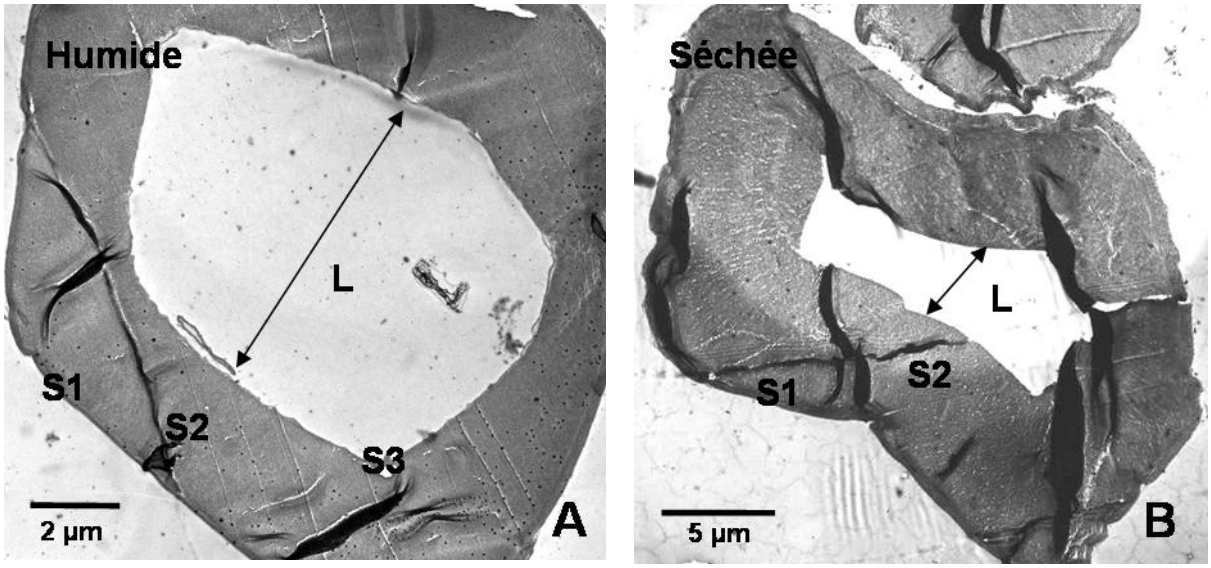


Figure 49 : Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B]. Très faible grossissement. [A] Fibre non raffinée d'une pâte kraft jamais séchée. [B] Fibre non raffinée d'une pâte kraft séchée et réhydratée. L : lumen, S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre, S2 : sous couche S2, S3 : sous couche S3.

A faible grossissement, dans la pâte kraft non raffinée, jamais séchée, les fibres gardent une structure compacte avec une bonne cohésion entre les microfibrilles de cellulose (Figure 50, A). De petites délaminations ou dislocations sont visibles dues au procédé de cuisson kraft. Dans la pâte jamais séchée, une particularité se distingue : toute l'épaisseur de la paroi secondaire de la cellule montre une structure finement ouverte sans délamination (Figure 50, B à F). Des agrégations entre les microfibrilles de cellulose individuelles se sont produites à cause de l'élimination d'eau et ces contractions ont créé des espaces entre les microfibrilles agrégées. Ces fines associations de microfibrilles, qui peuvent être assimilées au phénomène d'hornification (Howard and Bichard, 1992), consistent en un changement structural irréversible qui peut expliquer la rigidité et la perte de capacité de gonflement des fibres séchées (Jayme, 1943) observées précédemment par la diminution du WRV. De plus, la présence d'eau dans la fibre a été montrée comme un facteur favorisant l'apparition de régions amorphes au détriment des zones cristallines dans la cellulose (Nakamura et al., 1987). Ici, l'élimination d'eau de la structure de la fibre a l'effet inverse avec une augmentation des associations de microfibrilles de cellulose ainsi que de la cristallinité de la cellulose (Atalla, 1992), entraînant une plus grande rigidité des fibres. Ces associations sont aussi responsables de la diminution de la largeur des fibres.

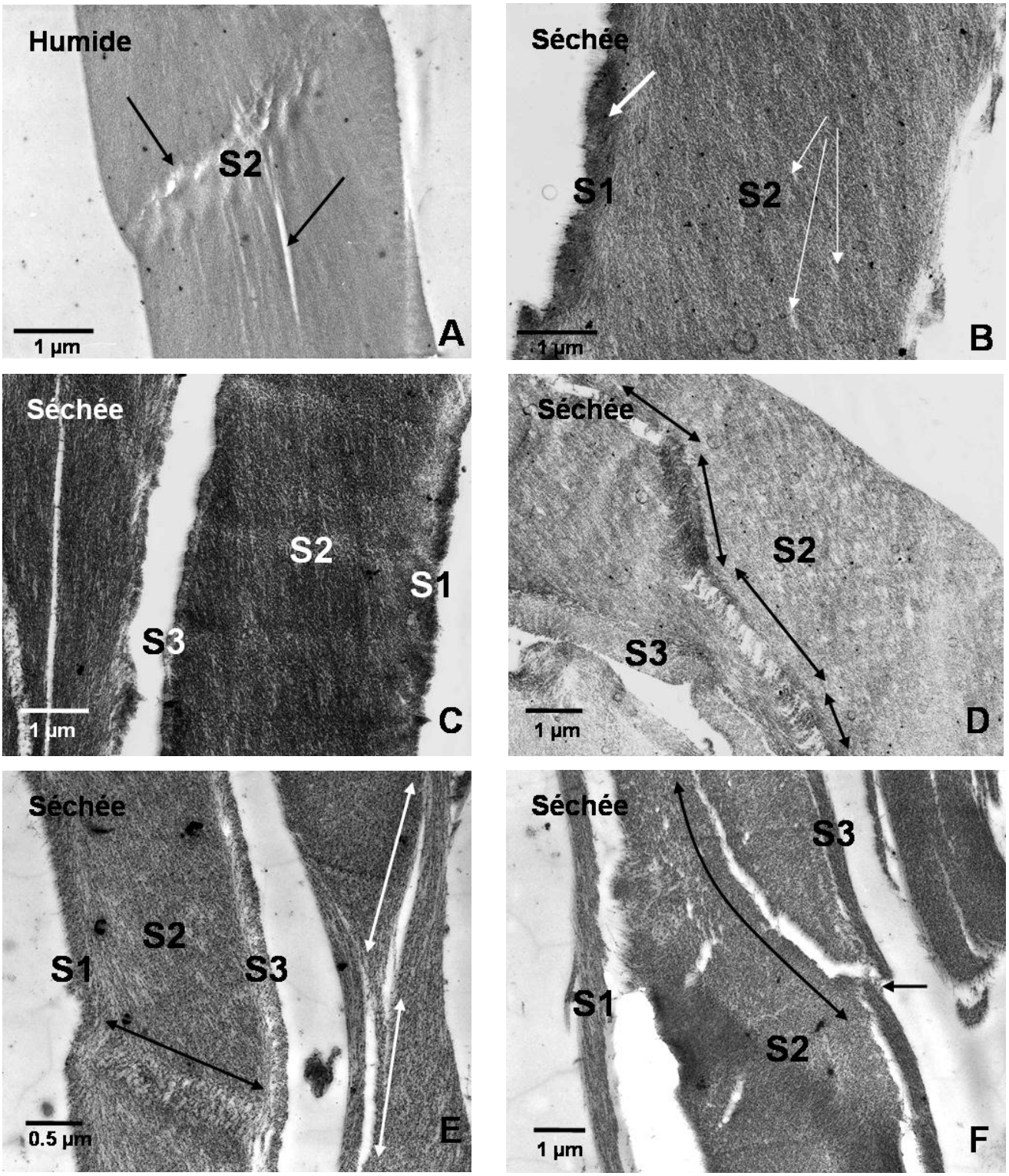


Figure 50 : Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [F]. Faible grossissement. [A] Fibre non raffinée d'une pâte kraft jamais séchée. [B] à [F] Fibres non raffinées d'une pâte kraft séchée et réhydratée. S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre, S2 : sous couche S2, S3 : sous couche S3.

D'un autre côté, une augmentation de la fragilité des fibres est observée avec l'apparition de zones de larges dislocations dans la paroi secondaire ayant des caractéristiques dimensionnelles rigides (Figure 50, D à F). Ceci est en accord avec la diminution du zéro span mesuré sur le papier fabriqué à partir de la pâte séchée et les analyses de la pâte avec MorFi qui montrent que ces fibres sont fragiles, rigides, facilement courbées et ont perdu beaucoup de matériel pour former des éléments fins.

A fort grossissement, les microfibrilles de cellulose présentes dans la paroi secondaire des fibres jamais séchées restent fortement liées les unes aux autres et gardent leur orientation d'origine (Figure 51, A) contrairement aux fibres séchées où les associations de microfibrilles de cellulose sont plus évidentes et laissent apparaître de nombreux espaces libres (Figure 51, B). Ces associations semblent former une structure plus compacte et plus dense vers l'extérieur de la fibre suggérant qu'une partie de la microfibrillation externe s'est collée à sa surface.

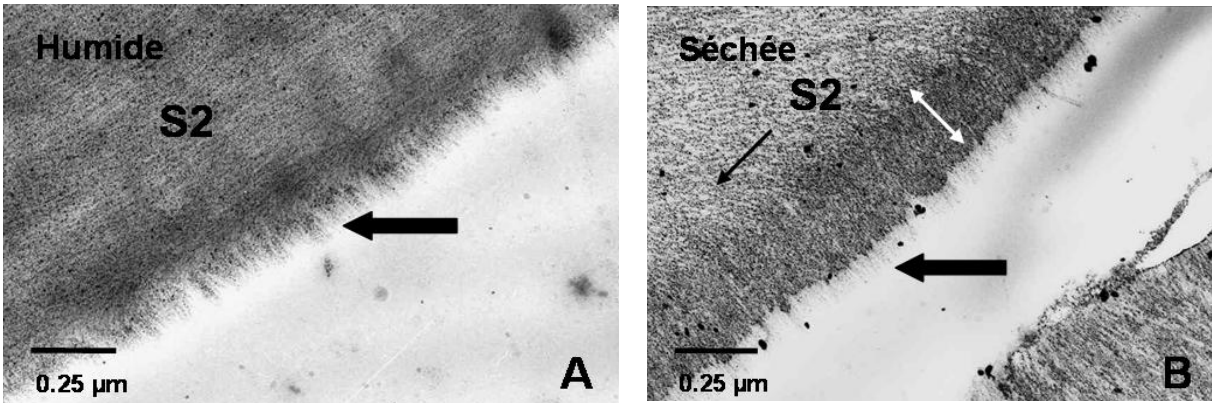


Figure 51 : Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [B]. Fort grossissement. [A] Fibre non raffinée d'une pâte kraft jamais séchée. [B] Fibre non raffinée d'une pâte kraft séchée et réhydratée. S2 : sous couche S2 de la paroi secondaire de la fibre.

Les indices de déchirement mesurés sur les papiers fabriqués à partir de la pâte séchée et de la pâte jamais séchée sont à peu près identiques. Ceci s'explique en considérant l'énergie requise pour déchirer le papier dans les deux cas : pour la pâte séchée, les liaisons interfibres formées dans le papier sont compromises mais les points faibles des fibres sont renforcés par le recollement des microfibrilles externes à leur surface. Ainsi, le déchirement suit le chemin le plus facile et détruit les liaisons de faible énergie en contournant les fibres. Pour la pâte jamais séchée, les liaisons interfibres sont fortes et nombreuses mais les points faibles des

fibres sont fragiles. En conséquence, le déchirement va détruire les liaisons interfibres jusqu'à ce qu'il rencontre un point faible de basse énergie à casser. Ces deux processus de déchirement utilisés semblent être équivalents en terme d'énergie requise puisque l'indice de déchirement du papier ne varie guère concernant les deux types de pâtes.

La surface des fibres jamais séchées présente une importante microfibrillation externe, développée tout au long de la fibre (Figure 51, A) alors que la surface des fibres séchées possède une microfibrillation externe pauvre et son aspect n'est pas lisse (Figure 51, B). En effet, de nombreux pics irréguliers sont visibles, suggérant qu'il existe également une association entre les microfibrilles de surface et que certaines d'entre elles se sont détachées de la paroi de la fibre. Ces éléments constituent également des indications supplémentaires du phénomène d'hornification (Garcia et al., 2002). Cet appauvrissement en microfibrillation externe réduit la surface capable de créer des liaisons interfibres et donc la cohésion interne du papier. De plus, l'augmentation du nombre d'éléments fins devrait favoriser les contacts interfibres et compenser d'une certaine manière la perte due à la baisse de microfibrillation externe afin de faire évoluer de manière positive la longueur de rupture et l'indice d'éclatement du papier. Or, ce n'est pas ce qui est observé, ce qui signifie que ces particules n'ont pas un pouvoir de liaison aussi développé que celles créées lors de la cuisson kraft d'une pâte restée à l'état humide. En effet, ces éléments fins proviennent du détachement de fibrillation externe de la paroi de fibres séchées et ont donc aussi subi l'effet du phénomène d'hornification (Szwarcsztajn and Przybysz, 1978).

III.3.5.2 Effet du raffinage sur une pâte séchée ou jamais séchée

La raffinage d'une pâte séchée entraîne, d'une part, l'apparition d'une importante fibrillation externe et interne, à la surface des fibres ainsi qu'à l'intérieur même du lumen (Figure 52, A et C) favorisant les contacts interfibres et interparois (Figure 52, D). D'autre part, il semble que des délaminations nombreuses dans la paroi des fibres résultent également du procédé de raffinage comme il avait déjà été observé lors du raffinage d'une pâte jamais séchée. De plus, des zones de fragilité peuvent se former (Figure 52, A et B) dans la largeur des fibres, montrant que le raffinage affaiblit aussi la résistance intrinsèque des fibres séchées d'où une diminution du zéro span du papier. Si l'intensité du procédé était un peu plus forte, ces zones de point faible seraient les premières à céder, et des cassures surviendraient dans les fibres.

La fibrillation externe des fibres séchées étant plus développée avec l'augmentation de l'intensité de raffinage, l'indice de déchirement du papier devrait avoir tendance à augmenter. Mais, cet effet positif du raffinage est contrebalancé par le fait que l'apparition de cette fibrillation provient également du décollement ou de l'arrachement de la fibrillation déjà apparue lors de la cuisson kraft et qui s'était collapsée en surface lors du séchage de la pâte. Ainsi, cette fibrillation collée qui renforçait les zones de point faible de la fibre et l'empêchait de se casser, va disparaître et rendre la fibre séchée plus fragile et prédisposée à la fragmentation lors du raffinage (Laivins and Scallan, 1996) d'où une diminution de sa résistance intrinsèque entraînant une baisse progressive du zéro span du papier avec l'intensité de raffinage croissante.

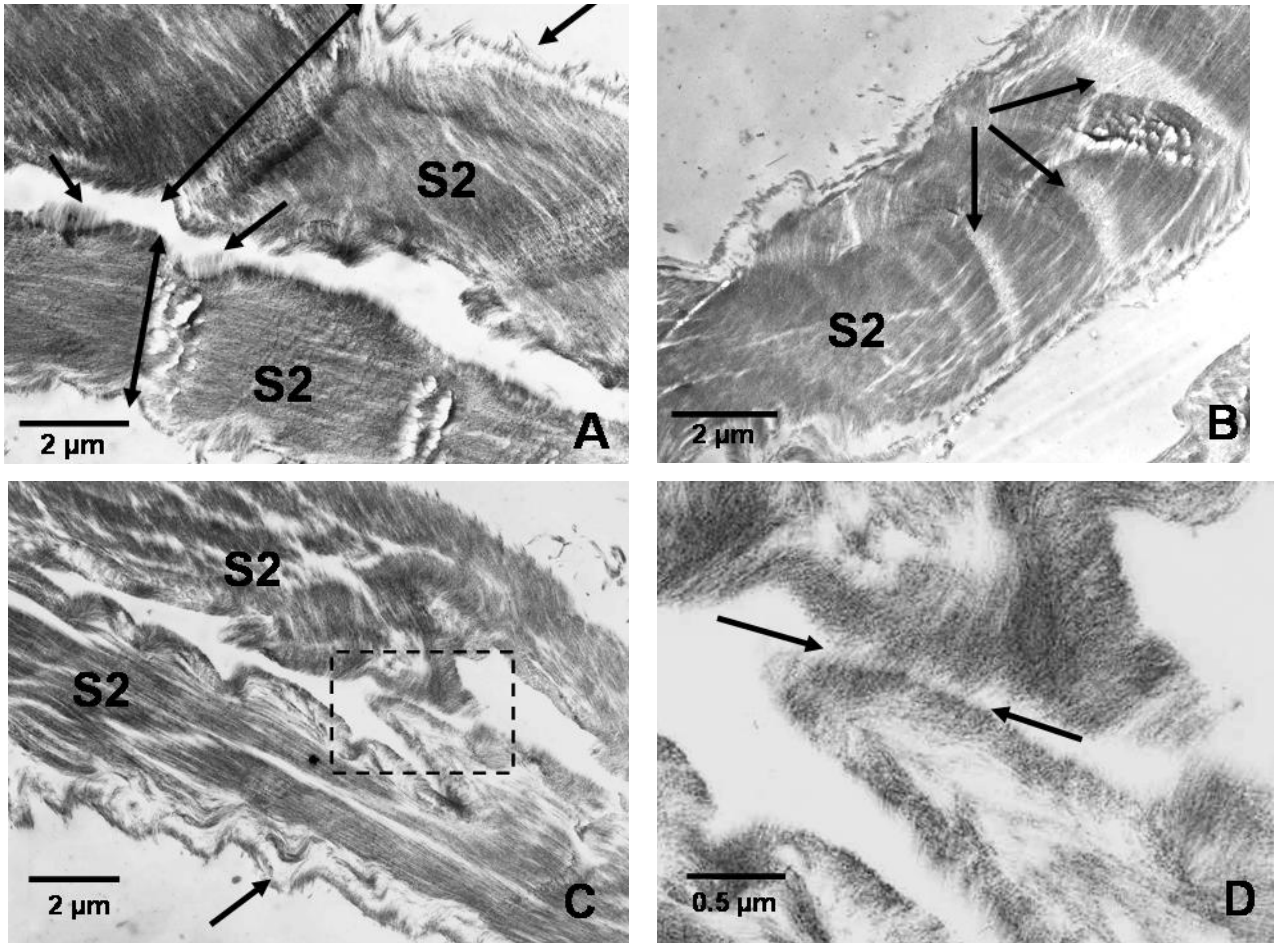


Figure 52 : Impact du procédé de raffinage à 27°SR sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa séchée et réhydratée. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [D]. [A] Zones de point faible (double flèche), fibrillation interne et externe (flèches noires). [B] Zones de fragilité (flèches noires). [C] Fibrillation externe (flèche noire) et fibrillation interne favorisant les contacts (rectangle en pointillé). [D] Fort grossissement des contacts établis à l'intérieur de la fibre par la fibrillation interne (agrandissement du rectangle de la photo [A]. S2 : sous couche S2 de la paroi secondaire de la fibre.

Même après le procédé de raffinage, les associations de microfibrilles de cellulose subsistent à l'intérieur de la paroi des fibres séchées montrant que ce procédé n'a pas d'influence sur ce phénomène et que l'hornification est effectivement un phénomène non réversible par le raffinage (Figure 52). De plus, l'hornification irréversible est considérée également comme un processus de cristallisation de la cellulose et le raffinage ne semble pas reconnu comme un procédé pouvant altérer le degré de cristallinité de la pâte (Hatakeyama et al., 1987).

III.3.6 Conclusion

Le procédé de séchage résulte d'abord en une **diminution de la capacité des fibres à se réhydrater** (baisse du WRV et fermeture du lumen) et ceci malgré l'apparition d'une multitude d'ouvertures dans la structure interne des fibres, à chaque fois qu'il se produit des **associations de microfibrilles de cellulose** dues à des liaisons hydrogènes supplémentaires formées pendant le séchage et non cassées par la réhydratation : **phénomène d'hornification** (Laivins and Scallan, 1993). A cause de cette structure plus rigide, apportée par ces associations, des dislocations apparaissent et sont responsables de la plus grande fragilité de ces fibres. D'un autre côté, les zones de points faibles (Cochaux, 1994) existant chez toutes les fibres sont renforcées dans le cas du séchage par l'agglomération de la microfibrillation de surface à leur niveau. Aussi, le séchage entraîne une **baisse de microfibrillation de surface** due au collement d'une partie des microfibrilles entre elles ainsi que sur la surface de la fibre mais également au décrochement de certaines microfibrilles de cellulose de la paroi cellulaire, **créant des éléments fins en suspension**.

D'une manière générale, il a été observé que le procédé de raffinage avait des effets similaires sur la pâte séchée et la pâte jamais séchée, avec l'**apparition de fibrillations externe et interne** favorisant les contacts interfibres et dans la fibre, une **ouverture de la paroi des fibres** avec des délaminations nombreuses, une rupture des points faibles par décollement des microfibrilles de cellulose qui les renforçaient et apparition de **zones de fragilité** et enfin, avec **la production d'éléments fins** en suspension par détachement de la microfibrillation externe hornifiée. Cependant, le procédé de raffinage ne permet pas d'atteindre des valeurs de propriétés mécaniques du papier équivalentes à celles obtenues avec une pâte jamais séchée. La pâte séchée ne présente donc pas les qualités nécessaires pour subir un raffinage très efficace (Giertz, 1962). Le raffinage permet donc d'améliorer la

qualité d'un papier fait à partir d'une pâte séchée (Klungness and Caulfield, 1982) mais n'inverse pas les effets de l'hornification.

Nos résultats établissent une bonne corrélation entre la microstructure des fibres et le séchage, et permettent d'expliquer les variations de propriétés mécaniques observées entre fibres jamais séchées et séchées.

III.4 Influence du procédé de recyclage

Le recyclage est un procédé de plus en plus utilisé par l'industrie du papier. Cependant, la résistance mécanique du papier recyclé est inférieure à celle d'un papier non recyclé bien que Law et al. aient montré que la qualité des fibres de pâte mécanique n'est pas affectée par le recyclage (Law et al., 1996). Par contre, le papier recyclé d'origine purement chimique, requiert un certain niveau de résistance car c'est un papier assez fin. Howard et Bichard ont montré qu'une pâte kraft blanchie raffinée permettait de produire des feuilles de papier qui étaient volumineuses et fragiles du point de vue de leur résistance à l'éclatement et à la tension après un recyclage (Howard and Bichard, 1992). De plus, le recyclage est un procédé qui utilise des fibres provenant d'un papier déjà fabriqué et qui ont donc déjà subi une étape brutale de séchage au niveau du passage de la feuille dans la sècherie de la machine à papier. D'ailleurs, des phénomènes d'hornification des fibres ont souvent été rapportés dans d'autres études (Nazhad and Paszner, 1996 ; Somwang et al., 2002).

Le deuxième problème majeur du recyclage est l'origine des fibres de départ car, dans un centre de tri, les balles de papiers peuvent contenir des papiers fabriqués à partir de pâte chimique, mécanique, chimicomécanique…blanchie ou écrue mais également des papiers imprimés ou non imprimés, ayant déjà été recyclé une fois et même plusieurs fois. Ce mélange de diverses origines suppose une différence de comportement vis-à-vis du recyclage. De plus, des papiers recyclés plusieurs fois contiennent des fibres de plus en plus endommagées qui deviennent un réel problème pour la fabrication d'un papier recyclé de bonne qualité (Ruel et al., 2001 ; Brändström et al., 2005). Pour encourager une utilisation plus importante des papiers de récupération, il est donc nécessaire de rehausser les propriétés inférieures de ces fibres avant qu'elles soient irrécupérables ou inutilisables. Pour cela, la compréhension des causes impliquées dans la qualité si mauvaise de ces fibres pendant le recyclage est au cœur d'un grand nombre de recherches cherchant à améliorer les fibres recyclées (Nazhad and Paszner, 1994).

Le but de cette partie de notre étude est d'évaluer et de comprendre les effets du procédé de recyclage sur la morphologie et la structure interne des fibres d'une pâte kraft écrue, et de relier la microstructure à la qualité du papier. Pour cela, des feuilles de papier ont été fabriquées à partir de la pâte kraft écrue non raffinée et raffinée à plusieurs degrés (Tableau 4) puis ces quatre lots de feuilles ont été désintégrés et repulpés afin d'obtenir quatre pâtes homogènes (Figure 53). Des échantillons de chaque pâte ont été prélevés pour l'analyse morphologique des fibres au MorFi et l'observation ultrastructurale des fibres en MET. D'autres formettes de papier ont alors été fabriquées à partir de chacune de ces nouvelles pâtes et les propriétés mécaniques du papier ont été mesurées et analysées.

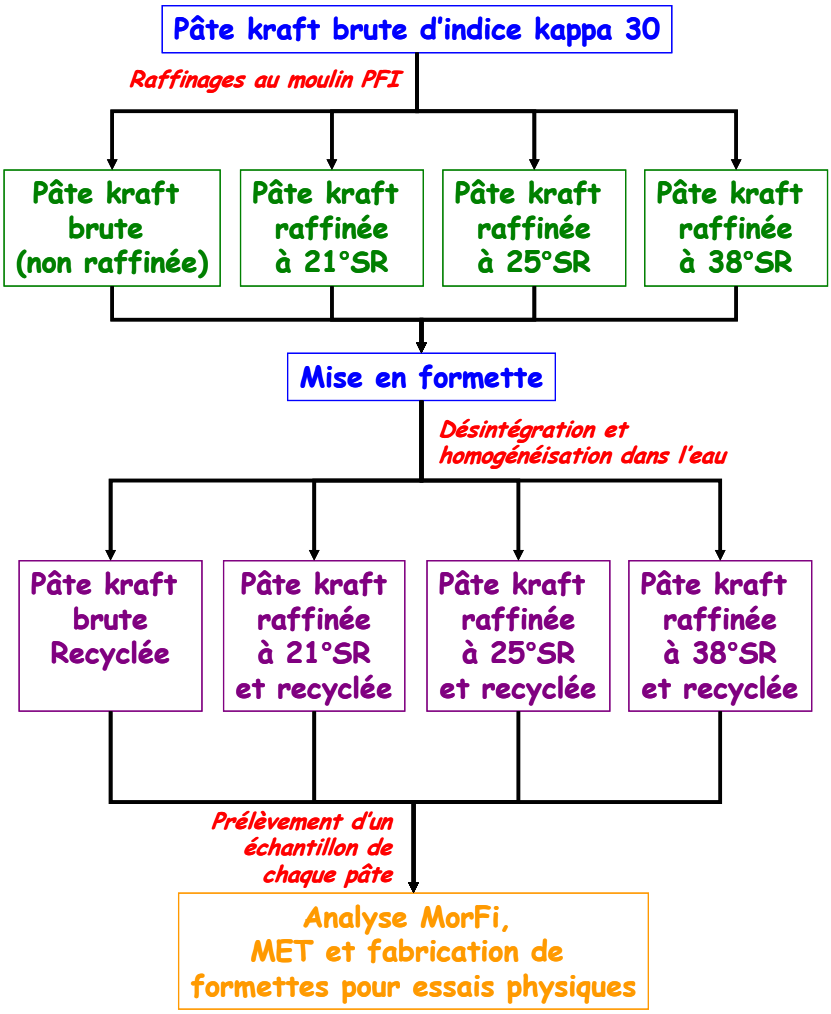


Figure 53 : Schéma du protocole d'étude du procédé de recyclage d'une pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30.

III.4.1 Influence du procédé de recyclage sur les propriétés mécaniques du papier

III.4.1.1 Effet du recyclage sur une pâte non raffinée

Les mesures des propriétés mécaniques du papier montrent une diminution importante de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier fabriqué à partir de la pâte recyclée comparée aux valeurs de ces propriétés pour le papier fabriqué à partir de la pâte non recyclée (Tableau 17). Celles-ci témoignent d'une cohésion très faible du matelas fibreux lors de la formation de la seconde feuille de papier pouvant être due soit à une absence ou une faible fibrillation à la surface des fibres, soit à une diminution du nombre d'éléments fins de la pâte ou leur faible capacité à établir des liaisons. La mauvaise cohésion interne du papier peut être également le cumul des deux phénomènes réduisant les contacts interfibres.

	Non Recyclée (NR)	Recyclée (R)	NR/R
longueur de rupture (km)	**7115**	**4734**	**-33.5%**
indice d'éclatement (kPa.m^2/g)	**4.44**	**2.47**	**-44.3%**
indice de déchirement (mN.m^2/g)	**22.9**	**19**	**-17%**
zéro span (kN/m)	**11.50**	**11.1**	**-3.5%**

Tableau 17 : Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft d'indice kappa 30, non raffinée, recyclée ou non recyclée.

Le Tableau 17 montre que l'indice de déchirement du papier recyclé subit une baisse de 17% par rapport au papier non recyclé. Cette évolution est en partie due à la perte de cohésion des fibres lors de la formation de la feuille comme l'ont déjà prouvé les variations de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier recyclé. De plus, son zéro span diminue légèrement, indiquant que l'état de dégradation interne des fibres de ce papier est un peu plus élevé que les fibres du papier non recyclé. Ce dernier paramètre peut fournir une seconde explication à la résistance au déchirement moins forte du papier recyclé.

III.4.1.2 Effet du recyclage sur une pâte raffinée

Pour une meilleure lecture des graphiques, toutes les valeurs concernant la pâte recyclée qui suivront sont rapportées au même degré Shopper-Riegler que celles de la pâte non recyclé afin de mieux établir des comparaisons. Ces valeurs SR° correspondent dans ce cas plutôt à l'avancement du raffinage en nombre de rotations par minute appliquées à la pâte initiale et ce changement ne perturbe en rien les évolutions de caractéristiques ou de propriétés observées et les interprétations qui en sont faites.

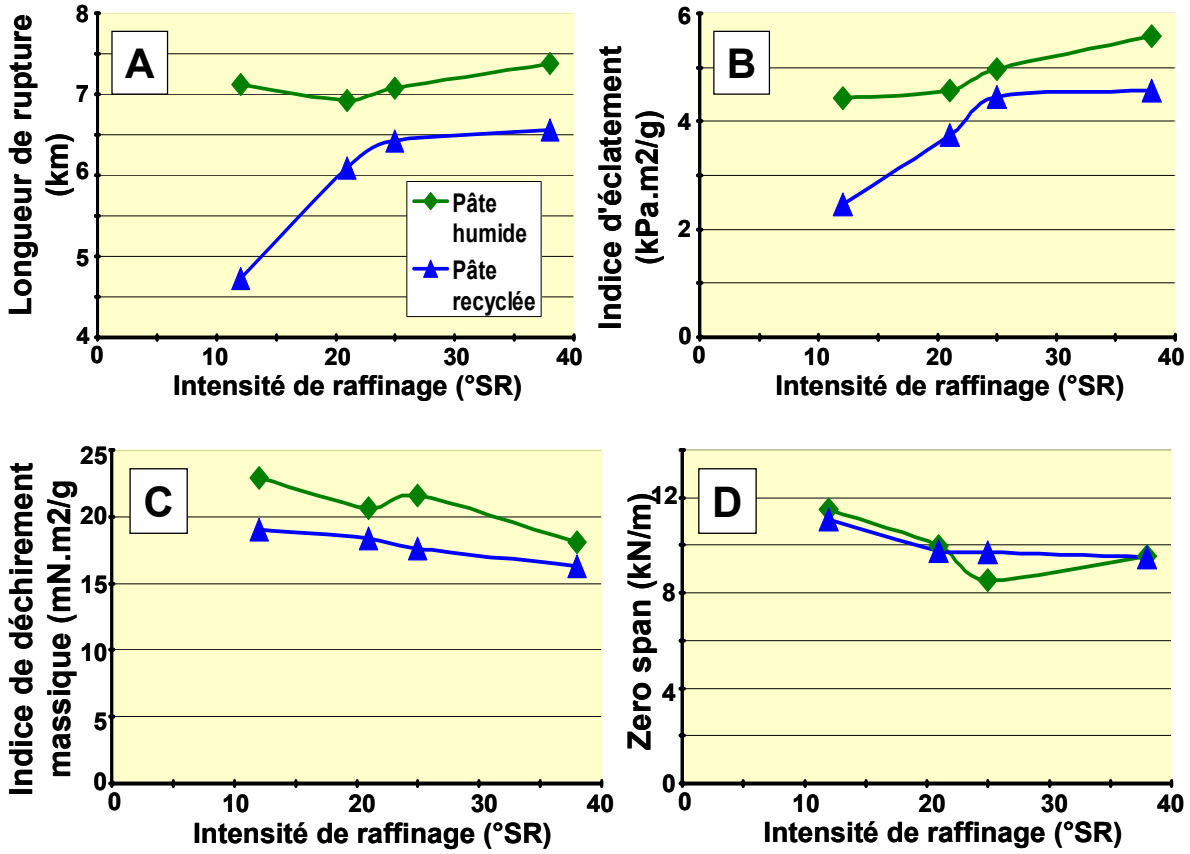


Figure 54 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

D'une manière générale, le recyclage d'un papier fabriqué à partir de pâte raffinée a affecté toutes les propriétés mécaniques du papier car tous les graphiques montrent des valeurs inférieures à celles mesurées sur un papier fabriqué directement à partir de pâte raffinée (Figure 54). Ces observations sont valables quelle que soit l'intensité du raffinage initial de la pâte et ils ne sont pas surprenants puisque les mêmes propriétés mesurées sur un papier

recyclé fabriqué à partir de pâte non raffinée affichaient déjà une forte diminution par rapport à un papier non recyclé issu de la même pâte (Tableau 17).

Cependant, il peut être ajouté que les effets du raffinage initial de la pâte persistent malgré le traitement de recyclage car chacune des propriétés mécaniques du papier recyclé évolue de la même manière que celles du papier non recyclé en fonction de l'intensité du raffinage, même si leur valeur reste inférieure. Dans une de nos études précédentes, il a été noté que le raffinage crée de la fibrillation de surface sur les fibres et augmente le nombre d'éléments fins dans la pâte favorisant la cohésion interne du papier et développant les qualités du papier telles que sa longueur de rupture et son indice d'éclatement. Le raffinage engendre d'un autre côté des ouvertures importantes dans la paroi des fibres diminuant leur résistance intrinsèque et la résistance au déchirement du papier. D'après les mesures présentées en Figure 54, l'évolution des caractéristiques mécaniques du papier recyclé à partir de fibres raffinées est, par conséquent, semblable à celle des propriétés physiques du papier non recyclé, ce qui montre l'importance de l'étape du raffinage.

III.4.2 Influence du procédé de recyclage sur l'évolution de l'indice d'égouttage SR et du taux de rétention d'eau (WRV)

Dans le tableau ci-dessous (Tableau 18), il apparaît que l'indice d'égouttage reste à peu près le même après un traitement de recyclage sur une pâte non raffinée. Par contre, lorsque la pâte est raffinée à plusieurs degrés d'intensité puis recyclée, son degré Schopper-Riegler diminue et montre qu'il s'est produit des changements au niveau de la pâte au cours du procédé de recyclage affectant son drainage. Comme nous l'avons vu dans la partie concernant le procédé de raffinage, le drainage de la pâte est fonction de la présence de microfibrillation à la surface des fibres ainsi que du nombre d'éléments fins en suspension dans la pâte. Ainsi, ces deux paramètres augmentent avec le raffinage de la pâte d'où un indice d'égouttage plus élevé puisque l'eau a plus de difficulté à pénétrer dans un réseau de fibres, de fibrilles et d'éléments fins abondants. Dans le cas du recyclage, il semble que le taux de fines créées lors du raffinage ainsi que la microfibrillation de surface nouvellement apparue ne soient plus aussi efficaces qu'auparavant, soit parce que leur nombre a diminué, soit parce qu'ils ne sont plus capables de retenir le passage de l'eau en favorisant les contacts et en formant un réseau serré.

	non raffinée	4000 rpm	6000 rpm	8500 rpm
°SR humide	12	21	25	38
°SR recyclée	14	17	21	29

Tableau 18: Evolution de l'indice d'égouttage Schopper-Riegler (SR) d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée (rpm :nombre de rotations par minute).

Le phénomène d'hornification se produisant dans les fibres d'une pâte kraft non raffinée et raffinée est évalué en fonction du séchage qui a lieu au cours du procédé de recyclage lors de la formation de la feuille. Celui-ci peut être comparé avec la mesure de la teneur en eau des fibres de la même pâte kraft non recyclée (Figure 55).

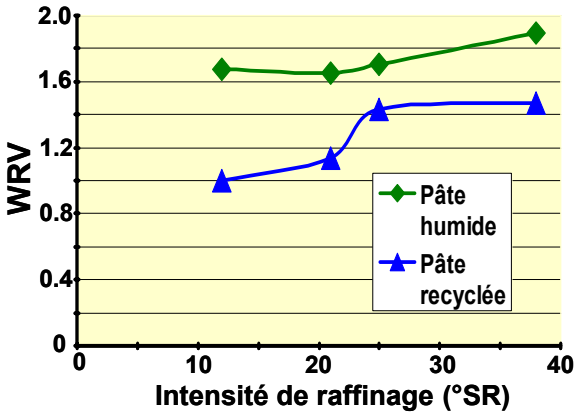


Figure 55 : Représentation graphique du WRV des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée.

Pour une pâte non raffinée, le WRV après recyclage des fibres est très inférieur au WRV d'une pâte non recyclée puisque celui-ci diminue d'environ 40% (Figure 55). Ce résultat montre que les fibres ayant subi un recyclage ont une capacité de réhydratation très amoindrie et que le séchage par formation de la feuille est beaucoup plus violent que le séchage à l'air libre. En effet, le phénomène d'hornification est beaucoup plus important dans le cas du recyclage (baisse de 40% du WRV) comparé au procédé simple de séchage (baisse de 23% du WRV).

Pour une pâte raffinée à plusieurs degrés d'intensité, le WRV après recyclage reste bien inférieur à celui de la pâte non recyclée (Figure 55). Cependant, sa valeur augmente avec l'intensité de raffinage croissante que la pâte a subie avant le recyclage car malgré le séchage brutal de la formation de la feuille qui a pour effet de fermer les pores (Oye et al., 1991) et de resserrer les constituants internes de la paroi des fibres (Nazhad and Paszner, 1996), il semble que l'ouverture croissante due à la présence de délaminations de plus en plus nombreuses pendant le raffinage ne soit pas complètement obstruée et garde de son efficacité quant au pouvoir de réhydratation des fibres.

III.4.3 Influence du procédé de recyclage sur les caractéristiques morphologiques des fibres

III.4.3.1 Effet du recyclage sur une pâte non raffinée

La longueur et la largeur des fibres de la pâte kraft non raffinée recyclée diminuent par rapport aux valeurs de la pâte kraft non raffinée et non recyclée (Tableau 19). Le procédé de recyclage implique un séchage brutal et violent des fibres lors de la formation de la feuille de papier sur les sécheurs des appareils Frank (séchage durant de 7 à 10 minutes environ). Comme les effets du séchage déjà observés dans la partie précédente, la perte de la capacité de réhydratation des fibres apparaît un peu plus importante. Ceci a pour conséquence un resserrement des constituants internes de la fibre d'où une augmentation de la masse linéique des fibres. Les procédés de désintégration de la feuille et de repulpage dans l'eau semblent avoir augmenté les effets de coude au niveau des points faibles qui se trouvent le long des fibres participant ainsi à une augmentation du nombre de fibres coudées dans la pâte.

Le recyclage semble également avoir une influence plus importante sur la structure des fibres car le nombre de fibres coudées augmente mais reste bien plus faible comparé à la teneur en fibres coudées d'une pâte séchée. De plus, le nombre de fibres n'augmentant pas de manière significative, il semble que celles-ci ne soient pas coupées au niveau des points faibles mais seulement courbées. Aussi, les fibres ont perdu de leur potentiel de gonflement et de réhydratation, ce qui les a rendu plus rigides et plus difficiles à se plier lors de la désintégration du papier.

	Non Recyclée (NR)	Recyclée (R)	NR/R
nombre de fibres (million/g)	**3.20**	**3.08**	**-3.7%**
pourcentage d'éléments fins (%)	**28.5**	**29.5**	**+3.5%**
longueur des fibres pondérée en surface (mm)	**2.65**	**2.41**	**-9%**
largeur des fibres (µm)	**31.9**	**31**	**-2.8%**
pourcentage de fibres coudées (%)	**10.1**	**12**	**+18.8%**
masse linéique (mg/m)	**0.267**	**0.301**	**+12.7%**

Tableau 19 : Données sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi.

D'autre part, la formation de la feuille a pour effet de créer un réseau fibreux très serré dans lequel les fibres sont très liées les unes aux autres. Ainsi, lors de la désintégration de la feuille, les fibres vont être séparées mais les microfibrilles superficielles vont rester collées à la surface des fibres et une grande partie d'entre elles va rester liée aux fibres, limitant le nombre d'éléments fins en suspension dans la pâte.

III.4.3.2 Effet du recyclage sur une pâte raffinée

Le raffinage de la pâte humide entraîne une diminution de la largeur des fibres par érosion de leur surface due à leur frottement les unes contre les autres, détachant des morceaux de la paroi interne des fibres d'où une réduction de la masse linéique des fibres et augmentant le nombre d'éléments fins en suspension dans la pâte.

Le raffinage entraîne également une baisse de la longueur des fibres par transformation de nombreux points faibles en zones de fracture entraînant des effets de coupe qui vont réduire la longueur moyenne des fibres et augmenter leur nombre dans la pâte. D'autres points faibles plus résistants vont avoir tendance à subir des tensions, des contraintes physiques entraînant le pliement des fibres à ce niveau et augmentant le nombre de fibres coudées.

Après recyclage, la largeur et la longueur des fibres sont diminuées de manière plus accentuée (Figure 56, A et B), quelle que soit l'intensité du raffinage préalablement subi, ce

qui signifie que la formation de la feuille et par conséquent le séchage brutal des fibres a eu un effet d'hornification avec une densification des microfibrilles de cellulose et des autres constituants internes (Bawden and Kibblewhite, 1995).

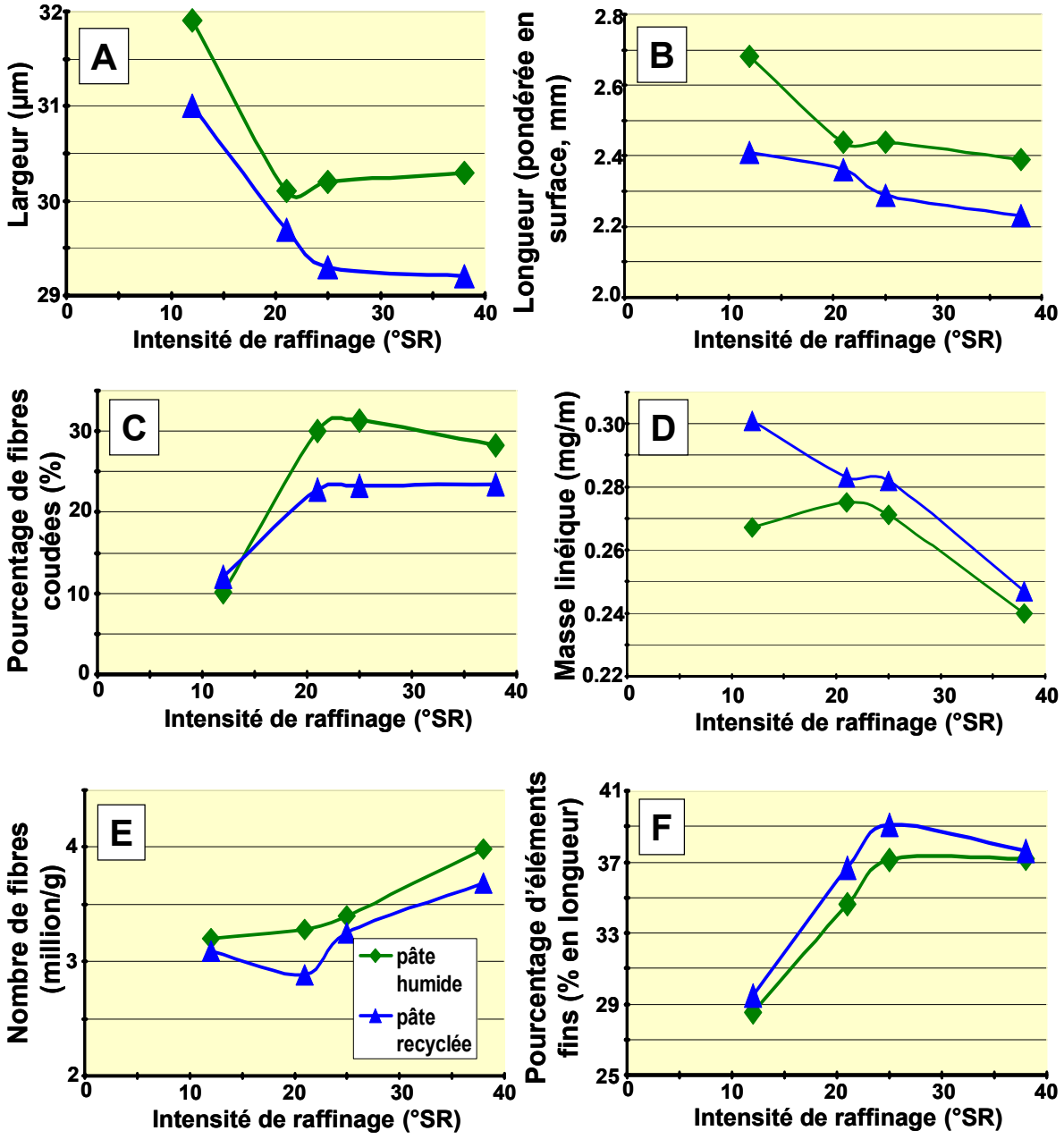


Figure 56 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée. A- largeur des fibres (µm), B- longueur des fibres pondérée en surface (mm), C- pourcentage de fibres coudées (%), D- masse linéique des fibres (mg/m), E- nombre de fibres (million/g), F- pourcentage d'éléments fins (%).

Tout ceci est confirmé par la diminution de la masse linéique des fibres. En effet, celle-ci diminue à cause des effets du raffinage car du matériel fibrillaire est perdu à la surface des

fibres mais sa valeur reste toujours supérieure à celle mesurée juste après le procédé de raffinage car l'agglomération des composants internes due à l'hornification du procédé de recyclage va créer une densification de la fibre et donc augmenter sa masse linéique (Figure 56, D).

Le nombre de fibres coudées de la pâte augmente après le raffinage puis diminue après formation et désintégration de la feuille (Figure 56, C) comme si les fibres avaient été consolidées pendant le séchage au niveau des points faibles et les avaient rigidifiées, les rendant moins vulnérables face à la désintégration. De plus, les effets de coupes qui s'étaient amplifiés au cours du raffinage et avaient créé une augmentation du nombre de fibres de la pâte, n'ont pas augmenté avec le recyclage du papier (Figure 56, E). En effet, le nombre de fibres est à peu près identique après désintégration de la feuille et même légèrement inférieur, peut être parce que certaines fibres ne se sont pas correctement séparées lors de ce traitement.

Enfin, le nombre croissant d'éléments fins présents dans la pâte après raffinage subit une légère augmentation après recyclage de la feuille (Figure 56, F), montrant que la désintégration du papier les a bien séparés les uns des autres ou décollés de la surface des fibres et que leur pouvoir de liaison n'était pas très efficace.

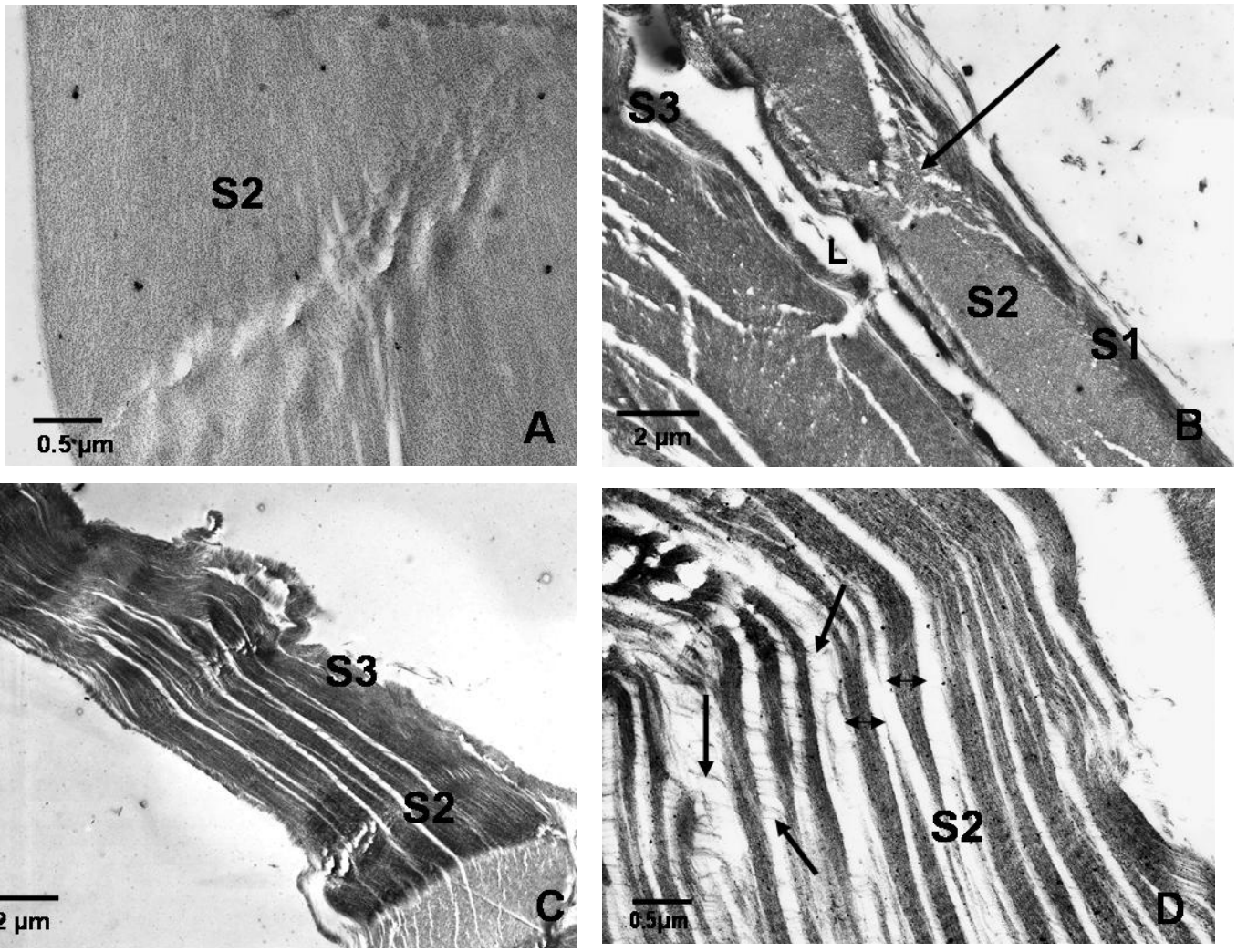
III.4.4 Influence du procédé de recyclage sur la micromorphologie des fibres

III.4.4.1 Effet du recyclage sur une pâte non raffinée

L'ultrastructure des fibres recyclées varie considérablement au sein d'un même type de pâte car certaines fibres présentent des délaminations internes, d'autres sont compactes, certaines ont de la microfibrillation externe et d'autres ont une surface plus ou moins lisse…

Avant le procédé de recyclage, les fibres ont une structure compacte à l'intérieur de laquelle les microfibrilles de cellulose sont associées de manière régulière et homogène, parallèles les unes aux autres (Figure 57, A). Certaines fibres recyclées présentent des zones destructurées très localisées à l'intérieur d'une sous couche S2 de paroi secondaire assez compacte (Figure 57, B). D'autres fibres recyclées présentent de nombreuses délaminations régulières à

l'intérieur de la sous couche S2 (Figure 57, C), parallèles les unes aux autres qui pourraient donner une certaine souplesse à celles-ci et favoriser les contacts interfibres. Mais, à fort grossissement, ces délaminations semblent issues de la séparation de lamelles de microfibrilles de cellulose intimement associées (Figure 57, D et F), phénomène déjà observé après le procédé de séchage à l'air libre. Ces associations témoignent donc d'un effet d'hornification dû au séchage de la feuille au cours du procédé de recyclage, qui donne au contraire de la rigidité aux fibres. D'autre part, les différents groupes de microfibrilles paraissent toujours attachés les uns aux autres par d'autres petites associations de microfibrilles assurant des contacts au sein de la fibre. Ceci pourrait expliquer la perte de capacité de gonflement des fibres recyclées. Ainsi, la présence de délaminations ou de destructurations dans la paroi secondaire des fibres témoigne de l'action violente de la désintégration de la feuille de papier sur l'ultrastructure des fibres.



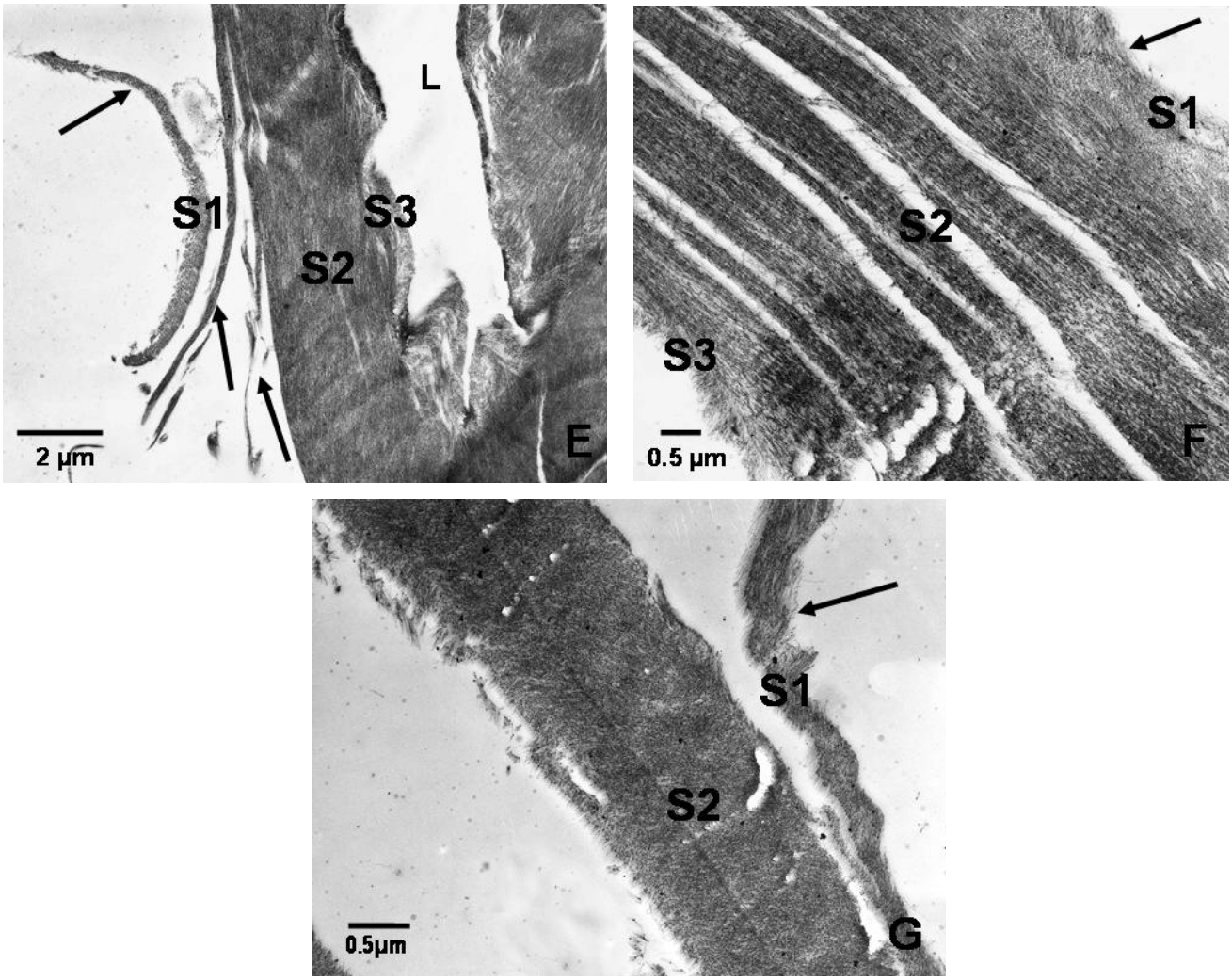


Figure 57 : Impact du procédé de recyclage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [G]. [A] Détachement de S1 et de la partie externe de S2 (flèches noires). [B] Zones de fragilité (flèches noires). [C] Délamination de S2 et ondulation de S3. [D] Fort grossissement des délaminations de S2 : association des microfibrilles de cellulose (double flèches) et contacts entre lamelles de cellulose (flèches noires). [E] Cohésion des microfibrilles de cellulose dans une fibre non recyclée. [F] Cohésion dans une fibre recyclée, zone de fragilité (double flèche). [G] Détachement de S1 (flèche noire). L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

A l'opposé, la pâte recyclée est également composée de fibres dont la paroi reste assez intacte sans délamination et n'ayant subi que des effets d'hornification (Figure 57, E et G). La couche externe S1 de la paroi secondaire est souvent présente sur ces fibres moins endommagées et pourrait avoir un rôle de protection du reste de la fibre face aux délaminations et à la transformation des sous couches externes en éléments fins. Lorsque la sous couche S1 commence à se détacher de la sous couche S2, cette dernière devient vulnérable et des délaminations successives s'effectuent à la surface de la fibre. Des lamelles

sont libérées en suspension les unes après les autres comme si la fibre était épluchée (Figure 57, E).

Cependant, certaines caractéristiques communes peuvent être retrouvées chez de nombreuses fibres ayant subi un recyclage. En effet, la majorité des fibres recyclées exposent un lumen écrasé (Figure 57, B et E), ce qui pourrait être un effet direct du procédé de recyclage due à la pression subie par les fibres lors de la formation de la feuille (Ruel et al., 2001). Egalement, la sous couche interne S3 de la paroi secondaire des fibres reste souvent liée à la sous couche S2 et présente des ondulations (Figure 57, B, C et E). L'effet de ces ondulations internes conduit probablement à réduire la surface de contact à l'intérieur de la fibre et celles-ci pourraient contribuer à une perte de capacité de liaisons interfibres souvent associée aux pâtes recyclées (Howard, 1991 ; Nazhad and Paszner, 1994).

D'autre part, les fibres recyclées présentent peu de microfibrillation de surface car celle-ci semble s'être collée à la surface de la paroi cellulaire (Figure 57, F), limitant les possibilités de liaisons interfibres.

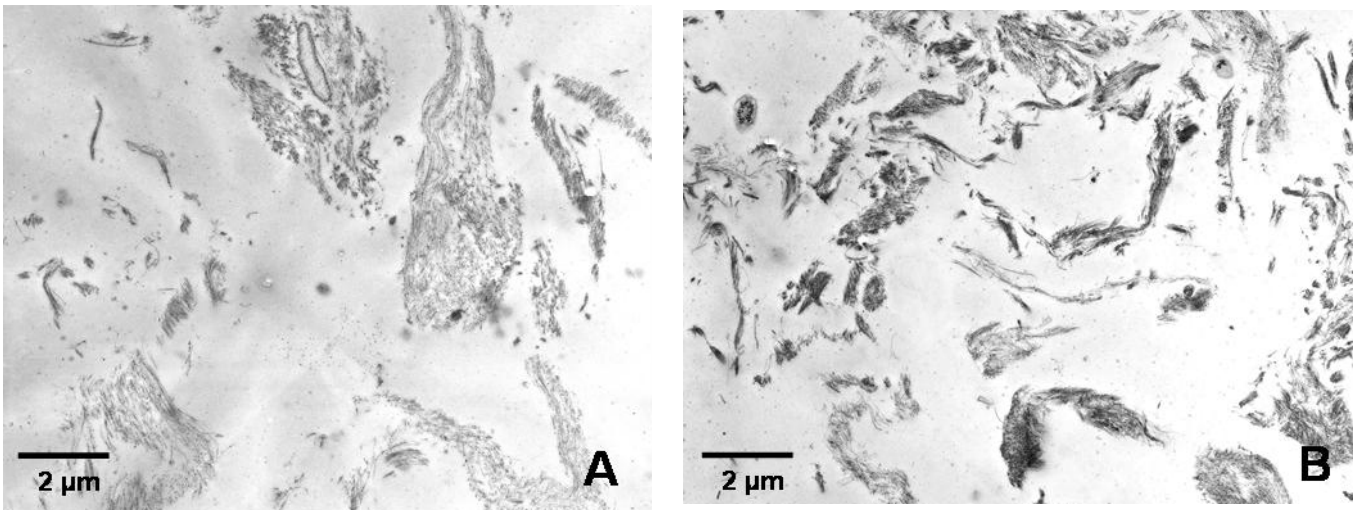


Figure 58 : Impact du procédé de recyclage sur la production et la micromorphologie des éléments fins d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B]. [A] Eléments fins d'une pâte non recyclée. [B] Eléments fins d'une pâte recyclée.

A faible grossissement, dans la pâte non recyclée, les éléments fins sont souvent constitués de larges associations de microfibrilles de cellulose (Figure 58, A). Ces groupes de microfibrilles présentent un aspect chevelu. Au contraire, la pâte recyclée comprend des éléments fins plus nombreux, plus courts et dont la majorité présente des structures compactes, moins microfibrillaires où les microfibrilles de cellulose ne peuvent pas être

discernées individuellement (Figure 58, B). D'une manière générale, les éléments fins ont pour rôle de permettre une bonne cohésion dans la formation du papier parce qu'ils ajoutent des surfaces spécifiques capables d'aider à former des liaisons interfibres. Dans le cas de la pâte recyclée, il peut sembler que ces éléments fins sont trop pauvres en fibrillation pour participer à la formation de réels liens dans le papier.

III.4.4.2 Effet du recyclage sur une pâte raffinée

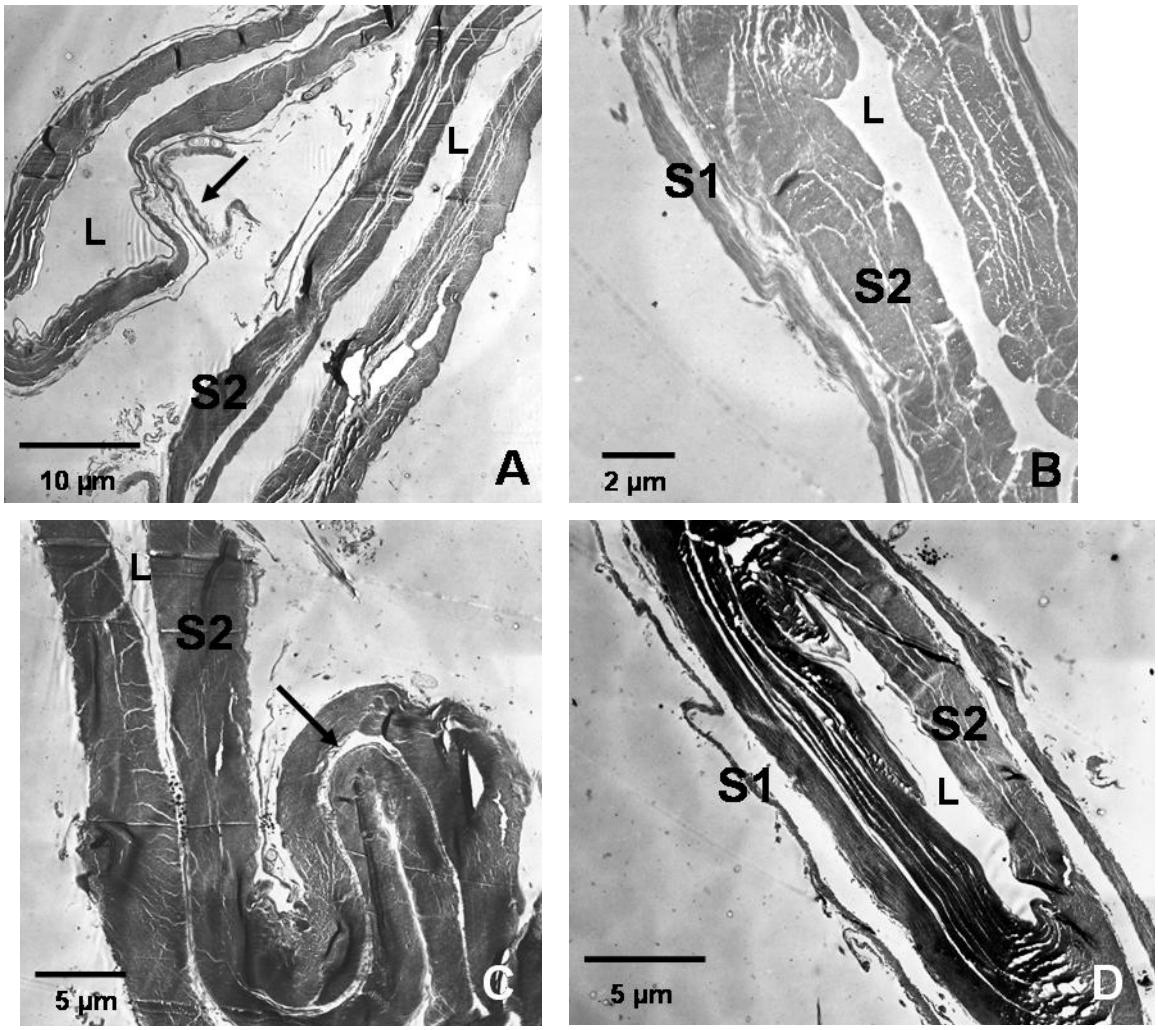
Les effets du recyclage ont été étudiés sur des échantillons de pâte kraft raffinés à deux niveaux d'intensité, 21°SR et 38°SR respectivement. Après recyclage sur une pâte non raffinée, certaines fibres ne paraissent pas fortement atteintes dans l'intégrité de leur paroi secondaire (Figure 57, E et G) alors que d'autres présentent une ouverture complète de la sous couche S2 (Figure 57, C, D et F).

Si la pâte est raffinée faiblement (21°SR) puis recyclée, l'ultrastructure des fibres est altérée sans exception. En comparaison à des fibres non raffinées, les parois de fibres raffinées sont beaucoup plus affectées aussi bien du point de vue interne qu'externe (Figure 59). En effet, des délaminations plus ou moins importantes sont visibles dans la sous couche S2 de la paroi secondaire de toutes les fibres de cette pâte raffinée puis recyclée, pouvant provenir du cumul des deux procédés puisque le premier crée une ouverture exagérée de la paroi par frottement des fibres les unes aux autres et, le deuxième, peut entraîner d'une part, de larges ouvertures par le traitement de désintégration de la feuille et d'autre part, accentuer ce phénomène par l'hornification qui se produit lors du séchage de la feuille initiale. La Figure 59 G présente effectivement une paroi secondaire où les effets d'hornification dus au recyclage sont manifestes, avec l'apparition de délaminations successives à l'intérieur desquelles chaque lamelle reste reliée l'une à l'autre par de fines associations de microfibrilles de cellulose.

En plus des délaminations plus ou moins régulières se produisant dans la sous couche S2, cette dernière peut connaître une séparation en deux parties, fragilisant l'intégrité de la fibre (Figure 59, C). D'autre part, des craquelures se développent dans le sens radial des fibres (Figure 59, B et C). A fort grossissement, il s'avère que celles-ci se forment à partir de la partie interne des fibres (Figure 59, F) par élimination progressive des composants pariétaux vers l'extérieur dans la suspension de pâte. De manière générale, aucune fibre ne semble donc sortir indemne de tous ces traitements.

A faible grossissement, ces fibres affichent un lumen écrasé (Figure 59, A à D) ainsi qu'une microfibrillation de surface très développée (Figure 59, A à E). Il est connu que le traitement de raffinage crée un aplatissement des fibres par frottements mécaniques importants. De plus, il a été vu précédemment que la formation de la feuille et donc du réseau fibreux était aussi responsable de l'écrasement des fibres. Par conséquent, la compression du lumen des fibres s'explique par le cumul de ces deux procédés.

En ce qui concerne la microfibrillation de surface, celle-ci paraît provenir parfois de la sous couche S1 (Figure 59, B et D) mais également de la sous couche S2 qui, après disparition de la sous couche S1 (Figure 59, A) par le traitement de raffinage, subit à son tour un peeling conduisant à un amincissement très important de cette sous couche à certains niveaux de la fibre et permettant d'afficher des microfibrilles de cellulose en surface. D'ailleurs, cette microfibrillation de surface peut être très fine et constituée de différents niveaux par superposition de plusieurs strates très microfibrillaires à l'extérieur de la sous couche S2 et sur toute la surface de la fibre (Figure 59, E).



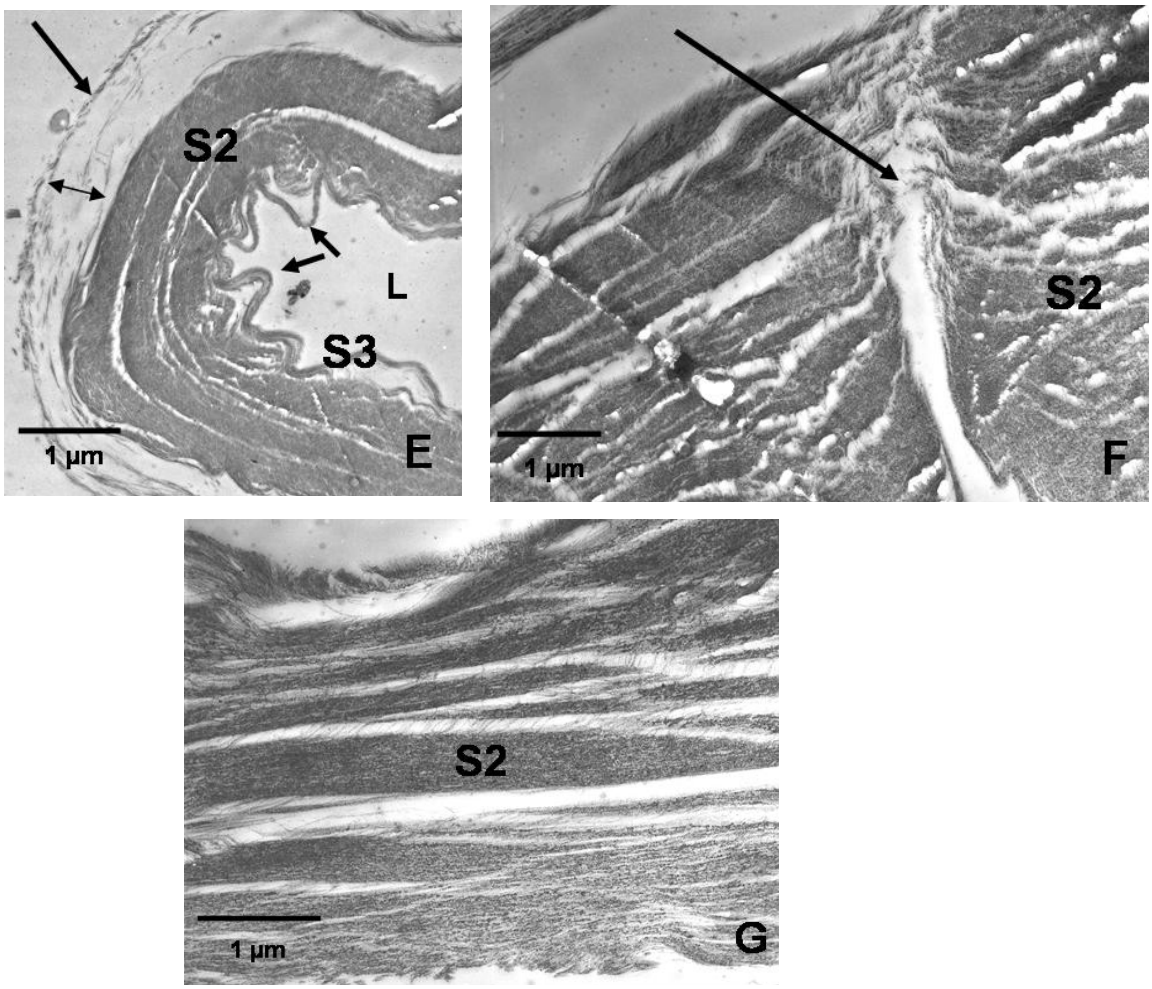


Figure 59 : Impact du procédé de recyclage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa raffinée à 21°SR. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [G]. [A] Détachement de S1 (flèche noire), délaminations et destructuration de S2. [B] et [D] Délaminations de S2. [C] Ecrasement du lumen, séparation de S2 en deux parties. [E] Délaminations de S2, ondulations de S3 (flèches noires) et microfibrillation externe issue de S1 (flèche noire). [F] Ouverture radiale de S2 : zone de fragilité (flèche noire). [G] Fort grossissement de S2, association des microfibrilles de cellulose et microfibrillation de contact interne. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

Après un recyclage sur des fibres non raffinées, cette microfibrillation est peu abondante, indiquant qu'elle provient du traitement précédant le recyclage, c'est à dire le raffinage et qu'elle a subsisté après formation puis désintégration de la feuille. La microfibrillation créée pendant le raffinage est donc plus résistante que celle créée lors de la cuisson kraft où les microfibrilles restent à la surface des fibres. Ces effets ultrastructuraux doivent contribuer à l'amélioration des contacts interfibres. Cependant, les effets d'ondulations internes (sous couche S3) de certaines fibres peuvent, en réduisant les contacts, diminuer les influences positives de la microfibrillation de surface (Figure 59, E).

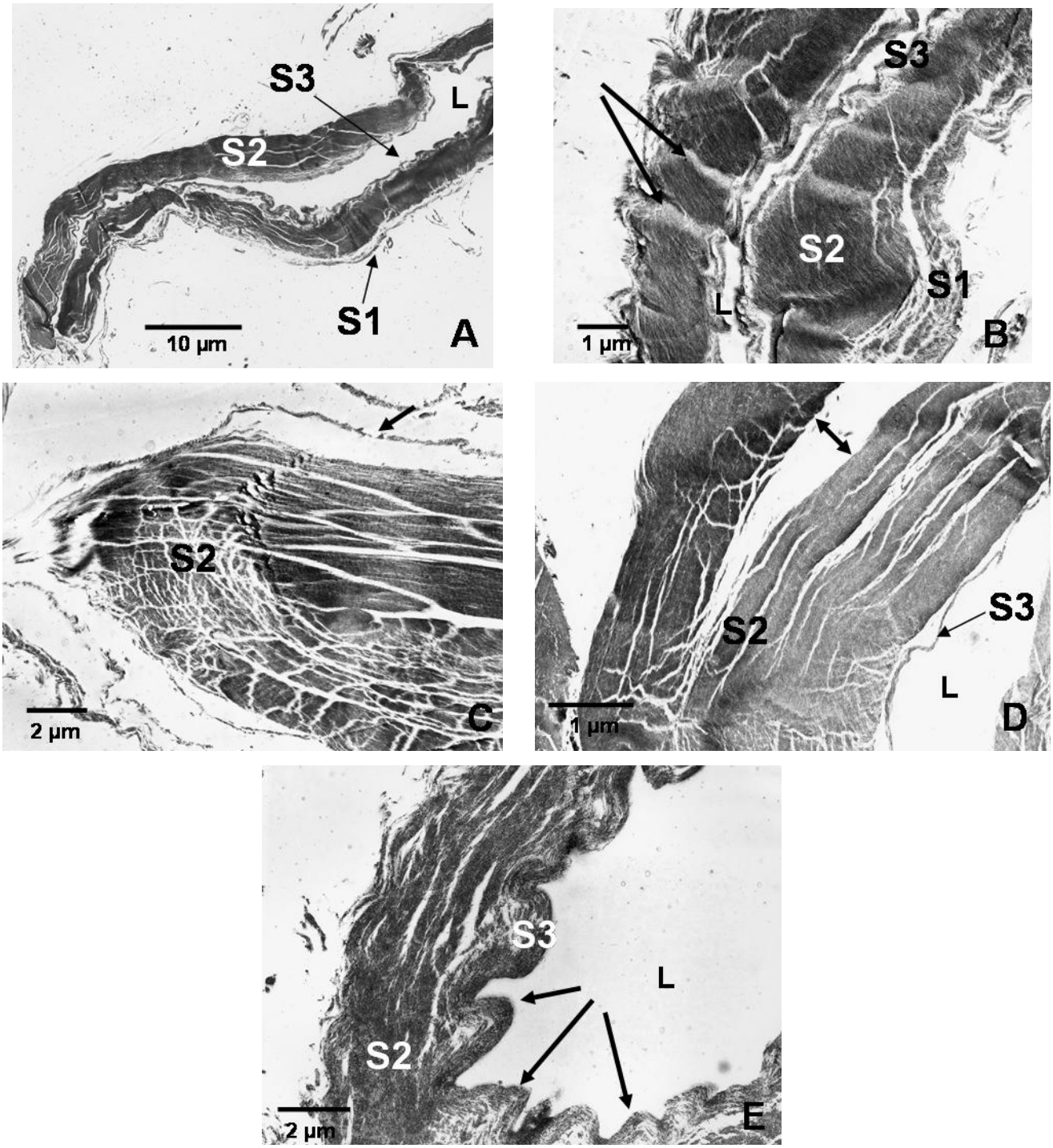


Figure 60 : Impact du procédé de recyclage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa raffinée à 38°SR. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [E]. [A] Faible grossissement d'une fibre raffinée recyclée. [B] Zones de fragilité (flèches noires). [C] Détachement de S1 et formation de plusieurs couches de microfibrillation externe. [D] Séparation de S2 en deux parties (double flèche). [E] Ondulations de S3 (flèches noires). L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

Lorsque la pâte est raffinée à plus grande intensité (38°SR) puis recyclée, beaucoup de caractéristiques ultrastructurales déjà observées à plus faible intensité de raffinage sont

présentes (Figure 60, A). En effet, les délaminations internes sont toujours évidentes dans toutes les fibres bien que certaines soient très endommagées et révèlent des zones associant de multiples délaminations avec d'importantes craquelures, diminuant ainsi la résistance intrinsèque des fibres (Figure 60, C). D'autres zones de fragilité apparaissent, d'une part, dans le sens radial de la paroi secondaire des fibres où les polysaccharides sont moins abondants (Figure 60, B) et, d'autre part, par dissociation de la sous couche S2 en deux parties distinctes (Figure 60, D).

La microfibrillation de surface de ces fibres est toujours très abondante et souvent constituée de plusieurs couches provenant du peeling croissant de la sous couche S2 (Figure 60, C), améliorant les contacts interfibres. Enfin, les sous couche S1 et S3 exposent également de nombreuses ondulations à l'intérieur et à la surface des fibres (Figure 60), réduisant les contacts.

Finalement, les effets du raffinage précédant le recyclage sont déjà si conséquents sur l'ultrastructure des fibres, car c'est un traitement mécanique très violent pour ces dernières, que le recyclage ne semble pas affecter de manière importante ces changements d'organisation tels que l'apparition de microfibrillation externe ou l'ouverture profonde de la paroi secondaire. En effet, les influences principales du procédé de recyclage paraissent avoir lieu surtout au niveau de l'ultrastructure fine des fibres par l'association des microfibrilles de cellulose à l'intérieur même de la paroi. Ces associations sont dues en réalité au phénomène d'hornification lors du séchage des fibres pendant la formation de la feuille de papier.

III.4.5 Conclusion

Le procédé de recyclage sur une pâte non raffinée entraîne une **forte diminution de la capacité des fibres à se réhydrater** car celles-ci ont subi une étape de séchage brutal lors de la formation de la première feuille de papier. Cette étape de séchage d'environ 7 à 10mn à 95°C, en laboratoire, les a conduit à se compacter fortement par **un phénomène d'hornification assez important** puisque le WRV mesuré sur les fibres recyclées chute de 40% par rapport à des fibres non recyclées. Il faut noter que la pâte recyclée présente une grande hétérogénéité dans ses fibres car toutes, sans exception, montrent des effets d'hornification dans leur structure interne par l'association étroite des microfibrilles de cellulose. Pour certaines fibres, cet effet est limité alors que pour d'autres, l'hornification est

beaucoup plus poussée, allant jusqu'à créer des associations microfibrillaires qui deviennent espacées les unes des autres et conduisent à **une ouverture exagérée de la paroi des fibres**. Ces dernières affichent **une structure interne complètement délaminée** parfois même avec des **zones de destructuration**. Ces différents critères d'observation expliquent la plus faible résistance intrinsèque des fibres qui peut être corrélée à la baisse du zéro span du papier recyclé.

Le recyclage conduit à **une diminution de la microfibrillation à la surface** des fibres car une partie de celle-ci reste collée à la surface de la paroi. De plus, la sous couche S3 montre de **nombreuses ondulations** réduisant la surface de contact à l'intérieur des fibres. Le procédé de recyclage produit une **quantité un peu plus élevée d'éléments fins** en suspension dans la pâte. Ces derniers sont **de petite taille** et ont **une structure peu microfibrillaire et plus compacte**. Les observations micromorphologiques précédentes démontrent la formation d'une **quantité limitée de liaisons interfibres** pendant la formation de la seconde feuille de papier et par conséquent, justifient la chute importante de sa longueur de rupture et de son indice d'éclatement. Si la diminution de la longueur et de la résistance interne des fibres recyclées sont ajoutées à cela, le papier recyclé perd également de la résistance face au déchirement.

Le procédé de recyclage sur une pâte raffinée présente des fibres aux caractéristiques micromorphologiques semblables à celles des fibres uniquement recyclées sans raffinage préalable. **Les fibres raffinées et recyclées reflètent le cumul des deux procédés** comme en témoigne leur ultrastructure par l'**apparition de délaminations**, de **craquelures**, d'**ondulations** des sous couches en bordure des fibres. Tout cela démontre à la fois les effets négatifs du raffinage et le **phénomène d'hornification** au cours du recyclage. Ainsi, les propriétés physiques de ce papier tels que le zéro span qui reflète la résistance interne des fibres et l'indice de déchirement qui en tient également compte, subissent une diminution importante avec une intensité de raffinage initial croissante.

Malgré cela, les effets positifs du raffinage demeurent après le traitement de recyclage car la **microfibrillation de surface** apparue par frottement mécanique des fibres ainsi que le nombre d'**éléments fins en suspension** sont toujours présents après formation puis désintégration de la première feuille de papier.

Après recyclage, tous ces éléments ont subi eux-mêmes des effets du séchage mais leur pouvoir à former des contacts n'est pas nul et seulement amoindri comme l'indiquent la longueur de rupture et l'indice d'éclatement du papier recyclé correspondant qui augmentent avec une intensité croissante du raffinage initial, tout en restant, à cause du séchage, à des valeurs inférieures à celles mesurées sur un papier non recyclé. L'étape de raffinage de la pâte précédant le procédé de recyclage du papier n'est pas une étape inutile car elle permet de récupérer un niveau acceptable des qualités du papier.

III.4.6 Synthèse

Notre étude nous a amenés à observer les impacts de différents procédés sur les modifications structurales et ultrastructurales des fibres, que nous avons pu corrélés aux variations de propriétés mécaniques des papiers. Ces résultats sont résumés ci-dessous :

<u>Raffinage</u> :

- Transformation des associations larges de microfibrilles de cellulose en nombreuses petites particules
- Augmentation de la fibrillation interne et externe

Augmentation de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture

- Augmentation des délaminations à l'intérieur de la sous-couche S2 de la paroi secondaire des fibres → structure ouverte
- Diminution de la taille du lumen
- Détachement des sous-couches S1 et S3 de la sous-couche S2 de la paroi secondaire des fibres

Diminution du zéro span et de l'indice de déchirement

<u>Séchage</u> :

- Structure finement ouverte de la paroi secondaire des fibres → association entre les microfibrilles de cellulose individuelles → rigidité, fragilité, perte de la capacité de gonflement
- Zones de larges dislocations

Diminution du zéro span

- Fibrillation externe faible
- Association des microfibrilles de cellulose externes
- Détachement de certaines microfibrilles de cellulose de surface

Diminution de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement

<u>Recyclage</u> :

- Structure ouverte de la paroi secondaire des fibres → association entre les microfibrilles de cellulose → larges délaminations → fragilité et perte de la capacité de gonflement
- Détachement de morceaux entiers de la paroi des fibres

Diminution de l'indice de déchirement et du zéro span

- Association des microfibrilles de cellulose de surface → diminution de la microfibrillation externe
- Présence d'élements fins plus nombreux, de structure plus courte et moins microfibrillaire

Diminution de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture

III.5 Influence des différents traitements papetiers sur l'organisation des constituants hémicellulosiques pariétaux

Le comportement mécanique des fibres d'une pâte dépend des propriétés des polymères individuels qui les composent mais aussi de la façon dont ils interagissent d'où la nécessité d'étudier de manière plus approfondie l'évolution de l'organisation des constituants hémicellulosiques de la paroi des fibres au cours de différents traitements papetiers.

Les principaux composants des parois des fibres de bois sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Les hémicelluloses, essentiellement les xylanes et les glucomannanes forment des liaisons physiques et/ou chimiques avec la cellulose et la lignine. Elles ont un rôle très important dans la construction des structures tridimensionnelles des parois cellulaires. Dans les fibres des résineux (trachéides), on trouve approximativement 20% de glucomannanes et 10% de xylanes (Sjöström, 1993). Dans le bois, les glucomannanes sont plus intimement associées aux microfibrilles de cellulose alors que les xylanes sont plutôt liées à la lignine (Salmén and Olsson, 1998). Attala et al. (1993) ont suggéré que les glucomannanes influençaient l'arrangement des fibrilles de cellulose pendant l'assemblage des parois cellulaires.

III.5.1 Les xylanes

Les xylanes représentent environ 10% des hémicelluloses totales dans la paroi des fibres de bois de résineux. Elles sont composées d'un squelette linéaire de résidus β-D-xylose reliés par liaison β-(1→4). Des résidus acide 4-*O*-methyl-D- glucuronique sont attachés au squelette par des liaisons α-(1→2) toutes les 5 à 6 unités xylose et des résidus L-arabinose toutes les 5 à 12 unités xylose (Schimizu, 1991). Les positions d'attachement de ces chaînes latérales sont situées en C2 ou en C3. Du fait de ces substitutions, les xylanes peuvent être appelées glucuronoarabinoxylanes (GAX).

La localisation des xylanes dans les parois cellulaires des fibres de pâte à papier est très peu connue surtout chez les résineux pour lesquels très peu d'études ont été réalisées. Cependant,

des études plus quantitatives ont été pratiquées pour comprendre, par exemple, le rôle de la quantité de xylanes dans des fibres de pâte kraft d'Epicéa par étapes successives d'élimination enzymatique et adsorption chimique des xylanes des fibres (Schönberg et al., 2001).

L'accessibilité et la structure des xylanes dans des fibres de pâte kraft de bouleau ont été analysées (Teleman et al, 2001) et plus récemment, des marquages immunocytochimiques ont permis de localiser des xylanes en fonction de leur structure primaire, par exemple les xylanes linéaires présentes dans le xylème des cellules de bois de peuplier et ont montré que celles-ci étaient distribuées principalement dans les sous couches S1 et S3 de la paroi secondaire des fibres et des vaisseaux (Ruel et al., 2006).

III.5.1.1 Caractérisation de la spécificité de l'anticorps anti-xylane

Une xylane linéaire (Xl) obtenue dans notre laboratoire à partir de la modification chimique d'une arabinoxylane de l'herbe Alfa (Esparto grass) (cf « Matériel et Méthodes ») a servi d'antigène pour la synthèse d'un antisérum polyclonal chez le lapin. Des tests d'immuno dot-blot ont été pratiqués afin de caractériser la spécificité de notre antisérum.

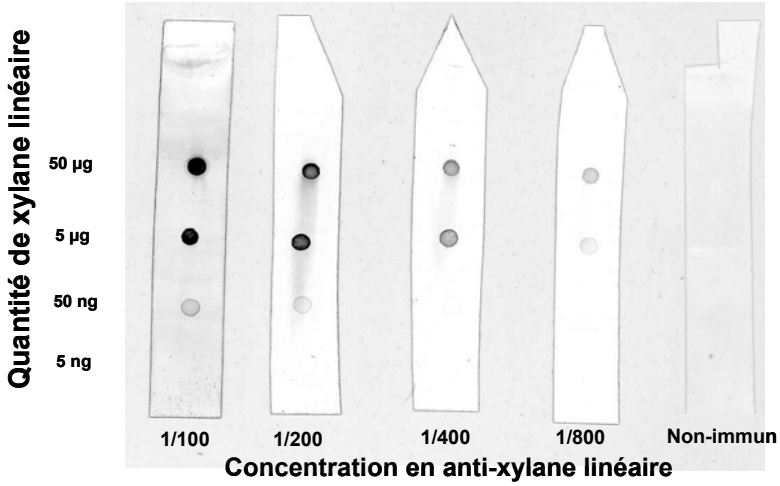


Figure 61 : Test d'immuno Dot-Blot. Plusieurs concentrations d'antisérum anti-Xl sont appliquées sur des microquantités d'antigène : la xylane linéaire à l'origine de cet antisérum. L'interaction est révélée par l'intensité des tâches noires dues à l'application d'un marqueur secondaire (protéine A) couplé à des grains d'or colloïdal et amplifiée par enrobage à l'argent.

D'après la Figure 61, il apparaît qu'avec une quantité de plus en plus importante en antigène et une concentration de plus en plus élevée en anticorps, l'intensité de la réaction xylane linéaire – anti-xylane linéaire est plus intense. Ceci montre que l'antisérum anti-Xl est donc bien spécifique de son antigène.

substrat	structure	Réactivité avec l'anti-Xl
Xylane linéaire (=antigène)	**-X-X-X-X-X-**	++++
Xylane de bouleau	**-X-X-X-X-X-** **4MeGA**	+++
Xylane d'avoine	**-X-X-X-X-X-** **A**	+
Xyloglucane	**-G-G-G-G-G-** **X X** **Gal**	**0**
Cellulose	**-G-G-G-G-G-**	**0**
Arabinogalactane	**-Gal-Gal-Gal-Gal-** **A-A-**	**0**
Glucomannane	**-G-M-M-M-G-**	**0**
Galactomannane	**-M-M-M-M-M-** **Gal**	**0**
Pectine de citron	**-GalA-GalA-GalA-GalA-**	**0**

Tableau 20 : Intensité relative des immunomarquages anti-Xl sur différents polysaccharides par test d'affinité sur antigènes inclus dans la résine pour la MET (+++ : forte interaction, + : interaction faible, - : pas d'interaction).

Ces différents tests d'affinité (Tableau 20) confirment la grande spécificité de l'antisérum anti-Xl pour la xylane linéaire qui a été utilisée pour le produire puisque c'est la réaction où l'intensité la plus importante a été obtenue. Cependant, on constate qu'une certaine intensité de réaction est également obtenue avec la xylane de bouleau ainsi qu'une faible intensité de réaction avec la xylane d'avoine car toutes les deux ont une structure linéaire constituée de résidus xylose, en commun avec le véritable antigène. Par contre, aucune interaction n'a lieu entre l'antisérum anti-Xl et les différents polysaccharides testés car leurs structures sont complètement différentes de celle de la xylane linéaire.

III.5.1.2 Localisation des xylanes après différents procédés papetiers

III.5.1.2.1 Localisation des xylanes après cuisson kraft

Après la cuisson kraft, les xylanes linéaires (Xl) sont présentes de manière homogène et très abondante dans toute la paroi secondaire des fibres (Figure 62, A). Ce marquage est d'autant plus intense que les différents polymères du bois sont connus pour être orientés dans la direction des microfibrilles de cellulose et les xylanes ne feraient pas exception à cette règle (Åkerholm, 2003 ; Salmén, 2004). Dans la Figure 62 A, la fibre a été coupée, de telle sorte que l'on observe sa paroi secondaire avec les microfibrilles de cellulose alignées les unes aux autres d'où la plus grande capacité pour l'anticorps polyclonal anti-Xl à se fixer sur les différents épitopes reconnus. C'est aussi pour cela que le marquage abondant des xylanes se trouve en bon alignement avec les microfibrilles de cellulose.

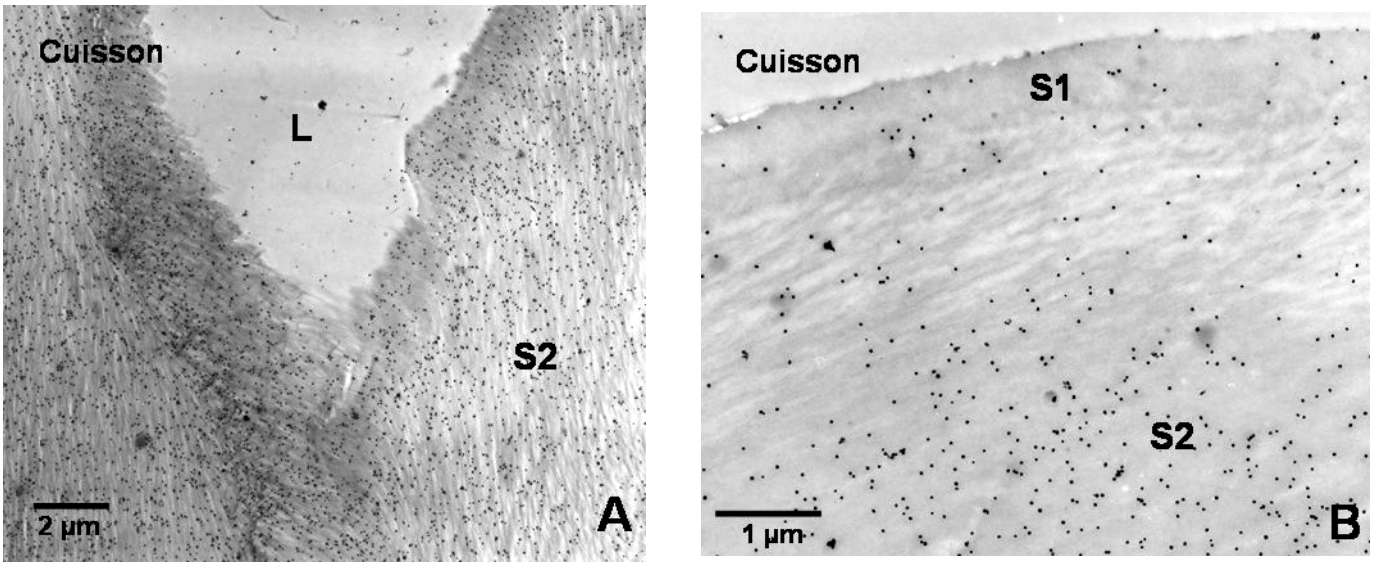


Figure 62 : Impact du procédé de cuisson kraft sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des xylanes linéaires (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B].

Certaines zones présentent une densité de marquage très faible vers la surface des fibres indiquant que la teneur en xylane est pauvre à ces endroits (Figure 62, B). Ces zones correspondent à la transition entre la sous couche S1 et la sous couche S2 de la paroi secondaire des fibres et il semble qu'il y ait un détachement progressif de la sous-couche S1 due à la cuisson kraft, se produisant par délaminations très minces et successives. Ce phénomène peut être expliqué par deux hypothèses. La première est que la rupture des deux

sous couches est la conséquence de la pauvreté de cette zone adjacente en xylane. Les xylanes interviennent dans la cohésion des microfibrilles de cellulose puisqu'elles participent à la matrice cellulose-hémicellulose-lignine (Atalla et al., 1993). Ce ciment étant appauvri en xylane, les microfibrilles de cellulose sont plus facilement dissociables les unes des autres et ces zones sont plus fragiles pendant le traitement de cuisson kraft. La deuxième hypothèse fait intervenir l'action propre de la cuisson kraft et suggère que les réactifs de cuisson pénètrent surtout en surface des fibres et non pas en profondeur, ce qui a pour effet d'éliminer des polysaccharides tels que les xylanes dans ces zones situées vers l'extérieur des fibres. Cette seconde hypothèse est en accord avec le fait que le procédé de cuisson en conditions alcalines est connu pour solubiliser les lignines mais également une partie des hémicelluloses (Lawoko et al., 2004).

D'autre part, plusieurs études ont montré que pendant la cuisson kraft et plus particulièrement la période de montée en température, une partie des xylanes de la fibre était dissoute soit sous forme de polymère soit après dégradation en petits fragments et il a été suggéré que jusqu'à la fin de la cuisson, ces xylanes en suspension pouvaient être réabsorbées à la surface des fibres (Yllner and Enström, 1956 ; Axelsson et al., 1962 ; Hartler and Lund, 1962 ; Hansson and Hartler, 1969 ; Mora et al., 1986). Cependant, une étude plus récente (Suurnäkki et al., 1996) a montré qu'il y avait la même répartition relative des xylanes à la surface des fibres de pâte kraft qu'à la surface des fibres du bois initial.

III.5.1.2.2 Localisation des xylanes après raffinage

Comme le montrent les marquages immunologiques de la Figure 63, les Xl sont présentes en quantité légèrement inférieure dans la paroi secondaire des fibres raffinées (Figure 63, B) par rapport à celle des fibres non raffinées (Figure 63, A). Ces observations suggèrent que le traitement mécanique du raffinage produit une dissolution partielle des xylanes et confirment les résultats de l'étude de Oksanen et al. sur le fait que ce traitement crée une dissolution des polysaccharides (Oksanen et al., 1997). Ainsi, la zone de transition entre les sous couches S1 et S2, se situant près de la surface des fibres et qui avait été fragilisée au cours de la cuisson kraft (Figure 63, A), devient de ce fait un site favorable à l'action mécanique du raffinage. Ceci a pour conséquence la séparation complète de la sous couche S1 par rapport à la sous couche S2 (Figure 63, B).

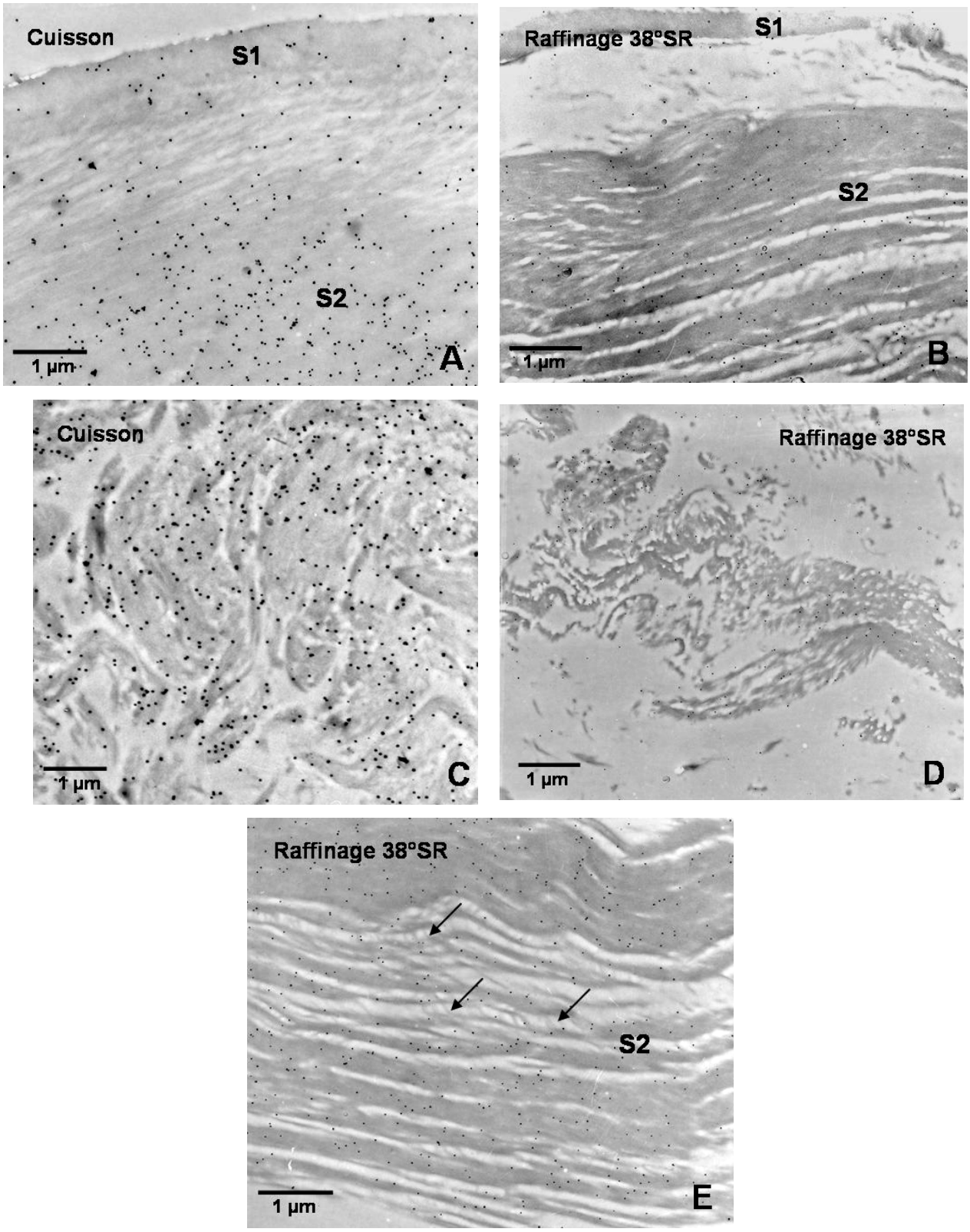


Figure 63 : Impact du procédé de raffinage à 38°SR sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des xylanes linéaires (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] à [E]. [A] Fibre de pâte kraft non raffinée. [B] et [E] Fibres de pâte kraft raffinée à 38°SR. [C] Eléments fins de pâte kraft non raffinée. [D] Eléments fins de pâte kraft raffinée à 38°SR. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2.

Avec le raffinage, la structure des fibres a été endommagée et s'est ouverte par délaminations et craquelures irrégulières (cf. § III.2). Ces délaminations n'arrivent peut être pas au hasard dans la paroi secondaire des fibres car le raffinage est certes un traitement mécanique intense pour les fibres mais de minces associations de microfibrilles de cellulose persistent entre les lamelles nouvellement créées (Figure 63, E). Ces fines associations ne présentent pas ou très peu de marquage anti-Xl. Ces zones à teneur faible en xylane peuvent représenter des zones de fragilité privilégiées lors de l'application du raffinage susceptibles de se rompre au cours du traitement. La création de ces ouvertures favorise alors la dissolution et la diffusion d'autres polysaccharides présents dans les lamelles internes vers l'extérieur des fibres.

Les éléments fins provenant de la cuisson kraft des fibres sont larges, compactes et montrent également un très fort marquage anti-Xl attestant de leur forte teneur en xylanes linéaires (Figure 63, C). Les éléments fins provenant du raffinage des fibres de la cuisson kraft sont plus ouverts et microfibrillaires que ceux de la cuisson kraft (Figure 63, D). Leur marquage avec l'anticorps anti-Xl est aussi moins abondant et confirme que le raffinage entraîne une perte de xylane aussi au niveau des éléments fins de la pâte.
L'évolution de la teneur en xylane des deux types d'éléments fins suit la même évolution que la teneur en ces mêmes polysaccharides dans les deux types de fibres correspondants (fibres de cuisson et fibres de cuisson raffinées). Cette observation démontre encore une fois que les éléments fins proviennent sûrement de la dégradation de la surface de la paroi secondaire des fibres par délaminations successives dues au traitement de raffinage et qu'ils sont des amas de microfibrilles de cellulose agrégées à des chaînes de xylanes (Teleman et al., 2001).

III.5.1.2.3 Localisation des xylanes après séchage

Des fibres ont été séchées à l'air libre jusqu'à un degré de siccité de 90% puis resuspendues et réhydratées dans l'eau afin d'évaluer les effets du séchage au niveau de l'organisation ultrastructurale des xylanes.

Les fibres séchées présentent un marquage anti-Xl beaucoup moins important dans leur paroi secondaire (Figure 64, B et C) que les fibres jamais séchées (Figure 64, A). La première réflexion que l'on peut faire est que le séchage entraîne un resserrement des microfibrilles de cellulose à l'intérieur des parois de la fibre. Après réhydratation, certaines d'entre elles restent agrégées à l'intérieur des lamelles, entraînant une réduction de leur taille (Jayme and

Hunger, 1956) et créant ainsi des espaces, des ouvertures inter-lamellaires laissant accès aux hémicelluloses liées à la cellulose. Lors de la resuspension de la pâte dans l'eau, ces hémicelluloses peuvent alors être dissoutes. Le marquage plus faible observé dans les fibres séchées et réhydratées reflèterait alors la teneur plus faible en xylane des fibres.

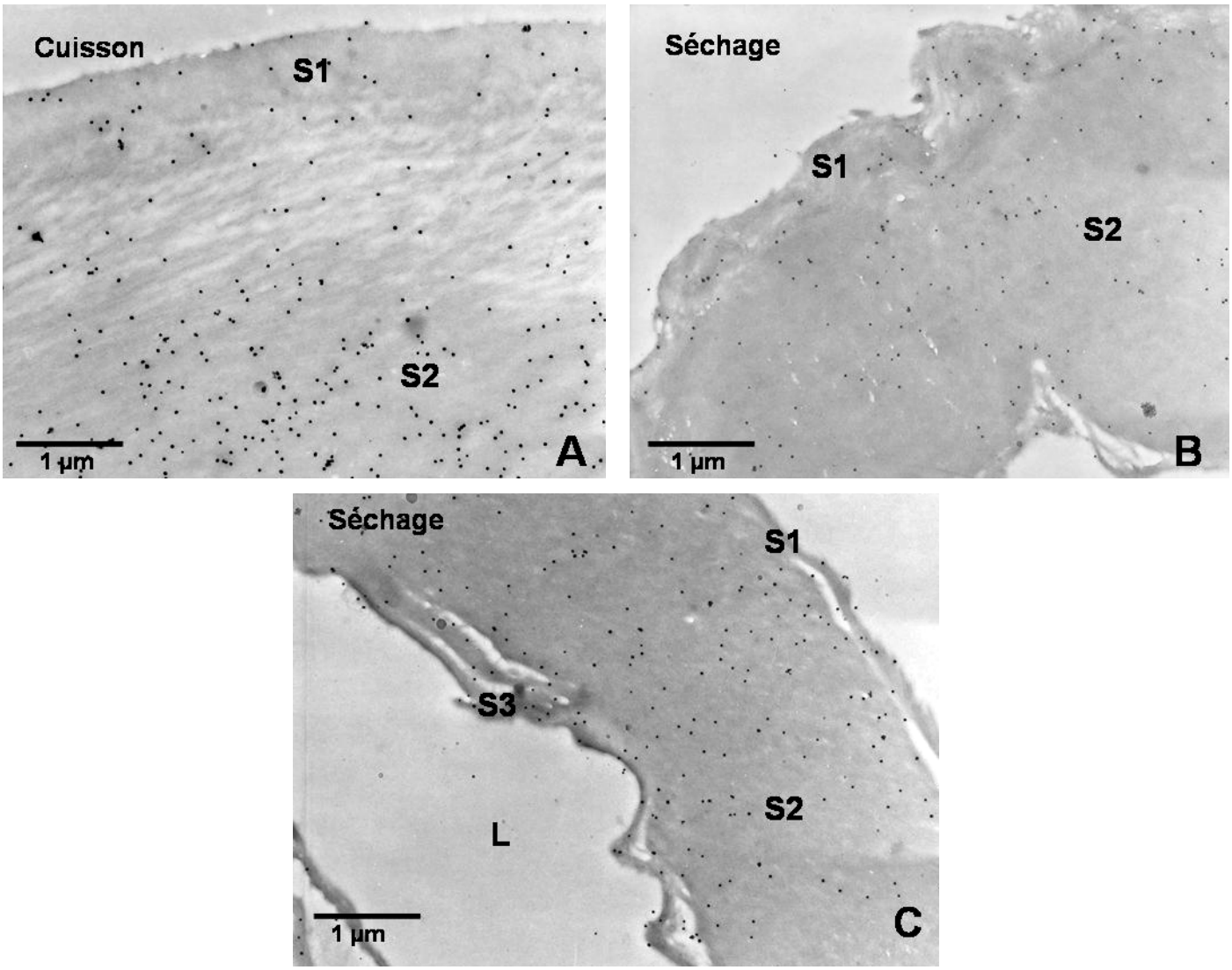


Figure 64 : Impact du procédé de séchage sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des xylanes linéaires (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] à [C]. [A] Fibre de pâte kraft non raffinée jamais séchée. [B] et [C] Fibres de pâte kraft non raffinée, séchée et réhydratée. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

Le séchage a été montré comme une étape pendant laquelle la structure des fibres devenait très compacte (Daniel and Duchesne, 1998) et où les microfibrilles de cellulose s'agrégeaient les unes aux autres de manière irréversible par le phénomène de racornissement ou d'hornification. De ce fait, le resserrement des microfibrilles de cellulose peut piéger les

hémicelluloses telles que les xylanes masquant certains épitopes et les rendant inaccessibles aux anticorps. Le marquage des xylanes présentes effectivement dans la paroi secondaire apparaîtrait plus faible à cause de cette difficulté d'accessibilité aux antigènes par les anticorps.

Cependant, une dernière hypothèse est envisageable. Le phénomène d'hornification pourrait créer une transformation physique irréversible des xylanes linéaires en modifiant la conformation de certains de leurs épitopes. Ces épitopes différents de ceux ayant servi à fabriquer l'antisérum ne seraient plus reconnus par les anti-Xl.
Enfin, la diminution du marquage anti-Xl pourrait être la conséquence du cumul des deux derniers phénomènes.

Les fibres séchées et réhydratées montrent des ondulations des sous couches S1 et S3 contrairement aux fibres jamais séchées (Figure 64, B et C). Ces ondulations sont des conséquences du séchage et sont souvent alignées le long de l'axe de la fibre (Daniel and Duchesne, 1998 ; Duchesne, 2001). La sous couche S1 qui commençait à se détacher de la sous couche S2 après la cuisson kraft (Figure 64, A) subit également un racornissement général puisqu'elle se recolle à sa surface (Figure 64, B).

III.5.1.2.4 Localisation des xylanes après recyclage

Bien que les marquages anti-Xl restent homogènes dans les deux types de fibres, la Figure 65 met en évidence une forte diminution du marquage anti-Xl dans les fibres recyclées (Figure 65, B) vis à vis des fibres non recyclées (Figure 65, A).

Comme pour le procédé de séchage à l'air libre, le procédé de recyclage fait subir aux fibres une étape de séchage par la formation de la feuille de papier. Par conséquent, ce procédé a pour impact des effets similaires au niveau ultrastructural des fibres comme l'apparition des effets d'hornification irréversible avec le resserrement des microfibrilles de celluloses les unes contre les autres. La diminution du marquage anti-Xl peut donc être expliquée par les mêmes hypothèses que pour le procédé de séchage.

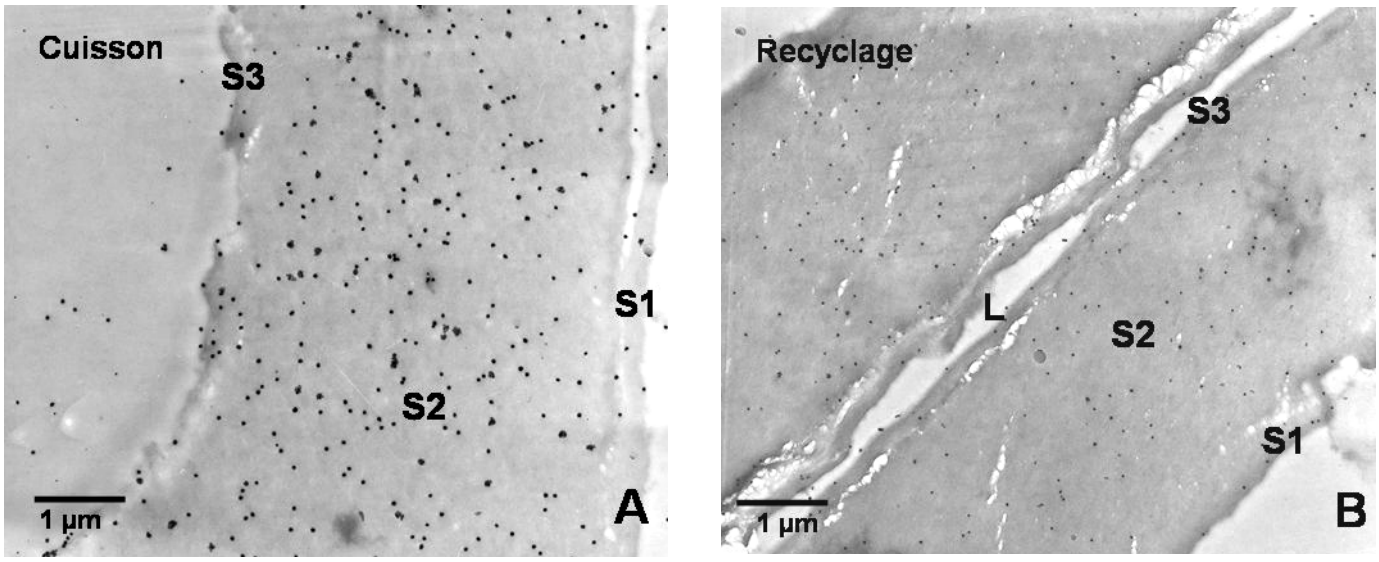


Figure 65 : Impact du procédé de recyclage sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des xylanes linéaires (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B]. [A] Fibre de pâte kraft non raffinée non recyclée. [B] Fibre de pâte kraft non raffinée et recyclée. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

III.5.2 Les glucomannanes

Les glucomannanes sont les hémicelluloses les plus abondantes chez les résineux puisqu'elles représentent environ 20% des hémicelluloses totales dans les parois des fibres de bois. Les glucomannanes sont composées d'un squelette linéaire de résidus D-glucose et D-mannose liés par liaison β-(1→4). La proportion d'unités glucose et mannose dans ces polysaccharides est d'environ 1:3 et à peu près 50% des groupements hydroxyles liés en C2 et C3 des résidus mannose sont acétylés. Des résidus D-galactose sont parfois attachés au squelette par des liaisons α-(1→6) (Meier, 1961 ; Timell, 1965). Les glucomannanes contenant une proportion non négligeable de résidus galactose sont appelés galactoglucomannanes mais, dans notre étude, les glucomannanes et les galactoglucomannanes sont réunies sous le nom de glucomannanes (GM).

La localisation des GM dans les parois cellulaires des plantes n'est pas connue de manière certaine. Cependant, Meier and Wilkie (1959) ont étudié la localisation des polysaccharides chez les résineux par microdissection couplée à une analyse chimique. Ils ont remarqué que la majorité des GM sont distribuées dans les parois secondaires et de manière plus abondante dans les sous couches S2 et S3 par rapport à la sous couche S1. Par l'utilisation du complexe

enzyme-or, une autre étude a montré que les GM sont présentes principalement dans les parois secondaires et complètement absentes de la lamelle moyenne (Ruel and Joseleau, 1984 ; Joseleau and Ruel, 1985).

III.5.2.1 Caractérisation de la spécificité de l'anticorps anti-GM

La galactoglucomannane (GM) extrait et purifiée à partir de copeaux d'Epicéa (cf « Matériel et Méthodes ») a servi d'antigène pour la synthèse d'un antisérum polyclonal chez le lapin. Des tests d'immuno dot-blot ont été pratiqués afin de caractériser la spécificité de notre antisérum mais ils ont été infructueux car il semble que notre antigène soit insoluble dans l'eau ou dans un quelconque tampon utilisé habituellement en immunologie. En effet, les GM s'agrègent les unes aux autres en présence de solvant et forment des précipités qui ne nous ont pas permis d'utiliser des techniques immunologiques conventionnelles pour étudier la spécificité des anti-GM.

Afin d'obtenir une réponse au problème de la spécificité de notre antisérum, un test d'affinité anticorps-antigène par immunomarquage sur antigène isolé, réalisé en MET a été utilisé (Ruel et al., 1994 ; Joseleau and Ruel, 1997).
Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 21.

	galactoglucomannane	galactomannane	xyloglucane	xylane
Anti-GM	+++	+++	+	-

Tableau 21 : Intensité relative des immunomarquages anti-glucomannane sur différents polysaccharides par test d'affinité sur antigènes inclus dans la résine pour la MET (+++ : forte interaction, + : interaction faible, - : pas d'interaction).

Au vu des résultats de ce tableau et des marquages immunologiques présentés dans la Figure 66, il apparaît que l'antisérum anti-GM reconnaît fortement son antigène ainsi que la galactomannane qui est elle-même très apparentée à la GM dans sa partie mannane. Un marquage très faible est obtenu lorsque l'anti-GM est appliqué sur la xyloglucane, certainement dû à la quantité de résidus glucose de la chaîne principale. Par contre, aucun marquage n'est visible lorsque l'anti-GM est appliqué sur la xylane. Ces tests montrent donc

que l'antisérum anti-GM est bien spécifique de son antigène et peut être utilisé dans les parois secondaires où ne figurent ni galactomannane, ni xyloglucane.

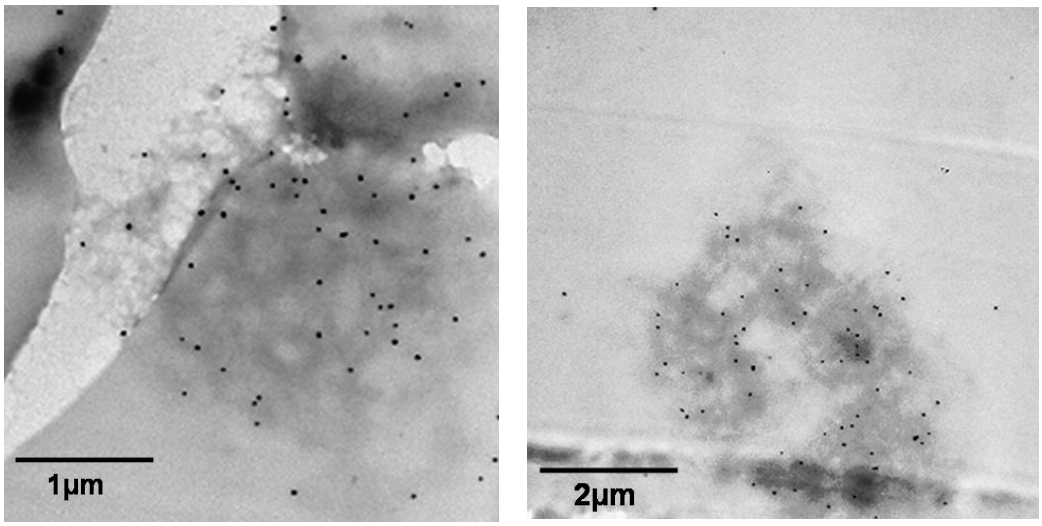


Figure 66 : Test d'affinité de l'antisérum anti-GM sur de la GM inclue dans la résine par immunomarquage sur antigène isolé, réalisé pour la MET. Révélation de l'interaction par application d'un marqueur secondaire couplé à l'or colloïdal (grains noirs).

III.5.2.2 Localisation des glucomannanes après différents procédés papetiers

III.5.2.2.1 Localisation des glucomannanes après cuisson kraft

Après le procédé de cuisson kraft, les glucomannanes sont présentes de manière assez homogène à l'intérieur de la paroi secondaire des fibres (Figure 67).

Le marquage anti-GM est beaucoup plus faible que celui des xylanes linéaires réalisé sur le même échantillon de fibres alors que les quantités en polysaccharides contenues dans les fibres avant le procédé de cuisson kraft étaient plus élevées en GM qu'en Xl (20% contre 10%) (Sjöström, 1993 ; Burlat, 1997 ; Laine, 2005). En conditions alcalines, certains chercheurs ont observé que les xylanes avaient une plus grande solubilité que les GM (Lawoko et al., 2004). Les GM sont également connues pour être déacétylées et dégradées en petits fragments pendant la cuisson kraft parallèlement à la dissolution d'autres polysaccharides comme les xylanes (Duchesne et al., 2003).

Bien qu'il y ait peut être effectivement une évolution des proportions de ces deux types de polysaccharides après la cuisson kraft, la différence observée entre les marquages obtenus sur

les mêmes échantillons de fibres ne signifie pas que la teneur en xylane des fibres est devenue plus abondante que la teneur en glucomannane au cours de ce procédé. Les anticorps utilisés pour chacun des marquages ont été obtenus à partir d'un antigène spécifique et particulier et la fabrication de chaque antisérum est unique. Sa réactivité face à son antigène l'est donc aussi. Un antisérum peut donc être plus efficace face à son antigène qu'un autre antisérum face à son propre antigène. Au point de vue quantitatif, il n'est pas possible de comparer des marquages réalisés sur un même échantillon à partir de deux antisérums, par contre, les marquages sont comparables lorsqu'ils sont réalisés sur des échantillons différents mais avec le même antisérum.

La pâte kraft présente des fibres qui ont pour la majorité une structure compacte (Figure 67, A) mais certaines affichent déjà des délaminations internes (Figure 67, B) à l'intérieur desquelles les GM sont présentes dans les mêmes quantités.

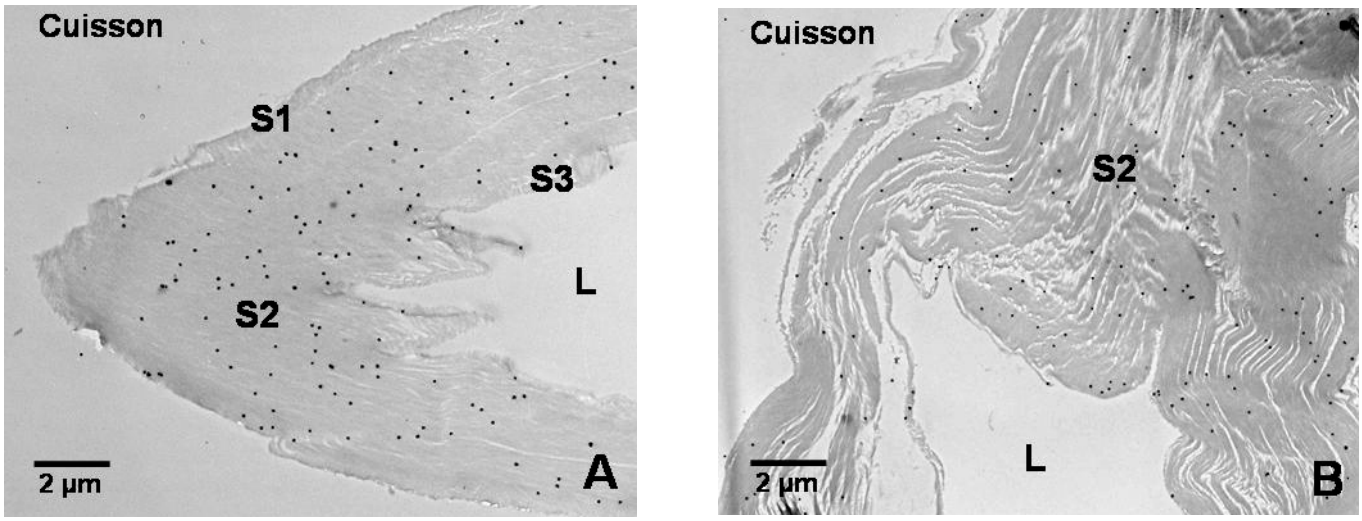


Figure 67 : Impact du procédé de cuisson kraft sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des glucomannanes (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B].

III.5.2.2.2 Localisation des glucomannanes après raffinage

Comme le montrent les marquages immunologiques de la Figure 68, les GM sont présentes dans les mêmes proportions dans la paroi secondaire des fibres non raffinées (Figure 68, B et D) par rapport à celle des fibres raffinées (Figure 68, A et C). Avec le raffinage, la structure des fibres a été endommagée et s'est ouverte par délaminations et craquelures irrégulières. Les observations faites sur les marquages anti-Xl montrent que le traitement mécanique du

raffinage produit une dissolution de certains polysaccharides du bois comme les xylanes (Oksanen et al., 1997) mais les marquages anti-GM montrent que les glucomannanes ne sont pas touchées par ce procédé puisque leur teneur reste la même avant et après raffinage malgré l'ouverture de la paroi secondaire (Figure 68, B).

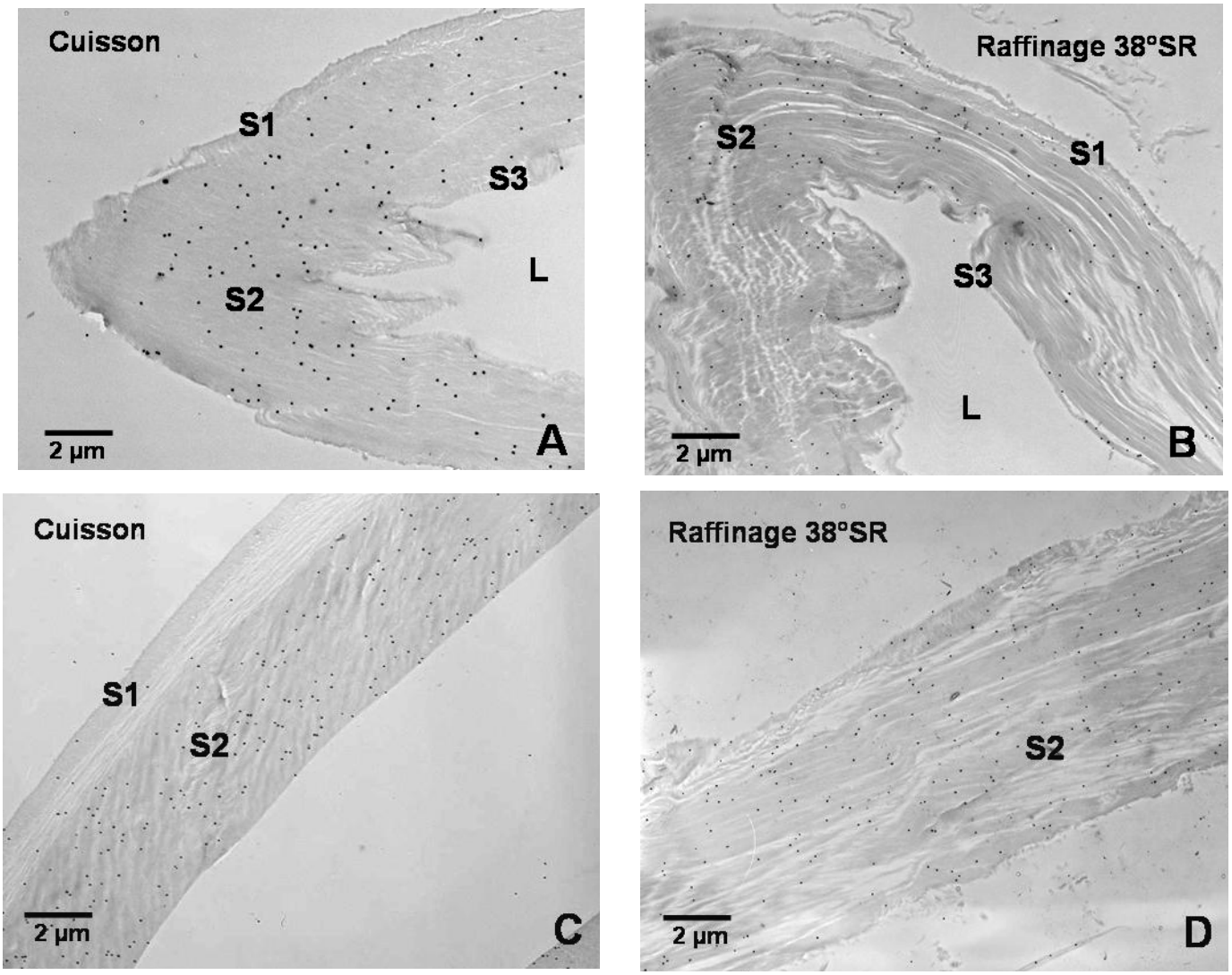


Figure 68 : Impact du procédé de raffinage à 38°SR sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des glucomannanes (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] à [D]. [A] et [C] Fibres de pâte kraft non raffinée. [B] et [D] Fibres de pâte kraft raffinée à 38°SR. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

L'affinité des polysaccharides pour la cellulose a été fortement discutée et certains pensent que les GM ont une plus grande affinité pour la cellulose que les xylanes (Iwata et al., 1998) alors que d'autres suggèrent l'inverse (Uhlin et al., 1995). Dans les procédés d'extraction du bois, les GM sont plus difficiles à séparer de la cellulose que les xylanes. Il a été conclu que

les GM étaient agrégées à la surface des microfibrilles de cellulose (Fengel, 1971). Depuis, de nouvelles expériences ont été réalisées et un nouveau modèle d'association des polysaccharides à la cellulose dans la paroi secondaire a été proposé dans lequel les xylanes sont associées à la lignine et les GM à la cellulose (Salmén and Olsson, 1998). Des mesures de comportement mécanique des GM et des xylanes de l'Epicéa, par spectroscopie FT-IR ont finalement confirmé que les GM avaient une association beaucoup plus intime avec la cellulose que les xylanes (Akerholm and Salmén, 2001).

Si les GM ont une plus grande affinité pour la cellulose que les xylanes, ceci explique qu'elles restent accrochées aux microfibrilles lors du raffinage contrairement aux xylanes qui sont éliminées plus facilement de la paroi.

Comme pour la composition en xylanes, certaines fibres issues de cuisson kraft présentent une séparation de la sous couche S1 d'avec la sous couche S2 de la paroi secondaire (Figure 68, C). Cette séparation a lieu au niveau de la zone de contact entre ces deux couches qui présente une teneur faible en GM. Cette dernière peut être responsable de la fragilité de cette zone ou peut être la conséquence d'une pénétration en surface des réactifs de cuisson solubilisant certaines GM.

III.5.2.2.3 Localisation des glucomannanes après séchage

Les fibres séchées puis réhydratées (Figure 69, B à D) présentent un marquage anti-GM aussi abondant que les fibres jamais séchées (Figure 69, A) indiquant que les épitopes de l'antigène sont toujours autant accessibles aux anticorps qu'avant le phénomène de racornissement dû au séchage des fibres. En effet, le resserrement des microfibrilles de cellulose ne masque pas certains épitopes des GM vis à vis de l'antisérum contrairement à ce qui avait été suggéré par la baisse du marquage anti-Xl dans ces mêmes fibres séchées.

D'autre part, la deuxième hypothèse émise pour expliquer ces mêmes différences de marquage anti-Xl était que ces polysaccharides subissaient eux-mêmes le phénomène d'hornification irréversible avec une modification physique de certains de leurs épitopes qui deviendraient non reconnus par l'antisérum. Dans le cas des GM, on constate que ce n'est pas le cas puisque autant d'épitopes des GM sont reconnus par les anticorps anti-GM avant et après le procédé de séchage. Les GM pourraient être plus résistantes face au séchage que les

xylanes et ne présenteraient pas de changement de conformation de leur structure. Cette observation suggère que l'interaction moléculaire entre GM et cellulose conserve la conformation des GM.

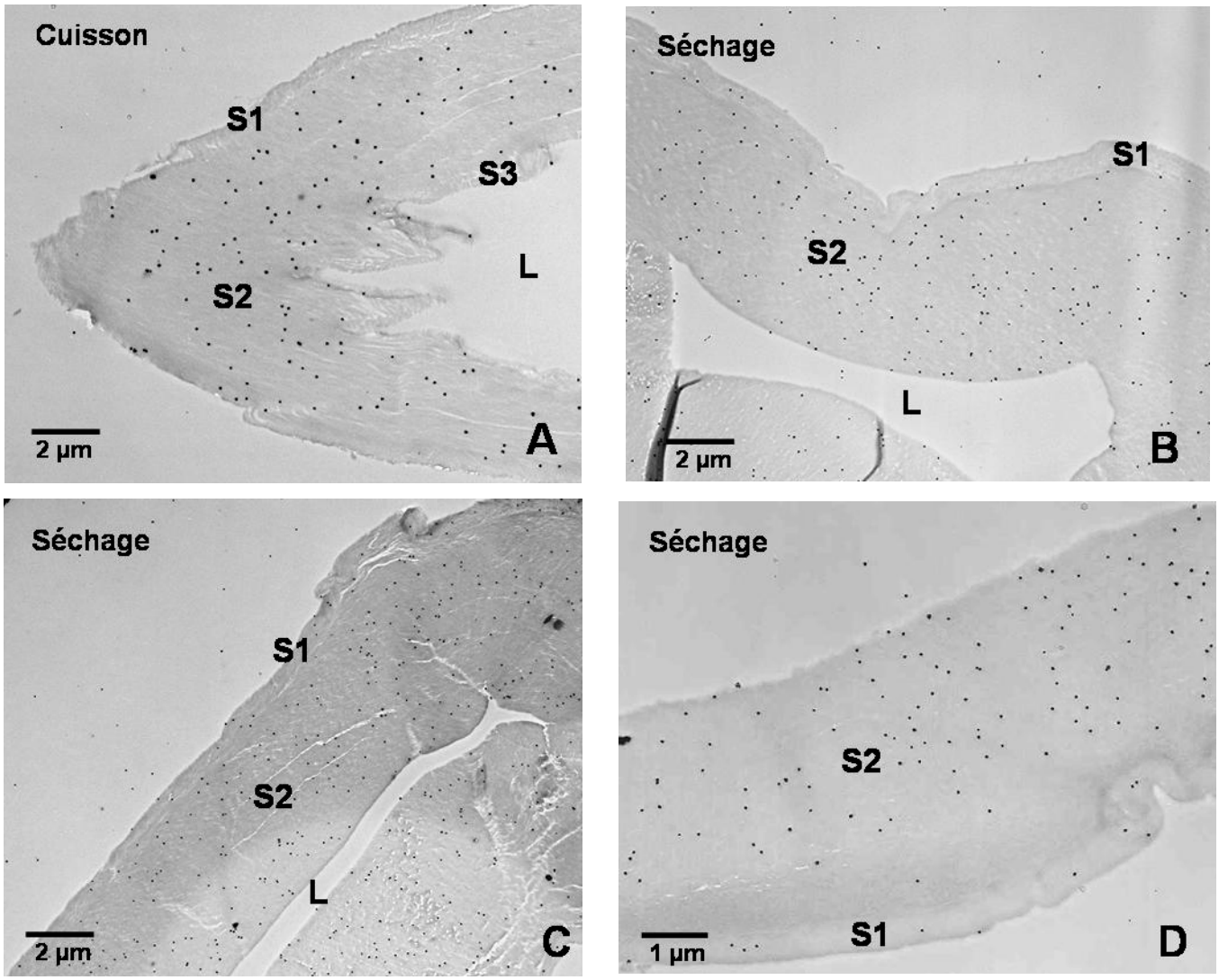


Figure 69 : Impact du procédé de séchage sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des glucomannanes (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] à [C]. [A] Fibre de pâte kraft non raffinée jamais séchée. [B] à [D] Fibres de pâte kraft non raffinée, séchée et réhydratée. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

La Figure 69 D montre la paroi secondaire d'une fibre séchée et réhydratée dans laquelle le marquage anti-GM est homogène et abondant dans toute la partie interne de la sous couche S2 alors qu'il est absent vers l'extérieur de cette même sous couche ainsi que dans la sous couche S1. Comme le séchage ne semble affecter ni la teneur en GM des fibres ni leur

conformation, cela signifie que cette zone au marquage pauvre contient avant séchage une quantité plus faible de GM.

Une observation plus minutieuse de cette zone révèle une structure très compacte où les microfibrilles de cellulose sont agrégées les unes aux autres. Cette constatation suggère que des régions pauvres en GM subiraient des effets d'hornification plus prononcés que des zones riches en GM.

D'un côté, certaines études ont émis l'hypothèse que les hémicelluloses augmentaient les effets du racornissement (Giertz, 1962 ; Clark, 1985) alors que d'autres suggéraient que les hémicelluloses les estompaient en gênant l'agrégation ou la cocristallisation des microfibrilles de cellulose entre elles par leur présence dans les espaces interfibrillaires (Spiegelberg, 1966 ; Nazhad and Paszner, 1994 ; Newman, 1994 ; Oksanen et al., 1997).

D'un autre côté, des études plus récentes ont mis en évidence que des structures à faible teneur en hémicelluloses avaient une tendance à être plus compactes que d'autres structures à fort taux d'hémicelluloses, suggérant une agrégation des microfibrilles de cellulose plus forte (Duchesne et al., 2001 ; Duchesne et al., 2003). Les observations réalisées dans notre étude sont plutôt en accord avec ces dernières investigations dans lesquelles les hémicelluloses sont des obstacles au phénomène d'hornification.

III.5.2.2.4 Localisation des glucomannanes après recyclage

Le marquage anti-GM apparaît similaire dans les fibres non recyclées (Figure 70, A) et dans les fibres recyclées (Figure 70, B). Le traitement de recyclage correspond à un procédé de séchage plus brutal pour les fibres par la formation de la feuille et les épitopes des GM ne semblent pas avoir été modifiés par les effets de racornissement puisqu'ils sont toujours reconnus par l'antisérum. Il est donc normal de retrouver la même teneur en GM dans la paroi secondaire des fibres séchées à l'air libre et séchées par fabrication d'un papier.

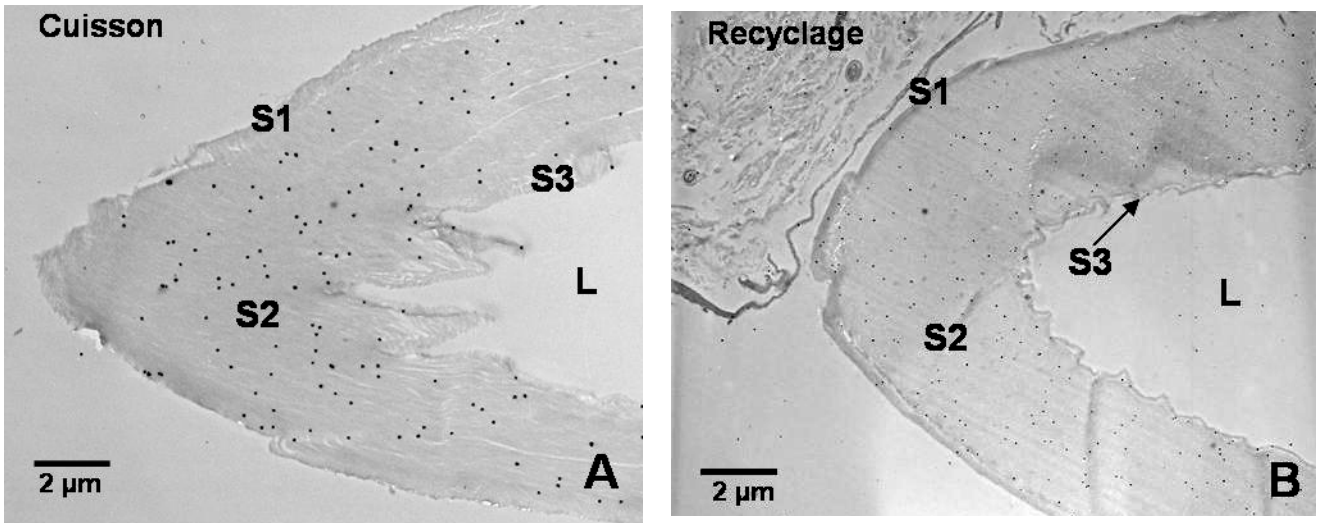


Figure 70 : Impact du procédé de recyclage sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa. Immunomarquage des glucomannanes (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B]. [A] Fibre de pâte kraft non raffinée non recyclée. [B] Fibre de pâte kraft non raffinée et recyclée. L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

III.5.3 Conclusion

Les propriétés physiques d'un papier dépendent de l'état de la structure interne des fibres qui le composent, elle-même liée aux modifications des interactions et de l'organisation des polymères ultrastructuraux des parois cellulaires. Ainsi, l'étude du comportement des hémicelluloses majoritaires dans la paroi des fibres en fonction de l'impact d'un procédé papetier permet de comprendre un peu plus leurs implications et leurs rôles dans la fibre ainsi que dans la formation d'une feuille de papier.

L'étude de la localisation des xylanes linéaires et des glucomannanes par marquages immunocytochimiques spécifiques au sein des parois des fibres et en fonction de différents traitements a permis de mettre en évidence certaines différences dans leur vulnérabilité face aux procédés et dans leurs interactions avec la cellulose.

Au cours du raffinage, les parois des fibres perdent des xylanes linéaires alors que leur teneur en GM reste constante malgré une ouverture lamellaire de plus en plus marquée. Ceci démontre que les **GM sont liées plus fortement à la cellulose que les Xl** et confirme les idées de Akerholm et Salmén selon lesquelles les GM ont une association beaucoup plus intime avec la cellulose que les Xl (Akerholm and Salmén, 2001). Ainsi, le modèle

schématique de l'arrangement des polymères du bois dans la paroi secondaire des fibres de résineux d'Akerholm et Salmén (Akerholm and Salmén, 2003) est en bonne adéquation avec nos résultats obtenus par marquages immunocytochimiques (Figure 71).

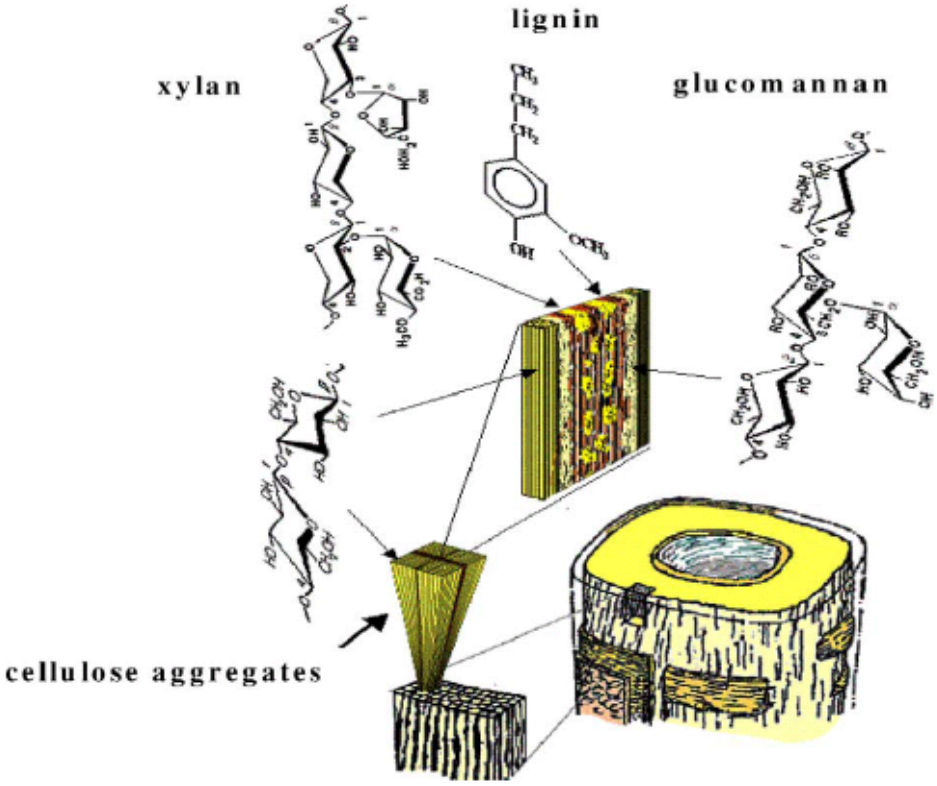


Figure 71 : Illustration schématique de l'arrangement des polymères du bois dans la paroi secondaire d'une fibre de résineux selon Akerholm and Salmén, 2003.

Les microfibrilles de cellulose, dans une fibre typique de résineux, ont un diamètre de 3 à 4nm (Larsson et al., 1999) et un diamètre de 16 à 20nm lorsqu'elles sont agrégées en larges unités (Duchesne and Daniel, 2000 ; Falhén and Salmén, 2003 ; Fengel, 1970). Très probablement des GM sont incorporées dans ces agrégats (Atalla et al., 1993 ; Fengel, 1970 ; Salmén, 2000). Adjacentes à ces agrégats, la majorité des GM sont arrangées de manière parallèle aux microfibrilles de cellulose et ont un haut degré de couplage avec elles (Akerholm and Salmén, 2001). Les xylanes sont liées à la lignine et forme une matrice entre les agrégats de cellulose. Ceci expliquerait que ces dernières aient une plus grande solubilité en conditions alcalines que les GM puisque ce procédé dissout principalement les lignines.

Après un procédé de séchage ou de recyclage, un phénomène d'hornification irréversible a lieu dans toute la paroi secondaire des fibres. Les marquages immunologiques ont montré une

intensité beaucoup plus faible pour les Xl que les GM par rapport à des fibres jamais séchées. La théorie la plus probable est que les Xl sont plus sensibles au séchage et à l'hornification que les GM, malgré une réhydratation. De ce fait, un changement au niveau de la conformation de leurs épitopes pourrait avoir lieu, limitant la reconnaissance des Xl par l'antisérum. De plus, des zones pauvres en GM ont révélé un effet d'hornification très fort suggérant que **les hémicelluloses pourraient préserver du racornissement, et avoir un effet positif pour la fibre**.

IV- Conclusions

Les études en microscopie électronique nous ont permis, par des observations à grossissements plus ou moins élevés, d'évaluer au niveau ultrastructural la dégradation et les modifications internes des fibres de bois au cours de différents procédés papetiers et avant leur incorporation dans la feuille de papier. Parallèlement à ces investigations à l'échelle ultrastructurale, l'analyseur de fibres MorFi nous a fournis des données qualitatives et quantitatives sur les caractéristiques morphologiques des fibres avant et après les mêmes procédés. Les résultats de ces deux techniques réunis nous ont aidés à acquérir une meilleure idée de l'action d'un process sur l'état général des fibres.

Des mesures de propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir des fibres analysées et observées nous ont procurés des indications sur sa qualité globale. Ainsi, nous avons pu mettre en relation les propriétés physiques du papier avec l'organisation des fibres et leurs modifications dues aux différents traitements papetiers et mettre en évidence les paramètres ultrastructuraux les plus impliqués dans les propriétés mécaniques.

D'autre part, le suivi par voie immunocytochimique de la répartition des hémicelluloses principales dans le bois résineux (glucomannanes et xylanes) illustre l'importance des interactions et de l'organisation des polymères ultrastructuraux dans les modifications de l'état de la structure interne des fibres dues aux différents traitements subis. L'utilisation des marqueurs immunologiques des GM et Xl nous a permis de montrer qu'il existait une relation entre la nature des hémicelluloses, leur vulnérabilité face à un traitement, leur distribution pariétale et la micromorphologie des fibres.

Au cours de la cuisson, certaines fibres gardent une structure en apparence intacte au niveau de la cohésion de leur paroi secondaire alors que certaines présentent déjà des zones de délaminations ou de dislocation dues au fait que des lignines sont dissoutes en conditions alcalines et entraînent des xylanes liées avec elles (Lawoko et al., 2004). Ceci fragilise les fibres à des endroits localisés et facilite l'action du traitement de raffinage.

Au niveau de la cohésion interne des constituants pariétaux, des fibres possédant un taux d'hémicelluloses élevé ont une structure de surface poreuse (Duchesne et al., 2001) car les hémicelluloses peuvent influencer l'association des chaînes de cellulose et leur agrégation en fibrilles et macrofibrilles pendant la synthèse de la paroi (Atalla et al., 1993 ; Tokoh et al., 1998). Les hémicelluloses sont intimement intégrées dans la structure cellulosique des fibres et localisées à l'intérieur et entre les fibrilles de cellulose (Akerholm and Salmén, 2003). Cette association entre les hémicelluloses et les fibrilles de cellulose diminuerait la cristallinité moyenne des fibrilles de cellulose (Atalla et al., 1993 ; Whitney et al., 1998). C'est pourquoi des fibres à teneur faible en hémicellulose présentent des macrofibrilles de cellulose formant une structure de surface beaucoup plus compacte (Duchesne et al., 2003).

Les hémicelluloses sont également connues pour jouer un rôle dans le comportement des fibres lors de la formation du papier. Ainsi, des expériences d'adsorption de xylane ont été pratiquées et ont révélé que la capacité de liaisons des fibres les unes avec les autres serait plus affectée par la teneur en hémicelluloses de surface que par la teneur totale en hémicelluloses des fibres, en particulier pour les xylanes (Schönberg et al., 2001, Suurnäkki et al., 2001). L'effet positif des glucomannanes adsorbées à la surface des fibres sur la capacité des liaisons interfibres et leur résistance serait probablement dû à leur habilité à se lier à l'eau et à augmenter l'hydratation, le gonflement et la flexibilité des fibres (Suurnäkki et al., 2001). Concernant l'influence des hémicelluloses sur les propriétés mécaniques du papier, plusieurs auteurs ont comparé des pâtes avec des teneurs en hémicelluloses différentes et ont trouvé que l'indice de déchirement du papier diminuait avec un taux croissant d'hémicelluloses dans la fibre (Ahlgren et al., 1975 ; Annergen et al., 1963 ; Duchesne et al., 2001 ; Hakkanen and Teder, 1997 ; Molin and Teder, 2002 ; Rydholm, 1965) alors que l'indice d'éclatement augmentait (Lewin and Goldstein, 1991 ; Rydholm, 1965).

D'une manière générale, les hémicelluloses jouent un rôle considérable à plusieurs niveaux allant de l'ultrastructure de la fibre de bois à son comportement et ses propriétés physiques dans le papier et enfin, dans la qualité du papier elle-même.

Ce premier chapitre nous a permis de faire une étude générale de l'impact des procédés papetiers généralement utilisés en industrie sur l'intégrité ultrastructurale de la fibre cellulosique. Cela constitue un point de départ fondamental intéressant et essentiel à la suite des investigations entreprises pour analyser les différents facteurs pouvant intervenir dans l'impact des variations saisonnières observées par les papetiers dans la qualité du papier.

CHAPITRE IV:

Impact des conditions de stockage du papier et de mise en pâte sur les relations propriétés papetières-ultrastructure des fibres

IMPACT DES CONDITIONS DE STOCKAGE DU PAPIER ET DE MISE EN PATE SUR LES RELATIONS PROPRIETES PAPETIERES-ULTRASTRUCTURE DES FIBRES

I- Introduction

Depuis longtemps, les papetiers ont remarqué des différences dans les propriétés mécaniques du papier selon la période de l'année pendant laquelle il est fabriqué. Ces variations surviennent aussi bien pour des papiers fabriqués à partir de pâte vierge que de pâte recyclée, pouvant incriminer de ce fait des facteurs de type climatique susceptibles d'influer sur le stockage des matières premières.

Pour palier ces pertes de propriétés mécaniques du papier, les papetiers sont contraints d'ajouter des quantités d'amidon plus importantes au niveau de la presse encolleuse afin de rehausser partiellement la qualité générale du papier.

Beaucoup d'études ont été réalisées sur des papiers issus de pâte thermomécanique (Rudie et al., 1995) ainsi que les variations saisonnières de la matière première telle que le bois (Tyrvaïnen, 1997 ; Fuhr et al., 1998 ; Moore and Mc Mahon, 1986). Des recherches ont également été menées sur le stockage du bois (Lönnberg et al., 2001 ; Wolfaardt and Rabie, 2003). Cependant, les variations saisonnières apparaissent également dans les papiers issus de fibres recyclées. Or, les fibres recyclées proviennent de papiers récupérés de toute origine et parfaitement inconnus quant aux traitements antérieurs qu'ils ont subis. Dans ce cas, les variations saisonnières du papier ne sont plus uniquement dues aux conditions de stockage du bois mais surtout des balles de papier à recycler et principalement des conditions de préparation et de fabrication de la pâte recyclée. Il faut donc prendre en compte d'autres facteurs environnementaux tels que les durées et les conditions climatiques de stockage des papiers (matières premières) avant et après mise en balles par les industries ou les fournisseurs des papeteries ainsi que les conditions des procédés de fabrication du papier et du traitement de la pâte comme les températures des eaux de circuit.

II- Influences climatiques sur le stockage et le vieillissement du papier

Depuis que le papier est fabriqué de manière industrielle, les différents intervenants s'intéressent aux effets du climat durant le stockage des matières premières et de leurs conséquences généralement négatives qui ont occupé des générations entières et ont donné lieu, dans la littérature spécialisée, à une multitude de publications sur l'influence de l'humidité et de la température.

Les problèmes de variations saisonnières rencontrés dans la qualité du papier sont les plus fréquents lors des saisons présentant des conditions climatiques extrêmes (étés chauds ou hivers froids).

Dans le cas du recyclage, les papiers sont soumis à différentes conditions de stockage depuis leurs premières fabrication, consommation et réutilisation par traitement de recyclage. De la récupération au centre de tri, ils vont subir l'influence des conditions climatiques environnantes (température et humidité) de manière individuelle d'abord puis incorporés dans des balles de papier ensuite stockées dans des parcs spécialisés.

La demande croissante de papier a conduit vers un papier d'une durée de vie toujours plus courte. Avec le temps, on a compris le rôle très important de l'acidité dans le processus de détérioration (Begin et al., 1998 ; Kolar et al., 1998), mais d'autres réactions agissent également et rendent difficile la prévision du vieillissement, comme la dégradation par oxydation induite par la lumière (Bukovsky, 2000). Tous les types de dommages chimiques ont pour caractéristique commune de provoquer des modifications irréversibles dans la structure des matériaux. Il n'est possible d'isoler clairement ce type de réactions que dans de très rares cas, car les différentes catégories de dommages se superposent et se conjuguent (Svensson and Alwarsdotter, 1998). Les causes des dommages provoqués par des réactions chimiques peuvent être des réactions naturelles lentes, des réactions accélérées par la présence d'éléments instables et des réactions provoquées par des substances venues de l'extérieur. Par exemple, au cours du raffinage, la structure interne de la paroi des fibres se distend et se fragmente davantage encore, laissant l'eau pénétrer plus aisément, ce qui rend les fibres plus souples et plus malléables. Par ailleurs, le traitement met à nu les fibrilles de

cellulose, ce qui a pour effet d'agrandir considérablement la superficie de liaison et de renforcer l'adhérence entre les fibres. La décomposition des polysaccharides qui assurent la résistance s'accélère du fait du relâchement de la structure et le degré de polymérisation des produits de décomposition décroît.

Dans notre étude, nous avons choisi d'évaluer, en premier lieu, les effets d'un vieillissement accéléré classique sur la qualité générale du papier ainsi que sur la micromorphologie des fibres et leur dégradation ultrastructurale. Ceci a pour but d'évaluer l'influence des conditions de stockage sur des papiers avant réutilisation. Ensuite, une deuxième partie est consacrée à l'application sur le même type de papier de vieillissements en conditions artificielles contrôlées à l'aide de chambres climatiques et enfin, une dernière partie concerne l'impact de vieillissements en conditions naturelles.

II.1 Etude préliminaire de l'influence du procédé de vieillissement accéléré sur notre papier de référence

La littérature, surtout dans le but de recherches sur la conservation du papier, montre une grande variété de tests de vieillissements accélérés ou vieillissements artificiels (Hall, 1926 ; Neimo, 1964 ; Brown, 1991). A la fin des années 1920, la recherche du NBS (National Bureau of Standards (USA)) a montré qu'un air sec à 105°C représentait le test le plus fiable avec des effets du vieillissement les plus reproductibles. Ceci a été la base de la mise au point d'une méthode artificielle de vieillissement utilisant une température de 105°C pendant 72 heures (Rasch, 1929). Cette méthode est souvent encore appliquée de nos jours et c'est donc celle que nous avons choisie pour observer les effets du vieillissement sur notre papier de référence.

Plus tard, d'autres études ont montré que cette méthode de vieillissement accéléré du papier correspondait à une période comprise entre 18 et 25 ans de vieillissement dans des conditions naturelles (Barrow, 1963 ; Royen, 1957 ; Wilson et al, 1955). L'utilisation de cette méthode pour la prédiction de la permanence d'un papier a été confirmée dans d'autres études des années 50 et 60 (Royen, 1958 ; Barrow, 1964).

II.1.1 Démarche expérimentale

Pour voir les conséquences de cette étape de vieillissement intervenant lors du recyclage, des formettes ont été fabriquées à partir de la pâte kraft d'indice kappa 30 ayant subi différentes intensités de raffinage puis soumises à un **vieillissement accéléré pendant 72 heures dans une étuve à 105°C** (Norme ISO 5630-1 :1991) (Figure 72). Ces formettes ont été, par la suite, désintégrées dans l'eau selon la norme ISO 5263-1 :2004 de manière à obtenir des pâtes sur lesquelles des prélèvements et des analyses de fibres ont été réalisés à l'analyseur de fibres MorFi et en MET. De nouvelles formettes ont été fabriquées et les propriétés physiques ont été mesurées.

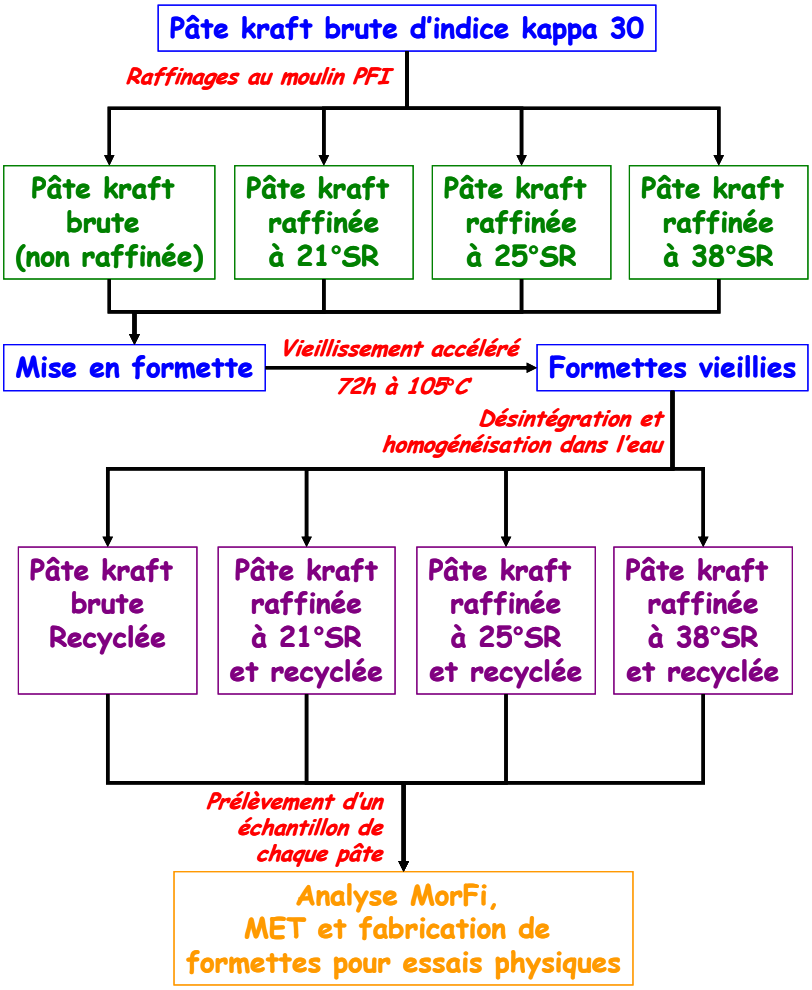


Figure 72 : Schéma du protocole d'étude du procédé de vieillissement accéléré d'une pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30.

II.1.2 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur les propriétés mécaniques du papier

II.1.2.1 Effet du vieillissement accéléré sur un papier issu d'une pâte non raffinée

Dans le chapitre concernant l'influence du traitement de recyclage sur la qualité d'un papier fabriqué à partir de fibres non raffinées (Chapitre III, § III.4.1.1.), les mesures de toutes les propriétés mécaniques montraient déjà une forte diminution par rapport à un papier non recyclé. Dans le cas d'un vieillissement accéléré, on constate que ces mêmes propriétés chutent de manière encore plus importante par rapport à un papier non vieilli et recyclé (Tableau 22).

	Recyclée (R)	Vieillie et Recyclée (VR)	VR/R
longueur de rupture (km)	**4734**	**2600**	**-45%**
indice d'éclatement (kPa.m^2/g)	**2.47**	**1.22**	**-50.6%**
indice de déchirement (mN.m^2/g)	**19**	**13.6**	**-28.4%**
zéro span (kN/m)	**11.1**	**9.3**	**-16.2%**

Tableau 22 : Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft d'indice kappa 30, non raffinée, vieillie ou non vieillie, recyclée.

En effet, la chute considérable (environ 50%) de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier vieilli et recyclé témoigne d'une mauvaise cohésion du matelas fibreux ainsi que de la fragilité des liaisons interfibres au sein même de la feuille. Ceci peut être la conséquence d'une diminution de la fibrillation de surface des fibres et/ou d'une diminution du nombre ou de la qualité des éléments fins cellulosiques de la pâte.

Le Tableau 22 montre également que l'indice de déchirement du papier vieilli et recyclé diminue d'environ 30% par rapport au papier non vieilli recyclé. Comme l'indique déjà l'évolution des mesures de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement, ce papier vieilli semble avoir perdu une grande capacité à établir des liaisons solides entre ses fibres, favorisant la progression du déchirement de la feuille de papier. De plus, l'effondrement de la

valeur de son zéro span atteste d'un état de dégradation très important de ses fibres et implique des coupures beaucoup plus aisées de celles-ci lors du déchirement du papier.

II.1.2.2 Effet du vieillissement accéléré sur un papier issu d'une pâte raffinée

Comme dans le chapitre concernant les effets du recyclage (Chapitre I, § III.4.), pour une meilleure lecture des graphiques, toutes les valeurs concernant le papier vieilli et recyclé qui suivront sont rapportées au même degré Shopper-Riegler que celles du papier recyclé afin d'établir des comparaisons plus facilement. Ces valeurs SR° correspondent dans ce cas plutôt à l'avancement du raffinage en nombre de rotations par minute appliquées à la pâte initiale et ce changement ne perturbe en rien les évolutions de caractéristiques ou de propriétés observées et les interprétations qui en sont faites.

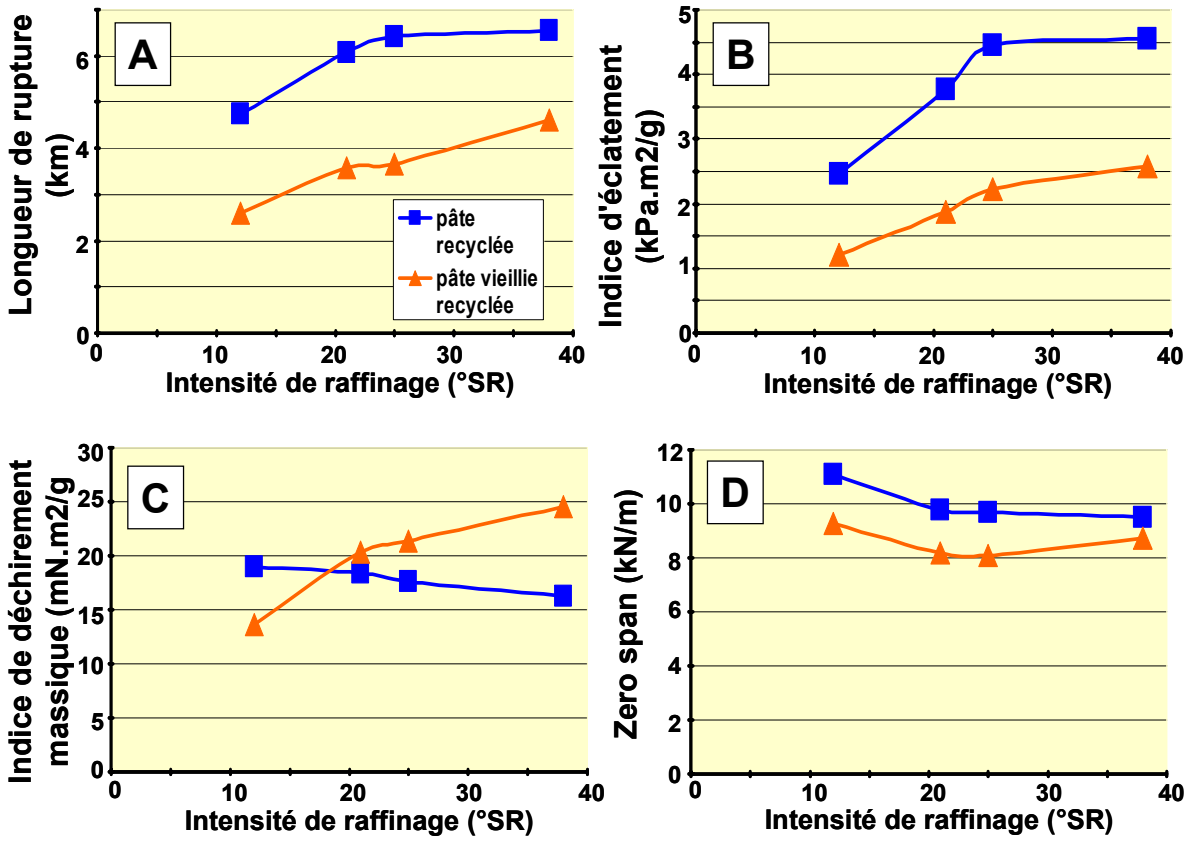


Figure 73 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, et recyclée. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

Une vue d'ensemble des graphiques de la Figure 73 révèle que le vieillissement accéléré d'un papier issu d'une pâte raffinée fournit, après recyclage, un papier dont les propriétés physiques sont très faibles comparées à celles mesurées sur le même type de papier n'ayant subi aucun vieillissement antérieur. Une seule exception apparaît sur le Graphique C avec une forte augmentation de l'indice de déchirement du papier avec raffinage de la pâte et après vieillissement du papier. Ces résultats confirment, en majorité, ceux déjà obtenus précédemment sur l'action du vieillissement sur les mêmes papiers issus de pâtes non raffinées (Tableau 23).

Malgré cette diminution de la qualité du papier avec le vieillissement, le raffinage de la pâte avant la formation de la première feuille de papier semble encore avoir une influence sur ses propriétés. Comme il a été vu dans le chapitre sur les effets de l'intensité du raffinage sur le papier (Chapitre I, § III.2.1.), les propriétés de surface développées par les fibres lors du raffinage ainsi que la production d'éléments fins favorisant les contacts entre fibres ne semblent pas complètement anéanties après vieillissement du papier et recyclage car la longueur de rupture et l'indice d'éclatement du papier augmentent avec l'intensité de ce traitement même si leurs valeurs restent très inférieures à celles obtenues dans le cas d'un papier non vieilli et recyclé (Figure 73, A et B). Le raffinage est aussi responsable d'une ouverture de la paroi secondaire des fibres augmentant leur souplesse mais diminuant à l'inverse leur résistance intrinsèque d'où une diminution du zéro span du papier (Figure 73, D).

Concernant l'évolution de l'indice de déchirement d'une feuille de papier après vieillissement accéléré, celui-ci augmente avec l'intensité de raffinage (Figure 73, C) alors que l'impact de ce traitement seul entraîne plutôt sa diminution à cause de la baisse de la résistance interne des fibres. Comme les contacts interfibres et la solidité des fibres ont été grandement affectés au cours du vieillissement, cela signifie qu'un autre facteur apporté par le raffinage préalable de la pâte compense ces effets négatifs et intervient dans l'amélioration de la résistance au déchirement de ce papier.

II.1.3 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur l'évolution de l'indice d'égouttage SR et de l'hydratation des fibres (WRV)

Le Tableau 23 montre que l'indice d'égouttage de la pâte vieillie et recyclée reste identique à celui de la pâte recyclée lorsque celles-ci ont été raffinées jusqu'à 6000 rotations par minute. Pour un raffinage plus intense (8000 rpm), ce même indice diminue de 29°SR à 23°SR lorsque la pâte a été vieillie. Cette observation indique que les fibres de la pâte vieillie et recyclée retiennent l'eau de la même manière que les fibres de la pâte recyclée lorsque l'intensité du raffinage appliqué reste moyenne. Comme la pâte recyclée, cette dernière a pu subir des modifications de microfibrillation à la surface des fibres ou peut présenter une quantité d'éléments fins plus importante mais moins efficaces quant à leur pouvoir à créer des liaisons. Par contre, lorsque ces deux pâtes sont raffinées à plus forte intensité, on constate que l'indice d'égouttage diminue quand la pâte a subi une étape de vieillissement accéléré indiquant que son drainage est plus faible que la pâte non vieillie et que la fibrillation externe des fibres et le nombre ou la qualité des éléments fins en suspension ont été modifiés.

	non raffinée	**4000 rpm**	**6000 rpm**	**8500 rpm**
°SR recyclée	**14**	**17**	**21**	**29**
°SR vieillie et recyclée	**14**	**18**	**20**	**23**

Tableau 23: Evolution de l'indice d'égouttage Schopper-Riegler (SR) d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, recyclée (rpm : nombre de rotations par minute)

Les fibres de la pâte recyclée subissent un fort effet d'hornification (Chapitre I, § III.4.2). Le phénomène d'hornification se produisant dans les fibres d'une pâte kraft vieillie et recyclée est évalué par mesure et comparaison des valeurs du WRV des fibres de ces deux pâtes recyclées (Figure 74).

Pour une pâte non raffinée, le WRV après vieillissement et recyclage du papier est similaire à celui du papier recyclé (Figure 74). Le phénomène d'hornification ne semble pas plus important dans l'une ou l'autre des deux pâtes et la capacité de réhydratation de leurs fibres n'a pas changé.

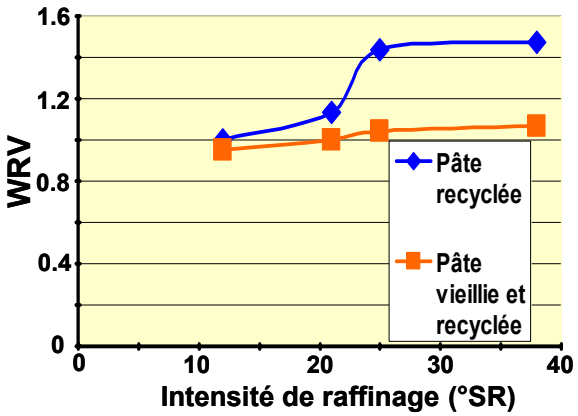


Figure 74 : Représentation graphique du WRV des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, recyclée.

En revanche, pour une pâte raffinée à plusieurs degrés d'intensité, le WRV après vieillissement et recyclage est de plus en plus amoindri (baisse allant jusqu'à environ -25%) par rapport à celui de la pâte recyclée (Figure 74) au fur et à mesure que l'intensité du raffinage augmente. Cela signifie qu'avec le raffinage, une pâte vieillie et recyclée possède des fibres dont la capacité de réhydratation est beaucoup plus faible que celles d'une pâte recyclée malgré les nombreuses ouvertures créées dans la paroi secondaire des fibres. L'étape de raffinage n'améliore que très faiblement l'absorption d'eau par les fibres lorsque celles-ci ont été vieillies et recyclées car l'augmentation de leur WRV est très réduite (+9%) pour une intensité de raffinage allant de 0 à 8500 rpm. Le vieillissement pourrait avoir comme effet de refermer les ouvertures internes des fibres dues au raffinage et de resserrer fortement les constituants internes de leur paroi empêchant l'eau de pénétrer dans les fibres et d'y être retenue.

II.1.4 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur les caractéristiques morphologiques des fibres

II.1.4.1 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte non raffinée recyclée

La longueur et la largeur des fibres de la pâte kraft non raffinée, vieillie et recyclée ne présentent pas de différence significative par rapport aux valeurs de la pâte kraft non raffinée et recyclée (Tableau 24). D'après ces mesures, le racornissement des fibres recyclées ne parait pas plus important après vieillissement et ces résultats sont en accord avec la mesure de la masse linéique des fibres qui ne varie que très faiblement entre les deux pâtes et les valeurs du WRV mesurées dans la partie précédente qui montraient que les effets d'hornification et l'hydratation des fibres étaient équivalents dans les deux types de pâtes recyclées.

	Recyclée (R)	Vieillie et Recyclée (VR)	R/VR
nombre de fibres (million/g)	**3.08**	**2.87**	**-6.8%**
pourcentage d'éléments fins (%)	**29.5**	**28.2**	**-4.4%**
longueur des fibres pondérée en surface (mm)	**2.41**	**2.45**	**+1.6%**
largeur des fibres (µm)	**31**	**30.2**	**-2.6%**
pourcentage de fibres coudées (%)	**12**	**15**	**+25%**
masse linéique (mg/m)	**0.301**	**0.310**	**+2.9%**

Tableau 24 : Données sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30 non raffinée, vieillie ou non vieillie, recyclée, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi.

Par contre, certaines caractéristiques morphologiques des fibres, comme le nombre de fibres coudées, évoluent de manière impressionnante puisque pour la pâte vieillie et recyclée, le taux subit une hausse de 25% par rapport à la pâte recyclée. Comme pour le procédé de recyclage, les procédés de désintégration de la feuille et de repulpage dans l'eau semblent avoir augmenté les effets de coude au niveau des points faibles qui se trouvent le long des fibres participant ainsi à une augmentation du nombre de fibres coudées dans la pâte. Mais, ce taux est encore plus important lorsque le papier a subi un vieillissement accéléré à forte température, ce qui signifie que les fibres ont été plus facilement courbées aux zones de

faiblesse sans être forcément fragilisées et coupées puisque leur nombre en suspension dans la pâte n'a pas augmenté. D'ailleurs, la baisse du nombre de fibres en suspension de la pâte vieillie et recyclée par rapport à celui de la pâte recyclée est certainement due au fait que le vieillissement a colmaté les fibres très fortement dans la feuille et que sa désintégration, pourtant appliquée selon la norme ISO 5263-1 :2004 comme pour celle des feuilles non vieillies, n'a pas séparé totalement les fibres les unes des autres.

D'autre part, la formation et le vieillissement de la feuille a pour effet de créer un réseau fibreux très serré dans lequel les fibres sont très liées les unes aux autres. Ainsi, lors de la désintégration de la feuille, une grande partie des fibres vont être séparées mais les microfibrilles de cellulose se trouvant à leur surface vont rester collées aux fibres limitant le nombre d'éléments fins en suspension dans la pâte. De plus, comme dans le cas des fibres, certains éléments fins vont avoir des difficultés à être complètement dissociés les uns des autres par le traitement de désintégration d'où la légère diminution de leur nombre dans la pâte.

II.1.4.2 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte raffinée recyclée

Après vieillissement accéléré, la largeur et la longueur des fibres vieillies et recyclées ne subissent pas de modifications significatives par rapport à des fibres recyclées (Figure 75, A et B), quelle que soit l'intensité du raffinage préalablement subie. Ceci signifie que, comme nous l'avons vu pour le recyclage, la formation de la feuille et par conséquent le séchage brutal des fibres a eu un effet d'hornification avec une densification des constituants internes et d'après les mesures de WRV, le vieillissement a accentué cet effet. Cependant, la masse linéique des fibres vieillies reste toujours supérieure à celle des fibres non vieillies (Figure 75, D). Comme le raffinage crée de la fibrillation à la surface des fibres et des éléments fins en suspension, une partie d'entre eux a pu rester collée à la surface des fibres malgré la désintégration de la feuille de papier. De plus, la différence entre la masse linéique des fibres de ces deux pâtes est de plus en plus importante avec une intensité de raffinage croissante (environ 9% à 20%), indiquant que la fibrillation créée de manière de plus en plus abondante (cf. Chap.I, § III.2) pourrait être également de plus en plus fréquemment collée à la surface des fibres expliquant aussi l'augmentation de la masse linéique des fibres après vieillissement et recyclage du papier par rapport au papier seulement recyclé.

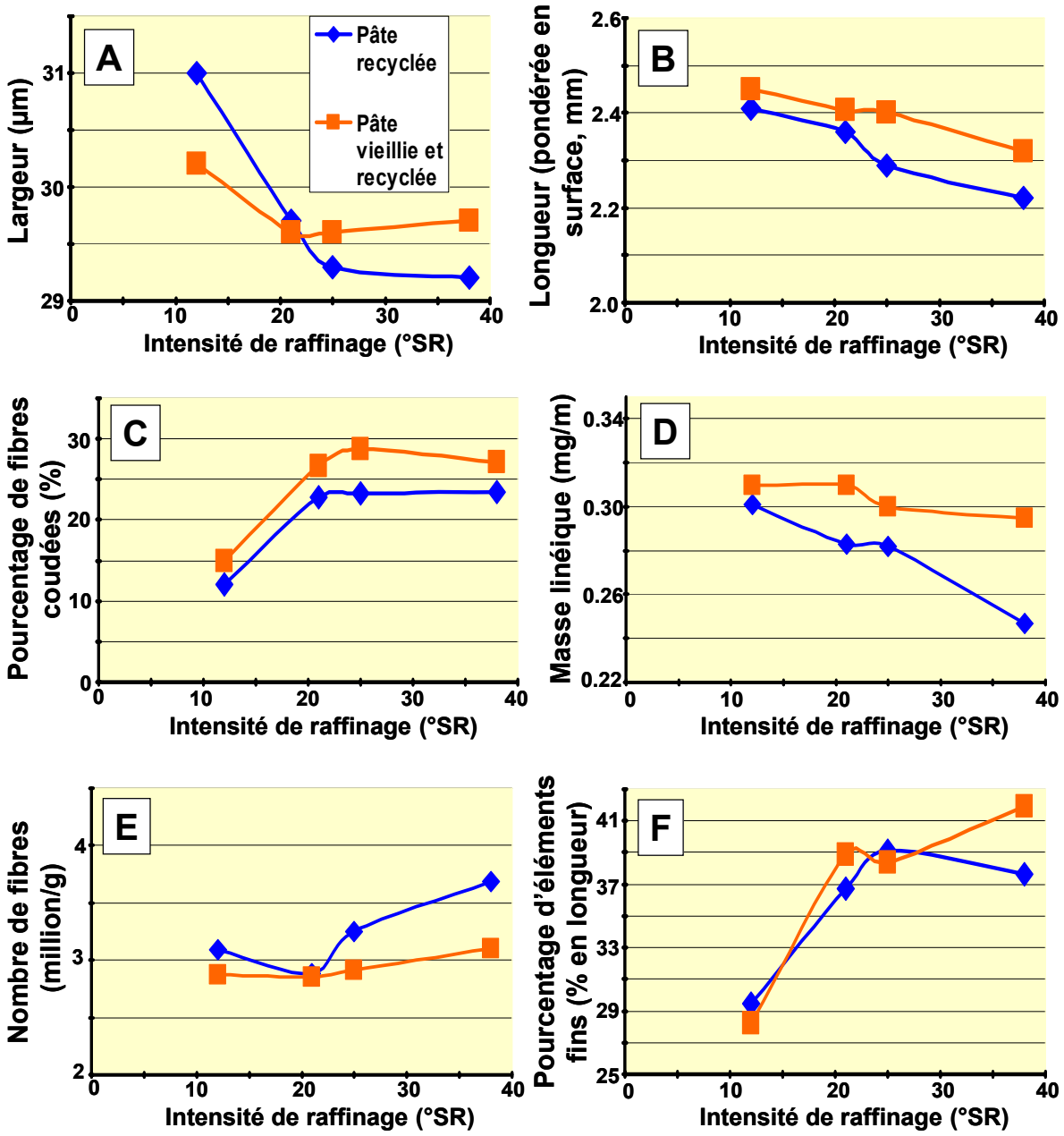


Figure 75 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, recyclée. A- largeur des fibres (µm), B- longueur des fibres pondérée en surface (mm), C- pourcentage de fibres coudées (%), D- masse linéique des fibres (mg/m), E- nombre de fibres (million/g), F- pourcentage d'éléments fins (%).

La quantité de fibres coudées de la pâte vieillie et recyclée augmente lorsque celle-ci a été raffinée puisque ce traitement mécanique force les fibres à se plier au niveau des points faibles mais ce taux est toujours plus important lorsqu'une feuille a été formée à partir de cette pâte raffinée, puis vieillie et recyclée par rapport à la formation d'une feuille seulement recyclée ensuite (Figure 75, C). Ceci montre que la désintégration de la feuille entraîne une

courbure plus fréquente des fibres vers leur zone de fragilité lorsque celles-ci ont été vieillies avant recyclage. De ce fait, le vieillissement engendrerait une fragilisation plus importante des fibres à ce niveau, tout en les conservant entières pour la plupart puisque le nombre de fibres dans la pâte ne présente pas d'augmentation après vieillissement, recyclage et désintégration de la feuille de papier comparé à un simple recyclage. Ce taux élevé de fibres coudées pourrait expliquer l'augmentation de l'indice de déchirement du papier vieilli et recyclé car celles-ci ont beaucoup plus de capacité à se déplier lors du déchirement que les fibres droites.

Le nombre de fibres de la pâte vieillie recyclée est moins élevé que celui d'une pâte non vieillie recyclée (Figure 75, E). Au cours de la formation de la feuille, les fibres et les éléments fins forment des contacts très étroits et le séchage qui suit va fixer de manière définitive certains de ces éléments les uns avec les autres, par des effets d'hornification, associations qui ne sont pas toujours détruites au cours de la désintégration. En effet, d'après les valeurs de WRV mesurées, les fibres raffinées et recyclées ayant subi, au préalable, un vieillissement accéléré présentent des effets d'hornification beaucoup plus importants que des fibres raffinées et simplement recyclées. Le fait que certaines fibres puissent rester fixées les unes aux autres au cours de la désintégration du papier va empêcher leur comptabilisation individuelle au niveau de l'analyse au MorFi.

Enfin, le nombre croissant d'éléments fins présents dans la pâte après raffinage subit une légère augmentation après recyclage de la feuille (Chap.I, § III.4.3.2.) et lorsque celle-ci a subi un vieillissement avant l'étape de recyclage, ce taux est à peu près équivalent (Figure 75, F), montrant que le vieillissement n'a pas eu d'effet plus négatif que le recyclage seul sur leur pouvoir de liaison qui n'était déjà pas très efficace après une simple étape de séchage.

II.1.5 Influence du procédé de vieillissement accéléré sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte

II.1.5.1 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte non raffinée

Comme pour le recyclage, on constate que les fibres vieillies (105°C, 72h) présentent une grande hétérogénéité.

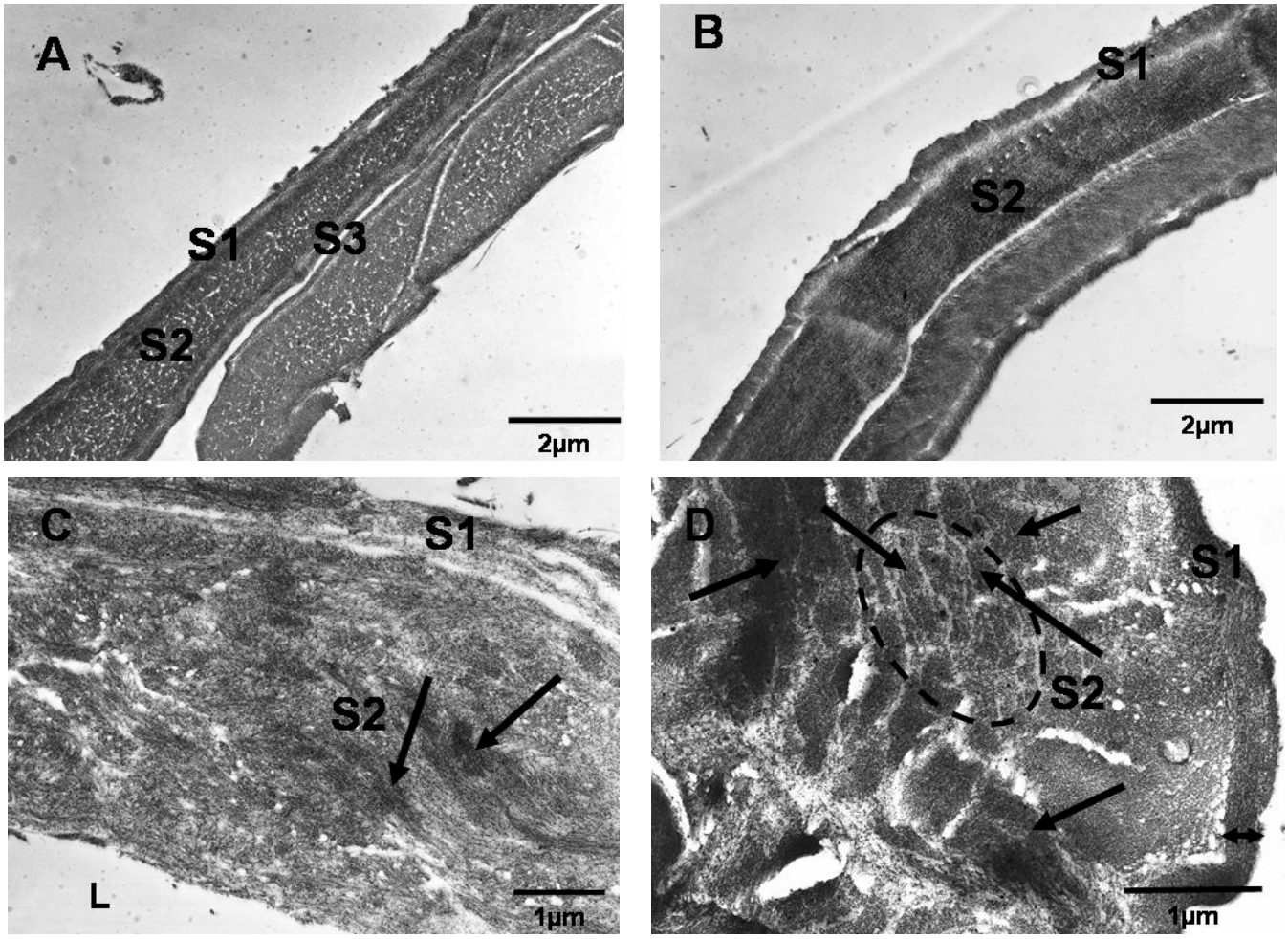


Figure 76 : Impact du procédé de vieillissement accéléré d'un papier kraft issu d'une pâte écrue non raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [D]. [A] et [B] Faible grossissement de fibres non raffinées, vieillies et recyclées. Hétérogénéité dans la structure interne des fibres provenant d'une même pâte. [C] et [D] Fort grossissement de fibres non raffinées, vieillies et recyclées. Hornification très forte (flèches noires + double flèche) responsable de l'apparition de zones de craquelures (cercle en pointillés). L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

La plupart des fibres présentent des signes de dégradation de leur structure interne, avec une paroi secondaire ouverte de manière homogène : présence d'espaces réguliers entre les microfibrilles de cellulose (Figure 76, A). D'autres fibres, plus rares, ont une paroi secondaire peu abîmée par le vieillissement et le recyclage car les microfibrilles de cellulose restent très alignées et soudées les unes aux autres et leurs associations ne présentent aucun défaut d'ouverture (Figure 76, B). Cependant, ces deux types de fibres ont des caractéristiques ultrastructurales communes. Pour la majorité d'entre elles, la sous-couche S1 est souvent présente alors que la sous couche S3 ne l'est pas toujours. A faible grossissement, lorsque

celles-ci sont visibles, il semble que leurs zones mitoyennes avec la sous couche S2 soient fragilisées puisque ces sous couches apparaissent à la limite de la dissociation d'avec cette dernière. Cette observation témoigne d'un fort effet d'hornification déjà présent après un simple recyclage.

A plus fort grossissement, les effets d'hornification sont évidents et constituent la cause principale de l'aspect de complète destructuration à l'intérieur de la sous couche S2 de la paroi secondaire des fibres (Figure 76, C et D). Certaines microfibrilles de cellulose sont resserrées les unes contre les autres de manière fine, donnant un aspect plus aéré à la structure (Figure 76, C) alors que d'autres le sont de manière très compacte à des endroits localisés de la paroi (zones foncées) allant même jusqu'à créer des craquelures irrégulières (Figure 76, D). Tout cela confirme un état de dégradation interne des fibres élevé et est en accord avec la baisse observée du zéro span du papier vieilli et recyclé.

La sous couche S1 montre elle-même un resserrement des constituants très important avec une apparence tassée où aucune microfibrillation de surface n'est présente. Cette différence de comportement de S1 vis-à-vis de S2 peut s'expliquer par l'orientation différente des microfibrilles de cellulose dans ces deux couches. Les liaisons interfibres sont largement compromises par cette absence de microfibrillation externe et peuvent être la raison principale de la diminution de près de 50% de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier vieilli et recyclé par rapport au papier recyclé. Si l'on ajoute à ce manque de cohésion du matelas fibreux, la dégradation interne importante des fibres, on comprend que l'indice de déchirement soit lui aussi diminué de 25%.

II.1.5.2 Effet du vieillissement accéléré sur une pâte raffinée

Lorsque la pâte a été raffinée à faible intensité, les fibres présentent une paroi secondaire de structure très hétérogène. Des ruptures dans la largeur de la paroi apparaissent et souvent on peut observer des alternances de zones intactes où une bonne cohésion entre les microfibrilles de cellulose est visible et de zones destructurées dues à la présence de délaminations et de désorganisations irrégulières des microfibrilles (Figure 77, A).

Certaines fibres présentent une paroi secondaire avec quelques délaminations régulières (Figure 77, B). Beaucoup de fibres montrent également une surface externe recouverte par

des agglomérats très larges constitués de nombreux éléments fins. Ces éléments fins paraissent très compactes et très liés les uns aux autres par des effets d'hornification importants dus au vieillissement et au recyclage de la feuille de papier.

Dans la pâte, on constate qu'il existe plusieurs types d'éléments fins en suspension (Figure 77, C). Certains ont une forme allongée mais compacte et sont de véritables morceaux de parois détachés. D'autres sont de plus petites tailles et ont tendance à se ré-agréger les uns avec les autres pour former des amas serrés. Les derniers types d'éléments fins sont également de petite taille mais restent isolés, individualisés dans la suspension. La diversité de ces éléments fins peut apporter différentes caractéristiques et propriétés quant au pouvoir de liaisons entre les fibres elles-mêmes et les autres constituants de la pâte lors de la formation du papier (cf. Chap. V). Tous ces éléments fins ont subi des étapes de séchage intense lors du vieillissement et du recyclage et, par des effets de racornissement, ils pourraient avoir perdu de leur pouvoir à se lier aux fibres. Malgré leur augmentation dans la pâte après raffinage, ils ne participeraient ainsi que de manière médiocre à la cohésion interne de la feuille, ce qui expliquerait que les valeurs de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier vieilli et recyclé soient moins importantes que celles du papier recyclé. Cette hypothèse sur les modifications des éléments fins sera étudiée dans le dernier chapitre.

Lorsque la pâte a été raffinée à plus forte intensité, on retrouve des fibres dont certaines zones de la paroi secondaire sont assez compactes mais où des zones affinées sont visibles, certainement dues au frottement des fibres au cours du raffinage ainsi qu'au procédé de désintégration du papier (Figure 77, D). Cependant, ces zones de fragilité, non loin de la rupture, semblent être consolidées, renforcées par le collement d'amas épais d'éléments fins, phénomène déjà observé précédemment concernant un raffinage à plus faible intensité. Cette observation apporte une explication supplémentaire à l'augmentation de l'indice de déchirement du papier vieilli et recyclé car le raffinage crée de plus en plus d'éléments fins qui peuvent rester collés sur les fibres après vieillissement et recyclage de la feuille. Ces renforcements empêchent les fibres de se rompre au niveau de leurs zones de faiblesse et augmentent leur résistance. De plus, ceci explique que la pâte contienne plus de fibres coudées après désintégration de la feuille.

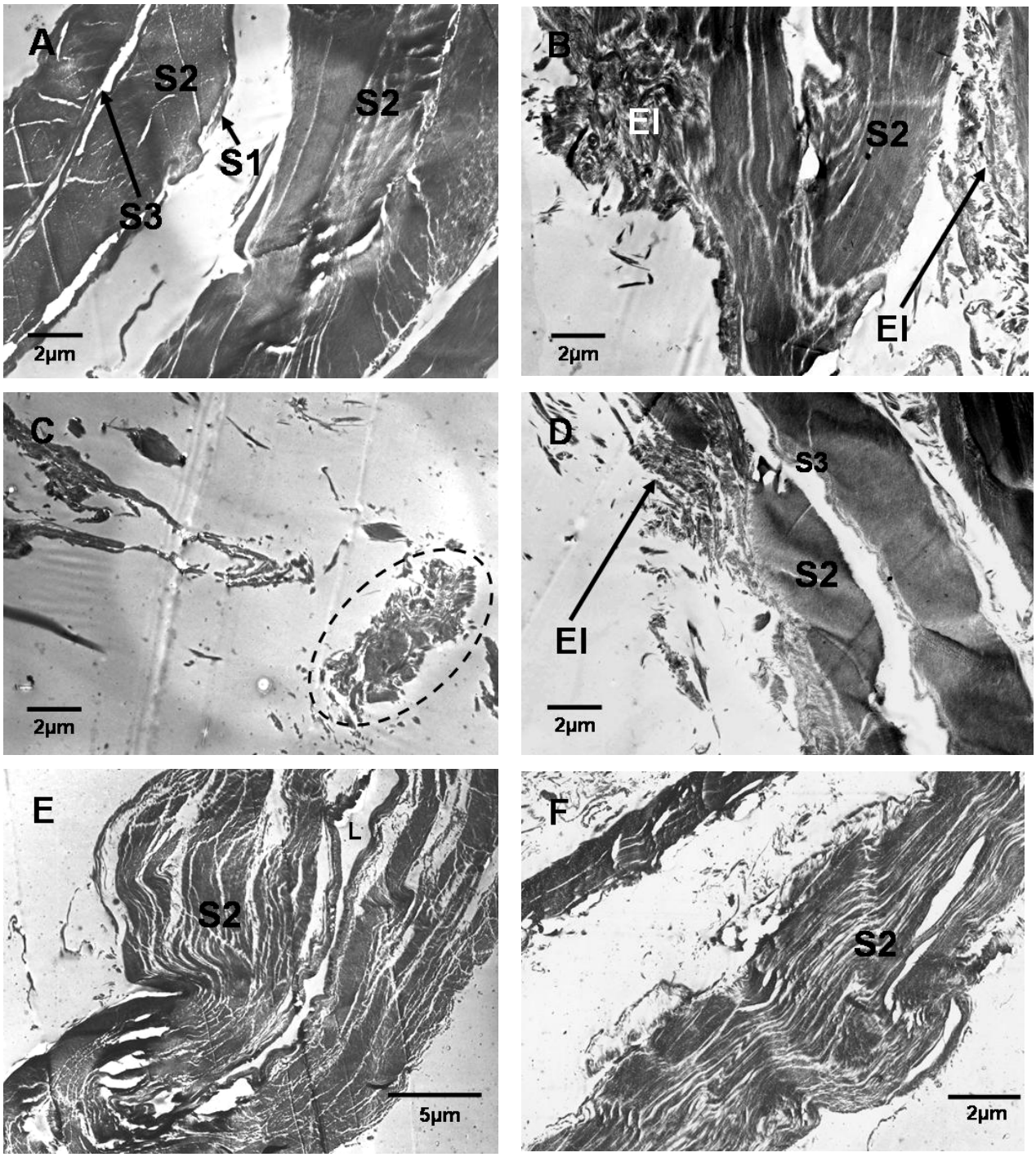


Figure 77 : Impact du procédé de vieillissement accéléré d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [F]. [A] et [B] Faible grossissement de fibres raffinées à 21°SR, vieillies et recyclées. Hétérogénéité dans la structure de la paroi secondaire. Agglomération d'éléments fins à la surface des fibres. [C] Faible grossissement d'éléments fins issus d'une pâte kraft raffinée à 21°SR, vieillie et recyclée. Diversité des éléments fins en suspension. [D] Faible grossissement de fibres raffinées à 38°SR, vieillies et recyclées. Renforcement des zones de faiblesse par le collement d'éléments fins. [E] et [F] Faible grossissement de fibres raffinées à 38°SR, vieillies et recyclées. Séparation des lamelles de microfibrilles de cellulose par délamination ou déchirement, amincissement de la paroi (F). L : lumen ; El : amas d'éléments fins ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

Beaucoup de fibres ayant subi un fort raffinage avant la formation, le vieillissement et le recyclage de la feuille montrent une structure interne très ouverte avec des délaminations très nombreuses et des relâchements, des écartements larges entre les lamelles de microfibrilles de cellulose donnant un aspect en lamelles, très effeuillé (Figure 77, E et F). Parfois, ces lamelles sont même séparées les unes des autres par des déchirements dans la paroi secondaire.

II.1.6 Conclusion

L'étude, à différents niveaux, du vieillissement accéléré du papier nous a permis de voir que ce procédé engendrait sur une pâte non raffinée une perte considérable dans la qualité générale du papier recyclé. Les propriétés mécaniques les plus couramment mesurées présentent en effet des chutes pouvant aller jusqu'à 50% par rapport à un papier recyclé n'ayant subi aucune étape de vieillissement. D'un autre côté, l'observation de la qualité morphologique des fibres par l'analyseur MorFi a montré que cette pâte vieillie était composée d'une grande quantité de fibres coudées et que le traitement de désintégration du papier était moins efficace sur un papier vieilli que sur un papier non vieilli. D'une manière générale, le vieillissement semble avoir les mêmes influences négatives que le recyclage seul sur les fibres avec, en plus, une hornification importante de leurs constituants internes. Cela concerne aussi les propriétés physiques du papier exception faite que ces effets semblent un peu plus importants dans le cas du vieillissement.

Lorsque le vieillissement accéléré est appliqué à une pâte raffinée, ces effets négatifs déjà observés sont encore plus évidents et amplifiés. Les mesures du WRV ont montré un phénomène d'hornification beaucoup plus élevé sur les fibres et les éléments fins de la pâte vieillie. L'observation de la structure interne des fibres en MET a montré des modifications ultrastructurales importantes avec des parois secondaires très abîmées et une microfibrillation de surface quasiment absente. Les fibres ont souffert des traitements successifs de raffinage, de mise en feuille, de vieillissement et de désintégration et certaines zones très affinées de leur paroi secondaire ont, malgré tout, pu être consolidées par la présence d'éléments fins issus du raffinage et rassemblés en amas épais. Ces éléments fins se sont mis en place à la surface des fibres pendant la formation de la feuille et, au cours du vieillissement, se sont resserrés intimement les uns avec les autres par des effets d'hornification et sont finalement

restés collés malgré la désintégration de la feuille de papier. Ces éléments fins n'améliorent en rien le pouvoir de liaison des fibres dans la formation du papier, par contre, ils contribuent fortement au renforcement des fibres au niveau de leurs zones de fragilité et favorisent, de ce fait, leur résistance au déchirement.

II.2 Etude de l'influence du vieillissement du papier en conditions artificielles contrôlées

Dans les années 50, d'autres tests de vieillissement accéléré ont été mis en place car la méthode utilisant un air chaud et sec ne prenait pas en compte le fait que le vieillissement en conditions de laboratoire différait fondamentalement du vieillissement en conditions naturelles en ayant lieu à des taux d'humidité relative normaux. Dans la littérature, une revue de 1964 a répertorié toutes les conditions de température et d'humidité employées dans des procédés de vieillissements accélérés du papier : les températures étaient comprises entre 22 et 160°C, les taux d'humidité relative entre 1% et 100% et les durées du traitement entre 1 heure et 180 jours (Neimo, 1964). La plupart de ces études avaient pour but principal d'améliorer la conservation du papier notamment dans les bibliothèques où les livres et les documents papiers sont stockés pendant de très nombreuses années. Les études plus fondamentales du vieillissement du papier au niveau de la fibre de bois elle-même sont très rares. C'est pourquoi, dans notre deuxième partie, nous avons choisi d'appliquer des vieillissements accélérés sous conditions artificielles contrôlées, sur notre papier de référence dans une chambre climatique à l'intérieur de laquelle les conditions de température et d'humidité relative pouvaient être régulées.

Les papiers provenant des balles destinées au recyclage ont souffert de différentes conditions de stockage, d'une part chez l'utilisateur et d'autre part, dans le centre de tri. Sous des conditions classiques de stockage, les procédés de détérioration du papier sont lentes mais conduisent inévitablement à un jaunissement et une perte de résistance du papier. La plus commune de ces réactions est la dégradation par hydrolyse des molécules de cellulose (Svensson and Alwarsdotter, 1998). L'importance de cette hydrolyse est déterminée par la température, l'acidité (valeur du pH) et la quantité d'humidité présente dans le papier. La teneur en humidité du papier est elle-même dépendante de l'humidité relative dans l'environnement de stockage. Le deuxième processus de détérioration est la dégradation

oxydative de la cellulose, induite d'abord par la présence d'oxygène dans l'air environnant. Le troisième mécanisme de détérioration est le processus de dégradation thermique. Celui-ci concerne la rupture des liaisons chimiques, conséquence des mouvements des molécules de cellulose et de leurs atomes à cause de la température (Pork, 2000). Dans cette partie, l'influence de deux paramètres de l'environnement de stockage du papier seront pris en compte : la température et l'humidité relative de l'air. Un autre facteur important est le développement des microorganismes ligno- et ligninolytiques. Cet aspect n'a pas pu être abordé dans ce travail.

II.2.1 Définition des termes (Sappi, 2003)

► Température de l'air :

La température de l'air est le paramètre qui permet d'exprimer la chaleur de l'air ou, plus techniquement, l'état d'énergie des molécules gazeuses qui sont essentiellement l'azote et l'oxygène.

Lorsque l'air absorbe de l'énergie calorifique, sa température augmente et la vitesse de déplacement des molécules ainsi que le volume de l'air augmentent également.

La température est toujours indiquée par rapport à deux points fixes :

- 0°C= température de la glace en fusion

et

- 100°C= température d'ébullition de l'eau au niveau de la mer

► Humidité de l'air :

L'air contient toujours de l'humidité sous forme de vapeur d'eau. L'humidité de l'air est indiquée soit sous forme d'humidité absolue, soit sous forme d'humidité relative. Le terme d'***humidité absolue de l'air*** recouvre le rapport entre la masse de la vapeur d'eau et le volume d'air considéré, c'est-à-dire la quantité d'eau en grammes contenue dans un mètre cube d'air. L'humidité absolue de l'air n'est pas très utile en papeterie car elle ne tient pas compte de cette grandeur climatique essentielle qu'est la température. On parlera plutôt de l'***humidité relative de l'air***. Pour une température donnée, l'air ne peut accepter qu'une quantité bien définie d'eau sous forme de vapeur. Cette quantité est d'autant plus importante que la température de l'air est élevée. Une fois que l'air a absorbé la quantité maximale d'eau

à la température considérée, on dit que l'air est saturé. Le rapport entre l'humidité absolue et l'humidité maximale à la température considérée définit la valeur d'humidité relative :

$$\text{Humidité relative} = \frac{\text{Humidité absolue effective de l'air}}{\text{Humidité absolue maximale de l'air}} \times 100\ (\%)$$

Etant donné que l'humidité maximale de l'air dépend très étroitement de la température, l'humidité relative de l'air – contrairement à l'humidité absolue – est fonction de la température.

II.2.2 Démarche expérimentale

Des feuilles de papier de référence ont été placées dans une chambre climatique où différentes conditions de température et d'humidité relative ont été appliquées pendant quatre semaines consécutives (Figure 78).

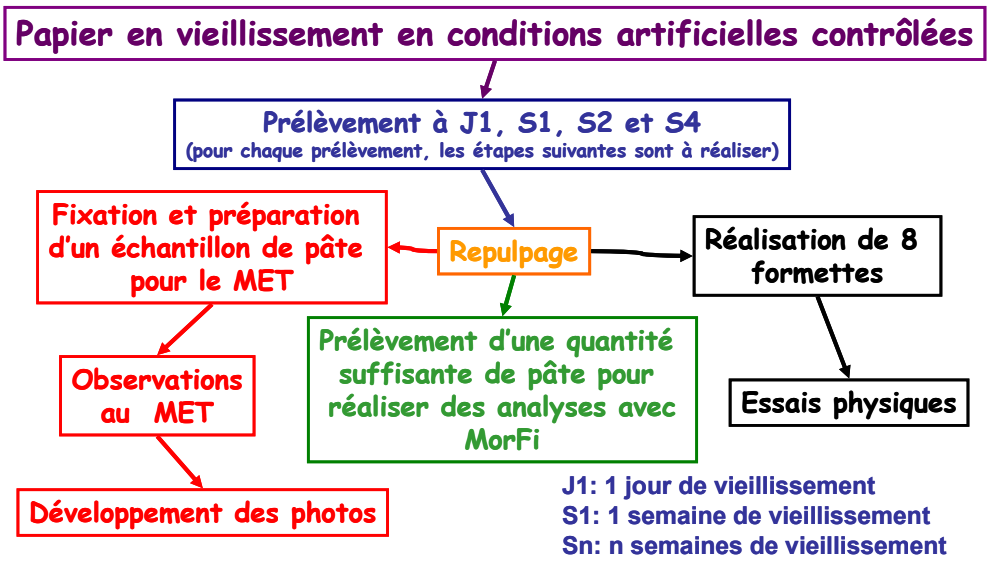


Figure 78 : Schéma du protocole d'étude du procédé de vieillissement en conditions artificielles contrôlées du papier de référence.

Pour chaque papier stocké, des échantillonnages ont été effectués après différents temps de stockage dans les mêmes conditions : le premier prélèvement a eu lieu au bout d'un jour de

stockage, le second après une semaine, le troisième après deux semaines et le dernier après quatre semaines. Pour chaque échantillon, ces feuilles de papier ont été, par la suite, désintégrées dans l'eau selon la norme ISO 5263-1 :2004 de manière à obtenir des pâtes vieillies et recyclées sur lesquelles des prélèvements et des analyses de fibres ont été réalisés au MorFi et en MET. De nouvelles formettes ont été fabriquées et les propriétés physiques ont été mesurées afin d'évaluer l'évolution de la qualité du papier au cours de chaque vieillissement conditionné.

II.2.3 Influence du vieillissement en conditions artificielles contrôlées sur les propriétés mécaniques du papier

L'analyse des mesures de propriétés mécaniques montre que deux vieillissements du papier en conditions artificielles contrôlées se distinguent des autres dans l'évolution des qualités du papier recyclé qu'ils engendrent : 20°C-75% HR (humidité relative de l'air) et 60°C-75%HR. Le graphique A de la Figure 79 présente une augmentation d'environ 37% de la longueur de rupture du papier recyclé lorsque celui-ci a été vieilli 1 mois à une température de 20°C et une humidité relative de l'air de 75%, par rapport au papier recyclé non vieilli. D'autre part, le papier vieilli à 60°C et 75%HR présente une diminution de longueur de rupture d'environ 25%. Pour toutes les autres conditions allant des températures froides à des températures moyennes et des taux d'humidité de 50% à 80%, la longueur de rupture du papier est à peu près stable tout au long du vieillissement.

Les mesures de l'indice d'éclatement des papiers vieillis présentées par le graphique B de la Figure 79 montrent approximativement les mêmes évolutions que celles de la longueur de rupture. Les conditions de vieillissement à 20°C-75%HR entraînent cette fois une augmentation de 8.3% de cette propriété alors que les conditions de vieillissement à 60°C-75%HR entraînent une chute de 41%. Ces résultats indiquent qu'un vieillissement à 20°C-75%HR engendre une augmentation des liaisons interfibres lors du recyclage du papier alors qu'un vieillissement à 60°C-75%HR a plutôt l'effet inverse en diminuant le nombre de ces liaisons pendant la formation du papier recyclé.

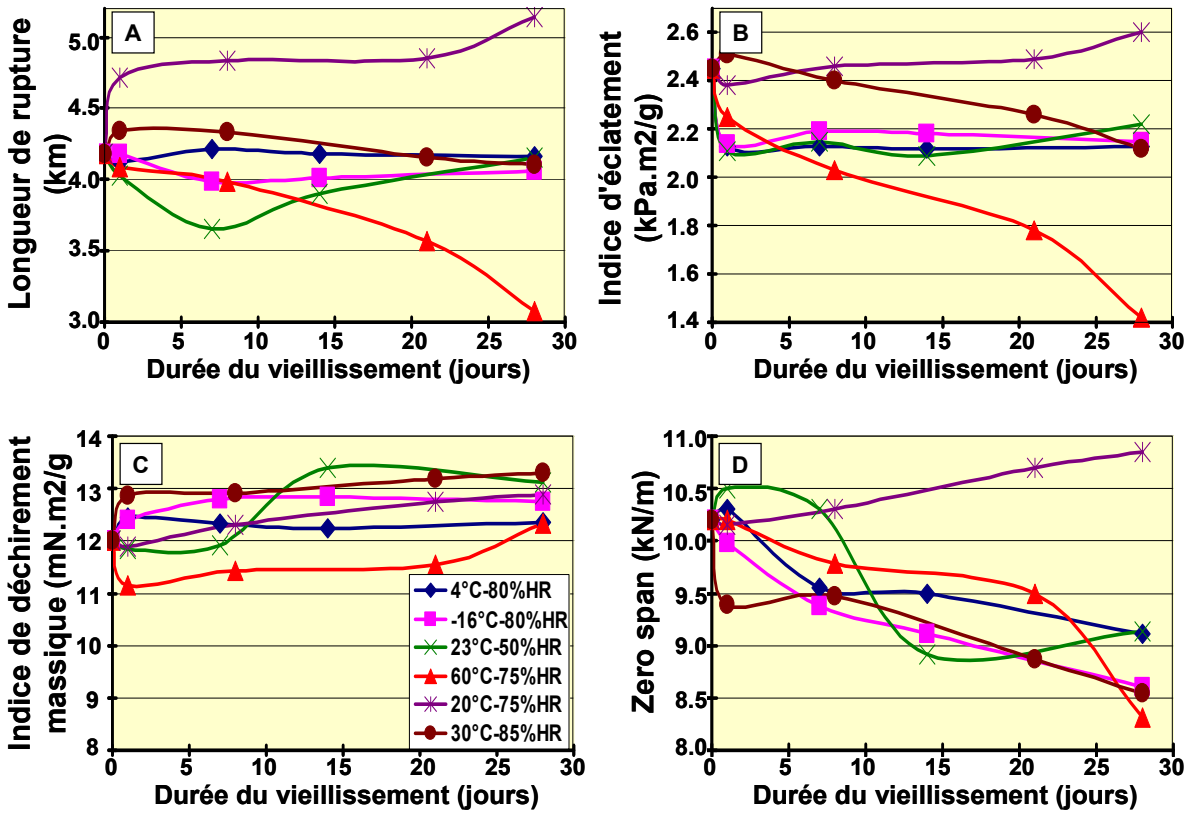


Figure 79 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier de référence vieilli dans différentes conditions de température et d'humidité, et recyclée. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

Une observation de l'évolution de l'indice de déchirement des papiers vieillis et recyclés (Figure 79, C) nous amène à conclure qu'il n'existe pas vraiment de relation directe entre les conditions de température et d'humidité relative de l'air d'un vieillissement du papier et, l'impact sur son indice de déchirement car quelles que soient ces conditions, celui-ci présente une progression plus ou moins aléatoire allant de 12 mN.m^2/g pour un papier non vieilli recyclé et pouvant augmenter ou diminuer jusqu'à 8% de cette valeur en 1 mois d'un quelconque vieillissement.

Le graphique D de la Figure 79 présente une diminution générale d'environ 17% du zéro span des papiers vieillis et recyclés indiquant une baisse de la résistance intrinsèque des fibres. Seul le papier vieilli à 20°C-75%HR montre une augmentation de son zéro span lorsqu'il est recyclé, d'environ 6% signifiant une plus grande résistance des fibres qui le composent.

II.2.4 Influence du vieillissement en conditions artificielles contrôlées sur les caractéristiques morphologiques des fibres

D'après le graphique A de la Figure 80, la majorité des vieillissements conditionnés appliqués au papier de référence entraîne une augmentation de la longueur des fibres après réhydratation et désintégration du papier vieilli avant recyclage. Cette augmentation a lieu dès le premier jour de vieillissement. Seuls les vieillissements aux températures les plus élevées (30°C-85%HR et 60°C-75%HR) entraînent d'abord une diminution de la longueur des fibres au premier jour de vieillissement puis si celui-ci est prolongé, cette longueur augmente progressivement à 30°C alors qu'elle se stabilise à 60°C. Au final, après 1 mois de vieillissement, la longueur des fibres a augmenté de 2.8% à 5% par rapport à la longueur initiale des fibres d'un papier non vieilli pour des conditions de température comprises entre -16°C et 20°C alors qu'elle a diminué de 1.4% pour une température de 60°C.

Si l'on observe l'évolution de la largeur des fibres des papiers vieillis (Figure 80, B), on constate que la plupart des conditions de vieillissement appliquées conduit à une augmentation d'environ 3% par rapport à la largeur des fibres du papier de référence non vieilli. Le papier vieilli à 60°C-75%HR engendre une augmentation de ce paramètre morphologique plus importante d'environ 7.6% alors que celui vieilli à 20°C-75%HR entraîne une augmentation de 4.6% dès le premier jour de vieillissement puis une diminution progressive qui ramène cette augmentation totale au bout d'un mois à 1.8%.

Concernant la masse linéique des fibres, tous les vieillissements conditionnés amènent les fibres à une diminution d'environ 5% de ce paramètre puis à une stabilisation (Figure 80, C). Au contraire, le vieillissement à 60°C-75%HR se démarque encore des précédents puisqu'il entraîne une forte augmentation de la masse linéique des fibres, d'environ 44%.

Les vieillissements conditionnés du papier ne semblent pas influer sur le pourcentage de fibres coudées dans la pâte de manière significative et en fonction d'un paramètre comme la température ou l'humidité relative de l'air car au bout d'1 mois de vieillissement, on constate que ce taux est resté assez stable par rapport à celui du papier non vieilli remis en suspension dans l'eau et désintégré (Figure 80, D). Les seules remarques pertinentes qui peuvent être faites sont, d'abord, la diminution d'environ 4% du nombre de fibres coudées après quelques

jours de vieillissement dans des conditions froides (-16°C-80%HR et 4°C-80%HR) puis une réaugmentation de ce taux jusqu'à sa valeur quasi-initiale dans les jours qui suivent ; ensuite, une augmentation régulière du nombre de fibres coudées tout au long d'1 mois de vieillissement dans des conditions à 60°C-75%HR pour atteindre, au final, une valeur d'environ +8% par rapport au papier non vieilli.

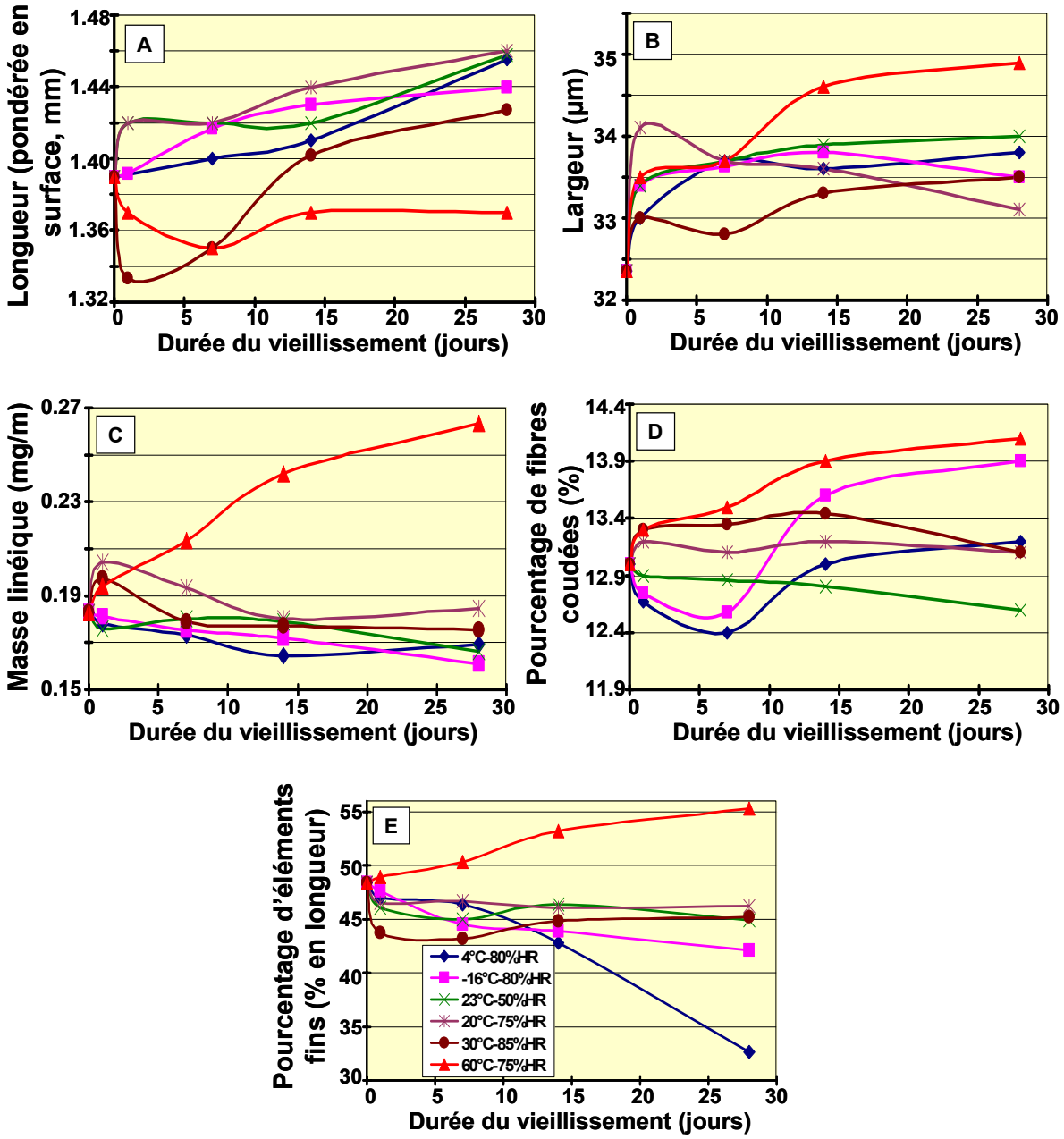


Figure 80 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres issues du papier de référence vieilli dans différentes conditions de température et d'humidité, et recyclé. A- longueur des fibres pondérée en surface (mm), B- largeur des fibres (µm), C- masse linéique des fibres (mg/m), D- pourcentage de fibres coudées (%), E- pourcentage d'éléments fins (%).

Le graphique E de la Figure 80 montre l'évolution du pourcentage d'éléments fins en suspension dans la pâte après vieillissement du papier d'une durée de 1 jour à 1 mois, à différentes températures et taux d'humidité relative de l'air puis remise en suspension dans l'eau et désintégration. On observe une diminution progressive générale assez faible, d'environ 6% pour toutes les conditions appliquées, quasiment dès le premier jour de vieillissement. Deux conditions sortent encore de cette évolution commune : 4°C-80%HR, après une semaine de conditionnement, le pourcentage d'éléments fins chute d'approximativement 31% alors qu'à 60°C-75%HR, dès le premier jour de vieillissement, ce même taux augmente pour atteindre au bout d'1 mois + 15% par rapport au taux initial mesuré à partir du papier non vieilli.

II.2.5 Conclusion

Les échantillons de pâte prélevés pour chaque condition de vieillissement et à différents temps ont été analysés et observés en MET mais l'hétérogénéité des fibres n'a pas permis de distinguer des différences micromorphologiques significatives entre les différents traitements appliqués et ne nous a pas amenés à une conclusion quant aux effets du couplage température-humidité relative de l'air sur les modifications ultrastructurales des fibres. Ils n'ont donc pas été présentés dans cette partie.

De plus, le manque de matériel et de moyens nous ont obligés à employer une salle conditionnée et une chambre climatique déjà utilisées pour d'autres projets prioritaires. Par conséquent, les conditions et les durées de vieillissement utilisées dans les expériences précédentes n'ont pas été choisies spécifiquement et il aurait été plus intéressant de pouvoir comparer des vieillissements d'au minimum deux mois, avec des temps variant par palier de 20°C à taux d'humidité constant ainsi que des taux d'humidité relative de l'air variant par palier de 25% à température constante. Cependant, dans le cas de nos expériences, quelques observations ont été faites. Ainsi, nous avons pu voir qu'au bout d'un mois de vieillissement du papier dans n'importe quelles conditions de température et d'humidité de l'air environnant, une des propriétés mécaniques présente déjà une évolution similaire à celle observée en appliquant un vieillissement accéléré représentant 25 à 38 ans de vieillissement en conditions normales. En effet, le zéro span du papier vieilli diminue et montre une baisse dans la qualité interne des fibres. En ce qui concerne la longueur de rupture et l'indice

d'éclatement, seule les conditions de 60°C-75%HR, c'est-à-dire celles qui sont les plus proches des conditions utilisées lors du vieillissement accéléré, entraînent une diminution de ces propriétés. D'ailleurs, lorsqu'on observe l'évolution des caractéristiques morphologiques des fibres, on constate également que les conditions de vieillissement à 60°C-75%HR sont celles qui se rapprochent le plus de l'évolution de ces mêmes paramètres après un vieillissement accéléré. Pour toutes les autres conditions de vieillissement, on peut penser qu'un mois de conditionnement n'est pas suffisant pour observer un réel effet sur certaines qualités du papier. De ce fait, il est envisageable que, si l'on ne prend en compte que les conditions de température et d'humidité relative des lieux de stockage des papiers, les conditions de stockage habituellement utilisées dans les centres de tri pour les balles de papiers à recycler ou celles subies par les papiers chez les consommateurs particuliers n'auraient pas de grandes influences sur la qualité globale du papier recyclé en dehors du traitement de recyclage. Or, ces deux facteurs ne sont pas les seuls à pouvoir influencer le vieillissement du papier.

II.3 Influence du vieillissement du papier en conditions naturelles

Le processus de vieillissement naturel du papier est le plus représentatif puisqu'il prend en compte tous les paramètres de son climat environnant. Certains de ces paramètres sont connus et peuvent créer des dommages de plusieurs types. Les dommages d'origine mécanique ou physique se caractérisent par le fait qu'ils sont ponctuels et qu'ils n'entraînent, en général, que des dégâts légers dus aux différentes manipulations et utilisations du papier au cours de sa « vie ».

Les dommages d'origine biologique englobent tous les types de dommage causés par des organismes vivants. Par exemple, lorsque les papiers sont stockés dans les containers chez les particuliers ou sous forme de balle dans les centres de tri, des microorganismes, omniprésents sur terre, peuvent s'y développer. Ainsi, les bactéries provoquent des tâches ainsi qu'une décomposition enzymatique de la substance du matériau (Svensson and Alwansdotter, 1998). Les moisissures représentent également la cause la plus courante de dégradation provoquant une décomposition enzymatique couplée à une détérioration chimique (Rebrikova and Manturovskaya, 2000). Comme le papier est un matériau hygroscopique, il peut contenir suffisamment d'eau pour permettre un développement important des microorganismes. Dans

les parcs de stockage des balles de papier à recycler, bien qu'ils ne représentent qu'un pourcentage très faible, on trouve également de nombreux insectes (+larves et cocons), responsables de traces de morsure, surtout pendant les saisons printanière et estivale qui leur offrent des conditions de prolifération les plus favorables. Les rats et les souris sont aussi des animaux couramment rencontrés dans les lieux de stockage et ils peuvent infliger des dommages d'origine mécanique au papier comme des traces de grignotages et des traces de dents. Enfin, les dommages chimiques (Chap.IV, § II.2.) sont les plus néfastes et les plus importants. D'autres paramètres du climat environnant ont des effets moins connus, comme le vent, les précipitations, la pollution atmosphérique (présence de dioxyde de soufre, d'oxyde nitrique et de chlorures) et pourraient intensifier les processus de décomposition du papier (Havermans, 1996 ; Zou, 2004). L'effet destructeur des rayons ultraviolets présents dans le rayonnement solaire et la lumière du jour est redoutable sur les chaînes moléculaires du papier, dans les longueurs d'onde allant de 300 à 400nm, créant des ruptures de liaisons chimiques et l'apparition de radicaux libres dans le matériau (Bukowski, 2000). La réaction de ces derniers au contact de l'oxygène, déclenche des réactions en chaîne qui peuvent conduire à la destruction complète du papier (=photolyse).

Tous ces facteurs environnementaux sont réunis lorsque l'on parle de climat environnant du papier dans le cas de son stockage et, dans cette partie de notre étude, l'application de conditions naturelles a pour but d'observer les modifications subies par les fibres lors du stockage ainsi que les variations dans les qualités du papier. En hiver, la température moyenne est d'environ 1°C dans la région grenobloise et le taux d'humidité moyen de 80%-90% alors qu'en été, la température moyenne est approximativement de 23°C pour un taux d'humidité de 50%. De telles différences pourraient effectivement avoir un impact sur la qualité du papier. Si les phénomènes de dégradation intervenant en fonction des saisons sont effectivement liés aux conditions de stockage de la matière première, des recommandations pourront être formulées et proposées pour l'ensemble de la filière recyclage (récupérateurs, centres de tri, papetiers) quant aux conditions de stockage des papiers récupérés.

II.3.1 Définition des termes

On parle de **temps** pour définir les conditions atmosphériques en un lieu donné et à un moment donné. Pour décrire le temps sur un certain nombre de jours et de semaines, on parle

alors d'**intempéries**. Le terme complexe de **climat** recouvre par contre l'état à long terme du temps ou des intempéries dans une région donnée. Le climat est globalement perçu et décrit sur la base de différents facteurs climatiques tels que la température, l'humidité de l'air, la pression atmosphérique, les précipitations, le sens et l'intensité du vent, la couverture nuageuse et la durée d'ensoleillement.

Le climat ambiant décrit l'état de l'air dans les locaux où des matériaux sont entièrement ou partiellement protégés des effets du climat régnant à l'extérieur. Le climat ambiant a une importance primordiale sur le stockage des matériaux sensibles à la température et à l'humidité comme le papier.

En ce qui concerne le climat du local, on peut distinguer les locaux **sans air conditionné** et les locaux **avec air conditionné**. Dans le premier cas, il s'agit de locaux dans lesquels le climat n'est pas modulé artificiellement. Dans le second, le climat est créé par un chauffage et un système d'humidification ou de déshumidification contrôlé de l'air.

Dans un local non entièrement climatisé, le climat intérieur est largement influencé par celui régnant à l'extérieur. Dans un local conditionné, chauffé en hiver mais non climatisé, l'humidité relative de l'air évolue de manière inverse par rapport à l'extérieur. On mesure alors de très faibles valeurs d'humidité en saison froide, c'est-à-dire durant la période de fonctionnement du chauffage, alors que les valeurs d'humidité maximales sont relevées durant les six mois chauds de l'année.

On appelle **climat environnant** les caractéristiques de l'air dans l'environnement immédiat d'un objet, par exemple, d'une pile ou d'une bobine de papier.

II.3.2 Démarche expérimentale

Des feuilles de papier de référence ont été placées dans trois conditions naturelles différentes de stockage, en hiver : à l'extérieur sans protection (soumis aux conditions climatiques), à l'extérieur dans un abri et à l'intérieur dans un entrepôt, pendant douze semaines consécutives et même 32 semaines pour certaines conditions (Figure 81). Pour des raisons d'organisation dues à la fermeture annuelle de l'entreprise, les stockages en conditions

estivales naturelles n'ont pu être réalisées. Les résultats obtenus sur les papiers vieillis en hiver ont donc été comparés à ceux obtenus dans des conditions artificielles de stockage de 23°C-50%HR, représentant des conditions moyennes estivales. Pour chaque papier stocké, des échantillonnages ont été effectués après différents temps de stockage dans les mêmes conditions. Pour chaque échantillon, ces feuilles de papier ont été, par la suite, désintégrées dans l'eau selon la norme ISO 5263-1 :2004 de manière à obtenir des pâtes vieillies et recyclées sur lesquelles des prélèvements et des analyses de fibres ont été réalisés au MorFi et en MET. De nouvelles formettes ont été fabriquées et les propriétés physiques ont été mesurées afin d'évaluer l'évolution de la qualité du papier au cours de chaque vieillissement conditionné.

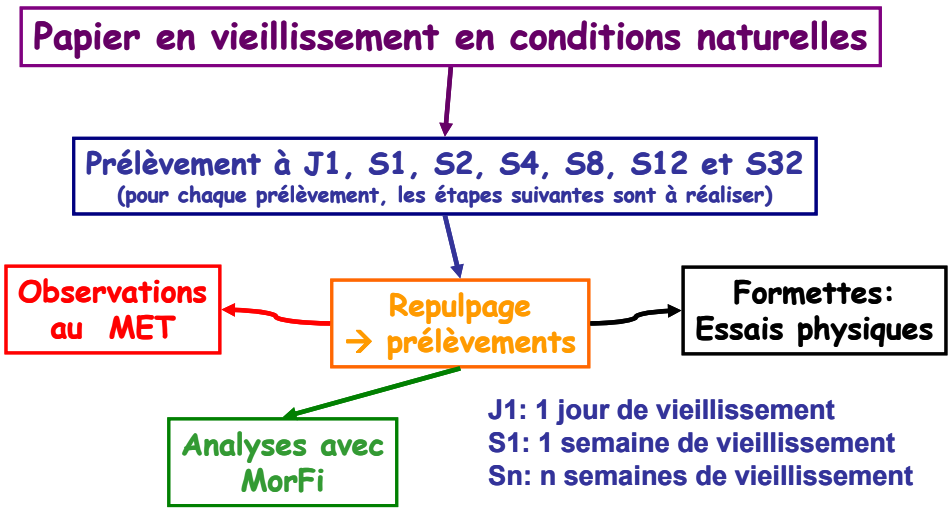


Figure 81 : Schéma du protocole d'étude du procédé de vieillissement en conditions naturelles du papier de référence.

II.3.3 Influence du vieillissement en conditions naturelles sur les propriétés mécaniques du papier

Pour les vieillissements en conditions hivernales à l'extérieur, une durée de 12 semaines a été choisie car les propriétés mécaniques montraient déjà une forte tendance dans leur évolution. Pour les conditions hivernales à l'intérieur et estivales dans une salle conditionnée à 23°C-50%HR, la durée des vieillissements a été prolongée jusqu'à 32 semaines afin d'observer des évolutions de propriétés mécaniques du papier du même ordre de grandeur que les conditions précédentes.

Le graphique A de la Figure 82 présente l'évolution de la longueur de rupture des papiers vieillis dans différentes conditions naturelles en hiver en comparaison avec du papier vieilli en conditions artificielles constantes de 23°C-50%HR représentant des conditions moyennes estivales. On constate que tous les vieillissements appliqués à ce même papier de référence ont le même impact avec une diminution de cette propriété mécanique dans les premiers jours de conditionnement puis une réaugmentation dans les jours qui suivent jusqu'à environ 15 jours ou 1 mois et enfin, une rediminution continue jusqu'à la fin de l'expérience. De manière globale, on constate qu'en 32 semaines, le papier vieilli en conditions estivales et recyclé présente une diminution très lente de sa longueur de rupture puisqu'elle est inférieure de 14% par rapport au papier non vieilli. Ensuite, une durée de vieillissement de 32 semaines en conditions d'hiver en entrepôt entraîne une diminution plus rapide de cette propriété puisqu'elle baisse de 24%.

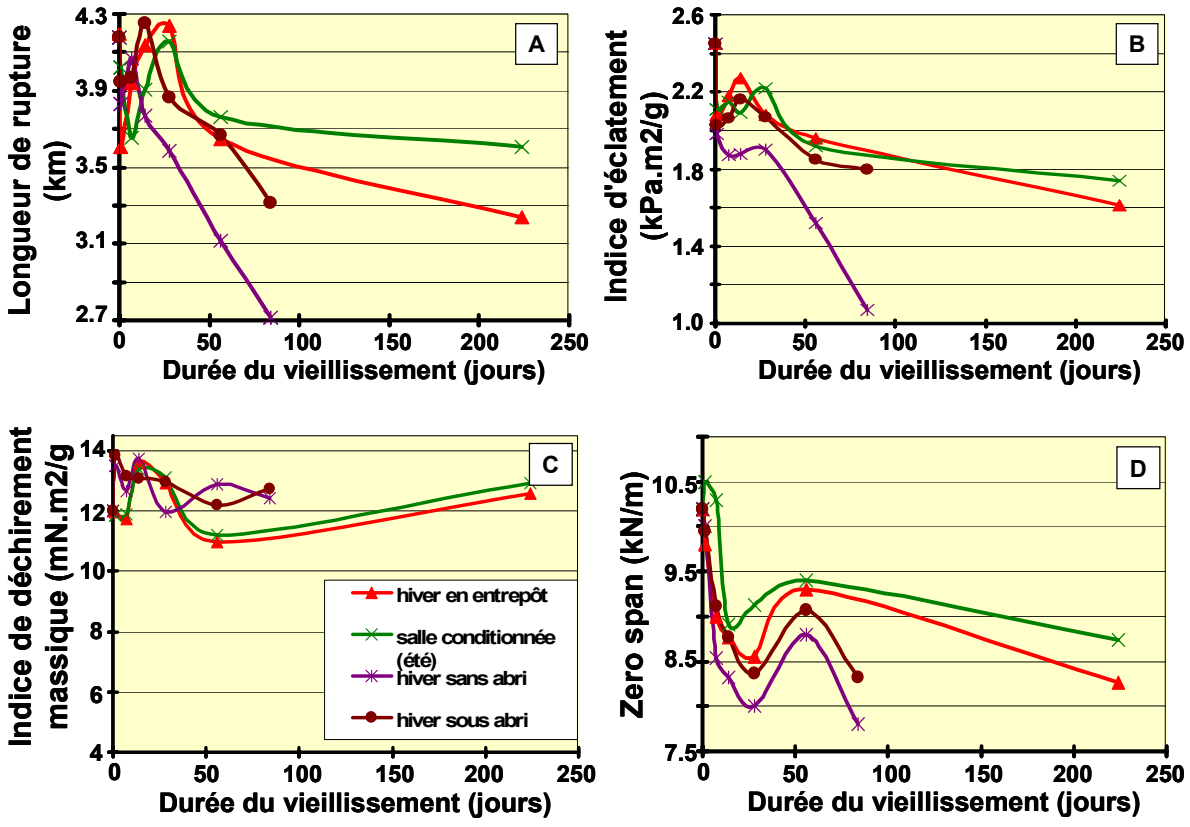


Figure 82 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier de référence vieilli dans différentes conditions naturelles, et recyclée. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

Enfin, les conditions hivernales à l'extérieur semblent être les conditions les plus drastiques de stockage puisque ce sont celles qui conduisent à des pertes dans la longueur de rupture du

papier les plus impressionnantes : 12 semaines de vieillissement du papier en hiver sous un abri correspondent à une perte de 21% et la même durée en hiver sans aucun abri correspond à une perte de 36% donc beaucoup plus importante.

Si l'on observe l'évolution de l'indice d'éclatement de ces mêmes papiers dans les mêmes conditions, le Graphique B de la Figure 82 montre les mêmes tendances que la longueur de rupture. Les conditions estivales sont toujours celles qui entraînent la diminution la plus progressive avec une baisse de 27% en 32 semaines de vieillissement. Puis, les conditions hivernales en entrepôt présentent une baisse de 33% pour la même durée de vieillissement ; les conditions hivernales à l'extérieur restent les plus préjudiciables pour le papier puisque, pour 12 semaines de vieillissement, le conditionnement sous abri montre une diminution de 25% et le conditionnement sans abri une baisse de 54% par rapport à l'indice d'éclatement d'un papier non vieilli et recyclé.

Une tendance à la diminution de ces deux propriétés du papier en conditions de vieillissement nous indique une perte de la cohésion interne du papier pouvant être due à une diminution de la fibrillation de surface des fibres ou de sa qualité, ou à une diminution du nombre ou de la capacité à créer des liaisons interfibres des éléments fins en suspension dans la pâte à recycler.

Le graphique C de la Figure 82 représente l'évolution de l'indice de déchirement du papier de référence vieilli dans les différentes conditions hivernales et estivale. Dès les premiers jours, pour toutes les conditions, l'indice de déchirement de ces papiers subit une augmentation de 12 à 14 $mN.m^2/g$ puis il diminue à nouveau dans les jours qui suivent pour atteindre la valeur mesurée au départ sur le papier non vieilli. Comme pour les vieillissements en conditions artificielles contrôlées, l'indice de déchirement ne semble pas évoluer en fonction des conditions appliquées mais il fluctue de manière aléatoire sans atteindre des valeurs très élevées ou très faibles et reste dans une moyenne générale.

L'évolution du zéro span du papier vieilli dans les différentes conditions est représentée dans le Graphique D de la Figure 82. Celle-ci a le même profil quelle que soit la condition appliquée : dès le premier jour de vieillissement et jusqu'à environ 1 mois, le zéro span montre une chute importante puis celui-ci réaugmente à nouveau pour rediminuer ensuite. Au final, un vieillissement prolongé de 32 semaines a pour effet, en conditions estivales, une

diminution globale de 17% par rapport au zéro span mesuré sur le papier non vieilli et recyclé et en conditions hivernales en entrepôt, une diminution de 21%. Parallèlement, un vieillissement prolongé de 12 semaines en conditions hivernales sous abri entraîne une baisse du zéro span du papier recyclé de 21% et en conditions hivernales sans abri, une baisse de cette propriété de 26%.

Tous les vieillissements ont donc pour impact une réduction de la résistance intrinsèque des fibres de ce papier et on observe, une fois de plus, que la réduction la plus grande est celle du papier vieilli dans les conditions les plus rudes, à l'extérieur sans abri et soumis à toutes les contraintes environnementales autres que la température et l'humidité relative de l'air uniquement.

II.3.4 Influence du vieillissement en conditions naturelles sur les caractéristiques morphologiques des fibres

Les résultats des mesures morphologiques des fibres montrent une légère augmentation de leur longueur dès le premier jour de stockage dans toutes les conditions (Figure 83, A). Cette augmentation est très importante dans le cas d'un stockage du papier dans des conditions hivernales en entrepôt puis après le premier jour de mise en condition, la longueur des fibres diminue progressivement jusqu'à atteindre, en 32 semaines de stockage, une valeur toujours plus élevée que celle des fibres du papier non vieilli, d'environ 2%. Pour les autres conditions de stockage, ce paramètre morphologique ne cesse d'augmenter de manière continue mais à des vitesses plus ou moins grandes. Au bout de 12 semaines de vieillissement, les fibres du papier stocké en conditions hivernales avec abri ont une longueur supérieure de 3% par rapport à celles du papier non vieilli et celles du papier stocké en hiver sans abri présentent une longueur supérieure de 5%. Au bout de 32 semaines de vieillissement, les fibres du papier stocké en conditions estivales ont une longueur supérieure de 7%.

L'évolution de la largeur des fibres (Figure 83, B) montre la même tendance pour toutes les conditions de stockage appliquées au papier : elle augmente au premier jour de stockage de manière brusque puis, plus progressivement, les semaines qui suivent. De manière générale, 32 semaines de vieillissement en conditions estivales conduisent à une hausse de 6% de la largeur des fibres par rapport à celle des fibres du papier non vieilli et la même période de

vieillissement en hiver dans un entrepôt à une hausse de 5%. Après 12 semaines de stockage en conditions hivernales extérieures, la largeur des fibres subit une hausse de 5%.

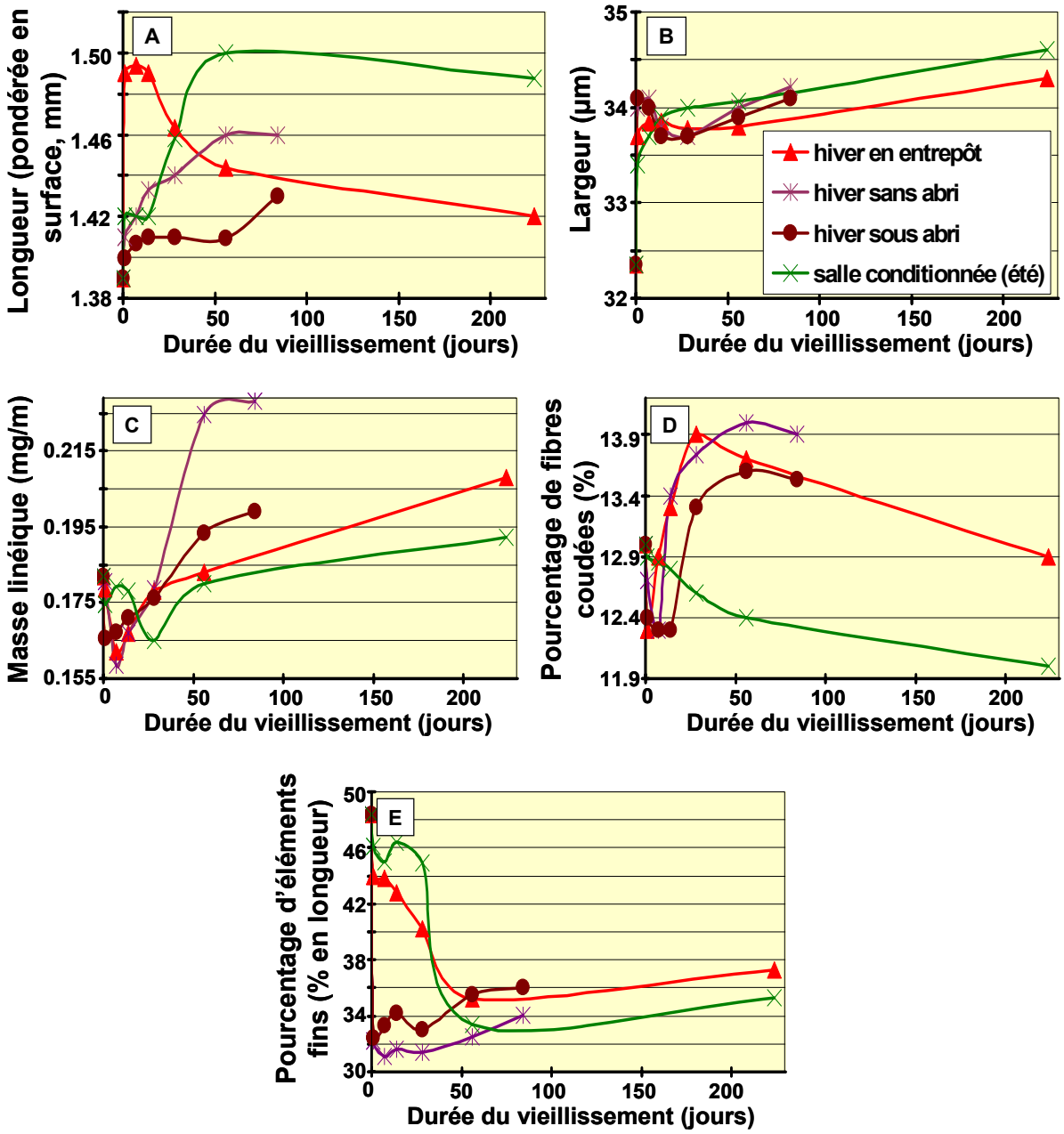


Figure 83 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres issues du papier de référence vieilli dans différentes conditions naturelles, et recyclée. A- longueur des fibres pondérée en surface (mm), B- largeur des fibres (µm), C- masse linéique des fibres (mg/m), D- pourcentage de fibres coudées (%), E- pourcentage d'éléments fins (%).

Le graphique C de la Figure 83 montre une évolution similaire de la masse linéique des fibres après les différents vieillissements naturels appliqués au papier. Celle-ci diminue dans les

premiers jours de stockage puis ne cesse d'augmenter les jours suivants. Cependant, il existe des différences dans les valeurs atteintes par cette augmentation selon les conditions de stockage. En 32 semaines de vieillissement, la masse linéique des fibres augmente de 5% par rapport à celle du papier non vieilli pour des conditions estivales et de 11% pour des conditions hivernales en entrepôt. En 12 semaines de stockage, celle-ci augmente de 11% pour des conditions hivernales sous abri et de 27% pour des conditions hivernales sans abri.

Lorsqu'on observe le nombre de fibres coudées dans la pâte après remise en suspension et désintégration du papier vieilli dans les différentes conditions (Figure 83, D), on constate que celui-ci diminue dans les premiers jours de vieillissement pour réaugmenter ensuite jusqu'à la douzième semaine de conditionnement, dans le cas de conditions hivernales externes. Lorsque le papier est stocké sous abri, cette augmentation est de 4% par rapport au papier non vieilli et de 7% lorsque celui-ci est stocké sans abri. Pour un stockage en conditions hivernales en entrepôt, ce paramètre morphologique ne présente pas d'évolution particulière car il fluctue pour rester à peu près à la valeur initiale obtenue pour le papier non vieilli. En conditions estivales, par contre, le pourcentage de fibres coudées présente, dès le début du vieillissement et jusqu'à la 32ème semaine de stockage, une évolution complètement différente des précédentes puisque ce taux diminue continuellement pour atteindre une valeur inférieure à la valeur de départ de 7.6%.

En ce qui concerne l'influence du vieillissement du papier en conditions naturelles sur le pourcentage d'éléments fins de la pâte à recycler, on observe deux comportements différents (Figure 83, E). Pour les conditions hivernales extérieures, le taux d'éléments fins chute brutalement après le premier jour de stockage puis réaugmente un peu jusqu'à la 12ème semaine. Sous abri, le taux d'éléments fins subit, au final, une diminution de 25% alors que sans abri, la diminution est de 29%. Pour les conditions estivales et hivernales en entrepôt, le pourcentage d'éléments fins diminue progressivement pendant les deux premiers mois de stockage puis reste stable jusqu'à la 32ème semaine. Cette durée totale de stockage représente, de manière globale, une baisse de 27% en été et de 23% en hiver dans un entrepôt.

II.3.5 Influence du vieillissement en conditions naturelles sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte

II.3.5.1 Observation des fibres à faible grossissement

D'une manière générale, à faible grossissement, on constate que les fibres issues du papier non vieilli et recyclé ont les caractéristiques typiques dues au procédé de recyclage lui-même (Chapitre III, § III.4.5.). En effet, ces fibres présentent une structure morphologique irrégulière avec un lumen écrasé (Figure 84, A). La structure interne montre des délaminations dans certaines zones alors que d'autres sont victimes d'un racornissement général responsable à la fois de l'aspect aéré de la paroi mais aussi du décollement de la sous couche S1 vis-à-vis de la sous couche S2.

Lorsque l'on a une vue d'ensemble des fibres issues des quatre papiers différemment vieillis, on remarque que celles qui semblent avoir le moins souffert proviennent du papier vieilli en salle conditionnée (Figure 84, B) et de celui vieilli en hiver dans l'entrepôt (Figure 84, C). Leur aspect général ressemble beaucoup à celui des fibres du papier non vieilli.

Au contraire, les fibres issues des papiers vieillis en hiver, à l'extérieur, montrent une structure interne très abîmée avec des zones de déchirement où les éléments fins sont nombreux (Figure 84, D), des affinements de la sous couche S2 qui pourraient conduire à des ruptures ainsi que des déchirures dans l'alignement des microfibrilles de cellulose (Figure 84, E).

Parfois, ces fibres n'ont plus la structure d'une fibre entière mais ressemblent plutôt à des morceaux de fibre. On peut également noter la présence dans la pâte issue du papier vieilli en hiver, à l'extérieur et sans abri, de microorganismes, « parasites » pouvant être responsables de dégradations plus avancées de la cellulose constituant les fibres.

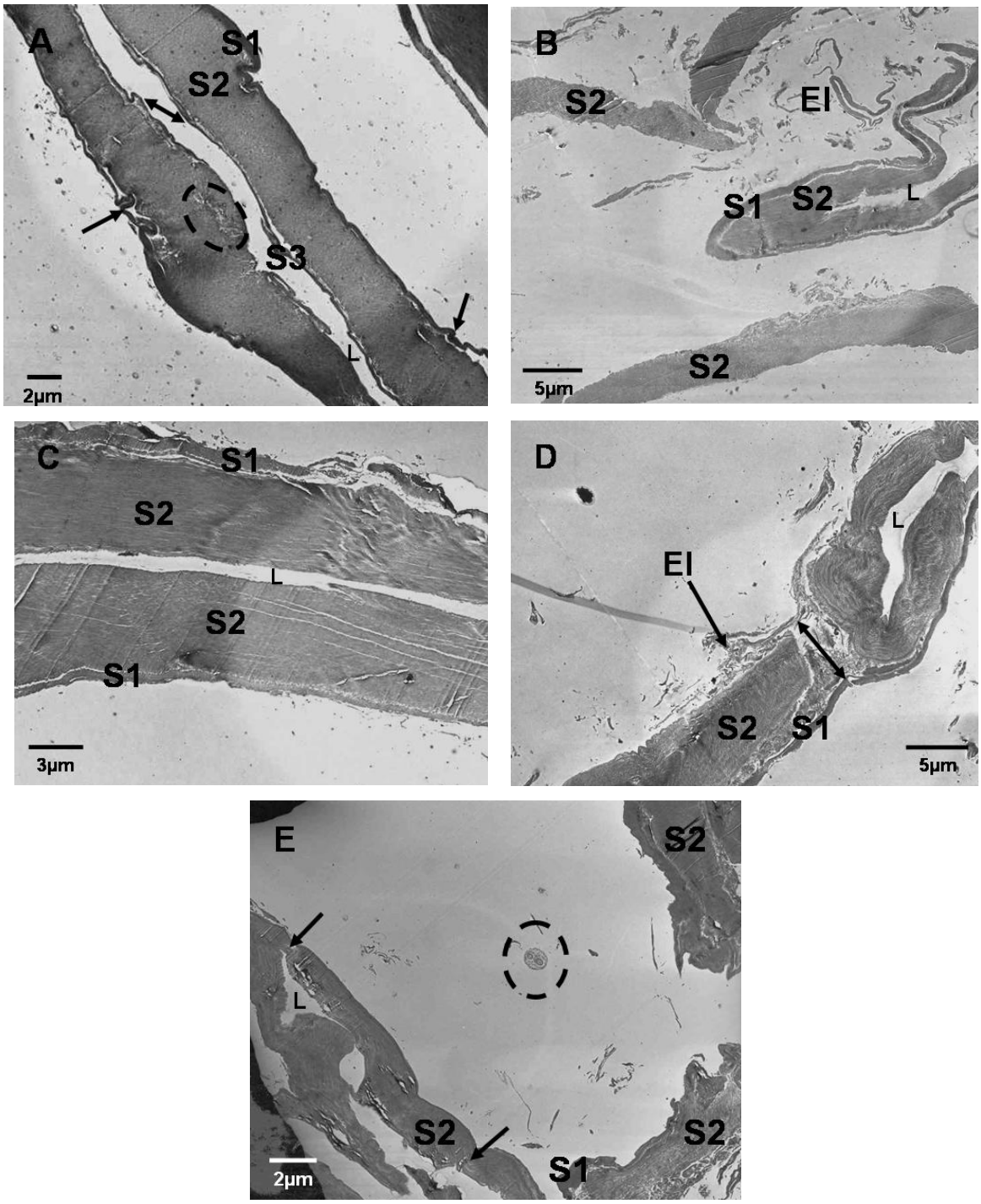


Figure 84 : Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission, faible grossissement [A] à [E]. [A] Fibre issue du papier non vieilli. Décollement de la sous couche S1 (flèche), lumen écrasé (double flèche) et zone de délaminations (cercle) [B] Fibre issue du papier vieilli en salle conditionnée (été) pendant 32 semaines. [C] Fibre issue du papier vieilli en hiver dans un entrepôt pendant 32 semaines. [D] Fibre issue du papier vieilli en hiver sous un abri pendant 12 semaines. Zone de déchirement (double flèche) et nombreux éléments fins (flèche). [E] Fibre issue du papier vieilli en hiver à l'air libre sans abri pendant 12 semaines. Zones de fragilité de la sous couche S2 (flèches) et présence de microorganisme (cercle). L : lumen ; El : amas d'éléments fins ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

II.3.5.2 Observation des fibres à fort grossissement

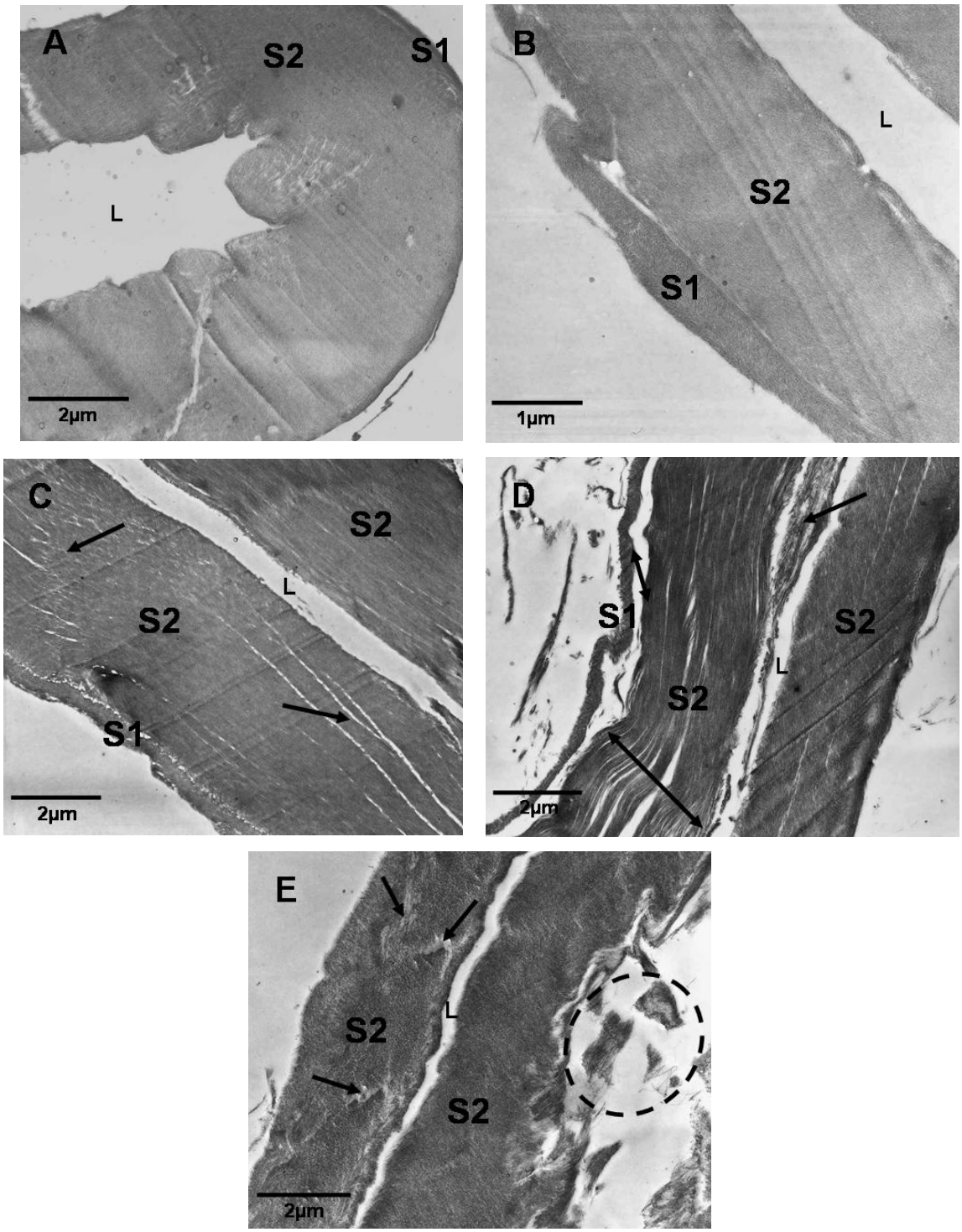


Figure 85 : Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission, fort grossissement [A] à [E]. [A] Fibre issue du papier non vieilli. [B] Fibre issue du papier vieilli en salle conditionnée (été) pendant 32 semaines. [C] Fibre issue du papier vieilli en hiver dans un entrepôt pendant 32 semaines. Présence de délaminations (flèches). [D] Fibre issue du papier vieilli en hiver sous un abri pendant 12 semaines. Délaminations nombreuses (double flèche) et décollement de la

sous couche S1. [E] Fibre issue du papier vieilli en hiver à l'air libre sans abri pendant 12 semaines. Zones de racornissement plus nombreuses (flèches) et déchirement à la surface de la fibre (cercle). L : lumen ; S1 : sous couche S1 de la paroi secondaire de la fibre ; S2 : sous couche S2 ; S3 : sous couche S3.

A plus fort grossissement, on peut voir des différences dans la structure interne de la paroi secondaire de ces différentes fibres qui confirment l'aspect général déjà observé à plus faible grossissement (Figure 85). On remarque que quelques délaminations sont présentes dans la structure interne de la paroi secondaire des fibres du papier vieilli en hiver, dans un entrepôt (Figure 85, C). Pour les fibres du papier vieilli en hiver, sous abri, les délaminations sont plus nombreuses et plus larges (Figure 85, D) avec un décollement de la sous couche S1 par rapport à la sous couche S2 ainsi qu'un effeuillage progressif de la sous couche S2 après disparition de la sous couche S3.

Il semble que les effets d'hornification soient plus importants dans les fibres du papier vieilli en hiver à l'extérieur sans abri car une multitude de micro-espaces apparaît entre les microfibrilles de cellulose entraînant même parfois des zones d'éclatement et de fragilité à l'intérieur de la paroi (Figure 85, E). Pour toutes les autres fibres, les effets d'hornification dus au séchage sont plus discrets avec des espaces moins nombreux et plus faibles entre les microfibrilles de cellulose.

II.3.5.3 Observation des éléments fins

Si l'on observe les éléments fins des différentes pâtes vieillies naturellement, on peut voir que ceux issus du papier non vieilli sont de nature hétérogène (Figure 86, A) puisqu'ils sont le mélange de morceaux entiers de paroi cellulaire avec une structure longue où les microfibrilles de cellulose sont alignées les unes aux autres, de morceaux de paroi plus larges où l'on peut distinguer des zones plus aérées et désorganisées ainsi que des zones plus resserrées et enfin, de fines courtes microfibrillaires et de fines courtes compactes.

Tous ces éléments fins se réunissent en quelques amas pour la plupart alors que d'autres restent isolés et individuels dans la suspension de pâte.

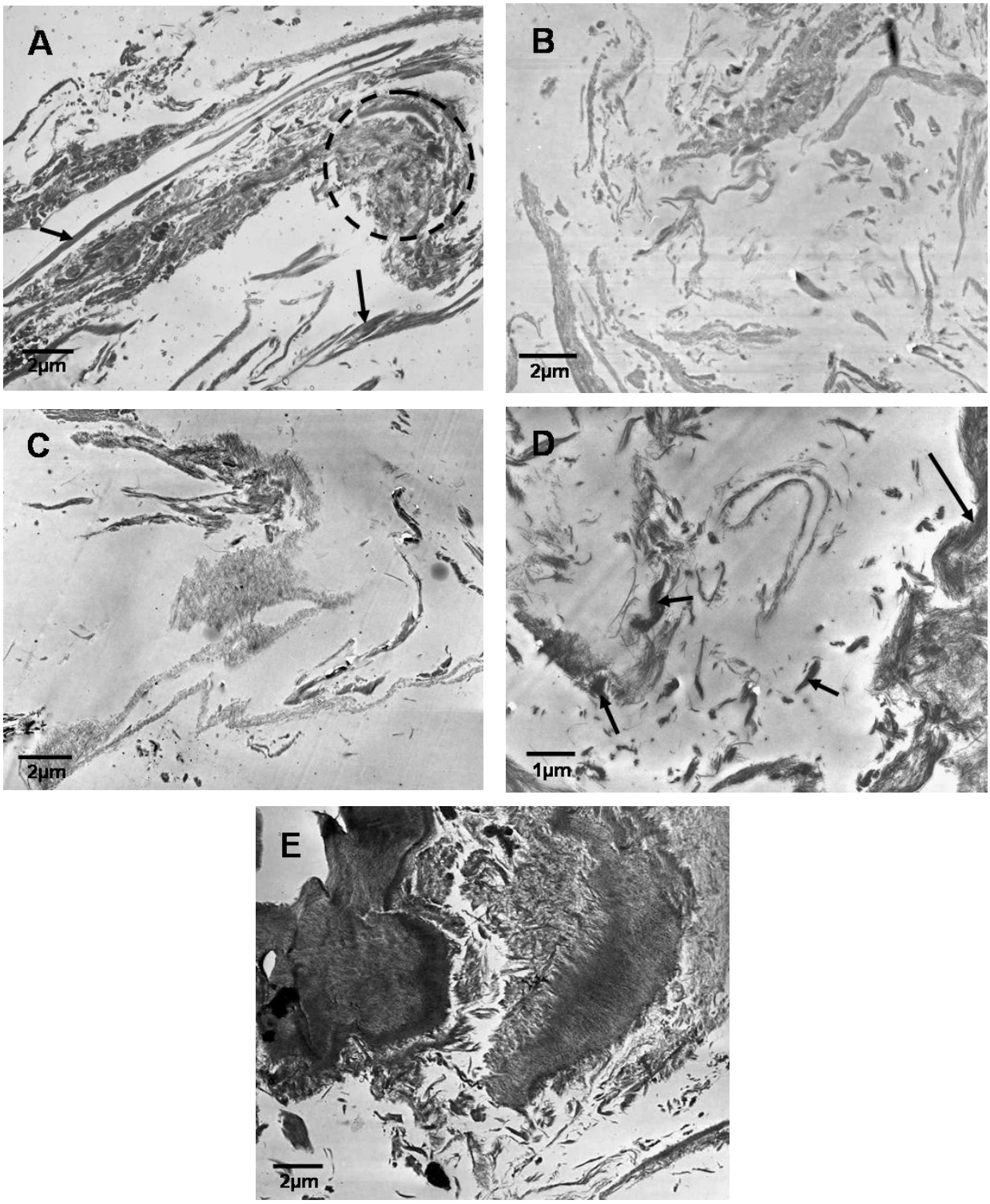


Figure 86 : Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des éléments fins. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [E]. [A] Eléments fins issus du papier non vieilli. Hétérogénéité de la structure des éléments fins. [B] Eléments fins issus du papier vieilli en salle conditionnée (été) pendant 32 semaines. Eléments fins de structure plus courte. [C] Eléments fins issus du papier vieilli en hiver dans un entrepôt pendant 32 semaines. Eléments fins de structure allongée. [D] Eléments fins issus du papier vieilli en hiver sous un abri pendant 12 semaines. Eléments fins de structure plus compacte (flèches). [E] Eléments fins issus du papier vieilli en hiver à l'air libre sans abri pendant 12 semaines.

La pâte provenant du papier vieilli en salle conditionnée présente des fines qui restent d'une manière générale, de structure plus courte que celles du papier non vieilli (Figure 86, B). Par contre, de manière similaire, il existe des éléments fins de toute catégorie, en amas, isolés, microfibrillaires ou plus compactes.

Les éléments fins provenant du papier vieilli en hiver dans un entrepôt montrent des structures plus allongées car on voit très peu de fines courtes (Figure 86, C). Certains ont une structure assez curieuse puisqu'ils présentent une organisation microfibrillaire plus ou moins alignée dans leur largeur où les microfibrilles de cellulose se croisent et forment un enchevêtrement très aéré. Au contraire, d'autres fines ont une organisation microfibrillaire très parallèle.

Concernant la pâte provenant du papier vieilli en hiver sous un abri, on constate que les éléments fins sont plus hornifiés car beaucoup ont une structure plus compacte dans certaines zones (Figure 86, D). Par rapport aux pâtes précédentes, on peut voir des éléments fins de petite taille beaucoup plus nombreux. La majorité d'entre eux sont très hornifiés mais d'autres ont une organisation très simple car ils ne sont constitués que de 2 ou 3 microfibrilles de cellulose et même certains ne sont qu'une seule courte microfibrille.

Enfin, la pâte issue du papier vieilli en hiver à l'air libre contient des éléments fins de toute taille dont la plupart sont compactes (Figure 86, E).

II.3.5.4 Observations particulières

Quelques remarques ont été faites lors de l'observation des fibres issues des papiers vieillis en hiver à l'extérieur. D'abord, on constate que certaines zones de la paroi secondaire des fibres, c'est-à-dire dans leur structure interne, présentent des trous irréguliers dans l'organisation des microfibrilles de cellulose comme s'il manquait du matériel et qu'il avait été grignoté (Figure 87, A). Ceci a été observé dans les deux types de pâte bien que la photo ne présente qu'une fibre d'un papier vieilli sous abri. La présence de ces localisations révèle une activité de microorganismes, tels que des champignons, sur les polysaccharides du bois (Joseleau and Ruel, 1994). Ces dégradations correspondent à des digestions des constituants de la paroi et contribuent à la fragilisation des fibres.

La Figure 87 B montre des fibres d'un papier vieilli sans abri et on peut voir que les éléments fins semblent avoir un comportement d'agglomération à la surface des fibres pouvant empêcher celles-ci de se séparer les unes des autres.

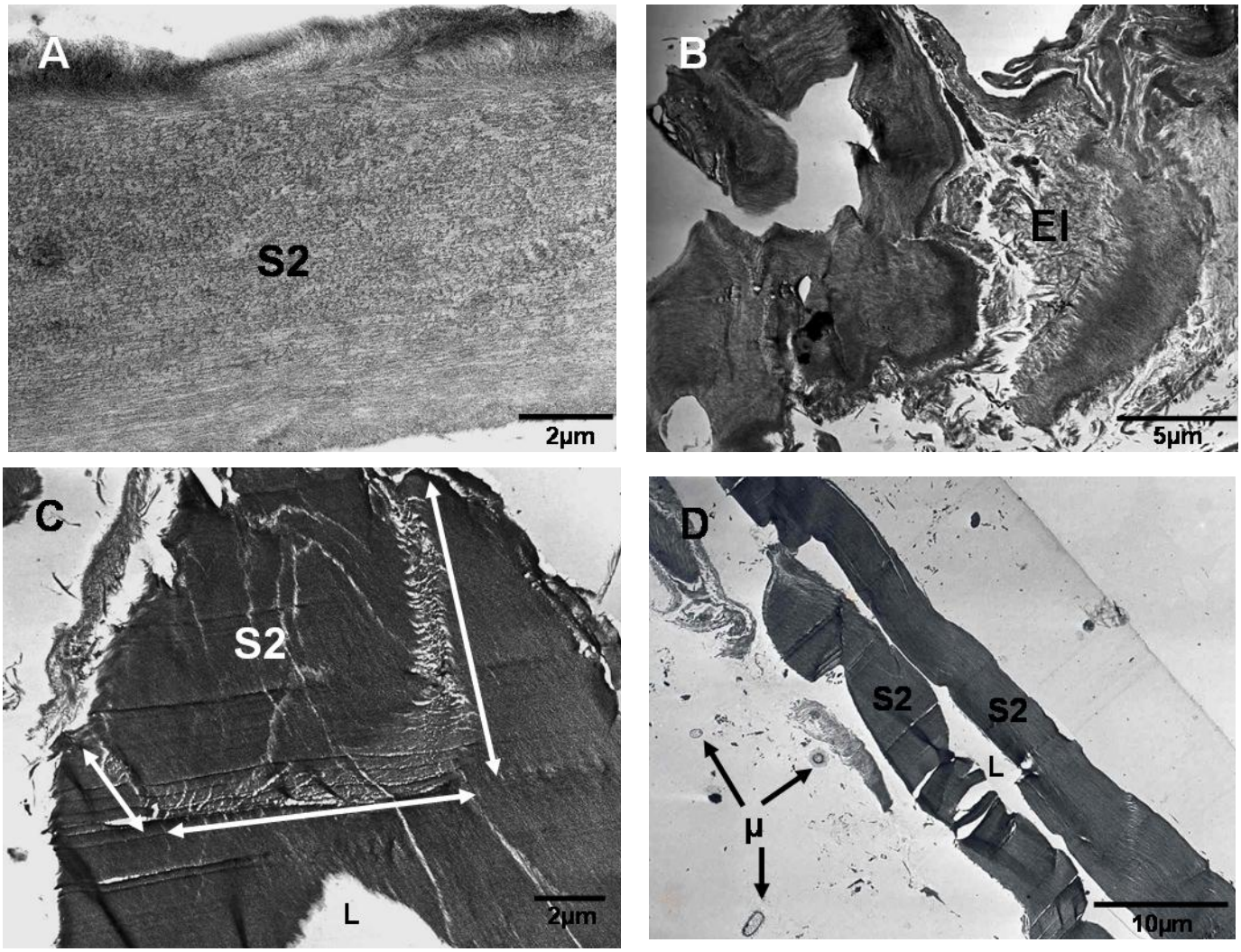


Figure 87 : Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres et des éléments fins. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] à [D]. [A] Fibre issue du papier vieilli en hiver sous un abri pendant 12 semaines. Aspect dégradé de la paroi. [B] à [D] Fibres issues du papier vieilli en hiver à l'air libre sans abri pendant 12 semaines. L : lumen ; El : amas d'éléments fins ; µ : microorganismes (champignons) ; S2 : sous couche S2 de la paroi secondaire de la fibre.

La Figure 87 C présente une autre marque de fragilité des fibres de cette même pâte car des dislocations constituées d'une multitude de déchirements parallèles apparaissent dans l'épaisseur de la paroi secondaire. Enfin, on constate effectivement que les pâtes vieillies à l'extérieur font l'objet d'attaque de champignons microscopiques lors de leur stockage car la

Figure 87 D montre clairement la présence de microorganismes dans ces types de pâte ainsi que leur métabolisme sur les polysaccharides qui les entourent, soulignés par le marquage au PATAg.

II.3.6 Conclusion

Concernant les caractéristiques micromorphologiques des fibres, on a pu constater un aspect dégradé de la paroi secondaire des fibres vieillies en hiver à l'extérieur beaucoup plus important que chez les fibres stockées en été et en hiver dans un entrepôt. Ceci peut entraîner un déchirement de la fibre elle-même et des déchirures dans la paroi secondaire créant de nombreuses ouvertures. Ces ouvertures peuvent être alors des opportunités pour les microorganismes qui se sont développés pendant le stockage du papier de digérer plus facilement les polysaccharides de la paroi.

On a également pu observer qu'en hiver, à l'extérieur, les éléments fins étaient très hornifiés et se regroupaient en amas. Ce phénomène explique qu'il n'y ait donc pas d'augmentation de la masse linéique des fibres et au contraire, une diminution du nombre d'éléments fins en suspension jusqu'à une à deux semaines de stockage. Ensuite (après deux semaines de stockage), les éléments fins sont toujours en amas mais se collent à la surface des fibres d'où un nombre de fines en suspension qui ne varie quasiment pas et une augmentation apparente de la masse linéique des fibres.

En été et en hiver dans un entrepôt, ce phénomène est plus progressif puisque le nombre de fines en suspension diminue avec la durée du stockage alors que la masse linéique des fibres augmente en parallèle.

Concernant les propriétés mécaniques du papier vieilli et recyclé, le stockage dans n'importe quelles conditions entraîne des effets négatifs avec une baisse des qualités du papier et, la plupart du temps, dès les premiers jours de vieillissement. Cependant, une des conditions de stockage appliquée au papier semble toujours être la pire : en hiver, sans aucun abri car le papier est soumis à l'influence de tous les facteurs environnementaux comme la température et l'humidité relative de l'air mais également la pluie, le vent, la lumière, les insectes, les pathogènes, la pollution… Tous ces paramètres sont responsables de dégradations

mécanique, biologique et chimique, et ont pour effet d'intensifier le processus de décomposition du papier et des fibres pendant le stockage.

II.4 Conclusions

Il n'existe pas de description générale valide du procédé de vieillissement naturel, normal du papier. Il existe tellement de facteurs internes influençant le papier, connus ou encore inconnus, et également tellement de facteurs externes variant avec le temps et le lieu qui influencent la stabilité du papier qu'il semble impossible de prédire sans incertitude le vieillissement naturel d'une feuille de papier particulière (Roberson, 1981 ; Fellers, 1989 ; Norris, 1994). Cependant, notre étude globale du vieillissement a permis de voir qu'un stockage de longue durée du papier en hiver ou en été ne dégradait pas celui-ci avec la même vitesse. En effet, un stockage hivernal est beaucoup plus néfaste pour les fibres de cellulose, si celui-ci a lieu à l'air libre, qu'un stockage en entrepôt. Ceci peut s'expliquer par la présence, de polluants dans l'air environnant tels que le dioxyde de soufre SO_2 ou les oxydes d'azote NOx libérés par les industries de la région car il a été prouvé que leur présence entraînait d'un côté, une augmentation de la biomasse des arbres (Wagner and Wagner, 2006) et également, une accélération du processus de vieillissement du papier (Havermans, 1996). Nous avons également vu qu'un stockage hivernal était plus dommageable qu'un stockage estival. Par conséquent, un papier fabriqué à partir de papiers ayant été stockés en hiver aura des propriétés physiques moins élevées qu'un papier fabriqué à partir de papiers stockés en été.

Cette observation est en accord avec celles faites par les industriels, victimes de ces fluctuations saisonnières et contraints d'ajouter, en hiver, des quantités plus importantes d'amidon en presse encolleuse pour limiter leurs effets sur la qualité générale du papier. Il serait donc judicieux de préconiser aux centres de tri et aux papetiers, d'une part, de stocker leurs papiers le moins longtemps possible et même de ne pas les stocker du tout et, d'autre part, de les stocker plutôt sous un abri s'ils doivent être conservés à l'extérieur ou, si possible, dans un entrepôt. Dans le meilleur des cas, lorsque le stockage a lieu en hiver, il faudrait stocker les papiers dans une salle conditionnée à une température de 20°C et une humidité relative de 75% car ce sont les meilleures conditions de stockage testées dans notre étude. De plus, les valeurs actuellement recommandées par les thermohygrographes d'une multitude

d'institutions, pour la conservation des livres, sont de 20°C et 50% HR (Peters, 1996). La variation entre ces valeurs et les nôtres peut venir du fait que les études n'ont pas été réalisées sur les mêmes supports puisque de notre côté, les tests ont été pratiqués sur des papiers libres alors que l'autre investigation a été effectuée sur des livres. Dans les deux cas, ces conditions évitent les influences d'une majorité de facteurs extérieurs et les propriétés physiques du papier ne subissent quasiment aucune modification. Cette conclusion rejoint celle faite dans une étude sur la permanence du papier qui dit que l'isolement ou l'encapsulation des livres dans des boîtes hermétiques sous vide serait un bon moyen pour les conserver car, de cette manière, ils seraient isolés des agressions extérieures (Havermans, 1999). Mais, cette méthode reste impensable dans notre cas puisque, à grande échelle, elle serait coûteuse et préjudiciable pour l'environnement.

De plus, notre étude a été réalisée sur des feuilles de papier libres et la situation serait encore plus complexe si il s'agissait d'étudier le vieillissement du papier dans une balle à recycler. Cependant, des études ont montré que sous conditions de vieillissement naturel aussi bien que sous conditions de vieillissement artificiel, la détérioration est plus sévère au centre d'une pile ou d'une balle de papier que dans les régions situées sur les parties externes (Shahani, 1994 ; Brandis, 1997) car si l'extérieur de la balle subit directement les influences du climat environnant, l'intérieur est confiné et les conditions y sont réunies pour favoriser le développement de microorganismes adaptés qui vont dégrader le papier, libérant des composés chimiques capables d'accélérer cette dégradation. Il semble donc que les facteurs suivent un gradient d'influence en fonction de l'épaisseur de la balle.

III- Influence des variations saisonnières des températures des eaux de circuit sur la qualité du papier

Comme il a déjà été dit dans ce manuscrit, les variations saisonnières ont également été observées par les papetiers dans la fabrication des papiers recyclés. Ces derniers étant des mélanges de fibres de toutes origines, cela suggère qu'il existe des facteurs, autres que ceux incriminés par les variations saisonnières dans la matière première, qui pourraient induire des

modifications dans la qualité du papier et qui seraient plutôt de nature climatique. En effet, une diminution des forces de liaison interfibre a été observée en hiver et celle-ci pourrait être corrélée aux changements dans l'épaisseur des fibres comme le suggèrent les faibles valeurs de la longueur de rupture, l'indice de déchirement du papier ainsi que la longueur des fibres, en hiver (Browne, 2003).

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les paramètres de stockage de la pâte tels que les conditions climatiques environnantes pouvant exister dans le stockage des papiers. Mais, bien que nous n'ayons trouvé que quelques éléments de réponse expliquant l'existence de variations saisonnières, nous avons pensé que les différences climatiques pouvaient rentrer en compte dans les procédés de fabrication des papiers car en hiver comme en été, les températures extérieures ont une grande influence sur les températures des eaux de circuit tout au long de la chaîne industrielle. Dans notre région, en hiver, la température des eaux de circuit est d'environ 30-40°C alors qu'en été, elle est d'à peu près 50-60°C. Ces paramètres sont encore très peu contrôlés dans les papeteries et pourraient jouer un rôle important dans les fluctuations des propriétés physiques du papier entre les saisons extrêmes, du fait des différents types d'interactions qui existent entre l'eau et les fibres (Topgaard and Söderman, 2002).

Ainsi, dans cette deuxième partie, une autre piste a été explorée afin d'étudier l'impact des températures des eaux de circuit sur les fibres de bois et les propriétés mécaniques du papier. L'étude des modifications internes affectant les fibres à l'échelle ultrastructurale corrélée aux mesures de propriétés mécaniques des papiers représente, comme précédemment, une bonne approche afin de mieux comprendre l'influence des caractéristiques intrinsèques des fibres sur les qualités du produit fini qu'est le papier (Brändström et al., 2005 ; Billosta et al., 2006).

III-1 Démarche expérimentale

Le papier utilisé dans cette étude est notre **papier de référence** qui a été fabriqué à partir d'une pâte écrue sur l'installation industrielle du CTP, par cuisson kraft de copeaux d'épicéa (cf Chap. Matériel et Méthodes, § I.1.2.).

Dans un premier temps, des feuilles du papier de référence ont été découpées en carrés d'environ 2cm x 2cm avant d'être trempées dans de l'eau du robinet à une température de

20°C, pendant 1 heure (160g poids sec de papier dans 10L d'eau). Cette étape est destinée à imprégner le papier d'eau pour dissocier plus facilement les fibres lors de la désintégration par rupture des liaisons H. Ensuite, la suspension est désintégrée en plusieurs étapes dans un désintégrateur de laboratoire Lhomargy jusqu'à 30000 rotations, selon la norme ISO 5263-1 :2004 (Figure 88).

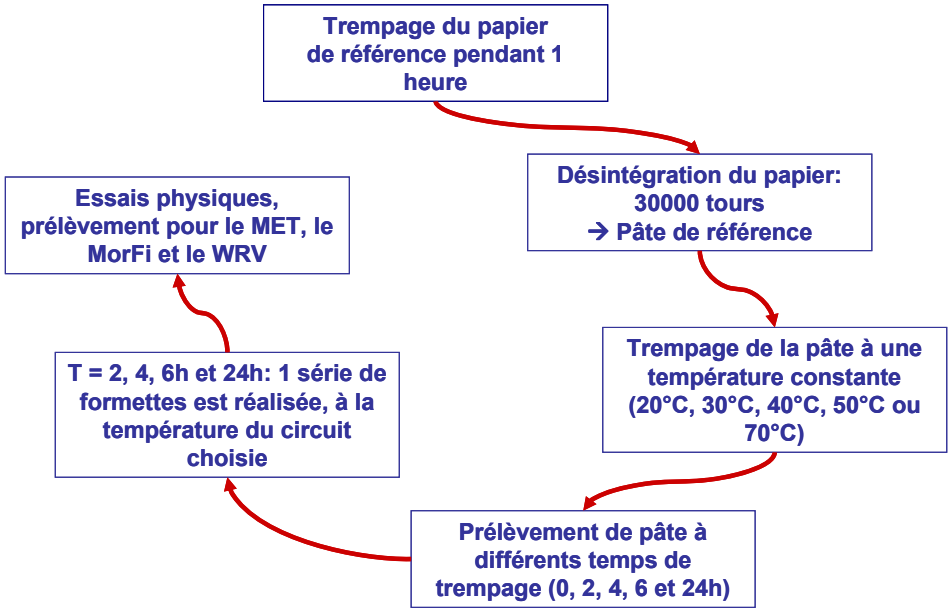


Figure 88 : Schéma du protocole d'étude de l'influence des températures des eaux de circuit sur notre papier de référence.

Une nouvelle pâte à papier est obtenue et placée dans un récipient de 50L. C'est sur cette pâte que la température choisie va être testée et étudiée. Le récipient est mis en rotation dans un bain-marie préalablement chauffé à des températures spécifiques contrôlées et constantes de 20°C ou 30°C, 40°C, 50°C et 70°C, afin de diffuser la chaleur dans toute la pâte de manière homogène. Après 5 minutes de stabilisation à la température désirée, des échantillons de pâte sont prélevés à différents temps : 0, 2h, 4h, 6h et 24h car en industrie, le temps peut varier de 2h à 6h entre le pulpage et la caisse de tête. Le temps 0 correspond, en fait, à 5minutes de trempage à la température souhaitée car c'est le temps minimum possible pour arriver à équilibre des températures dans la pâte. Dans notre étude, il représente le point de départ. Le temps 24h a été choisi comme temps extrême pour observer les influences de la température car à l'échelle industrielle, la pâte ne reste jamais 24h dans le même circuit. Ces échantillons de pâte sont utilisés pour l'étude de la micromorphologie des fibres en MET et la morphologie des fibres avec l'analyseur MorFi mais aussi, pour fabriquer des feuilles de

papier et mesurer leurs propriétés mécaniques. Ces feuilles sont fabriquées avec de l'eau à la température à laquelle la pâte a été trempée.

III-2 Influence de la température des eaux de circuit sur les propriétés mécaniques du papier

Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur les formettes fabriquées à partir des différents échantillons de pâtes trempées à différentes températures et prélevés après des durées spécifiques.

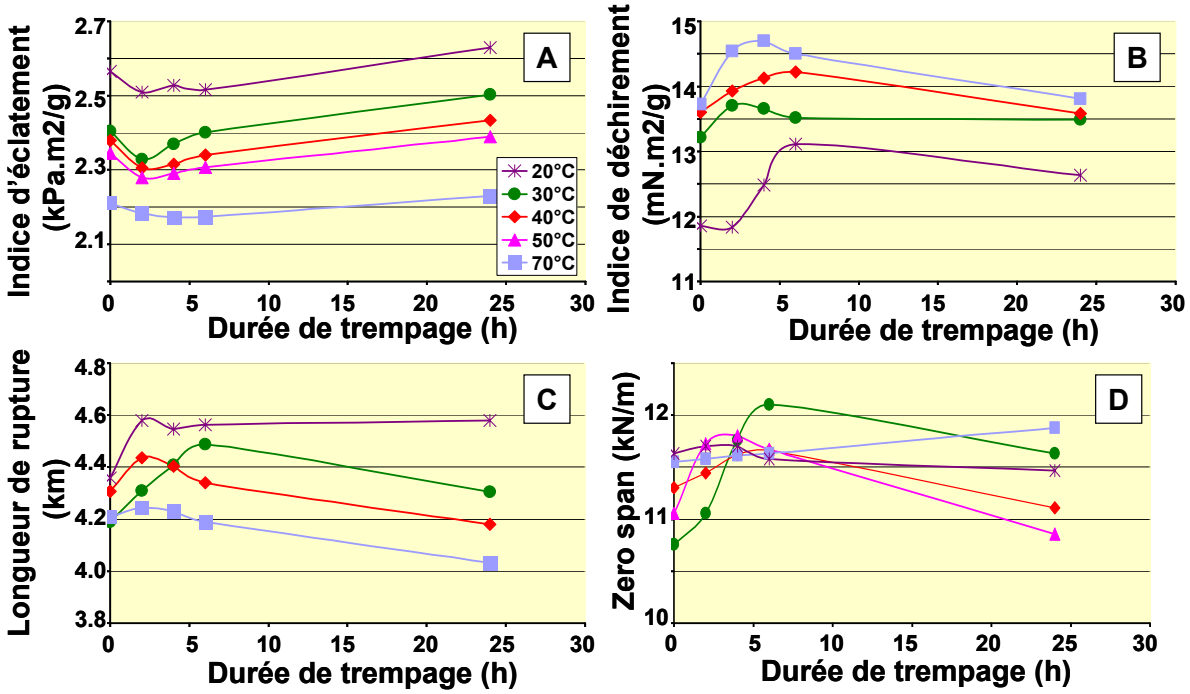


Figure 89 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier de référence repulpé, trempé à différentes températures et recyclé. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

La Figure 89 montre que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement du papier ont la même tendance à diminuer (- 9% et – 15% respectivement) alors que la température de l'eau de trempage augmente (Figure 89, A et C). Au contraire, l'indice de déchirement du papier montre une augmentation (+ 10%) lorsque la température de l'eau de trempage est élevée (Figure 89, B). Quant au zéro span du papier, il ne semble pas montrer d'évolution particulière en fonction du changement de température de l'eau de trempage (Figure 89, D),

ce qui suggère que la résistance mécanique intrinsèque des fibres ne serait pas affectée de manière significative.

L'indice d'éclatement ainsi que la longueur de rupture sont principalement associés à la cohésion du papier et par conséquent aux liaisons interfibres. Leur évolution avec la température des eaux de trempage reflète une diminution de ces liaisons. Sur ce point, nos résultats sont en opposition avec ceux de Browne et al. (2003) qui a trouvé des faibles valeurs de longueur de rupture dans des conditions hivernales. Par contre, nous avons trouvé la même évolution de l'indice de déchirement puisque dans les deux cas, les valeurs augmentent avec des températures d'eau de trempage élevées. Comme cette propriété est associée à la présence et à la qualité des liaisons interfibres ainsi qu'à la présence des points faibles sur la longueur des fibres, on peut conclure que les points faibles jouent un rôle prépondérant dans le comportement de l'indice de déchirement. Ainsi, les variations opposées de l'indice d'éclatement et de l'indice de déchirement suggèrent qu'une augmentation de la température des eaux de circuit a plus d'effets négatifs sur les liaisons interfibres que sur les zones de points faibles.

III-3 Influence de la température des eaux de circuit sur l'évolution de l'indice d'égouttage SR et de l'hydratation des fibres (WRV)

La Figure 90 montre que l'indice d'égouttage de chaque pâte trempée pendant plusieurs heures à différentes températures diminue toujours au cours des deux premières heures signifiant que l'eau passe plus facilement à travers le gâteau de fibres après deux heures de trempage. Cette observation suggère que des éléments interfibres empêchant l'eau de passer auparavant ont été éliminés ou affectés par leur séjour dans l'eau. Ainsi, des éléments fins moins nombreux ou une fibrillation moins importante peuvent être mis en cause.

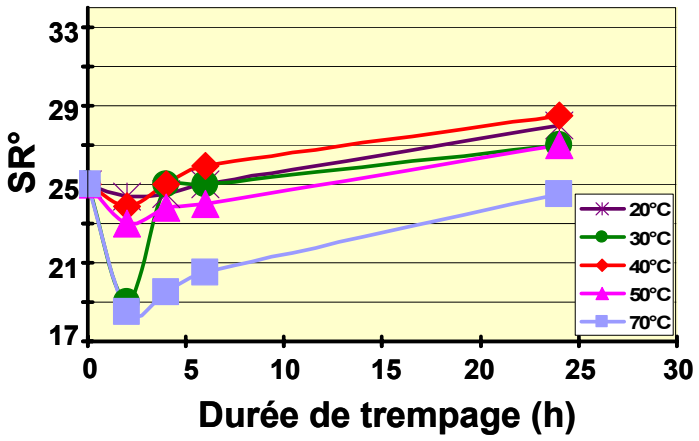


Figure 90 : Représentation graphique de l'évolution de l'indice d'égouttage Schopper-Riegler (SR°) d'une pâte kraft fibres issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures.

Après deux heures de trempage, l'indice d'égouttage de la pâte est à nouveau revenu à sa valeur initiale pour la majorité des températures de trempage et augmente légèrement jusqu'à 24 heures de trempage. Les éléments fins présents dans la pâte ainsi que la fibrillation de surface semblent avoir à nouveau de l'influence sur le passage de l'eau à travers le matelas de fibres et ils pourraient se développer au cours du trempage de la pâte.

Par contre, aucun effet significatif des températures n'est réellement visible car les pâtes trempées à 30°C et 70°C subissent une chute importante du SR après deux heures puis une augmentation brutale pour revenir à la valeur de départ pour la première et une augmentation progressive pour la seconde. Toutes les autres pâtes ne présentent que de légères diminutions du SR après deux heures de trempage pour réaugmenter peu à peu jusqu'à la fin du trempage.

Si l'on observe la Figure 91, on constate que le WRV révèle à peu près la même évolution que l'indice d'égouttage. En effet, pour chaque pâte, celui-ci subit une forte baisse après deux heures de trempage puis une hausse pour se stabiliser à sa valeur initiale jusqu'à 24h de trempage. Seule la pâte trempée à 40°C montre une hausse progressive du WRV jusqu'à la fin du trempage.

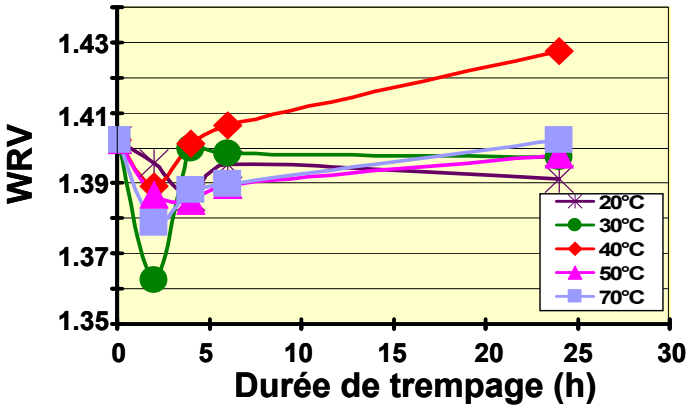


Figure 91 : Représentation graphique du WRV des fibres issues d'un papier de référence repulpé, trempées à différentes températures pendant plusieurs heures.

Comme l'indiquait déjà l'évolution de l'indice d'égouttage en fonction de la durée du trempage de la pâte, il semble que les deux premières heures de trempage soient importantes pour la pâte. Ici, la diminution du WRV atteste d'un effet négatif des deux premières heures de trempage sur l'hydratation interne globale des fibres, c'est-à-dire leur hydratation de surface et l'hydratation de leur paroi. Au contraire, son augmentation après les deux heures de trempage montre une réaugmentation de cette hydratation générale.

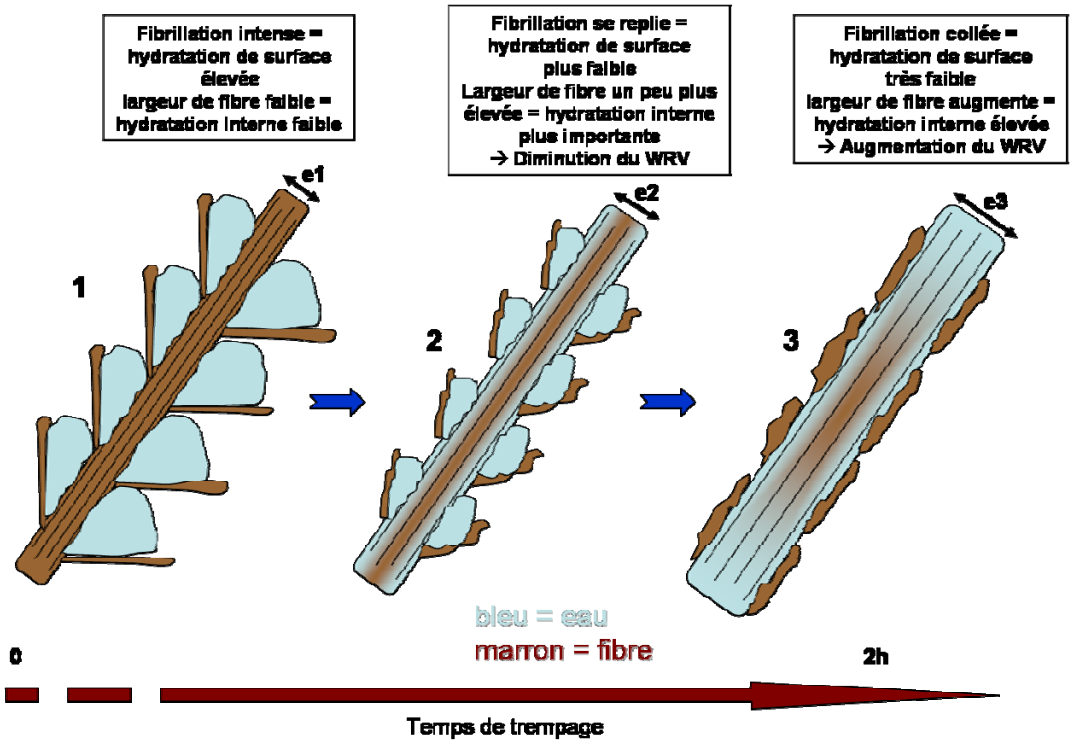


Figure 92 : Théorie du repliement de la fibrillation externe à la surface des fibres après trempage d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures. e1 : épaisseur au temps 0, e2 : épaisseur au temps 1, e3 : épaisseur au temps 2h.

Ceci peut être expliqué par le fait que la fibrillation de surface se soit « recollée » à la surface des fibres pendant ces deux heures (Figure 92). Ainsi, l'hydratation de surface des fibres, comptabilisée dans le calcul du WRV, serait diminuée par rapport à sa valeur initiale. Les fibres issues du papier et ayant, par conséquent, subi une étape de séchage, n'auraient, par ailleurs, été imprégnées qu'en surface par l'eau de trempage.

Après les deux heures de trempage, le recollement de la fibrillation de surface serait terminé d'où une hydratation de surface des fibres quasiment nulle. Par contre, celle-ci pourrait être compensée par l'augmentation progressive de l'hydratation interne proprement dite des fibres par pénétration difficile mais possible de l'eau de trempage dans la paroi (e3 > e2 > e1).

III-4 Influence de la température des eaux de circuit sur les caractéristiques morphologiques des fibres

D'après la Figure 93, on peut voir que la durée de trempage induit des changements sur les propriétés morphologiques des fibres. Par contre, des différences significatives en fonction des températures spécifiques de trempage sont très difficilement observables.

Ainsi, la longueur et la largeur des fibres augmentent avec le trempage dans l'eau, ce qui suppose que celles-ci se sont hydratées pendant cette étape (Figure 93, A et B) et surtout les quatre premières heures car les valeurs de ces deux paramètres morphologiques restent stables jusqu'à 24 heures de trempage. Ceci indique que l'eau pénètre à l'intérieur de la paroi cellulaire en cassant les liaisons hydrogènes mais aussi qu'il existe un maximum d'hydratation des fibres et qu'au bout de 4 heures dans l'eau, elles sont à un gonflement maximum.

On remarque également que, pour la majorité des températures de trempage, les fibres coudées sont de plus en plus nombreuses (Figure 93, D) du fait qu'elles gagneraient en hydratation interne et donc en capacité à se plier au niveau des points faibles. Ceci pourrait entraîner une fragilisation des fibres.

Bien que le taux d'hydratation interne des fibres soit plus élevé, la masse linéique subit une forte baisse correspondant certainement à une perte de matériel cellulosique de la surface des fibres (Figure 93, C).

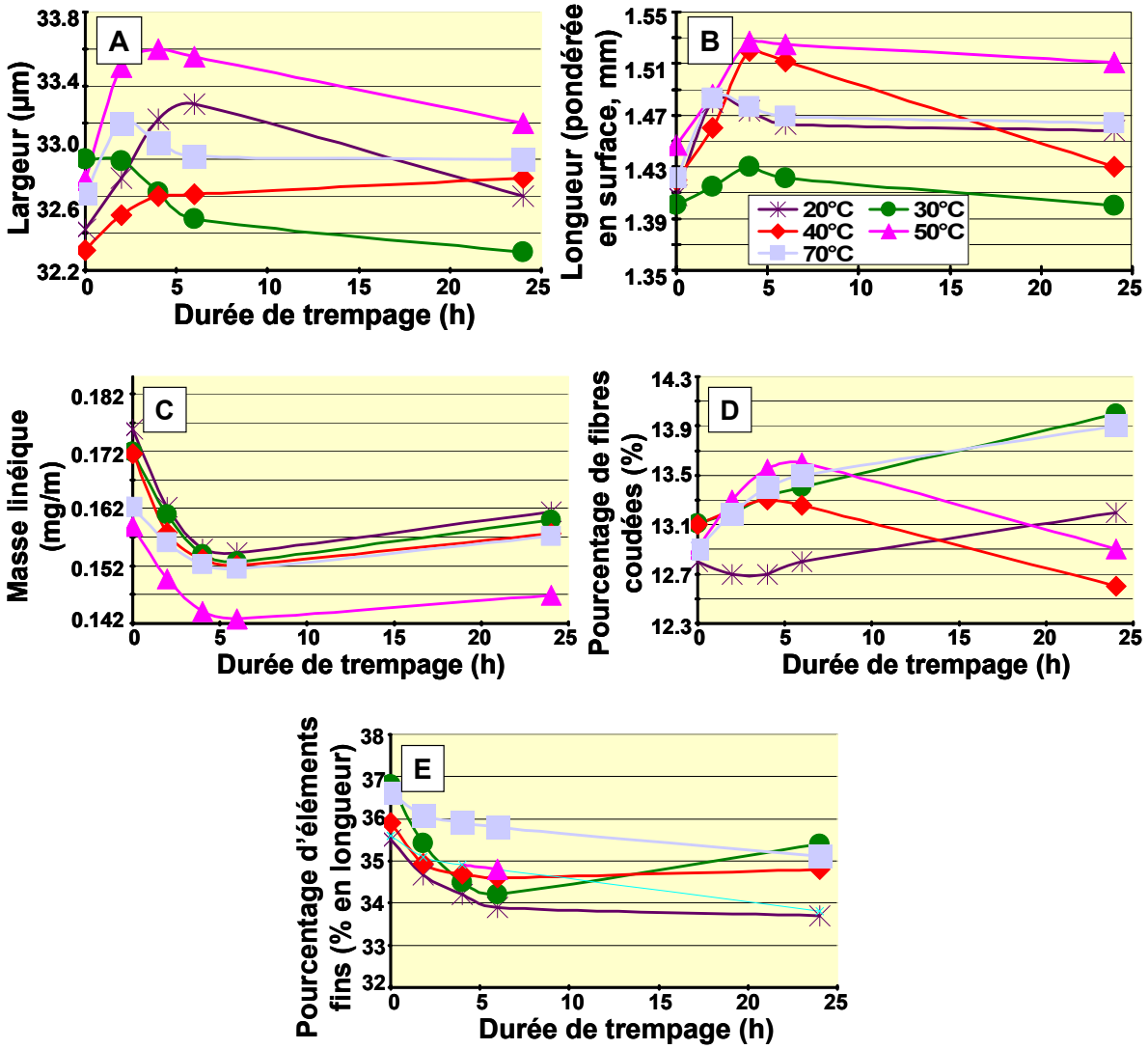


Figure 93 : Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures. A- largeur des fibres (µm), B- longueur des fibres pondérée en surface (mm), C- masse linéique des fibres (mg/m), D- pourcentage de fibres coudées (%), E- pourcentage d'éléments fins (%).

Cependant, on observe seulement une faible diminution des éléments fins en suspension dans la pâte (Figure 93, E), ce qui laisse supposer que la majorité du matériel perdu par les fibres au cours du trempage doit être de nature microfibrillaire et que ces éléments fins relargués dans la pâte ainsi que ceux déjà présents avant trempage, ont dû se réassocier ensemble en

larges amas, gênant l'association des fibres entre elles et diminuant leur nombre par rapport au comptage de l'analyseur MorFi.

III-5 Influence de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie des différents constituants de la pâte

III.5.1 Observation des fibres à faible grossissement

L'observation des fibres à faible grossissement indique qu'après un trempage de 24 heures à une température de 20°C, celles-ci montrent un aspect rigide avec des parois cellulaires compactes et larges et un lumen étroit (Figure 94, A à C). Après un trempage de 24 heures à une température de 70°C, les fibres semblent être plus flexibles qu'à 20°C (Figure 94, D et E).

Leur lumen apparaît plus large et leur paroi cellulaire présente des formes ondulées ainsi qu'une apparence particulière à leur surface, caractérisée par de nombreuses zones dentelées (Figure 94, E).

Ces différents changements dans la micromorphologie des fibres induits par la température élevée des eaux de circuit (70°C) traduisent une faiblesse générale des parois des fibres. Ceci suggère que des modifications internes se sont produites dans la paroi des fibres puisque les sous-couches sont plus relâchées et se déforment plus facilement qu'à 20°C. De plus, leur plus grande flexibilité à 70°C devrait faciliter les contacts physiques entre leur surface et augmenter l'adhésion interfibre. Pourtant, ce n'est pas ce que montrent les résultats de mesures mécaniques concernant l'indice d'éclatement et la longueur de rupture du papier puisqu'ils sont plus faibles qu'à 20°C. Ceci peut être expliqué en partie par la présence de zones dentelées capables de produire l'effet inverse et de gêner les liaisons entre les fibres (Brändström et al., 2005).

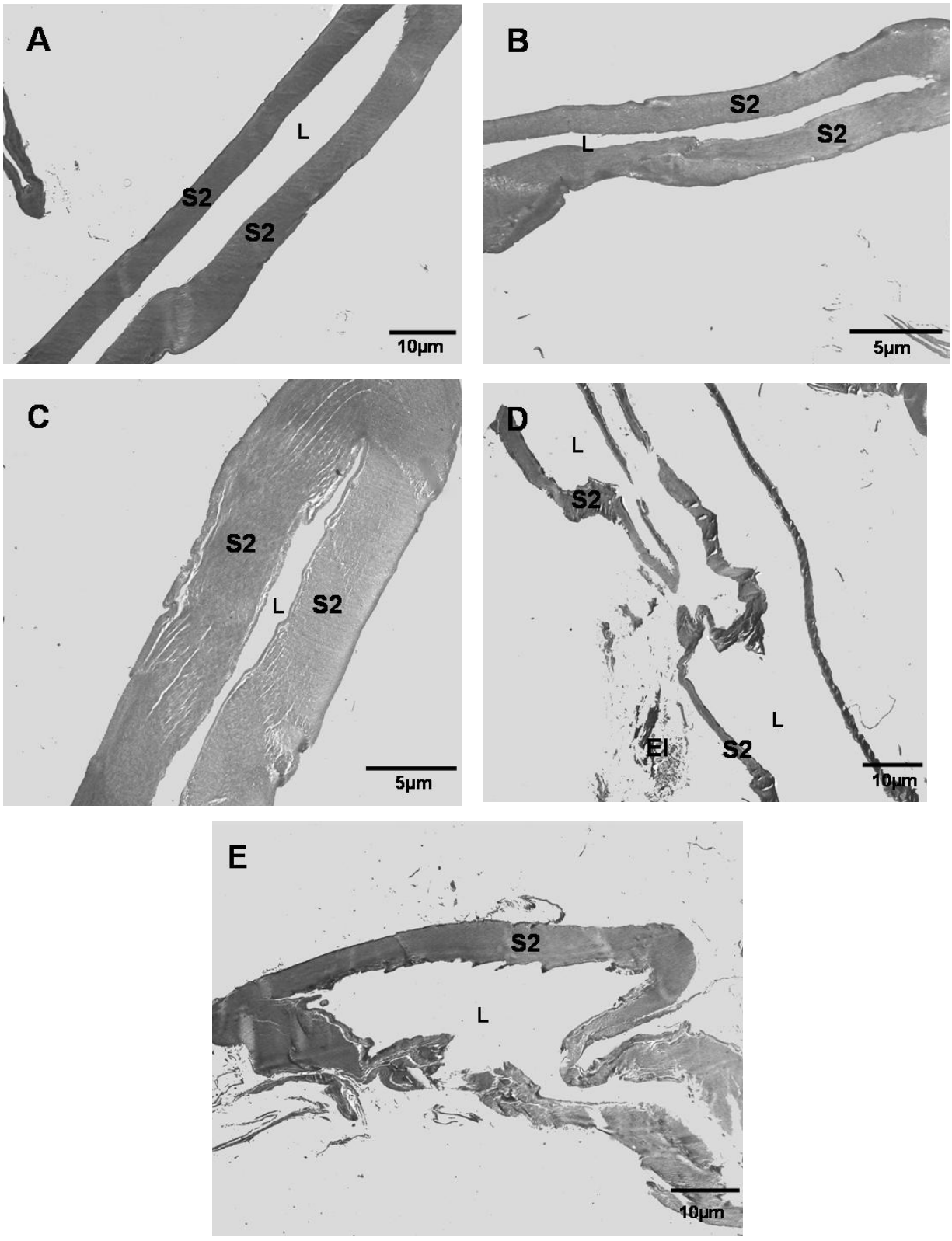


Figure 94 : Impact de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission, faible grossissement [A] à [E]. [A] à [C] Fibres issues de la pâte trempée à 20°C pendant 24h. [D] et [E] Fibres issues de la pâte trempée à 70°C pendant 24h. L : lumen ; El : éléments fins ; S2 : sous couche S2 de la paroi secondaire de la fibre.

III.5.2 Observation des fibres à fort grossissement

A fort grossissement, beaucoup de fibres trempées pendant 24 heures à une température de 70°C présentent des zones de délaminations dans leur paroi secondaire (Figure 95, A) attestant d'une fragilité certaine et d'une résistance mécanique plus faible que les fibres trempées à 20°C. Ces mêmes fibres montrent également un aspect dentelé de leur surface déjà observé à plus faible grossissement (Figure 95, B). Cette caractéristique est néfaste pour établir de bonnes liaisons entre les fibres (Brändström et al., 2005) et ceci expliquerait partiellement la baisse de la valeur de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier.

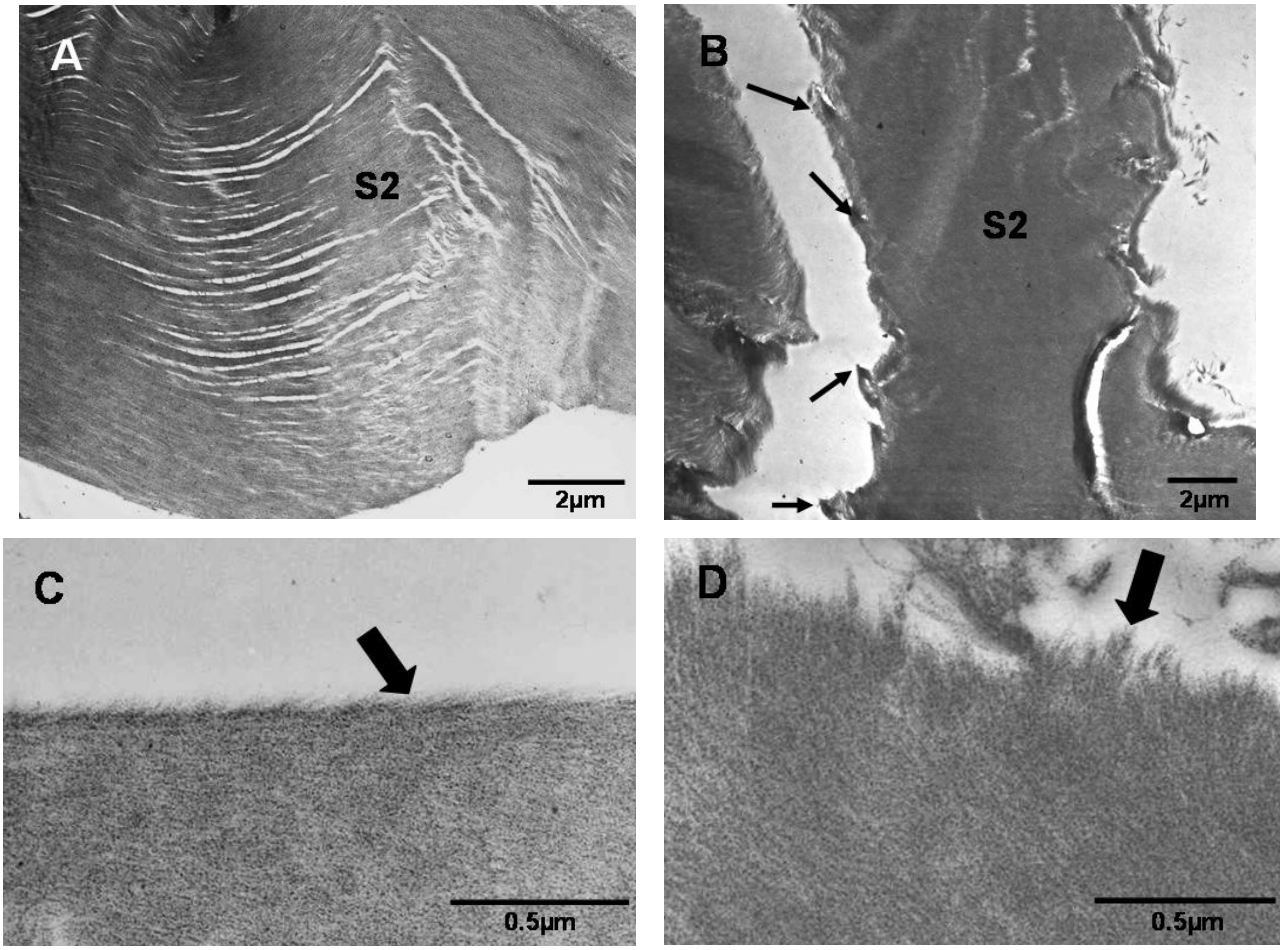


Figure 95 : Impact de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission, fort grossissement [A] à [D]. [A] et [B] Fibres issues de la pâte trempée à 70°C pendant 24h, zones de délaminations. [C] Surface d'une fibre issue de la pâte trempée à 20°C pendant 24h, microfibrillation pauvre. [D] Surface d'une fibre issue de la pâte trempée à 70°C pendant 24h, microfibrillation développée. S2 : sous couche S2 de la paroi secondaire de la fibre.

Des différences apparaissent également à la surface des fibres entre 20°C (Figure 95, C) et 70°C (Figure 95, D). A 20°C, la microfibrillation de surface est moins développée qu'à 70°C. En effet, à faible température, les microfibrilles de cellulose sont en quantité limitée sur toute la longueur de la fibre et leur taille est assez faible (Figure 95, C). Après trempage à 70°C, certaines microfibrilles de cellulose sont très longues et montrent une orientation perpendiculaire à la surface de la fibre (Figure 95, D). Ceci devrait faciliter l'association des fibres entre elles lors de la formation du papier et cette caractéristique va à l'encontre des valeurs plus faibles de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement du papier mesurées.

III.5.3 Observation des éléments fins à fort grossissement

La Figure 96 A montre qu'à 20°C, les éléments fins sont formés par l'association de microfibrilles de cellulose et la plupart d'entre eux ont une structure très microfibrillaire où chaque microfibrille individuelle apparaît distinctement.

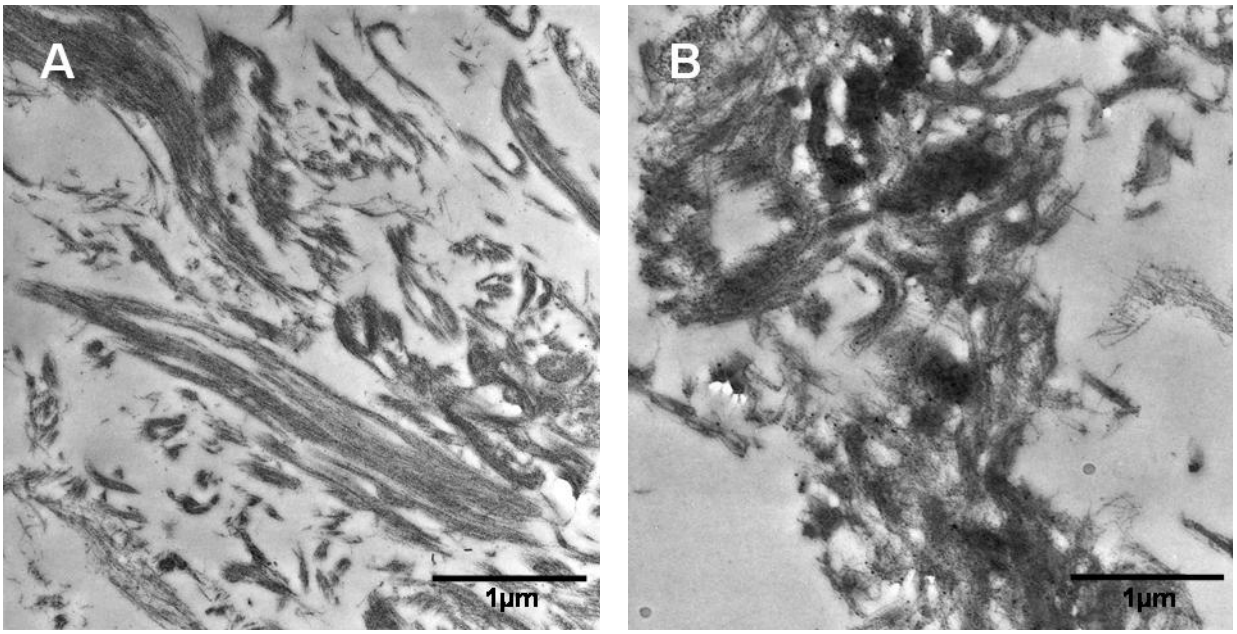


Figure 96 : Impact de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie et l'ultrastructure des éléments fins d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission [A] et [B]. [A] Eléments fins issus de la pâte trempée à 20°C pendant 24h. [B] Eléments fins issus de la pâte trempée à 70°C pendant 24h.

A 70°C, les éléments fins s'agglomèrent les uns aux autres (Figure 96, B). Certains sont très hornifiés puisque les microfibrilles de cellulose qui les composent ne sont pas facilement

distinguables et ont une tendance à s'agréger en amas désordonnés et compacts. Il semblerait donc que les éléments fins perdent de leur capacité d'association lorsqu'ils ont été trempés à température élevée car ils n'ont plus leur structure microfibrillaire d'origine et sont agrégés les uns avec les autres à cause de l'hornification causée par l'élévation de température.

Ainsi, ces pertes de caractéristiques ajoutées aux changements de la surface des fibres par l'apparition de dentelures pourraient expliquer les valeurs de longueur de rupture et d'indice d'éclatement du papier plus faibles à 70°C qu'à 20°C, de même que celle de l'indice SR.

III-6 Quantification des hémicelluloses en suspension dans la pâte

Les hémicelluloses ont un rôle très important dans les propriétés mécaniques des pâtes et papiers (Spiegelberg, 1966 ; Håkansson et al., 2005). C'est pourquoi nous avons évalué la quantité de polysaccharides solubilisés par le trempage dans l'eau à différentes températures (20°C et 70°C) par analyse des carbohydrates (Tableau 25). Pour cela, un premier dosage a été réalisé sur les eaux de trempage par la méthode de Dubois (Dubois et al., 1956) mais il s'est avéré que cette méthode n'était pas assez précise pour ce type de matériel. Un deuxième dosage a été effectué par hydrolyse acide partielle TFA 2N de deux échantillons d'eaux de trempage résultant d'un trempage à 20°C ou 70°C (Chap. Matériel et Méthodes, § VII.3).

Un volume de 250mL de la pâte kraft de référence à une consistance de 16g/L (obtenue par désintégration dans l'eau du papier de référence) a été placé pendant 24h dans un bain-marie à 20°C et un autre échantillon de même quantité à 70°C. Chaque suspension a été filtrée une première fois à travers une toile à bluter de maille 20µm pour éliminer les fibres et la plus grande partie des éléments fins et ne garder, dans le filtrat récupéré, que l'eau de trempage contenant les éventuels carbohydrates solubilisés et encore tous les éléments fins inférieurs à une taille de 20µm. Ce premier filtrat a ensuite été filtré une deuxième fois à travers une membrane de pores 0,2µm pour éliminer le reste des petits éléments fins et l'hydrolyse acide partielle a été effectuée sur chacun des filtrats obtenus.

	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose	% xylane soluble	% glucomannane soluble
Papier (100g)	**4.7**	**12.9**	**3.7**	**1.8**	**1.8**		
20°C	**5.3 10^{-3}**	**45 10^{-3}**	**1.5 10^{-3}**	**2.5 10^{-3}**	**4 10^{-3}**	**0.28**	**0.10**
70°C	**5 10^{-3}**	**28 10^{-3}**	**3 10^{-3}**	**5 10^{-3}**	**4 10^{-3}**	**0.18**	**0.16**

Tableau 25 : Carbohydrates non cellulosiques dans le papier de référence et dans les extraits aqueux à 20°C et 70°C. Toutes les quantités de sucres sont exprimées en g pour 100g du papier de référence.

Les résultats obtenus (Tableau 25) montrent de très faibles variations dans les taux de carbohydrates non cellulosiques extraits dans l'eau aux deux températures de trempage de la pâte. Le rapport xylose et mannose dans les extraits indique que le pourcentage de xylanes extraits du papier est de 0.28% à 20°C et de 0.18% à 70°C et que celui des glucomannanes est de 0.10% à 20°C et de 0.16% à 70°C. De si faibles taux en hémicelluloses libérées suggèrent que d'aussi faibles variations ne devraient pas affecter la morphologie ni l'ultrastructure des fibres de manière significative. Cependant, la suppression de petites quantités d'hémicelluloses peut entraîner des désorganisations locales dans l'association des microfibrilles de cellulose (Duchesne et al., 2001) de même que chaque fois que du matériel est éliminé d'une zone spécifique de la paroi cellulaire des fibres (Heijnesson et al., 1995 ; Dahlman et al., 2003).

L'effet du trempage peut aussi être lié à l'action complexe de l'eau elle-même. En pénétrant en profondeur dans le réseau de microfibrilles de cellulose, l'eau provoque des ruptures de liaisons hydrogène entre les microfibrilles et un gonflement des fibres. Les fibres de cellulose immergées dans l'eau sont le siège de changements à l'intérieur de leurs parois (Topgaard and Söderman, 2002). Ceci serait dû à la variation des propriétés thermodynamiques de l'eau pénétrant dans les parois cellulaires et se propageant de manière non uniforme dans le réseau et les pores selon leur taille. Il a été montré que des changements dans la structure poreuse des fibres avec la température influencent la résistance à la tension et à l'éclatement du papier (Andreasson et al., 2003).

III-7 Conclusion

L'effet de la température des eaux de circuit est rapide, comme le montre l'évolution des différentes propriétés mécaniques du papier après seulement 5 minutes de période d'équilibre pour atteindre chaque température respective.

Les corrélations pouvant être établies entre les observations des différents constituants de la pâte à l'échelle ultrastructurale et les mesures des propriétés mécaniques des papiers sont résumées dans le Tableau 26.

Variation entre 20°C et 70°C	**Indice d'éclatement : - 15%**	**Indice de déchirement : + 10%**	**Longueur de rupture : - 9%**	**Zero Span : aucune variation**
Flexibilité ▲	−	+	−	**p.c.**
Fibres coudées ▲	+	−	+	−
Microfibrillation externe ▲	−	+	−	+
Aspect dentelé ▲	+	−	+	**p.c.**
Délaminations ▲	+	−	+	−

Tableau 26 : Corrélations entre les variations de la morphologie des fibres et les propriétés mécaniques des papiers induites par les températures des eaux de circuit.

▲ : augmentation de la caractéristique observée entre 20°C et 70°C.

\+ : évolution du paramètre structural de la fibre contribuant à la variation de la propriété mécanique du papier observée.

− : évolution du paramètre structural de la fibre ne contribuant pas de manière prédominante à la variation de la propriété mécanique du papier observée.

p.c. : pas de corrélation positive ou négative entre l'évolution du paramètre structural de la fibre et la variation de la propriété mécanique du papier observée.

L'indice d'éclatement et la longueur de rupture du papier sont deux paramètres influencés de la même manière, c'est-à-dire par les mêmes changements structuraux des fibres. Ainsi, la diminution de ces deux propriétés mécaniques entre 20°C et 70°C serait justifiée par les effets négatifs de l'évolution de certains paramètres morphologiques des fibres comme, l'augmentation des délaminations internes dans la paroi des fibres ainsi que du nombre de fibres coudées. De plus, la présence importante de « dentelures » à la surface des parois cellulaires conduirait à une baisse de la capacité à créer des liaisons interfibres.

A l'inverse, la hausse de l'indice de déchirement du papier avec la température de trempage de la pâte est justifiée positivement par l'augmentation de la souplesse des fibres et de la microfibrillation de surface menant à une élévation de la possibilité de liaisons interfibres. Ces influences positives semblent être dominantes puisqu'elles sont plus importantes que les influences négatives apportées par les délaminations internes, l'aspect dentelé de la surface cellulaire et l'augmentation des coudes sur la longueur des fibres.

D'autres propriétés physiques du papier comme le zéro span ne présentent pas d'évolution particulière entre 20°C et 70°C alors que certaines caractéristiques ultrastructurales des fibres devraient jouer un rôle dans sa variation. Notamment, la présence de délaminations dans la paroi cellulaire et l'augmentation du nombre de fibres coudées dans la pâte témoignent de la plus grande fragilité des fibres et devraient avoir une influence négative sur l'évolution du zéro span. Or, ce n'est pas le cas, ce qui suggère que d'autres caractéristiques des fibres, non visibles en MET, par la technique de contraste employée ici, auraient un impact dans la détermination de l'évolution des propriétés mécaniques du papier.

En conclusion, notre étude a montré que des variations dans la température des eaux de circuit étaient capables d'engendrer des modifications structurales discrètes chez les fibres de bois qui contribuent aux variations saisonnières observées dans les qualités des papiers. Ainsi, les effets combinés des délaminations internes, des dentelures de surface et la hausse du nombre de fibres coudées semblent être des caractéristiques dominantes qui justifient la baisse de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture du papier entre 20°C et 70°C. Au contraire, une augmentation de la souplesse des fibres et une plus importante microfibrillation de surface semblent justifier une hausse de l'indice de déchirement du papier à une température des eaux de circuit estivale. A cause de ces variations de température des eaux de process, la structure poreuse des fibres de la pâte peut subir des modifications connues pour

influencer la diffusion de l'eau et la capacité à créer des liaisons interfibres. Nous avons également vu des modifications dans la morphologie des éléments fins dues aux différences de température et leur véritable contribution dans l'évolution des propriétés du papier reste encore à déterminer.

IV- Conclusions

Nous avons pu voir, dans la première partie de ce chapitre, que les variations saisonnières dans la qualité du papier pouvaient être partiellement expliquées par des variations du climat environnant puisque le stockage des papiers en hiver est plus préjudiciable en ce qui concerne les propriétés physiques du papier recyclé que le stockage en été. Cependant, une étude plus approfondie sur le stockage du papier sous forme de balle serait nécessaire afin d'observer les modifications des fibres et les changements de qualité du papier recyclé car dans ce cas, les papiers sont serrés les uns contre les autres et on pourrait penser que seules les parties externes de la balle pourraient subir l'influence du climat et des agressions extérieures. Or, d'autres problèmes peuvent survenir partant de l'intérieur de la balle de papiers (Brandis, 1997 ; Shahani, 1994) mettant en cause des réactions chimiques dues aux différents composants du papier qui se modifient avec les conditions de température et d'humidité et, également, celles provoquées par le développement de microorganismes tels que les champignons et les bactéries qui dégradent les fibres de cellulose.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons trouvé que des variations saisonnières de température considérables pouvaient exister dans les eaux de circuit de la machine à papier entre l'hiver et l'été et qu'elles avaient une influence sur les différentes propriétés mécaniques du papier. De plus, nos résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par Mme Bernadette Tizon et Mme Sylvie Ossard dans le cadre du projet TEMPRO du CTP qui est une étude de l'impact de la température des eaux de process en production de pâte, papiers et cartons sur l'environnement et la productivité. En effet, les premiers résultats qu'elle a acquis sur l'influence de deux températures des eaux de circuit (40°C et 60°C) sur la fabrication de papier recyclé réalisé à partir d'un mélange de 80% de papiers recyclés de toutes origines, 10% de papiers kraft et 10% de cartons plats ont montré une diminution de près de 20% de l'indice d'éclatement du papier entre les deux températures. Or, nous avons trouvé une diminution de 15% entre des températures de 20°C et 70°C pour un papier recyclé

fabriqué uniquement à partir d'un papier kraft vierge. Nos observations et celles de B. Tizon vont dans le même sens. La différence dans les valeurs obtenues entre les deux projets pourrait être due à la nature et à l'origine des papiers utilisés pour le recyclage.

Les changements dans les propriétés mécaniques du papier entre l'hiver et l'été pourraient être également dus à l'influence des températures des eaux de circuit sur l'efficacité de l'amidon car ces eaux peuvent être utilisées pour préparer la solution d'amidon qui sera ensuite ajoutée au niveau de la presse encolleuse. Les amidons les plus utilisés sont issus du maïs, de la pomme de terre et du tapioca car ce sont des amidons faciles à cuire. Pour un meilleur contrôle, la cuisson de l'amidon est généralement réalisée dans un cuiseur à jet et cette étape est très importante puisque la température de cuisson est un facteur essentiel pour obtenir la dispersion complète des grains d'amidon (http://www.starch.dk). D'autre part, la préparation de la solution d'amidon est entièrement automatisée et gérée par ordinateur afin de garantir le respect d'une qualité homogène tout au long du processus (Sappi, 2003).

Cependant, le choix des amidons utilisés est primordial car tous n'ont pas les mêmes propriétés et ne seront pas retenus de la même manière par le papier. En effet, les amidons natifs sont les moins chers sur le marché mais ne sont pas retenus à des niveaux comparables à ceux obtenus avec les amidons modifiés cationiques. Les premiers sont retenus à 24% par le papier alors que les seconds le sont à 59% (Asiapapermarkets, 2000). Ceci signifie que les taux d'amidon relargués dans les eaux de process sont aussi différents puisqu'on obtient respectivement 76% contre 41% et selon les variations de température des eaux de circuit entre l'hiver et l'été, celles-ci pourraient avoir des effets sur l'amidon restant en suspension. De plus, plus les amidons cationiques ont un degré de substitution élevé, meilleurs sont la rétention par le papier (Ecoemballages, 2000) et, le renforcement des cohésions internes et superficielles de la feuille (Corby et al., 2003). Par contre les prix sont d'autant plus élevés. Ceci reste une piste à explorer.

D'autre part, on aurait pu penser que les températures des eaux de circuit pouvaient avoir une influence sur le développement des microorganismes dans la pâte. Ainsi, le développement pourrait être plus important pendant une certaine saison de l'année par rapport à une autre et nous savons que les microorganismes comme les champignons et les bactéries sont des agents pathogènes qui peuvent nuire gravement à la qualité des fibres de bois (Joseleau and Ruel, 1994), de la pâte et donc du papier (Inman, 1995 ; Negro et al., 1995). Cependant, nous

n'avons pas exploré cette voie dans notre étude car en été, la température des eaux de circuit est d'environ 50°C et une grande partie des microorganismes ne peut y survivre. En hiver, elle est d'à peu près 30°C, ce qui est, en plus des conditions de pH et la présence d'aliments en suspension dans les eaux, idéal pour le développement d'une grande variété de microorganismes parmi lesquels les bactéries et les champignons sont dominants (Harju-Jeanty and Väätänen, 1984). De plus, la pâte recyclée est la source principale de contamination par les microorganismes (Sorrelle and Belgard, 1992) et les amidons utilisés comme adjuvant en sont également (Robertson, 1994) mais actuellement, de nombreux contrôles sont réalisés tout au long de la chaîne de fabrication du papier et en cas d'infection, de nombreux biocides ou produits oxydants sont utilisés pour lutter contre ces pathogènes permettant de limiter fortement les populations microbiennes dans la machine à papier (Blanco et al., 1996 ; Davis and Casini, 2003). De plus, dans le cadre de nos expériences en MET dans cette deuxième partie, nous n'avons observé aucun microorganisme dans nos pâtes, que ce soit après 24H de trempage à 20°C ou 70°C.

Recommandations à l'attention de la profession papetière

→ *Stockage des papiers de récupération* :

Si l'on considère les conditions de stockage habituellement utilisées par les centres de tri, les papiers à recycler sont conditionnés sous forme de balles dans lesquelles ils sont compressés et ne subissent pas l'influence des conditions climatiques extérieures. De plus, les balles sont elles-mêmes entreposées sur plusieurs niveaux, ce qui réduit la surface des papiers directement en contact avec l'extérieur.

Par rapport à l'influence des conditions climatiques environnantes, on pourrait donc considérer que le stockage des papiers sous forme de balle serait un bon moyen pour conserver les papiers en attente d'un recyclage. Cependant, d'autres facteurs n'ayant aucun rapport avec le climat extérieur entraînent une dégradation des papiers et peuvent intervenir à l'intérieur même des balles (Shahani, 1994 ; Brandis, 1997). Parmi ces autres facteurs, il faut prendre en compte le fait que, avant leur mise en balle, tous ces papiers et cartons ont été manipulés et stockés, soit par des particuliers, soit par des usines. Si l'on cumule les temps de stockage des papiers à chaque étape (temps de conservation du produit et de son emballage

par le particulier ou l'usine + stockage après utilisation du produit + collecte + tri + stockage avant mise en balle), l'influence climatique sur ces papiers-cartons non compressés est beaucoup plus importante. Ce sont donc les conditions de stockage AVANT la mise en balle qui sont donc à prendre en compte.

En effet, on constate qu'il existe une réelle influence des conditions climatiques selon que le stockage est hivernal ou estival et ce dès les premiers jours de stockage. En particulier, notre étude a montré qu'un stockage hivernal des papiers est beaucoup plus néfaste à l'air libre qu'en entrepôt, de même qu'un stockage hivernal est plus préjudiciable pour le papier qu'un stockage en été. La collecte des papiers chez les particuliers et les parcs des usines est donc nécessaire le plus tôt possible, c'est-à-dire dès que les papiers ne sont plus utilisés. Il faudrait également sensibiliser les particuliers et les usines sur le fait que les papiers et cartons à recycler ne doivent pas être gardés inutilement et être mis à disposition de la collecte dès que possible. Si cela n'est pas réalisable, les papiers doivent être conservés de préférence à l'intérieur ou sous un abri si c'est à l'extérieur.

→ *Régulation des températures des eaux de circuit* :

Notre étude a montré qu'il existait une véritable influence des températures des eaux de circuit sur l'ultrastructure des fibres et les propriétés mécaniques du papier. Si les papetiers considèrent que la qualité générale du papier est moins bonne en hiver (chute de l'indice de déchirement) par rapport à l'été, ceci signifie que la température des eaux de circuit qui est d'environ 30°C en hiver devrait être rehaussée par l'utilisation d'équipements évitant les déperditions calorifiques et permettant le maintien d'une température moyenne de 50°C. Quelques papetiers utilisent déjà ces systèmes et ne rencontrent pas de problèmes de variations de température de circuit alors qu'une majorité est confrontée à ce problème et devrait investir dans ces équipements.

CHAPITRE V:

Etude de la nature et du comportement des éléments fins dans les pâtes et papiers

ETUDE DE LA NATURE ET DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS FINS DANS LES PATES ET PAPIERS

I- Introduction

Dans l'étape finale de la formation du papier, l'amidon ajouté en presse encolleuse pour pallier les pertes de propriétés mécaniques du papier, joue un rôle de liant entre les fibres de cellulose et permet le renforcement des cohésions internes et superficielles de la feuille de papier (Corby et al., 2003). Cependant, les éléments fins ou « fines » peuvent également avoir un impact sur les propriétés physiques du papier, particulièrement pendant la formation de la feuille, et améliorer sa résistance mais ceci, à condition qu'ils aient de bonnes caractéristiques et une bonne qualité (Dexter , 2001). En effet, les éléments fins pourraient participer à la liaison interfibre et leur adjonction permettrait de diminuer le coût des amidons cationiques qui sont de plus en plus onéreux sur le marché du papier.

Il existe deux types d'éléments fins cellulosiques: les fines primaires qui sont déjà présentes dans la pâte initiale et qui résultent des procédés de mise en copeaux et de cuisson. Elles comprennent de courtes fibres ou des fibres cassées, des cellules du parenchyme, des vaisseaux et d'autres cellules du tronc des arbres ; les seconds types de fines sont les fines secondaires qui sont essentiellement des fragments de la paroi des fibres et du matériel fibrillaire (fibrilles, nœuds de microfibrilles et terminaisons de fibres) détachés par les actions de frottement et de cassure dues au raffinage (Ferreira et al., 2000 ; Mosbye et al., 2001). La taille des fines est définie par le fait qu'elles doivent passer à travers un tamis dont les trous ont un diamètre de 200 mesh correspondant approximativement à 106µm. Par exemple, une particule fine, longue et flexible de 1µm de largeur et de 250µm de longueur ou un fragment de fibre de surface 105μm^2 peuvent passer à travers ce tamis (Marton, 1964, Luukko, 1998). D'une manière générale, les fines sont d'origines variées et ont des formes, des tailles et des compositions différentes (Luukko and Paulapuro, 1999 ; Luukko et al., 1999).

Dans le cas du recyclage, beaucoup d'éléments fins sont créés. De plus, ils ont subi toute une étape de séchage intense lors de la formation des feuilles précédentes et sont de plus en plus nombreux. En résumé, leur capacité à participer aux liaisons interfibres est fortement compromise (cf. Chap.III, § III.4.3.2. et § III.4.4.1.) et ils entraînent en plus un

fonctionnement plus lent de la machine dû à leur accumulation dans la suspension puisqu'ils se lient moins facilement aux fibres. Ces problèmes sont souvent attribués à une réduction de la capacité de gonflement et de liaisons des fines recyclées et des fibres due à leur hornification (Peterson et al., 2001). Ces éléments fins racornis seront appelés dans notre étude des « fines mortes ». A l'opposé, les éléments fins n'ayant subi aucune étape de séchage seront appelés « fines vivantes ». Dans la littérature, on parle également de fines actives ou passives.

Le but de ce dernier chapitre est d'étudier la nature et le comportement des éléments fins dans la feuille de papier et de comprendre les différences entre les fines vivantes et les fines mortes dans le but de réactiver les secondes afin qu'elles jouent leur rôle de liant dans la formation du papier et d'économiser ainsi sur l'ajout d'amidon en presse encolleuse.

II- Démarche expérimentale

Afin d'étudier le rôle des différents types d'éléments fins cellulosiques dans le papier, il a fallu constituer un stock de chacun d'eux pour pouvoir les incorporer en différents pourcentages (10%, 20%, 30% et 40%) dans une suspension de fibres et mesurer les propriétés mécaniques du papier ainsi que sa porosité (Figure 97). Le protocole précis d'obtention des fines se trouve dans le chapitre Matériel et Méthodes, § I.1.4.

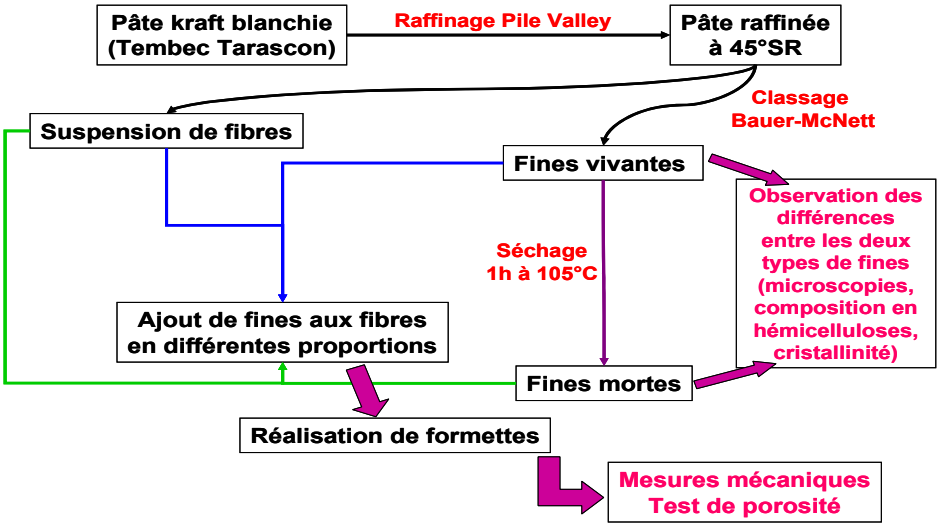


Figure 97 : Schéma du protocole d'étude des éléments fins vivants et morts dans leur constitution et leur rôle dans la qualité du papier, représentant les différentes étapes de la préparation des papiers avec réintroduction des éléments fins vivants et morts.

Les éléments fins ont été observés par différents types de microscopie (Optique, MCBL, MEB, MET), leur composition en hémicelluloses a été déterminée par hydrolyse et par CPG et des analyses de cristallinité ont été réalisées par rayons X et RMN du solide.

III- Effet de l'ajout des éléments fins dans les pâtes et les papiers

III-1 Influence des éléments fins sur les propriétés mécaniques du papier

Nous avons évalué les propriétés mécaniques du papier après réintroduction, en proportions croissantes, de fines vivantes ou mortes dans une suspension de fibres raffinées (Figure 98). **La quantité de fibres a été maintenue identique dans toutes les feuilles de papiers fabriquées pour chaque pourcentage de fines ajoutées et l'implication des caractéristiques intrinsèques des fibres ne rentre pas en ligne de compte dans la comparaison des propriétés mesurées entre l'ajout des deux types d'éléments fins.** Ainsi, les variations observées sont uniquement dues à l'influence propre des éléments fins et à leur qualité. De plus, si elles étaient dues à la diminution du nombre de fibres dans la feuille, on aurait observé des évolutions parallèles des différentes propriétés physiques entre l'ajout de fines vivantes ou mortes. Or, si l'on a une vue d'ensemble, on constate que l'ajout d'un pourcentage croissant d'éléments vivants ou morts n'a pas la même influence car les courbes ne montrent pas de tendances parallèles.

Les résultats des mesures mécaniques des papiers montrent que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement augmentent fortement avec l'ajout de fines vivantes jusqu'à environ 15 à 20% (Figure 98, A et B). Alors que l'étude sur les éléments fins de Ferreira et al. (2000) ne montrait aucune dépendance significative des propriétés de résistance de la feuille liée à la présence des fines dans le papier, nos résultats montrent que les fines ont, au contraire, une influence certaine sur la qualité du papier (Law, 2000) et sont en accord avec ceux trouvés par Retulainen et al. (2002). La longueur de rupture et l'indice d'éclatement sont deux propriétés connues pour refléter la capacité à former des liaisons interfibres dans le papier et leur évolution suggère que, jusqu'à environ 20% de fines vivantes ajoutées aux fibres, celles-

ci renforcent ce type de liaisons. Ceci suggère que les fines vivantes ont une bonne capacité à former des liaisons avec les fibres lorsqu'elles sont à une concentration moyenne dans la pâte. A une concentration plus élevée que 20%, elles atteignent un maximum d'efficacité et ne peuvent plus améliorer les interactions entre les fibres. Ce maximum correspond à une concentration où les fines vivantes sont trop nombreuses et saturent les sites disponibles pour faire des liaisons interfibres. Dans le cas des fines mortes, on constate que ces deux propriétés mécaniques n'évoluent quasiment pas avec l'ajout en pourcentage croissant de ces fines, par rapport à une feuille uniquement fabriquée à partir de fibres raffinées. Ceci suggère que les fines mortes ont une capacité moindre à renforcer les liaisons interfibres dans le papier que les fines vivantes.

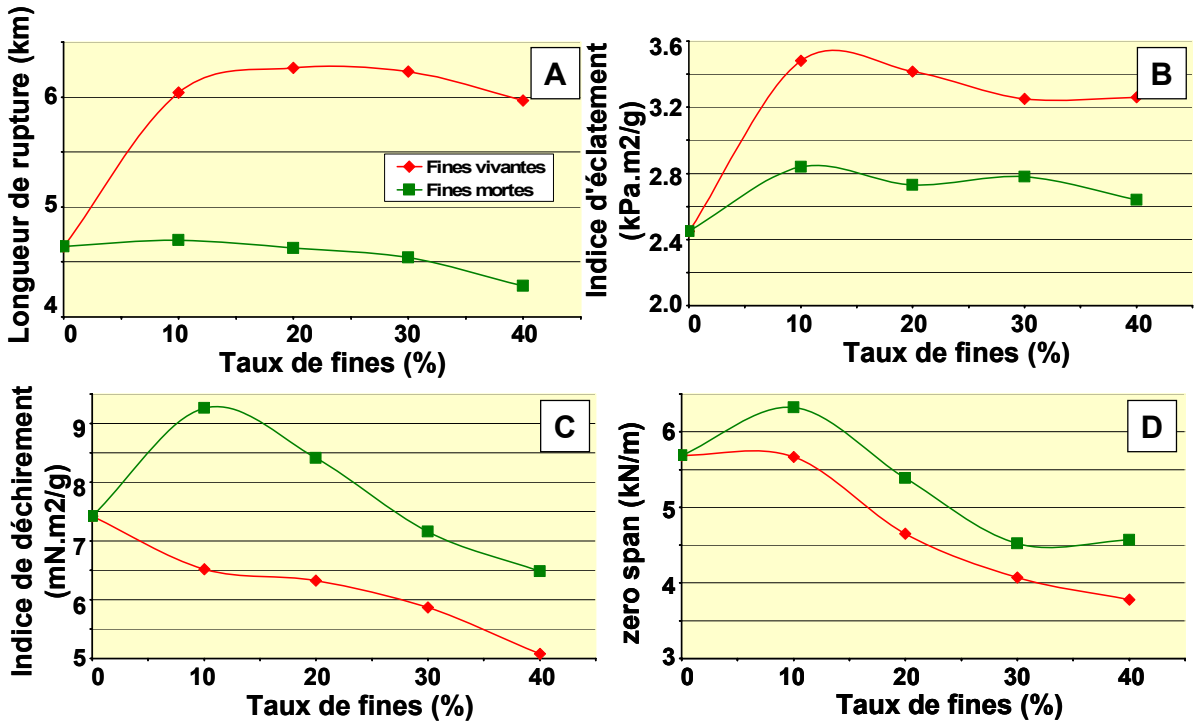


Figure 98 : Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de fibres blanchies raffinées et d'éléments fins vivants ou morts issus de la même pâte raffinée que les fibres mais incorporés en différents pourcentages. A- longueur de rupture (km), B- indice d'éclatement (kPa.m^2/g), C- indice de déchirement (mN.m^2/g), D- zéro span (kN/m).

Les graphiques représentant l'évolution de l'indice de déchirement et du zéro span des papiers (Figure 98, C et D) montrent une diminution de ces deux propriétés avec l'augmentation de la quantité de fines vivantes dans le papier. Le zéro span est considéré comme une propriété du papier qui n'est pas dépendante des liaisons interfibres (Zhang et al., 2004). Cependant, on peut voir que les éléments fins vivants tendent à faire baisser la

résistance intrinsèque des fibres. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption des fines dans les espaces, les interstices dus aux délaminations de la paroi des fibres. La présence des fines pourrait altérer les fortes associations existant entre les lamelles de cellulose pendant la formation du papier et ce phénomène serait de plus en plus important avec l'augmentation de la proportion de fines dans la pâte. Pour l'indice de déchirement, la résistance des fibres serait moins importante puisque ces dernières pourraient être fragilisées par la pénétration des éléments fins dans leur structure microfibrillaire. De plus, l'énergie requise pour déchirer un papier qui a de plus en plus de fines est beaucoup moins importante que celle utilisée pour un papier fabriqué à partir de fibres seules car il est plus facile de casser les liaisons entre de petits éléments que de casser celles qui se situent entre les fibres (Cochaux, 1994).

Concernant l'ajout de fines mortes dans la pâte, on constate qu'à faible dose (jusqu'à 10%), le zéro span et l'indice de déchirement du papier augmentent. Ces éléments fins, d'après l'observation des deux premières propriétés mécaniques, semblent avoir perdu leur potentiel de liaisons aux fibres. Par contre, contrairement aux fines vivantes, ils pourraient n'être adsorbés qu'en faible quantité dans les interstices et les défauts de la paroi des fibres lorsqu'ils sont en faible concentration dans la suspension de fibres, la plupart d'entre eux, restant à l'extérieur des fibres par rétention mécanique. Cette hypothèse sera étudiée en MET dans la suite de ce chapitre. Ce phénomène pourrait ainsi renforcer la structure des fibres et augmenter leur résistance, d'où une augmentation du zéro span, mais aussi de la résistance de la feuille de papier face au déchirement. Cette action positive semble également avoir un effet maximum puisqu'avec plus de 10% de fines mortes ajoutées, ces deux propriétés diminuent.

III-2 Influence des éléments fins sur la porosité du papier

Des mesures de porosité ont été effectuées sur les papiers contenant des éléments fins vivants ou morts en pourcentages croissants selon deux méthodes.

La première série de mesures a été réalisée à partir d'un appareil développé au CTP par Florence Girard permettant d'estimer la porosité à l'eau des papiers. Chaque mesure consiste à déposer une goutte d'eau d'un volume de 3,6µL sur une éprouvette de papier et à évaluer le temps nécessaire pour une absorption complète. Ceci permet d'apprécier la cohésion interne du papier car si le papier est constitué d'éléments (fibres + fines) qui n'établissent pas

beaucoup de liaisons entre eux, celui-ci va être poreux et l'eau va passer facilement au travers. Au contraire, si les fibres et les éléments fins ont un contact serré, l'eau aura des difficultés à pénétrer le papier.

La Figure 99 a été établie à partir de plusieurs films réalisés lors du dépôt de la goutte d'eau sur les différents papiers pendant 36 secondes. Des arrêts sur image ont été effectués à différents temps (6, 16, 26 et 36 secondes) pour observer la vitesse d'absorption de la goutte dans le papier en fonction du taux d'éléments fins présents dans sa composition. Pour les deux types d'éléments fins, on constate que plus ils sont nombreux dans le papier et moins l'eau passe rapidement dans la feuille. Par contre, on peut voir des différences dans la vitesse d'absorption de l'eau entre les fines vivantes et les fines mortes à partir d'un taux de 20% de fines contenues dans le papier : l'eau est absorbée beaucoup plus rapidement avec les fines mortes qu'avec les fines vivantes (Figure 99, cercles rouges). D'une manière générale, les feuilles contenant des éléments fins morts laissent plus facilement pénétrer l'eau par rapport aux feuilles contenant des éléments fins vivants, celles-ci sont donc plus poreuses.

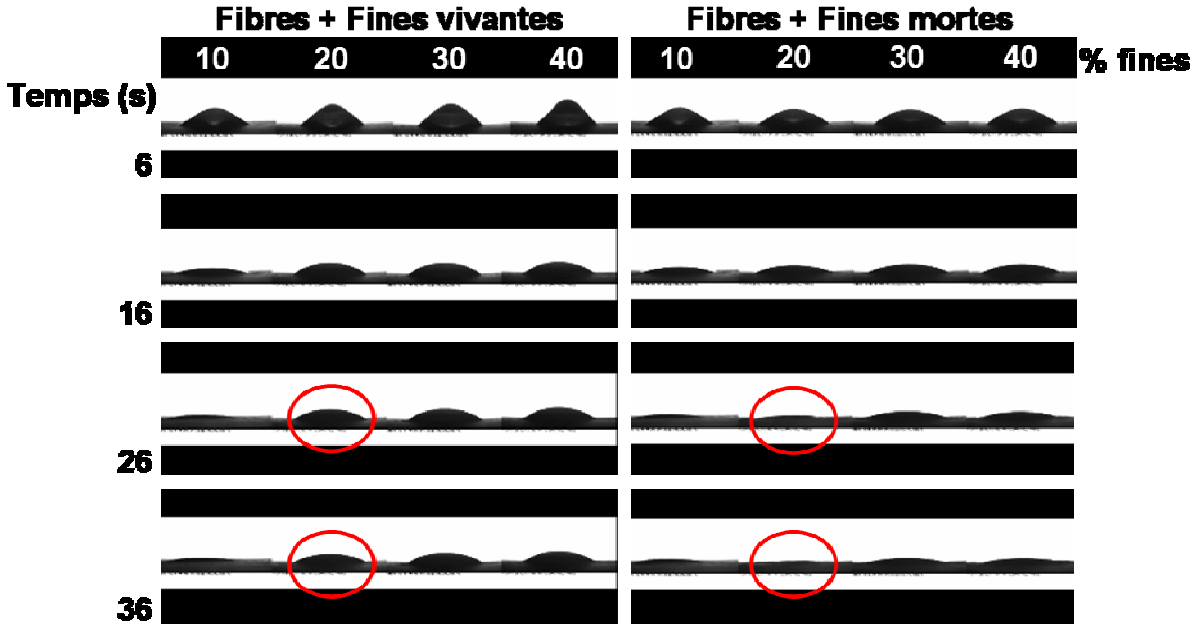


Figure 99 : Evolution de l'absorption d'une goutte d'eau d'un volume de 3,6µl pendant 36 secondes par des feuilles de papier fabriquées à partir d'un mélange de fibres raffinées et de fines vivantes ou mortes en pourcentages croissants (10%, 20%, 30% et 40%).

La deuxième série de mesures a été réalisée également au CTP selon la méthode Bekk (norme ISO 5627/AC1 :2002) et à partir des mêmes échantillons de papier. Cette mesure permet d'évaluer la porosité à l'air du papier et consiste à mesurer le temps, en secondes,

nécessaire pour que 100cm3 d'air traversent une surface de 1cm^2 de papier. Ainsi, plus cette durée est longue, plus l'air a du mal à pénétrer le papier donc ce dernier a une porosité faible.

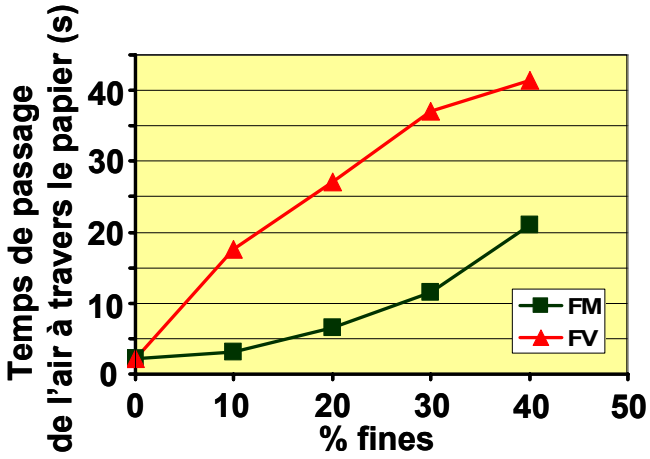


Figure 100 : Evaluation de la porosité Bekk (traversée de 100cm^3 d'air à travers une surface de 1cm^2 de papier) des feuilles de papier fabriquées à partir d'un mélange de fibres raffinées et de fines vivantes ou mortes en pourcentages croissants (10%, 20%, 30% et 40%). La porosité du papier est inversement proportionnelle au temps nécessaire au passage de l'air.

La Figure 100 présente des résultats relativement différents selon que le papier contient des éléments fins vivants ou morts. Dans les deux cas, le temps nécessaire pour que l'air traverse le papier augmente avec le pourcentage d'éléments fins ajoutés et sont en accord avec les résultats trouvés par Seth en 2003. La porosité du papier est donc diminuée. Par contre, si le papier contient des fines vivantes, l'air a plus de difficultés à passer que lorsque le papier contient des fines mortes. Par conséquent, la porosité est plus importante quand le papier est constitué de fibres et de fines mortes.

Les deux techniques employées pour comparer la porosité des papiers fabriqués à partir de fines vivantes ou mortes nous montrent des résultats similaires : le papier est moins poreux lorsque le taux de fines à l'intérieur augmente et il est aussi moins poreux lorsque, pour un même pourcentage ajouté, il contient des éléments fins vivants. Ceci suggère que les éléments fins jouent un rôle important dans la formation du papier puisqu'ils agissent sur sa cohésion interne en augmentant les contacts fibre-fibre dans le papier. Les fines vivantes semblent plus aptes à aider les fibres à se lier les unes aux autres que les fines mortes. Les fines mortes ont perdu de cette capacité au cours de l'étape de séchage qu'elles ont subie et qui a entraîné des effets d'hornification réticulant certains constituants (Fernandez Diniz et al., 2004).

IV- Caractérisation des différents types d'éléments fins

IV-1 Etude micromorphologique des éléments fins

Cette étude a été réalisée par observation des deux types d'éléments fins en microscopie électronique (MEB et MET). Le problème majeur de ces types de microscopie est que beaucoup de techniques de préparation des échantillons impliquent une déshydratation préalablement. Pour la microscopie électronique à balayage, notre but a d'abord été de préserver les caractéristiques morphologiques des éléments fins vivants par rapport aux éléments fins morts qui, par définition, ont déjà subi une étape de séchage afin de les observer sans les sécher par les méthodes conventionnelles. C'est pourquoi les fines ont été déshydratées par la méthode du contournement du point critique (cf. Chap. Matériel et Méthodes, § IV.1) qui est une voie plus douce pour éliminer l'eau des échantillons sans que les microfibrilles de cellulose ne s'associent entre elles et ne forment des agrégats.

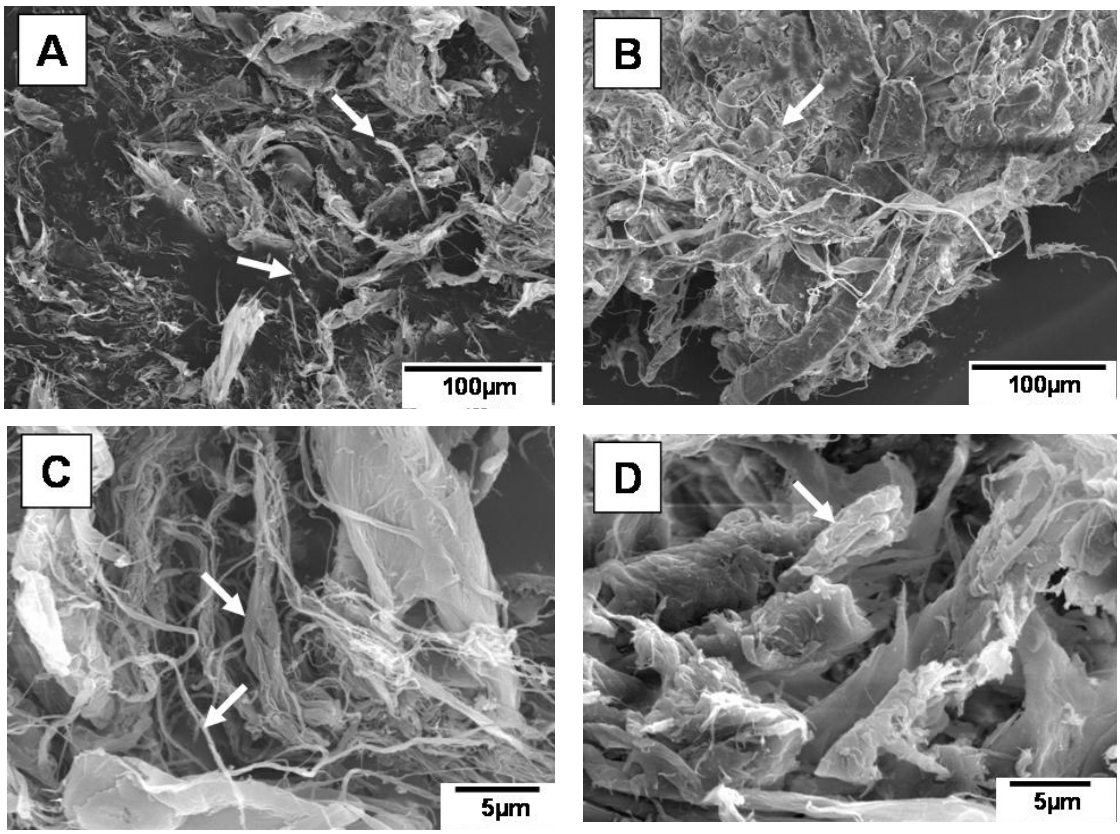


Figure 101 : Etude micromorphologique des éléments fins vivants et morts issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Contournement du point critique, Microscopie Electronique à Balayage [A] à [D]. [A] et [C] Fines vivantes (jamais séchées). [B] et [D] Fines mortes (déjà séchées).

Les photos de la Figure 101 montrent d'abord que les deux types d'éléments fins sont constitués d'éléments de taille variable car certains sont très petits alors que d'autres ressemblent plutôt à de petites fibres comme précédemment décrit par De Silveira et al. en 1996, résultant de l'arrachement par le traitement de raffinage de morceaux entiers de fibres.
On peut également voir des différences typiques entre les fines vivantes et les fines mortes. Les premières sont constituées d'éléments individuels et de structure fine (Figure 101, A et C : flèches) alors que les secondes sont caractérisées par de petits éléments collés les uns aux autres (Figure 101, B et D : flèches). Les groupes de microfibrilles de cellulose existant dans les fines vivantes ont été modifiés en agrégats plus volumineux et plus solides. Il est donc compréhensible que les fines vivantes et mortes ne contribuent pas de la même manière à la formation de la feuille (Görres et al., 1996 ; De Silveira et al., 1996) et aux propriétés mécaniques des papiers.

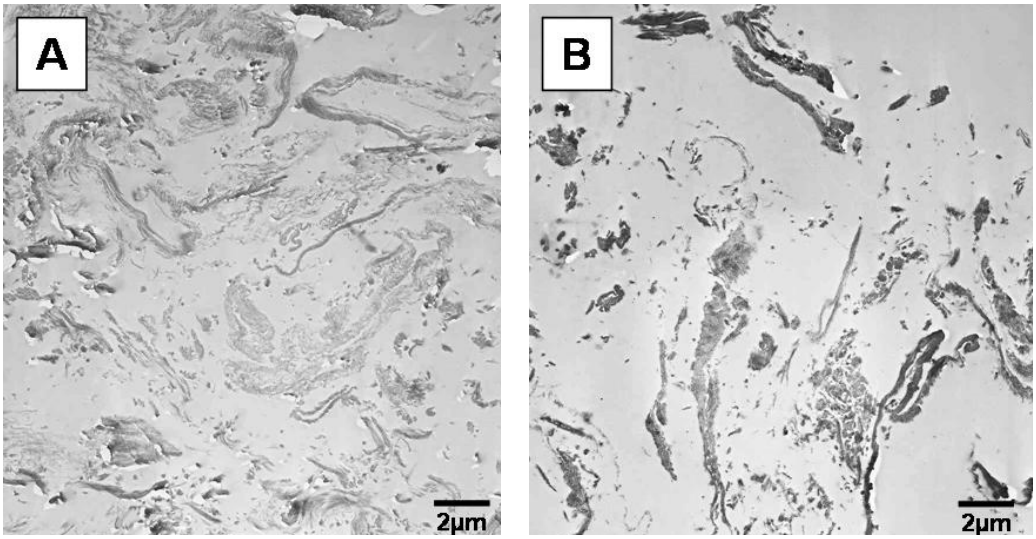


Figure 102 : Etude micromorphologique des éléments fins vivants et morts issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Marquage des polysaccharides pariétaux par le PATAg, Microscopie Electronique à Transmission, faible grossissement [A] et [B]. [A] Fines vivantes (jamais séchées). [B] Fines mortes (séchées).

A plus fort grossissement, en Microscopie Electronique à Transmission, les fines vivantes montrent une organisation microfibrillaire fine dans laquelle les microfibrilles de cellulose sont alignées les unes aux autres et forment des groupes de tailles variables (Figure 102, A). Les fines mortes, avec l'effet du séchage, paraissent avoir une structure où les microfibrilles de cellulose sont difficilement visibles de manière individuelle puisqu'elles présentent plutôt une organisation en amas compacts (Figure 102, B). Cette différence dans la structure microfibrillaire des deux types de fines pourrait entrer en compte dans les variations de

propriétés mécaniques des papiers observées car des microfibrilles individualisées sont plus aptes à constituer des liaisons avec d'autres éléments que des microfibrilles assemblées entre elles de manière compacte car la surface spécifique capable de se lier est différente. De plus, l'étude de Luukko et Maloney (1999) a montré que des feuilles contenant des éléments fins de structure très microfibrillaire avaient des capacités de résistance à la tension supérieures. Ceci pourrait être lié à la plus grande capacité d'hydratation et de gonflement de ces fines et donc à leur plus grande souplesse. Aussi, la tendance des fines mortes à s'assembler en amas entraîne une différence de taille entre ces derniers et les fines vivantes. Ceci pourrait expliquer leur difficulté à pouvoir s'insérer dans d'éventuels interstices de la paroi des fibres justifiant la différence de comportement du papier dans les mesures de l'indice de déchirement et du zéro span et aussi la plus forte porosité lorsque celui-ci contient 10% de fines mortes par rapport à 10% de fines vivantes.

IV-2 Quantification des hémicelluloses dans les fibres et les éléments fins

Une analyse des carbohydrates présents dans les fibres raffinées et non raffinées ainsi que dans les fines vivantes et mortes a été effectuée sur des échantillons afin de voir si des variations existaient. Chaque échantillon a subi une hydrolyse acide totale selon le protocole indiqué dans le Chapitre « Matériel et Méthodes », § VII.2 pour être ensuite analysé en CPG. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 27) :

	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
Fibres *non raffinées*	**0.7**	**10.0**	**7.0**	**0.3**	**82.0**
Fibres *raffinées*	**0.7**	**8.5**	**6.7**	**0.4**	**83.7**
Fines *vivantes*	**1.3**	**9.2**	**6.1**	**0.4**	**83.0**
Fines *mortes*	**0.9**	**9.9**	**6.1**	**0.4**	**82.7**

Tableau 27 : Composition en carbohydrates des fibres non raffinées et raffinées et des fines vivantes et mortes. Les quantités sont exprimées en %.

Les taux de carbohydrates obtenus pour chaque fraction sont à peu près similaires et sont en accord avec de précédentes analyses (Liitiä et al., 2000). A cause des procédés chimiques, les proportions en xylanes et glucomannanes dans la pâte kraft blanchie sont inférieures à celles rencontrées dans les fibres de bois de résineux à l'origine de cette pâte (cf. Chap. Etude bibliographique, « Caractéristiques analytiques… », § III.1, Tableau 1). La faible diminution de la teneur en xylanes et en glucomannanes dans les fibres raffinées par rapport à la teneur dans les fibres non raffinées pourrait indiquer qu'une fraction d'hémicelluloses a été éliminée au cours du procédé de raffinage par la production d'éléments fins en suspension provenant de l'arrachage de morceaux de la paroi des fibres. Or, les fines vivantes libérées pendant cette étape ont une proportion en hémicelluloses inférieure à celle des fibres dont elles proviennent. Ceci suggère qu'une partie des hémicelluloses perdues par les fibres a du être libérée dans la suspension elle-même.

Des immunomarquages ont également été effectués sur les éléments fins vivants et morts afin de visualiser des variations éventuelles dans la localisation des xylanes et des glucomannanes. On sait en effet que des phénomènes de solubilisation et de re-déposition des hémicelluloses surviennent et modifient le taux d'hémicelluloses à la surface des fibres (Mora et al., 1986).

La Figure 103 montre une distribution homogène des xylanes dans les fines vivantes et mortes (Figure 103, A et B) ainsi que des glucomannanes (Figure 103, C et D). Il ne semble donc pas que le séchage ait une influence sur les hémicelluloses dans les éléments fins.

A l'inverse, il a été démontré que les hémicelluloses gênaient l'hornification dans les fibres pendant le séchage (Oksanen et al., 1997 ; Law et al., 2006). Par conséquent, leur plus faible teneur dans les fines par rapport aux fibres (Tableau 27) pourrait être un facteur favorisant le phénomène d'hornification irréversible dans les fines vivantes créant ainsi des fines mortes. L'hornification devrait être particulièrement importante dans les fines de structure très microfibrillaire dans laquelle chaque microfibrille individuelle représente une grande surface spécifique pouvant être réduite par leur agglomération et leur resserrement pendant le séchage (Suurnäkki et al., 1997). Les éléments fins seraient plus facilement atteints par le phénomène d'hornification que les fibres.

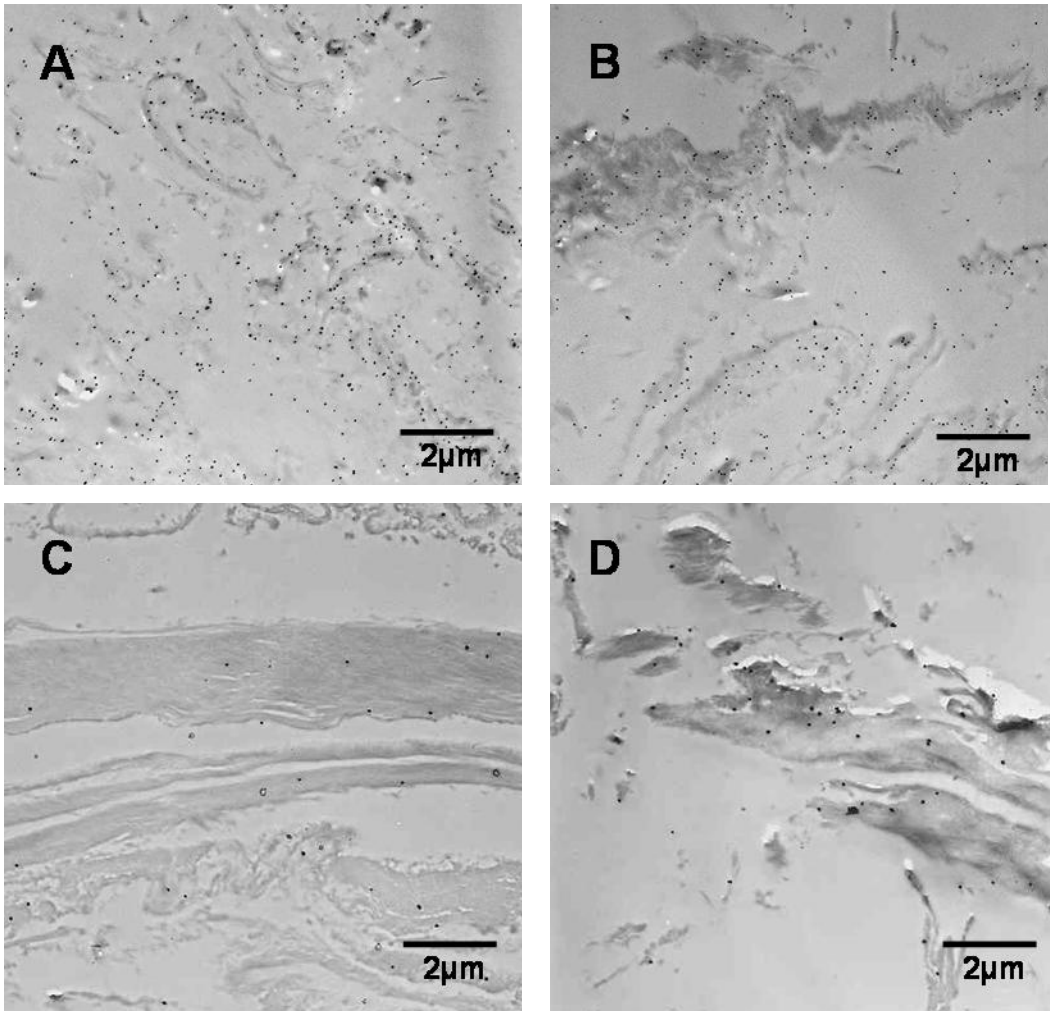


Figure 103 : Observation de la distribution pariétale des xylanes et des glucomannanes dans des éléments fins vivants (jamais séchés) et morts (séchés) issus d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Immunomarquage des xylanes (en haut) et des glucomannanes (en bas) (points noirs), Microscopie Electronique à Transmission [A] à [D]. [A] Fines vivantes + anti-xylane. [B] Fines mortes + anti-xylane. [C] Fines vivantes + anti-glucomannane. [D] Fines mortes + anti-glucomannane.

Au final, nous avons vu que ni la composition chimique, ni la distribution ultrastructurale des hémicelluloses ne pouvaient expliquer les différences de propriétés physiques du papier observées entre l'ajout d'éléments fins vivants et morts dans la suspension de fibres. Il semble plutôt que ces changements soient dus à leurs caractéristiques morphologiques respectives (cf. Chap. V, § IV.1), facteurs très importants pouvant influencer leur comportement vis-à-vis des fibres dans la formation de la feuille de papier.

IV-3 Etude de la variation de la cristallinité de la cellulose dans les éléments fins par CP/MAS ^{13}C RMN

Des variations dans la composition et la structure de la fibre influencent l'association des chaînes de cellulose en microfibrilles et fibrilles (Duchesne et al., 2001). Des études en spectroscopie RMN du solide (RMN/^{13}C) ont montré que les procédés de mise en pâte et le séchage affectaient la cristallinité de la cellulose (Hemmingson and Newman, 1995 ; Liitiä et al., 2000 ; Newman, 2004). En utilisant les résultats obtenus par différentes techniques analytiques comme la MET, la diffraction aux rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la RMN du solide (RMN/^{13}C), il a été montré que la cristallinité de la cellulose augmentait pendant la mise en pâte (Liitiä et al., 2003). Actuellement, la différence de cristallinité de la cellulose entre les fines et les fibres est très controversée car d'un côté, la spectroscopie RMN a révélé une cristallinité plus faible dans les éléments fins que dans la pâte entière (fines + fibres) (Leary et al., 1986, Hult et al., 2000, Liitiä et al., 2000) alors que d'un autre côté, l'IRTF a suggéré le contraire (Wistara et al., 1999). Des résultats aussi contradictoires pourraient être dus à la contribution des hémicelluloses dans l'évaluation de la cristallinité de la cellulose par la technique de RMN C^{13}.

Les proportions des différents polymorphes de cellulose cristalline sont affectées par la mise en pâte et des réorientations peuvent se produire changeant les angles des fibrilles (Hult et al., 2003). Les rapports de cellulose Iα/Iβ sont à peu près équivalents dans les fines et les fibres mais la proportion relative de cellulose II est supérieure dans les fines par rapport aux fibres (Liitiä et al., 2000).

Les spectres que nous avons obtenus par RMN-C^{13} CP/MAS pour les fibres non raffinées et raffinées, et pour les fines vivantes et mortes, ont été analysés par déconvolution des signaux provenant des carbones C1, C4 et C6 selon Heux et al. (1999). L'analyse de la forme des différents signaux a permis d'évaluer les contributions respectives de la **cellulose amorphe (a)** et de la **cellulose cristalline (c)** à partir desquelles les **indices de cristallinité (CI)** ont été calculés (Tableau 28) selon le rapport de la surface représentant la cellulose cristalline vis-à-vis de la surface totale du signal (Heux et al., 1999) :

$$\mathbf{CI = c / [c + a]}$$

	Fibres Non Raffinées	Fibres Raffinées	Fines vivantes	Fines mortes
C1	**0.79**	**0.58**	**0.70**	**0.81**
C4	**0.50**	**0.41**	**0.26**	**0.22**
C6	**0.75**	**0.59**	**0.19**	**0.20**

Tableau 28 : Indice de cristallinité (IC) de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées et les fines vivantes et mortes où IC=c/(c+a).

L'observation des signaux C1, C4 et C6 a montré (Figure 104) que le taux de cellulose cristalline dans les éléments fins est plus faible que dans les fibres. On peut également déduire que les fibres raffinées ont une cellulose moins cristalline que les fibres non raffinées. Ces deux dernières constatations peuvent être dues à une dégradation mécanique partielle des cristallites pendant l'action du raffinage d'où une cristallinité de la cellulose plus faible chez les fibres raffinées et les éléments fins par rapport aux fibres non raffinées.

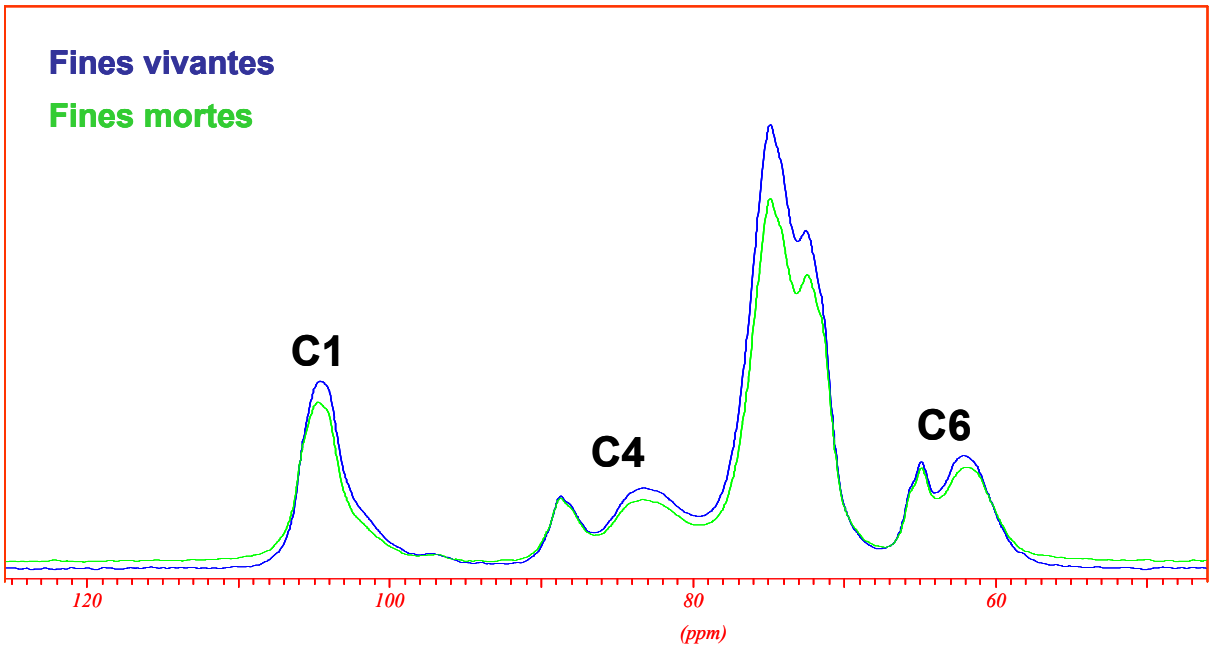


Figure 104 : Spectre RMN/^{13}C de la cellulose contenue dans les fines vivantes et mortes.

Aucune différence significative n'a été observée entre les fines vivantes et les fines mortes (Tableau 28). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par l'étude de Newman (2004) qui a utilisé une approche similaire montrant qu'aucun changement irréversible ne pouvait être associé spécifiquement au séchage des pâtes et à leur réhumidification.

V- Etude de l'interaction des fines avec les fibres

Les éléments fins issus du procédé de raffinage sont des particules de petite taille (c.a. 106µm) comparés à la taille d'une fibre (plusieurs mm) (Luukko and Maloney, 1999), de formes et de caractéristiques variées (Luukko and Paulapuro, 1999). Parmi ceux-ci, certains peuvent être de structure très microfibrillaire car ils proviennent de l'arrachement mécanique de morceaux de la paroi des fibres et sont d'une importance cruciale puisqu'ils interagissent étroitement avec ces dernières lors de la formation de la feuille de papier, influençant ses propriétés physiques.

Jusqu'à présent, les études précédemment réalisées ont surtout eu lieu sur les éléments fins de pâte mécanique (De Silveira et al., 1996, Görres et al., 1996, Luukko, 1998 ; Luukko and Maloney, 1999 ; Sirviö et al., 2003). Pour comprendre comment les éléments fins, de nature cellulosique, contribuent aux associations des fibres et influencent la formation de la feuille de papier, il est nécessaire de visualiser leur mode d'interaction avec les fibres à l'échelle microscopique à haute résolution comme la microscopie électronique à transmission. Des méthodes pour marquer la cellulose en microscopie optique et en microscopie à fluorescence ont déjà été employées.

Une autre approche en MEB a également été mise au point, utilisant la rétro-dispersion des électrons permettant la visualisation d'éléments fins halogénés avant leur ajout à une préparation de fibres longues (De Silveira et al., 1996). Les méthodes permettant de marquer spécifiquement la fraction des microfibrilles de cellulose avec des atomes lourds pour une observation en MET sont rares car la difficulté est de différencier les fines microfibrillaires cellulosiques vis-à-vis des fibres de cellulose elles-mêmes. Dans notre étude, nous avons donc développé une nouvelle méthode de marquage pour la MET, permettant de marquer spécifiquement les éléments fins, vivants ou morts, avant qu'ils ne soient ajoutés aux fibres, révélant ainsi leur distribution parmi des composés cellulosiques de plus grande taille (les fibres).

V-1 Interaction Fines-Fibres en Microscopie Optique

V.1.1 Principe de la méthode

Afin de localiser grossièrement les éléments fins vivants et morts par rapport aux fibres lorsqu'ils sont mélangés pour former une pâte, ceux-ci ont été différenciés des fibres par une coloration préalable au bleu Astra avant leur réintroduction. Ainsi, le protocole suivant a été réalisé sur une petite quantité de chaque type d'éléments fins. 2 à 3 gouttes d'une solution de bleu Astra 0.1% dans l'eau distillée ont été appliquées sur chaque échantillon pendant 8 à 10 minutes. Celles-ci ont alors été rincées plusieurs fois à l'eau distillée. Ensuite, une portion d'éléments fins (environ 10% par rapport à la quantité de fibres) a été mélangée à une fraction de fibres. Un prélèvement a été effectué puis déposé sur une lame de verre et une goutte de milieu de montage (Biomount Cat. No. 17894, EMS) a été délicatement posée sur le prélèvement. Celui-ci a été recouvert par une lamelle en verre. Les lames ont été observées avec un microscope optique (Microscope droit Zeiss Axioplan 2). Les éléments cellulosiques apparaissent colorés en bleu par le bleu Astra alors que les fibres apparaissent non colorées.

V-1.2 Observations

A faible grossissement, on peut observer que les fines vivantes et mortes semblent étroitement liées aux fibres d'une manière générale (Figure 105) car la coloration bleue qui les caractérise est localisée sur la plupart d'entre elles.

On peut voir que les éléments fins vivants sont distribués de manière fine à la surface des fibres, même si leur présence est irrégulière puisque certaines zones des fibres n'ont pas de coloration (Figure 105, A). Les éléments fins morts semblent plutôt se regrouper en amas par endroits d'où une coloration plus foncée et sont concentrés dans certaines zones de la préparation (Figure 105, B). La présence d'amas amène à penser que toutes les fines ne sont pas fixées aux fibres dans la pâte et pourraient donc agir comme agents de remplissage lors de la formation du papier (De Silveira et al., 1996 ; Görres et al., 1996 ; Sirviö et al., 2003).

A plus fort grossissement, on constate que les deux types d'éléments fins ne présentent pas de différence notable dans leur position sur les fibres (Figure 105, C et D). Bien que la

résolution du microscope optique soit assez faible pour observer de si petites particules, on peut voir que chaque catégorie de fines épouse les aspérités et les défauts de la surface des fibres car la coloration n'est pas du tout homogène. Certaines zones ne semblent pas avoir de fines alors que d'autres surfaces plus chaotiques en sont recouvertes.

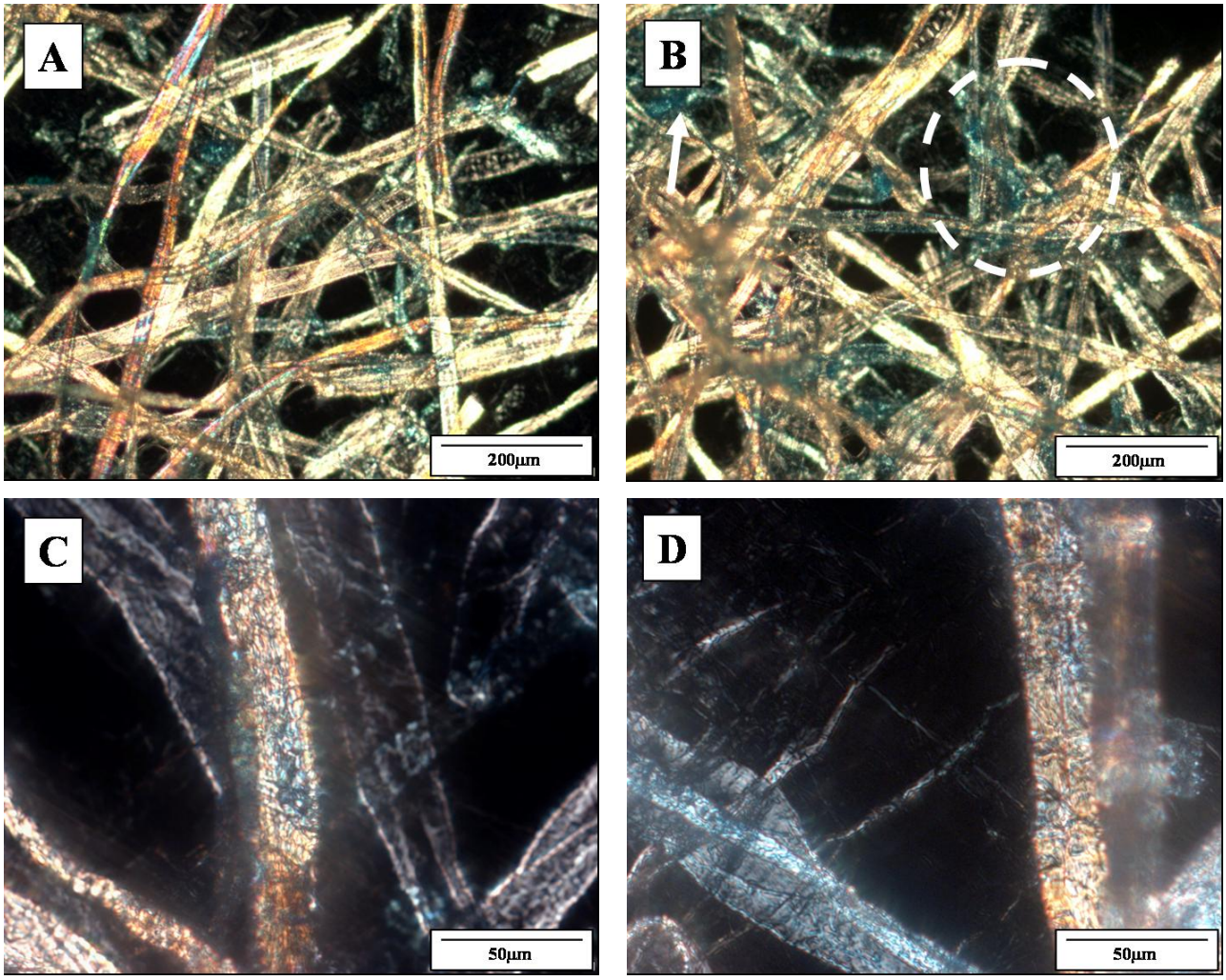


Figure 105 : Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués au Bleu Astra et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Microscopie photonique (optique) [A] à [D]. [A] et [C] Fines vivantes (jamais séchées) + fibres raffinées. [B] et [D] Fines mortes (séchées) + fibres raffinées. [B] Regroupement en amas des fines mortes (cercle en pointillés et flèche).

V-2 Présentation d'une nouvelle méthode de marquage utilisée pour la localisation des éléments fins sur les fibres : le PARA-Gold

Le but de cette nouvelle méthode de marquage est de localiser la position des éléments fins sur les fibres lorsqu'ils sont mis en présence. Les éléments fins sont pré-marqués avant leur introduction dans la suspension fibreuse et le marquage est alors terminé. De ce fait, seuls les éléments fins sont visibles de manière spécifique. La révélation du marquage se fait de manière différente selon le type de microscopie que l'on utilise pour observer les interactions fines-fibres.

V.2.1 Principe de la méthode

Cette méthode utilise la haute affinité de l'avidine pour la biotine (constante de dissociation d'environ 10^{-15}) qui assure une forte association de l'avidine pour le substrat biotinylé. La séquence de réaction est basée sur l'oxydation ***partielle*** par l'acide périodique des résidus glucose liés β(1→4) des chaînes de cellulose générant des groupements di-aldéhydiques, suivie d'une amination réductive puis d'une association au complexe spécifique biotine /streptavidine, afin de marquer de manière très sélective les éléments fins. Cette suite de réactions chimiques : **P**eriodic **A**cid oxidation, **R**eductive **A**mination and **Gold** labeling a conduit à appeler cette méthode, **la méthode PARA-Gold**. Cette méthode peut être facilement adaptée à l'utilisation de différents modes de microscopie en changeant le type de couplage de la streptavidine, avec de l'or colloïdal par exemple pour la MET ou la MEB ou une sonde fluorescente pour la microscopie confocale.

La première étape des réactions successives de cette méthode consiste à marquer les chaînes de cellulose par une oxydation par l'acide périodique des cycles de glucose afin de produire des groupes aldéhydiques. Ces derniers proviennent de l'ouverture au niveau de la liaison carbone-carbone entre C2 et C3 (Figure 106). Au cours de la seconde étape, les groupes aldéhydiques sont biotinylés par une réaction d'amination réductrice par un dérivé aminé de la biotine et le cyanoborohydrure de sodium $NaBH_3CN$ comme décrit par Kim et al. (Kim et al., 2006).

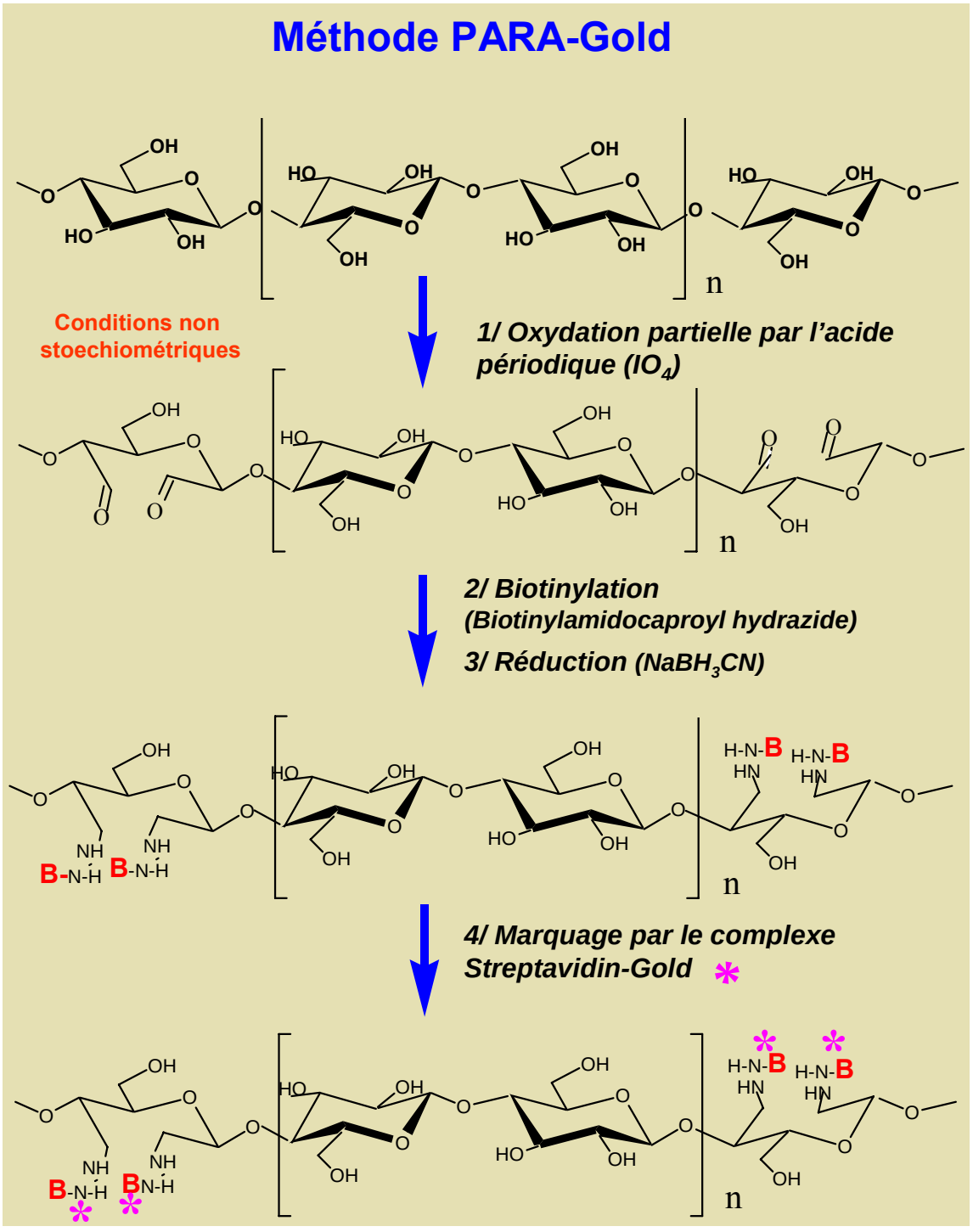


Figure 106 : Réactions successives conduisant au marquage PARA-Gold de la cellulose. L'ordre implique la génération de quelques groupes aldéhydiques distribués de manière aléatoire par une oxydation partielle par l'acide périodique. Les groupes carbonyles sont alors couplés à la biotine par amination réductive avec un dérivé hydrazide de la biotine (BACH) et $NaBH_3CN$. Dans la dernière étape correspondant à la visualisation des molécules marquées, la biotine est complexée à la streptavidine conjuguée à l'or pour la microscopie électronique ou à la streptavidine FluoProbes 630 pour la MCBL.

Le réactif de biotinylation utilisé dans la réaction est le Biotine Amide Caproyl Hydrazide (BACH) qui subit une addition nucléophile sur l'atome de carbone de la fonction aldéhyde avec la formation d'un intermédiaire iminium (base de Schiff) qui est ensuite réduit par le $NaBH_3CN$ (Figure 107). Cette dernière partie de la réaction est l'étape rapide (= amination réductrice).

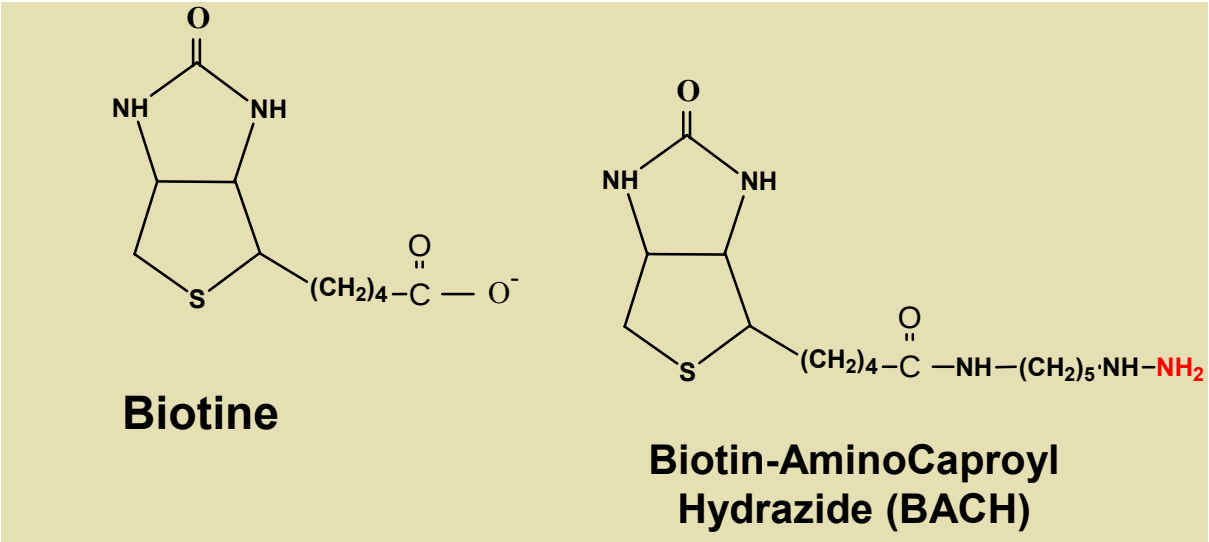


Figure 107 : Le réactif de biotinylation utilisé dans la méthode du PARA-Gold est le BiotinAmideCaproyl Hydrazide (BACH, à droite) issu de la biotine (à gauche) qui subit une addition nucléophile sur l'atome de carbone de la fonction aldéhyde avec la formation d'une base de Schiff iminium intermédiaire qui est ensuite réduite par le $NaBH_3CN$.

La deuxième partie de la séquence de réactions utilise l'affinité de l'avidine pour la biotine. Un complexe se forme entre la cellulose marquée avec le dérivé BACH et la streptavidine commerciale conjuguée à différents marqueurs ou sondes adaptés au type de microscopie à utiliser : optique, confocale ou électronique. Nous avons utilisé la streptavidine FluoProbes 630 (FP-AU2870-INTERCHIM) et la streptavidin-Gold 10nm (à partir de Streptomyces avidinii, S9059-SIGMA) pour visualiser les éléments fins marqués en microscopie confocale à balayage laser (MCBL) et en microscopie électronique, respectivement. Comme pour d'autres complexes à l'or colloïdal, les particules d'or opaques aux électrons peuvent être observées aussi bien en microscopie électronique à balayage (MEB) qu'en microscopie électronique à transmission (MET).

V.2.2 Méthode expérimentale

Une fraction d'éléments fins a été séparée des fibres après raffinage de la pâte (cf. « Matériel et Méthodes », § I.1.4). Une partie de ces éléments fins a été conservée à l'état humide (fines fraîches) et l'autre partie a été séchée à 105°C pendant 1 heure (fines mortes) avant d'être remise en suspension dans l'eau. Les fines mortes ont été séparées les unes des autres par désintégration et pulpage. Des fibres ont également été récupérées et conservées en solution. Une faible quantité des deux types d'éléments fins (fines fraîches et mortes) ainsi que des fibres est placée dans un petit carré de toile à bluter de maille 20µm.
Chaque échantillon est disposé dans un pilulier de 2mL contenant une solution de Na BH_4 1%, à température ambiante pendant 3 à 4 heures. Chaque pilulier doit être agité régulièrement pour favoriser les contacts avec le réactif. Ce prétraitement de réduction est destiné à éliminer les groupes aldéhydiques déjà présents et qui pourraient réagir dans la suite de la méthode. Les échantillons sont rincés abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Pour préserver la structure de la cellulose, il est important d'utiliser l'action de l'acide périodique de manière à ce que **seul un nombre limité de résidus glucoses soient oxydés**. Pour cela, plusieurs conditions d'oxydation sont testées. Les échantillons sont placés dans des piluliers de 2mL contenant soit une solution d'acide périodique 2%, soit 5% pendant des durées différentes (30, 60 et 120 minutes) à 20°C et à l'obscurité pour préserver les échantillons d'une oxydation excessive et déterminer les meilleures conditions d'oxydation pour notre expérience. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés au méthanol absolu par 3 bains de 10mn.

Le réactif de biotinylation est préparé par mise en présence de 45mg de BiotinAmideCaproyl Hydrazide (BACH : Biotinamidohexanoic acid hydrazide B3770-SIGMA), 4.5mg de cyanoborohydrure de sodium $NaBH_3CN$ (Kim et al., 2006), 750 µL d'acide acétique et 15mL de méthanol absolu. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 minutes. Les échantillons sont placés dans des piluliers contenant 6 à 7 grains de tamis moléculaire 3Å et sont immergés dans 2.5mL de réactif BACH, pH 4-5. Les piluliers sont mis dans un four à 50°C pendant 16 heures. A leur sortie, les éléments fins sont rincés abondamment avec du méthanol absolu puis à l'eau distillée.

A ce stade, les échantillons d'éléments fins biotinylés peuvent être traités de manière différente selon le type de microscopie que l'on veut employer par la suite et avant réintroduction dans une suspension de fibres.

V.2.2.1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Des quantités identiques de fines fraîches et de fines mortes sont mises en suspension avec une quantité de fibres de manière à ce que le pourcentage d'éléments fins représente environ 10% par rapport aux fibres car ce sont les taux généralement observés en industrie papetière.

Après avoir été mélangé, chaque mélange fines-fibres est soumis au procédé de fixation aldéhydique, déshydratation et d'imprégnation dans la résine comme décrit dans la partie « Matériel et Méthode », § V avant d'être inclus dans une capsule de gélatine. La suite du marquage a lieu sur coupes ultrafines de 50nm d'épaisseur récupérées sur anneaux en plastique.

Chaque anneau est mis à flotter sur des gouttes de 50µL de chaque réactif. Deux rinçages de 5 minutes sont effectués sur du PBS 0.01M. Les anneaux sont transférés sur du PBS/gélatine de poisson (Sigma) 0.2% pendant 30 minutes puis mis à incuber sur une goutte de streptavidine-Gold (Streptavidin-Gold 10nm from Streptomyces avidinii S9059-SIGMA) diluée avec du PBS/gélatine de poisson 0.2% pour obtenir diverses concentrations (1/50^{e}, 1/100^{e} et 1/200^{e}), pendant 1 heure dans un four à 37°C. Les coupes sont rincées brièvement sur deux gouttes d'eau distillée, puis 3 fois 5 minutes avant d'être transférées sur des grilles en cuivre. Après séchage, les grilles sont placées sur une goutte d'acétate d'uranyle 2.5% pendant 2mn30 puis rincées sur une goutte d'eau distillée et séchées.

V.2.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Des fines de chaque type sont réintroduites dans une suspension de fibres selon les mêmes conditions que celles utilisées en MET. Chaque mélange est transféré dans des piluliers en plastique de manière à être immergé par les différentes solutions. Les échantillons sont placés dans une solution de PBS/gélatine de poisson 0.2% pendant 30mn puis mis à incuber dans une solution de streptavidine-Gold diluée au 1/50^{e} dans les mêmes conditions que pour la MET. Ils sont ensuite rincés 2 fois 15mn dans un bain de PBS 0.01M et 2 fois 15mn dans

l'eau distillée. Les grains d'or couplés à la streptavidine ont une taille de 10nm de diamètre et pour la MEB qui a une résolution beaucoup plus faible que la MET, il est préférable d'amplifier fortement la taille des grains d'or par une intensification à l'argent à l'aide d'un kit commercial (intenSE^{TM} M Silver Enhancement Kit, Amersham Life Science). Les échantillons sont intensifiés 30mn à 25°C et rincés rapidement dans 3 à 4 bains d'eau distillée puis 3 fois 5 minutes. Ces derniers doivent alors subir un séchage par contournement du point critique le plus rapidement possible avant d'être observés en MEB.

V.2.2.3 Microscopie Confocale à Balayage Laser (MCBL)

Le protocole est identique à celui décrit pour la MEB mais le marqueur final est différent puisque une sonde fluorescente couplée à la streptavidine est utilisée à la place de l'or colloïdal. Les échantillons sont placés dans une solution de streptavidine FluoProbes 630 (FP-AU2870-INTERCHIM) diluée au 1/1000^{e} dans les mêmes conditions que pour la MEB. Ils sont rincés 2 fois 15mn dans du PBS 0.01M puis 2 fois 15mn dans l'eau distillée. Un prélèvement est effectué et disposé entre lame et lamelle avec une goutte de milieu de montage (Biomount Mounting Medium, Cat. 17894, BBInternational).

L'observation des échantillons est réalisé selon la méthode décrite dans le Chapitre « Matériel et Méthodes, § III.

V.2.3 Visualisation des éléments fins dans leur interaction avec les fibres

V.2.3.1 Interaction Fines-Fibres en MEB

Pour la microscopie électronique (MEB et MET), les fines ont été marquées par la méthode du PARA-Gold. Les zones correspondant aux éléments fins sont donc visualisables grâce à des grains d'or intensifiés à l'argent.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 108 et montrent que les éléments fins interagissent avec la surface des fibres.

Comme il a déjà été remarqué en microscopie optique, les fines jamais séchées présentent une localisation hétérogène à la surface des fibres avec des zones non marquées et d'autres plus marquées (Figure 108, A). Les fines séchées présentent à nouveau cette organisation en amas où le marquage aux grains d'or est beaucoup plus dense (Figure 108, B).

La Figure 108 C montre la spécificité du marquage des fines par la méthode PARA-Gold car elle représente des fines vivantes qui se sont logées en étant retenues derrière une fibrillation à la surface d'une fibre et on voit bien que seules les fines présentent des grains d'or alors que la fibre n'est pas marquée.

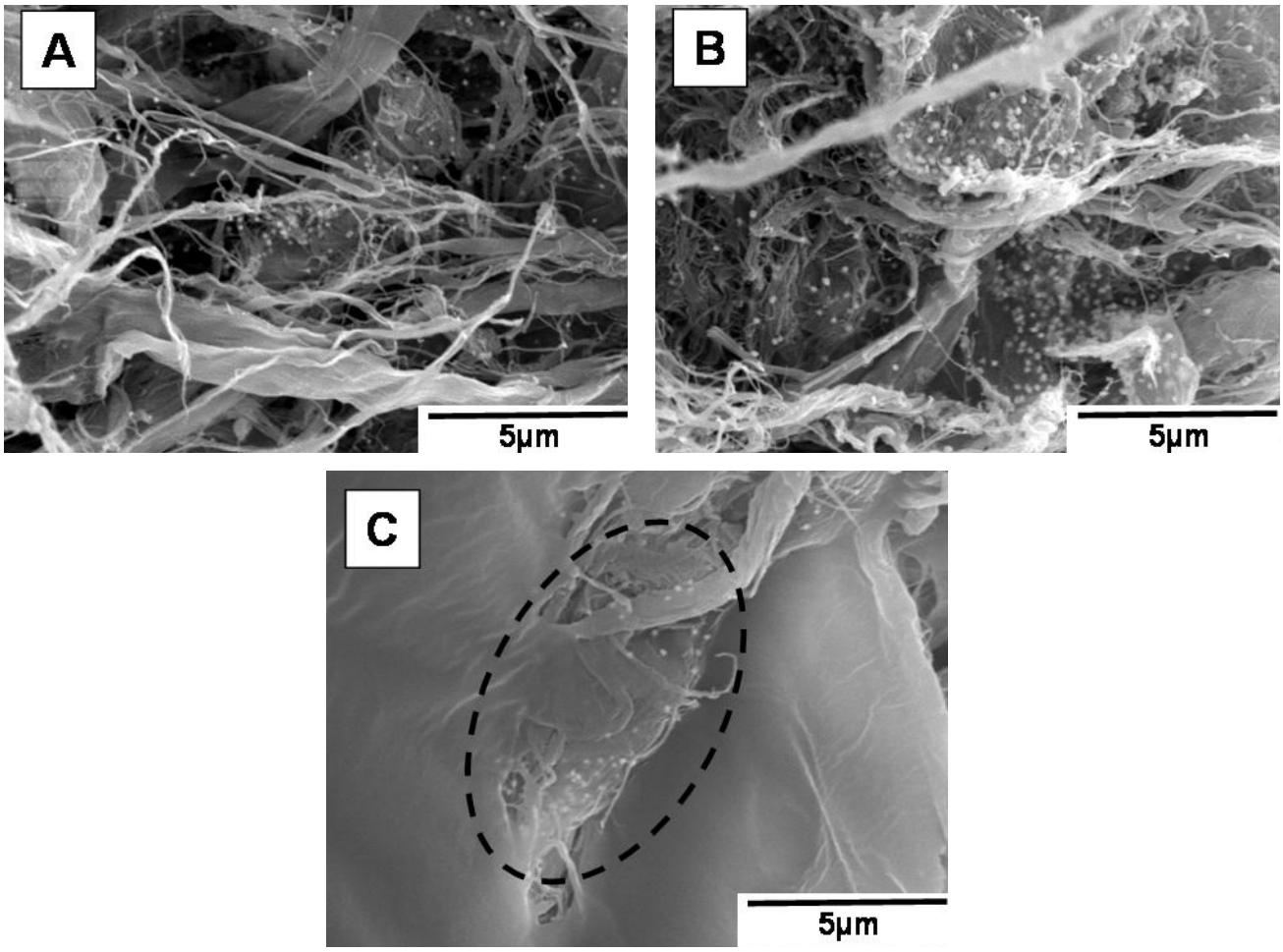


Figure 108 : Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués par la méthode du PARA-Gold et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [A] à [C]. [A] et [C] Fines vivantes (jamais séchées) + fibres raffinées. [B] Fines mortes (séchées) + fibres raffinées.

V.2.3.2 Interaction Fines-Fibres en MBCL

En microscopie confocale (MBCL), les fines ont été marquées par la méthode du PARA-Fluo où, par rapport à la méthode PARA-Gold, le conjugué Streptavidine-Or est remplacé par un conjugué fluorescent. Les zones correspondant aux éléments fins sont visibles grâce à une fluorescence rouge.

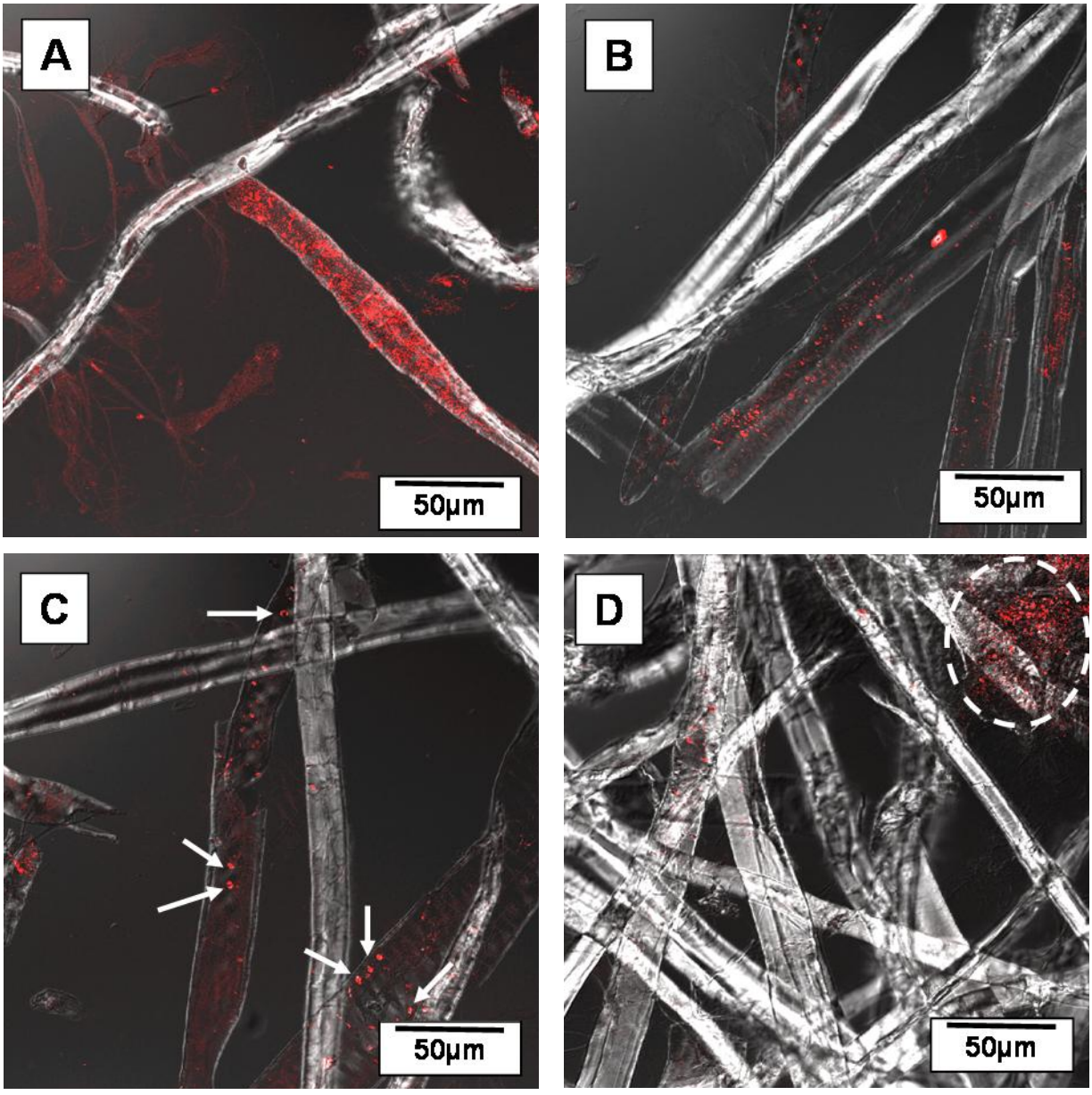


Figure 109 : Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués par la méthode du PARA-Fluo et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Microscopie Confocale à Balayage Laser (MCBL) [A] à [D]. [A] et [C] Fines vivantes (jamais séchées) + fibres raffinées. Localisation abondante et assez régulière à la surface des fibres. [C] Accumulation de fines dans les ponctuations et les reliefs de la surface des fibres (flèches). [B] et [D] Fines mortes (séchées) + fibres raffinées. [D] Localisation plus faible à la surface des fibres et présence d'amas interfibres (cercle en pointillés).

Les photos de la suspension de fibres dans laquelle chaque type d'éléments fins a été incorporé montrent que sur certaines fibres, les fines fraîches sont associées en grande quantité et qu'elles sont dans ce cas distribuées de manière assez homogène (Figure 109, A). De plus, on peut également voir que sur d'autres fibres il n'y a pas de fines en surface ou seulement sur quelques zones. On peut aussi remarquer la présence d'éléments fins non liés aux fibres dans le fond de la photo puisque ces particules de cellulose entièrement marquées par la sonde fluorescente restent libres dans la suspension.

La photo B de la Figure 109 met en évidence la différence de densité de marquage entre une suspension de fibres additionnée d'éléments fins morts et, une suspension de fibres additionnée d'éléments fins vivants. Celle-ci est beaucoup plus faible dans le cas des fines mortes et montre des fibres sans marquage donc sans élément fin en surface, et d'autres où les fines mortes s'accumulent seulement à certains endroits des fibres formant des groupements épars.

La Figure 109 C montre à nouveau l'homogénéité dans l'interaction des fines vivantes à la surface de certaines fibres mais aussi l'accumulation des éléments fins à des endroits spécifiques de la surface comme les ponctuations où la coloration est très intense. Les différentes aspérités qui créent du relief sur la fibre et des emplacements privilégiés pour la fixation des éléments fins peuvent expliquer ces accumulations locales. Ceci confirme les observations en microscopie optique et en MEB.

La Figure 109 D confirme, une fois de plus, la tendance des éléments fins morts à prendre, en plus de leur plus faible interaction avec les fibres, une distribution en amas.

V.2.3.3 Interaction Fines-Fibres en MET

Pour altérer le moins possible la structure d'origine de la cellulose, il est important d'utiliser dans la méthode du PARA-Gold, l'acide périodique, de manière à n'oxyder qu'un nombre limité de résidus glucose. Pour cela, des conditions largement inférieures aux conditions stoechiométriques de la réaction ont été utilisées. Une concentration d'acide périodique de 2% appliquée pendant 2 heures à 20°C et à l'obscurité représente les conditions calculées correspondant à environ 1/100^{e} de la quantité théorique nécessaire pour oxyder tous les cycles de glucose contenus dans un échantillon d'éléments fins. Le meilleur marquage des

éléments fins et leur meilleure localisation sur les fibres ont été obtenus avec ces conditions d'oxydation couplées à l'utilisation du marqueur secondaire Streptavidine-Gold, permettant la réelle visualisation des fines, à une concentration de 1/100^{e}.

D'après la Figure 110, à faible grossissement, on constate que **les éléments fins sont capables de pénétrer à l'intérieur même de la paroi des fibres**, confirmant la théorie évoquée dans le paragraphe III.1 de ce chapitre justifiant l'évolution de certaines propriétés mécaniques du papier. **En effet, des grains d'or sont visibles dans la fibre témoignant de la présence d'éléments fins marqués aussi bien lorsque ces derniers sont vivants que morts. On peut donc supposer que les fines peuvent pénétrer dans les fibres par les défauts se présentant dans leur surface tels que les délaminations et les ouvertures interstitielles dues à la succession de traitements subis par celles-ci (Figure 110, B).** De plus, cette théorie peut être appuyée par l'observation de la place représentée par ces ouvertures défectueuses de la paroi des fibres et pouvant accueillir les éléments fins vivants ou morts. Leur présence, facilement repérable par le marquage au PARA-Gold, permet de voir qu'il existe des limites bien définies dans la forme de ce dernier (Figure 110, A et B, flèches) et suggère que les deux types d'éléments fins sont effectivement inclus dans des cavités de la paroi. Cette remarque atteste aussi, une fois de plus, de la bonne spécificité de notre marquage.

L'observation d'un grand nombre de photos en MET des différentes suspensions fibreuses additionnées d'éléments fins morts ou vivants a permis de dégager une différence dans la fréquence d'interaction entre les deux types de fines et les fibres. En effet, les zones de marquage au PARA-Gold (grains d'or amplifiés à l'argent) sont beaucoup plus fréquentes dans le cas des fines vivantes que dans celui des fines mortes. Ceci signifie que les fines vivantes auraient une plus grande capacité à interagir avec les fibres. De plus, les zones marquées présentent généralement un nombre de grains beaucoup plus important dans le cas des fines vivantes que dans le cas des fines mortes.

Ceci confirme en partie les observations faites en MEB montrant la tendance des éléments fins morts à se lier les uns aux autres et à former des amas alors que les éléments fins vivants restent plutôt individualisés. Les observations faites en MET sur la différence de souplesse entre les deux types d'éléments fins vont dans le même sens. Les fines mortes pourraient avoir plus de difficultés à pénétrer dans les ouvertures de la paroi des fibres à cause de leur

taille importante et leur rigidité causée par le phénomène d'hornification pendant l'étape de séchage (Oksanen et al., 1997 ; Newman, 2004). Les fines vivantes, plus petites et plus souples, pourraient pénétrer dans les fibres plus facilement.

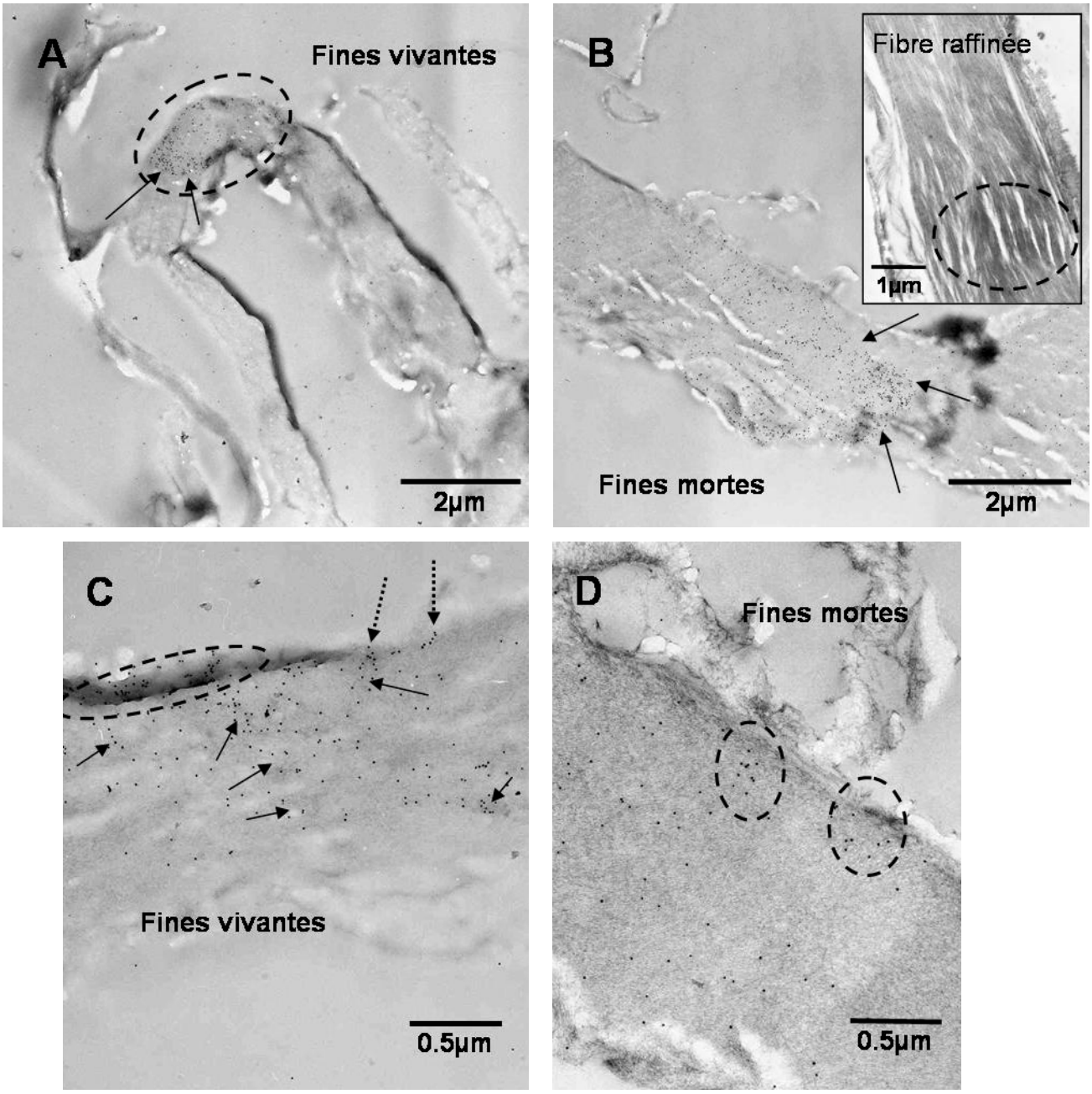


Figure 110 : Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués par la méthode du PARA-Gold et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa. Microscopie Electronique à Transmission (MET) [A] à [D]. [A] et [C] Fines vivantes (jamais séchées) + fibres raffinées. [A] et [B] Localisation très délimitée des fines marquées (flèches). [B] En encart, fibre raffinée marquée au PATAg témoignant de la présence de délaminations dans la paroi par lesquelles les fines peuvent pénétrer (cercle en pointillés). [C] Certains éléments fins vivants sont adsorbés en surface des fibres (cercle et flèches en pointillés) et dans les délaminations de la paroi (flèches pleines). [B] et [D] Fines mortes (séchées) + fibres raffinées. [D] Certaines fines mortes forment des groupes dans les défauts morphologies de la surface des fibres (cercles en pointillés).

A fort grossissement, dans le cas des fines vivantes, les grains d'or sont distribués de manière dispersée dans la paroi des fibres tout en dessinant des parcours bien spécifiques (Figure 110, C) correspondant probablement aux délaminations internes, très étroites, présentes dans l'épaisseur de la paroi des fibres raffinées (Figure 110, B en encart). En effet, en plus d'une présence en surface de la fibre, les fines vivantes sont visibles à l'intérieur même des délaminations ainsi que dans les minuscules ouvertures de la surface. Dans le cas des fines mortes, les grains d'or sont distribués de manière très localisée vers la surface et clairsemée dans la paroi (Figure 110, D).

A cause de leur différence morphologique, les fines vivantes plus flexibles pourraient remplir plus facilement les espaces créés entre les fibrilles de cellulose de la paroi des fibres par des traitements chimiques (cuisson) et mécaniques (raffinage) lors de la préparation de la pâte à papier. Au contraire, les fines mortes, qui ont subi une étape de séchage et les effets d'hornification, sont moins flexibles et, en plus de leur plus grande taille due à leur organisation en amas, seraient plus inaptes à pénétrer entre les structures lamellaires de la paroi. Ainsi, une partie des plus petits d'entre eux s'accumulerait dans les craquelures et les défauts morphologiques de la fibre (Chevalier-Billosta et al., 2008) alors que l'autre partie, s'infiltrerait de manière diffuse dans la paroi des fibres.

VI- Rétention des éléments fins par les fibres dans la pâte à papier

VI.1 Démarche expérimentale

Nous avons évalué le taux de rétention des éléments fins morts et vivants par les fibres dans la pâte à papier et avant la formation de la feuille. Pour cela, nous avons utilisé nos stocks de fines préalablement constitués (cf. Chapitre Matériel et Méthodes, § I.1.4). Nous avons mis en présence 0,25g de fines (vivantes ou mortes) avec 1g de fibres raffinées dans un récipient de 250mL d'eau du robinet, de manière à ce que le taux de fines dans la pâte représente 20% des constituants totaux (Figure 111). Cette suspension a été mise en agitation pendant 10 minutes. Ensuite, ce mélange a été filtré sur un tamis MacNett de maille 200 mesh et le filtrat

récupéré, contenant les fines n'ayant pas été retenues par les fibres, a été mis à sécher dans une étuve à 105°C.

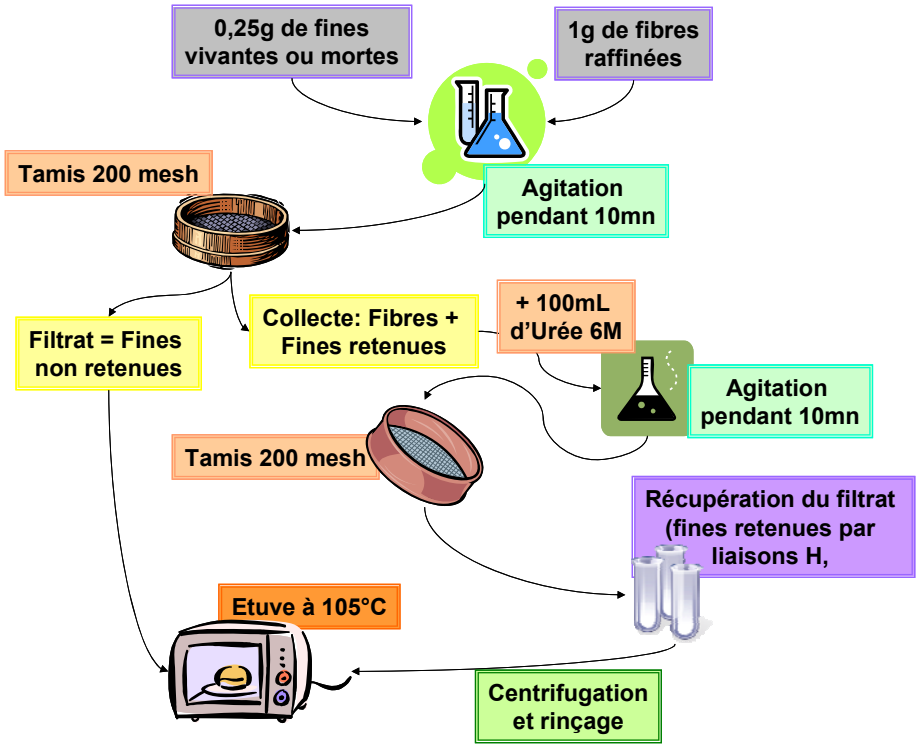


Figure 111 : Schéma du protocole d'étude sur la rétention des éléments fins vivants et morts par les fibres dans une suspension de pâte à papier.

La partie restée sur le filtre a été remise en suspension dans 100mL d'une solution d'Urée 6M, agent chaotropique permettant de casser les liaisons H liant une partie des fines aux fibres. Cette suspension est mise en agitation pendant 10mn et à nouveau filtrée sur le même tamis. Cette fois, le filtrat récupéré contient les fines qui étaient liées par liaisons H aux fibres.

Ce filtrat est centrifugé 5 minutes à 1000 rpm et la phase liquide (urée) au-dessus du culot de fines formé est retirée délicatement. Le culot est ensuite remis en suspension dans de l'eau distillée pour laver les éléments fins de l'urée précédemment utilisée puis la solution est à nouveau mise à centrifuger dans les mêmes conditions. Cette étape est répétée 5 fois de suite pour éliminer toute trace d'urée qui pourrait former des cristaux lors d'un séchage. Après la dernière centrifugation, le surnageant est éliminé et le culot est mis à sécher dans une étuve à 105°C pour être finalement pesé.

VI-2 Résultats

Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 112 ci-dessous :

	Fines vivantes	Fines mortes
Retenues par les fibres (%)	71.2	68.1
Retenues par liaisons H (%)	20.2	13.3
Retenues mécaniquement (%)	79.8	86.7

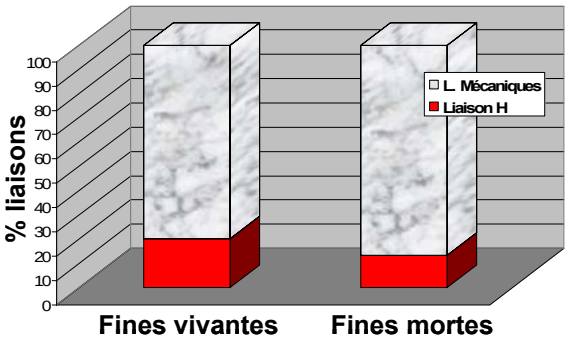


Figure 112 : Taux et mode de rétention des éléments vivants et morts par les fibres pendant la mise en pâte. Les quantités sont exprimées en pourcentage.

D'après ces résultats, on constate que la quantité de fines retenues par les fibres lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau de manière à constituer une pâte, est légèrement supérieure lorsqu'il s'agit de fines vivantes que de fines mortes (Figure 112). Ensuite, il apparaît que parmi ces fines retenues par les fibres, certaines sont liées par des liaisons de type chimique : les liaisons hydrogènes (H), et d'autres de manière mécanique, c'est-à-dire par des interactions physiques entre leur forme et le relief de la surface des fibres. On peut voir que les fines vivantes sont associées plus intimement aux fibres que les fines mortes puisque la quantité retenue par liaisons H est plus importante. Cela signifie que les groupements hydroxyles libres présents à la surface des fines vivantes et capables d'interagir avec ceux de la cellulose de la surface des fibres pourraient être plus nombreux que sur les fines mortes. **Les fines vivantes sont donc plus actives alors que les fines mortes agissent plus passivement dans la formation du réseau fibreux.** Cependant, les fines retenues mécaniquement restent majoritaires quelle que soit leur origine.

Une autre expérience a été réalisée selon la même méthode afin d'observer l'évolution de la rétention des deux types d'éléments fins par les fibres en fonction de leur proportion dans la pâte. Ainsi, pour différentes quantités de fines ajoutées par rapport à 1g de fibres, on obtient les résultats suivants :

Quantité de fines ajoutées à 1g de fibres	0.250		0.500		0.750	
	Fines vivantes	Fines mortes	Fines vivantes	Fines mortes	Fines vivantes	Fines mortes
Rétention totale par les fibres	0.178	0.170	0.430	0.414	0.679	0.638
Retenues par liaisons H	0.036	0.022	0.039	0.028	0.035	0.024
Retenues mécaniquement	0.142	0.148	0.391	0.386	0.644	0.614

Tableau 29 : Taux et mode de rétention des éléments vivants et morts par les fibres pendant la mise en pâte lorsqu'ils sont ajoutés en quantités croissantes à une suspension de 1g de fibres. Les quantités sont exprimées en g.

D'après les données du Tableau 29, on peut voir que la quantité d'éléments fins retenus par les fibres augmente avec la quantité initialement ajoutée, quel que soit le type de fines. De plus, cette quantité retenue est toujours inférieure lorsqu'il s'agit des fines mortes par rapport aux fines vivantes. Parmi les fines retenues, on constate que le taux de celles liées aux fibres par liaisons H est constant quelles que soient la quantité et la nature des fines ajoutées. **Il existe donc une valeur maximale de fixation par liaisons H qui est d'environ 0.035g pour les fines vivantes et 0.024g pour les fines mortes pour 1g de fibres.** Cela signifie que ces taux constants ne proviennent pas des fines elles-mêmes (puisque si leur quantité augmente, la possibilité de liaisons H devrait aussi augmenter) mais qu'ils résultent des fibres dont la quantité est fixe. D'après ces dernières valeurs, on peut dire qu'il y a un effet de saturation des fibres. Les sites disponibles à la surface des fibres mais également à l'intérieur de la paroi, de par les ouvertures créées par les traitements papetiers comme le raffinage, semblent limités et ne pourraient donc accueillir qu'une certaine quantité d'éléments fins. La différence de la valeur de saturation entre fines vivantes et mortes pourrait être expliquée par les observations faites en MET sur la capacité de pénétration des fines plus importante pour les fines vivantes que pour les mortes (Figure 110, C et D). Notre hypothèse sur la nature plus réactive des fines vivantes vis-à-vis des fines mortes est cependant à affiner. Il serait intéressant de mettre au point une autre expérience, dans laquelle une petite quantité de chaque type d'éléments fins serait mise en présence de 1g de fibres non raffinées pour

éliminer le facteur « pénétration dans la paroi » puisqu'une paroi de fibre non raffinée présente peu de défaut d'ouverture à sa surface. Les fines mortes et vivantes seraient donc dans la même situation de surface, avec le même nombre de sites –OH disponibles sur les fibres. Si les résultats obtenus montrent encore une différence dans les quantités de fines retenues par liaisons H, on pourra dire que cette différence est réellement due à une aptitude différente des fines mortes et vivantes à se lier à la surface des fibres.

VII- Action des éléments fins dans le réseau fibreux lors de la formation du papier

Après avoir observé la nature des différents types d'éléments fins, leurs interactions avec les fibres dans la pâte, leur impact dans les propriétés physiques et la porosité du papier, nous avons voulu regarder leur action dans le matelas fibreux formé pendant la fabrication de la feuille de papier. En effet, les éléments fins ont une influence sur la qualité du papier et donc doivent avoir une influence sur sa structure. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur des éléments fins issus de pâte mécanique. Ceux-ci diffèrent des éléments fins issus de pâte chimique puisqu'ils comprennent une proportion de fines microfibrillaires moins importante et, par conséquent, une plus grande quantité de fines floculeuses et volumineuses (Sirviö et al., 2003).

Afin de voir comment agissent les fines vivantes et les fines mortes dans la formation de la feuille de papier, nous avons donc observé l'évolution de l'épaisseur de la feuille ainsi que sa masse volumique ou densité en fonction d'une quantité croissante de chaque type de fines incorporée dans le matelas fibreux. En effet, ces deux paramètres permettent d'évaluer à la fois l'incorporation des éléments fins et leur action active ou passive dans l'établissement de liaisons interfibres et le resserrement du réseau fibreux ou cohésion interne.

Pour les éléments fins vivants, on constate que plus le matelas fibreux contient d'éléments fins, plus l'épaisseur de la feuille diminue et plus sa densité augmente (Figure 113). Lorsqu'on a 10% de fines dans une feuille, cela signifie qu'on a également 90% de fibres donc 10% en moins par rapport à la feuille de départ constituée uniquement de fibres. La quantité de fibres perdue est, par conséquent, égale à la quantité de fines ajoutées et, la densité et l'épaisseur de la feuille ne devraient pas varier si les fines avaient une action neutre

sur le matelas fibreux. Or, comme l'épaisseur diminue avec la présence d'éléments fins, on comprend que ceux-ci ont une action positive dans le rapprochement des fibres entre elles d'où une augmentation de la densité. **Les fines vivantes pourraient favoriser les contacts interfibres et créer des liens entre ces dernières, consolidant la structure du réseau fibreux.** Cependant, la feuille contenant plus de fines contient moins de fibres et elle se trouve à la fois consolidée par les liaisons établies entre les fibres grâce aux fines mais aussi fragilisée par la présence moins importante d'éléments longs pouvant s'enchevêtrer pour former une feuille solide. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les fines vivantes ont une action bénéfique pour le réseau de fibres mais d'après ceux obtenus par mesure des propriétés mécaniques du papier, leur présence en trop forte proportion est néfaste pour les qualités de résistance de la feuille (cf. § III.1).

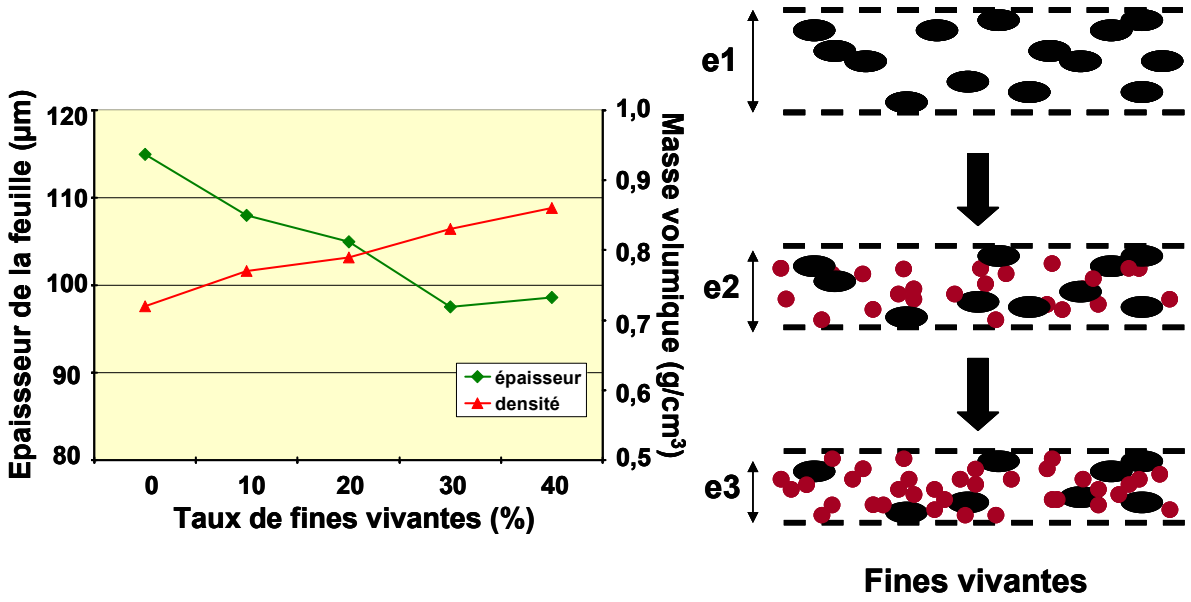


Figure 113 : Représentation graphique de l'épaisseur et de la densité d'une feuille de papier contenant des pourcentages croissants d'éléments fins vivants (à gauche). Schéma de la théorie d'interaction des fines vivantes (ronds rouges) à l'intérieur du matelas fibreux (fibres = ovales noirs) lors de la formation de la feuille de papier (à droite). e : épaisseur de la feuille (e1>e2>e3).

Pour les éléments fins morts, le graphique de la Figure 114 montre deux évolutions successives. D'abord, lorsqu'on ajoute un faible pourcentage de fines dans le réseau fibreux, on peut remarquer que l'épaisseur de la feuille augmente et que la densité diminue. En effet, pour une même quantité de matériel (plus on ajoute de fines, plus le nombre de fibres est moindre) mais pour une proportion de fines faible, l'épaisseur de la feuille est plus

importante que celle d'une feuille constituée uniquement de fibres. Dans ce cas, la densité, directement dépendante de ce paramètre, est inversement influencée. Les fines mortes semblent avoir comme première action un blocage des fibres dans la mise en place de contacts intimes les unes avec les autres, car non seulement les fibres ne semblent pas se rapprocher mais elles semblent plutôt être écartées légèrement par les fines mortes (Figure 114, à gauche). De plus, le fait que les fines mortes soient souvent assemblées en amas pourrait encourager ce phénomène.

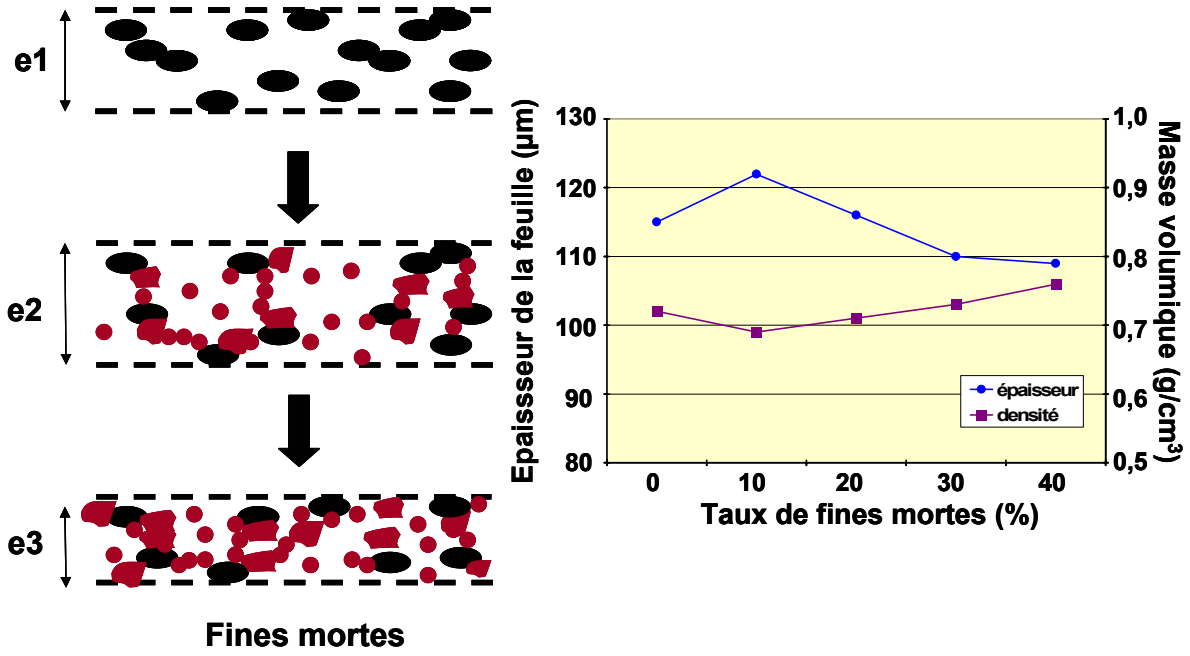


Figure 114 : Représentation graphique de l'épaisseur et de la densité d'une feuille de papier contenant des pourcentages croissants d'éléments fins morts (à droite). Schéma de la théorie d'interaction des fines mortes (formes rouges) à l'intérieur du matelas fibreux (fibres = ovales noirs) lors de la formation de la feuille de papier (à gauche). e : épaisseur de la feuille (e2>e1>e3).

Ensuite, lorsqu'on ajoute des fines mortes en quantité plus importante, on constate que l'épaisseur de la feuille diminue progressivement et que la densité augmente de la même manière. Ceci indique que les fines mortes ont également une capacité à favoriser les contacts interfibres mais une efficacité bien inférieure à celle des fines vivantes car ce n'est que lorsqu'elles sont en quantité importante qu'elles peuvent limiter les blocages d'interactions interfibres et influencer de manière positive la cohésion du réseau fibreux.

VIII- Conclusion

Bien que les fines vivantes et les fines mortes soient toutes deux constituées d'éléments microfibrillaires de cellulose (Eriksson et al., 1998), nous avons vu qu'elles n'avaient pas le même impact sur les qualités physiques du papier. Le procédé de séchage ayant lieu pendant la formation du papier modifie les propriétés mécaniques des matériaux cellulosiques et a des effets néfastes (Seth, 2001). Les fines séchées sont souvent appelées « fines mortes » car elles ont subi une étape de séchage qui affecte leur potentiel d'interaction avec les fibres. A l'opposé, les fines non séchées sont appelées « fines vivantes » car elles sont issues directement de la surface de la paroi des fibres par frottement les unes aux autres principalement pendant l'étape du raffinage mais également lors de tout procédé mécanique et sont libérées dans la suspension de pâte. Ainsi, dans ce dernier chapitre, nous avons pu distinguer des différences de comportement de ces deux types d'éléments fins vis-à-vis des fibres. Ces différences sont directement liées à leur ultrastructure particulière.

Alors que de nombreuses études ont été réalisées antérieurement sur des éléments fins issus de pâte mécanique, c'est la première fois qu'une étude a été faite sur des éléments fins d'origine chimique, à ce niveau. Nous avons constaté grâce aux différentes méthodes d'observations microscopiques utilisées ici que, quelle que soit leur origine, mécanique (De Silveira et al., 1996 ; Görres et al., 1996 ; Retulainen, 1997) ou chimique, les fines pouvaient agir de plusieurs façons dans la structure du papier :

- elles peuvent se comporter comme de petites fibres comme le montrent les observations en MEB car elles sont parfois des morceaux entiers de fibres et plus seulement des morceaux de parois arrachés.

- elles peuvent remplir les interstices se trouvant dans la structure des fibres comme nous l'ont montrés les observations en MET. Les fines vivantes de plus petite taille que les fines mortes montrent une plus grande facilité à pénétrer les parois et, à faible taux, fragilisent la fibre. Elles peuvent aussi remplir les vides se trouvant entre les fibres dans le papier. C'est ce que nous ont suggérés les observations en microscopie optique et microscopie confocale par la visualisation d'éléments fins non liés aux fibres dans la pâte ou libres

lors de la formation de la feuille de papier tout particulièrement dans le cas des fines mortes. Les mesures de porosité sont en accord avec ces observations.

- elles peuvent, selon leur nature, gêner les liaisons fibre-fibre ou au contraire les favoriser. En effet, les mesures de propriétés mécaniques et de porosité du papier nous ont montré que les liaisons interfibres étaient plus fortes avec les fines vivantes qu'avec les fines mortes. Nous avons pu démontrer la plus grande aptitude des fines vivantes à établir des liaisons hydrogène. De plus, les observations en MET ont attiré notre attention sur le fait que les fines vivantes avaient une structure beaucoup plus microfibrillaire et donc plus ouverte et plus souple que les fines mortes de structure plus compacte, moins souple. Les liaisons avec d'autres éléments tels que les fibres ou d'autres éléments fins dans la feuille de papier dépendent directement de ces caractéristiques ultrastructurales. En particulier, les fines mortes se lient moins aux fibres, se retrouvent entre les fibres et gênent les liaisons qu'elles auraient pu normalement établir entre elles.

- enfin, elles peuvent simplement se fixer sur les surfaces libres des fibres par liaison chimique ou être retenues mécaniquement. Nous avons pu démontrer que la plus grande partie des fines, mortes ou vivantes, était retenue de manière mécanique.

Recommandations à l'attention de la profession papetière

A faible pourcentage (jusqu'à environ 10%), nous avons remarqué que les éléments fins, vivants ou morts, constituaient des éléments importants intervenant sur la qualité de la pâte à papier et qu'ils permettaient, selon leur nature, une augmentation de propriétés mécaniques différentes du papier :

- longueur de rupture et indice d'éclatement pour les fines vivantes
- indice de déchirement et zéro span pour les fines mortes

Par contre, lorsqu'ils sont en quantité plus importante, les éléments fins agissent comme des contaminants de la pâte car certaines propriétés physiques du papier n'évoluent plus alors que d'autres peuvent même diminuer.

En trop forte quantité, les éléments fins entraînent des problèmes d'égouttage de la pâte dans la chaîne de fabrication du papier (Dekker and Westenbroek, 2001 ; Westenbroek and Dekker, 2006) et ralentissent les procédés de fabrication tout en nécessitant plus d'énergie. Il est donc nécessaire, pour les papetiers, de pouvoir contrôler et ajuster le pourcentage d'éléments fins dans les pâtes et si possible d'adapter les proportions de fines mortes et de fines vivantes aux caractéristiques papetières souhaitées.

Pour les pâtes vierges, la quantité de fines peut être contrôlée lors du procédé de raffinage car c'est celui qui entraîne leur production (cf. Chap.III, § III.2.2). Il faut donc ajuster le raffinage de telle sorte qu'il permette un compromis entre une fibrillation correcte des fibres et un taux d'éléments fins produits ne dépassant pas 10% des constituants de la pâte (dans le cas d'une pâte chimique de conifère).

Pour les pâtes recyclées, deux problèmes se posent pour les papetiers car d'une part, le taux d'éléments fins augmente avec le nombre de recyclage des papiers et ils s'accumulent dans la pâte (Westenbroek and Van Kessel, 2004) et d'autre part, ces éléments fins ne sont plus vivants mais morts car ils ont subi une ou plusieurs étapes de séchage au cours des recyclages successifs. Dans ce cas, il est très difficile de contrôler la qualité et la quantité de fines dans la pâte. Sur le plan quantitatif, il faudrait laver les fibres pour éliminer complètement les éléments fins et les réintroduire en quantité connue par la suite. Un traitement pour redonner un pouvoir de liaison à ces éléments fins serait utile avant de les réintroduire dans la pâte car, comme nous l'avons montré, leur structure compacte diminue leur surface spécifique de liaison. Les traitements qui ont déjà été testés sur les fibres séchées pourraient être envisageables pour réactiver la surface des fines mortes (Eriksson et al., 1998 ; Choi and Wan, 2001, Ekevåg et al., 2004 ; Zhang et al., 2004 ; Eriksson et al., 2006). En effet, une nouvelle étape de raffinage pourrait leur redonner de bonnes propriétés de surface mais également une structure plus fine et microfibrillaire en réduisant leur taille d'origine. Des traitements avec des enzymes spécifiques telles que des cellulases ou des modifications chimiques de leur surface comme la carboxyméthylation ou l'adsorption de polyélectrolytes pourraient aussi être une solution pour augmenter le potentiel de liaison des éléments fins

morts. Enfin, le dernier moyen serait de remplacer les fines mortes par des fines vivantes fabriquées à partir de fibres vierges. Tous ces tests pourraient être envisagés dans le futur et représenteraient un aboutissement favorable aux résultats présentés dans ce chapitre car, dans le cas des pâtes recyclées, si les fines mortes pouvaient retrouver leurs propriétés de surface d'origine, l'ajout d'amidon supplémentaire en presse encolleuse servant à compenser les pertes de propriétés mécaniques du papier dues aux variations saisonnières pourrait être réduit.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était lié à une observation faite par certains papetiers qui ont constaté que les caractéristiques papetières des pâtes de fibres recyclées destinées à la fabrication des papiers pour ondulé faisaient l'objet de variations entre l'été et l'hiver. Des remarques semblables ont été faites dans le cas des pâtes vierges, suggérant une influence plutôt d'ordre climatique.

Pour limiter l'effet de ces variations pouvant entraîner une dégradation des propriétés mécaniques, les papetiers sont contraints d'ajouter, en plus ou moins grande quantité, des charges en amidon au niveau de la presse encolleuse (ou « size-press ») des machines à papier. Les inconvénients économiques et environnementaux d'ajouts accrus de charges d'amidon pourraient être réduits si l'on avait une meilleure connaissance des causes fondamentales des variations subies par les fibres. Pour cela, une étude approfondie et très fondamentale de la fibre vierge de la pâte kraft de résineux choisie comme modèle, a été réalisée comme étude de départ et de référence. Un suivi des différents indices papetiers a permis d'évaluer les modifications de la qualité des fibres dans la pâte et/ou le papier suggérant que les propriétés physiques du papier sont largement liées aux caractéristiques intrinsèques des fibres qui le constituent. Par conséquent, il était important d'améliorer notre compréhension sur les relations entre l'organisation des fibres, leurs modifications dues aux différents traitements papetiers, et les propriétés physiques du papier fabriqué à partir de ces fibres.

Ainsi, nous avons suivi les modifications morphologiques et micromorphologiques subies par les fibres au cours des procédés de cuisson kraft, de raffinage, de séchage et de recyclage. Ces observations nous ont aidés à comprendre quels paramètres ultrastructuraux des fibres pouvaient influer sur l'évolution de certaines propriétés du papier et comment ils les affectaient. Nous avons ainsi pu établir que :

- Le zéro span humide du papier dépend principalement de la présence d'ouvertures, de délaminations, de dislocations dans la paroi des fibres, de l'épaisseur de leurs sous-couches et de leur rigidité. Tous ces paramètres témoignent de la solidité de la fibre et de sa résistance face à une contrainte.

- L'indice de déchirement est fonction du nombre de fibres coudées dans le papier, de la résistance intrinsèque des fibres et des liaisons interfibres.
- La longueur de rupture et l'indice d'éclatement sont liés à la quantité et aux propriétés de liaison des éléments fins dans la pâte ainsi qu'à la présence de fibrillation interne et externe sur les fibres.

La mise en place de cette méthodologie nous a ensuite permis d'étudier de manière plus précise les phénomènes de variations saisonnières dans la qualité du papier et de faire des recommandations à la profession papetière. Un papier stocké pendant une même durée dans des conditions hivernales à l'extérieur ou estivales ne se dégrade pas du tout avec la même vitesse car toutes les propriétés mécaniques du premier chutent de manière brutale par rapport au second où la perte se fait beaucoup plus progressivement dans le temps. Il existe également des variations de vitesse de dégradation du papier au cours d'une même saison. Un papier stocké sous abri à l'extérieur se dégrade plus rapidement qu'un papier stocké dans un entrepôt.

Des variations saisonnières se manifestent également dans les températures des eaux de circuit de la machine à papier car pour la majorité des papeteries où cette température n'est pas régulée en fonction de la température extérieure, les eaux de circuit varient de 30-40°C en hiver à 50-60°C en été. Nous avons pu établir que de tels écarts de température ont des effets sur la morphologie et l'ultrastructure des éléments fins et des fibres, engendrant des différences de souplesse, de microfibrillation de surface et d'ouverture dans les parois. Ces modifications sont elles-mêmes responsables de l'évolution négative ou positive des propriétés physiques du papier.

Enfin, dans la dernière partie de cette étude, nous avons étudié la nature et le comportement des éléments fins dans les pâtes et papiers. Les fines pourraient être utilisées à la place de l'amidon pour compenser les pertes de propriétés mécaniques dues aux variations saisonnières. Dans le cas du recyclage, les éléments fins ont subi un séchage qui a provoqué des modifications dans leur ultrastructure et a diminué leur capacité à former des liaisons inter- fibres. Les éléments fins séchés ne peuvent plus établir les mêmes interactions avec les fibres et leur impact sur l'évolution des propriétés physiques du papier est diminué. Dans ce cas précis, ces fines doivent être réactivées pour retrouver un potentiel d'interaction correct. Dans ce but, plusieurs traitements ont été proposés et essayés à l'échelle du laboratoire. Il serait souhaitable de les tester en vraie grandeur par la suite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abitz P. and Luner P. (1989). The effect of refining on wet fiber flexibility and relationship to sheet properties. *In Baker, C.F. and Punton, V. (ed.), Fundamentals of Papermaking, Vol.1, Mechanical Engineering Publications, London*: p67.

AFNOR (Association Française de NORmalisation) (1998). *Papiers, cartons et pâtes, Tome 1, Papiers et cartons, méthodes d'essais.*

Ahlgren P., Olsson L.A. and Vikström B. (1975). Comparison between the properties of high yield conventional kraft pulp and those of polysulfide and hydrogen sulphide high yield pulps. *Svensk Papperstidn. 78 (3):* 95-102.

Åkerholm M. and Salmén L. (2001). Interactions between wood polymers studied by dynamic FT_IR spectroscopy. *Polymer 42:* 963-969.

Åkerholm M. and Salmén L. (2003). The mechanical role of lignin in the cell wall of spruce tracheids. *Holzforschung 57 (5):* 459-465.

Alanko K, Paulapuro H. and Stenius P. (1995). Recyclability of thermomechanical pulp fibres. *Pap. Puu 77 (5):* 315-328.

Albersheim P. (1975). The walls of growing plant cells. *Sci. Am., 232:* 80-95.

Albrecht K. A., Wedin W. F. and Buxton D. R. (1987). Cell-wall composition and digestibility of alfalfa stems and leaves. *Crop Sci. 27:* 735—741.

Åman P. (1993). Composition and structure of cell wall polysaccharides in forages. In "Forage cell wall structure and digestibility" (H.G. Jung, D.R. Buxton, R.D. Hatfield and J. Ralph, eds): 183-189.

Andreasson B., Forsström J. and Wågberg L. (2003). The porous structure of pulp fibres with different yields and its influence on paper strength. *Cellulose 10(2):* 111-123.

Annergren G., Rydholm S. and Vardheim S. (1963). Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps. *Svensk Papperstidn. 66 (6):* 196-210.

Atalla R.H. (1992). Structural changes in cellulose during papermaking and recycling. *In R.M. Rowell, T.L. Laufenberg, and J.K. Rowell, editors, Materials relevant to recycling of wood-based materials, Materials Research Society, Pittsburgh:* 229-236.

Atalla R.H. and Agarwal U.P. (1985). Raman microprobe evidence for lignin orientation in the native state of woody tissue. *Science 227:* 636-638.

Attala R.H. and Hackney J.M., Uhlin I. and Thompson N.S. (1993). Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose. *Int. J. Biol. Macromol. 15 :* 109-112.

Axelsson S., Croon I. and Enström B. (1962). Disoolution of hemicelluloses during sulphate pulping, Part 1. Isolation of hemicelluloses from the cooking liquor at different stages of a birch soda cook. *Svensk Papperstidn. 65:* 693-697.

Barnoud F. (1980). La cellulose. *Les polymères végétaux. (B. Monties, ed). Gauthier-Villars, Bordas:* 66-86.

Barnoud F., Higuchi T., Joseleau J.P. and Mollard A. (1964). La biosynthèse des lignines dans les tissus végétaux cultivés *in vitro*: rôle de précurseur de la L-phénylalanine. *C.R. Acad. Sc. Paris 259 :* 4339-4341.

Barrow W.J. (1963). Permanence/Durability of the book. A Two-year research program. *W.J. Barrow Research Laboratories, Richmond.*

Barrow W.J. (1964). Permanence/Durability of the book. II. A Test data of naturally aged papers. *W.J. Barrow Research Laboratories, Richmond.*

Bauer W.D., Talmadge K.W., Keegstra K. and Albersheim P. (1973). The structure of plant cell walls. II: The hemicellulose of the walls of suspension-cultured sycamore cells. *Plant Physiol. 51:* 174-187.

Bawden A.D. and Kibblewhite R.P. (1995). Effects of multiple drying treatments on kraft fibre walls. *In 3rd Research Forum on Recycling, Vancouver, CPPA:* 171-177.

Begin P., Deschatelets S., Grattan D., Gurnagul N., Iraci J., Kaminska E., Woods D. and Zou X. (1998). The impact of lignin on paper permanence: A comprehensive study of the ageing behaviour of handsheets and commercial paper samples. *Restaurator 19(3):* 135-154.

Bertaud F. And Holmbom B. (2004). Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. *Wood Sci. Technol. 38(4):* 245-256.

Billosta V., Brändström J., Cochaux A., Joseleau J-P., Ruel K. (2006). Ultrastructural organisation of the wood cell wall can explain modifications caused in fibres during the pulping process, *Cellulose Chem. Technol., 40 (3-4):* 231-237.

Blanco M.A., Negro C., Gaspar I. and Tijero J. (1996). Slime problems in the paper and board industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol. 46:* 203-208.

Boerjan W., Ralph J. and Baucher M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol. 54:* 519-546.

Brandis L. and Lyall J. (1997). Properties of paper in naturally aged books. *Restaurator 18:* 115-130.

Brändström J., Joseleau J.P., Cochaux A., Giraud-Telme N. and Ruel K. (2005). Ultrastructure of commercial recycled pulp fibers for the production of packaging paper. *Holzforschung 59:* 675-680.

Brecht W. and Globig C. (1954). Untersuchung eines gebleichten Strohzellstoffes auf seine papiertechnologischen Eigenschaften. *Wochenbl. Papierfabr. 82:* 807-813.

Brown R.P. (1991). Survey of Status of Test Methods for Accelerated Durability Testing. *Polym. Test. 10:* 3-30.

Brown S.A. and Neish A.C. (1956). Studies of lignin biosynthesis using isotopic carbon. V. Comparative studies on different plant species. *Can. J. Biochem. And Physiol. 34:* 769-778.

Browne T., Miles K., Mc Donald D. And Wood J. (2003). Multivariate analysis of seasonal pulp quality variations in a TMP mill. *PAPTAC, Annual Meeting, Montreal, Canada.*

Bukovsky V. (2000). The natural ageing of paper after exposure to daylight. *Retaurator 21(4):* 229-237.

Burlat, V. (1997). Etude immunocytochimique de la distribution ultrastructurale des lignines dans la paille de blé et de son influence sur le mode d'action des champignons ligninolytiques. Application aux pâtes à papier. Thèse de l'Université de Grenoble : 222p.

Carpita N.C. (1996). Structure and biogenesis of the cell walls of grasses. *Plant Physiol. 47*: 445-476.

Carpita N.C. and Gibeaut D.M. (1993). Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular strcuture with the physical properties of the walls during growth. *Plant J. 3*: 1-30.

Chambat G., Barnoud F. and Joseleau J-P. (1984). Structure of the primary cell walls of suspension-cultured *Rosa glauca* cells: I. Polysaccharides associated with cellulose. *Plant Physiol. 74:* 687-693.

Chanzy H. and Henrissat B. (1985). Unidirectional degradation of *Valonia* cellulose microcrystals subjected to cellulase action. *FEBS Lett. 184:* 285-288.

Chatterjee A., Roy D.N. and Whiting P. (1992). Effect of recycling on strength, optical and surface properties of handsheets. *78th Annual Meeting, Technical Section, CPPA:* A277-A282.

Chesson A., Gordon A.H. and Lomax J.A. (1983). Substituent groups linked by alkali-labile bonds to arabinose and xylose residues of legume, grass and cereal straw cell walls and their fate during digestion by rumen microorganisms. *J. Sci. Food Agric. 34* : 1330-1340.

Chevalier-Billosta V., Joseleau J-P and Ruel K. (2008). Tracing cellulose elements adsorbed on composite cellulose biomaterials by a new labelling method**,** *Biomacromolecules*. (Sous presse)

Choi Y-S. and Won J.M. (2001). Improvement of papermaking properties of recycled fiber with enzyme. *Palpu Chongi Gisul/Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry 33(1)*: 30-37.

Clark J.d'A. (1985). Pulp technology and treatment for paper. *Miller Freeman Publications, San Francisco :* p615.

Cochaux A. (1994). Résistance au déchirement des pâtes et des papiers, caractérisation et possibilités d'amélioration. *Thesis of the Polytechnic National Institute of Grenoble, 8 Sept. 1994, France.*

Cochaux A. (2003). Effect of recycling on fibre properties. *6th CTP/PTS Advanced Training Course of Deinking, grenoble, March 18-19-20, 2003.*

Cochaux A. and d'Aveni (1995). Anomalies of structure along cellulose fibres: characterization and consequences. *ATIP 49:* 154-162.

Cochaux A., Brochier B. And Petit-Conil M. (2000). Upgrading recycled fibres by appropriate treatments during the stock preparation. *Individual Progress Report n°1-P1, Workpackage n°1, Grenoble, December 15th, 2000.*

Cochaux A., Carré B., Vernac Y. and Galland G. (1997). What is the difference between dispersion and kneading *? Progress in Paper Recycling 6 (4):* 89-101.

Cochaux A., Mouttet B., D'Aveni A. and Robert A. (1995). Etude fondamentale de la résistance au déchirement des pâtes et papiers, partie II- La résistance au déchirement en fonction des paramètres morphologiques. *Cell. Chem. Technol. 29 :* 215-229.

Cochaux A., Ruel K., Montiel M-D., Joseleau J-P., Rab A., Karolyi P. and Polyansky E. (2001). Effects of papermaking process and recycling onto fibre properties: investigation of their ultrastructural organization. *Proc. Packaging Paper and Board Recycling Symposium, Grenoble, Nov.:* 27-29.

Colom X. and Carillo F. (2005). Comparative study of wood samples of the Northern area of Catalonia by FTIR. *J. Wood Chem. Technol. 25(1-2):* 1-11.

Corby C., Cheradame H. and Heiligenstein H. (2003). Compositions useful as adjuncts in paper and cardboard and use thereof. http://www.wipo.int > Home > IP services > Patentscope.

Dahlman O., Jacobs A. and Sjöberg J. (2003). Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. *Cellulose 10:* 325-334.

Daniel G. and Duchesne I. (1998). Revealing the surface ultrastructure of spruce fibers using field emission-SEM. *In: 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Vancouver, BC, Canada:* B81-B84.

Danscher G. and Norgaard J.O. (1983). Light microscopic visualisation of colloidal gold on resin-embedded tissue. *J. Histochem. Cytochem. 31:* 1394-1398.

Davis C.K. and Casini G. (2003). Biocide controls microbes without adverse impacts on papermaking. *Pulp and Paper 77 (2):* 40.

Dekker J.C. and Westenbroek A. (2001). Small particules in recovered paper - Effect on processing and paper properties. *2nd CTP/PTS Packaging Paper and Board Recycling – Inetrnational Symposium, 27-28-29 November 2001- CTP Grenoble.*

Delagoutte T. (2003). Recycled and virgin pulps: common characterisation. *1st CTP/PTS Training Course on Paper and Board Recycling Technology, Grenoble, March 25-26, 2003.*

Delmer D.P. and Amor Y. (1995). Cellulose biosynthesis. *Plant Cell 7:* 987-1000.

De Silveira G., Zhang X., Berry R. and Wood J.R. (1996). Location of fines in mechanical pulp handsheets using electron microscopy. *J. Pulp Pap. Sci. 22:* 315-320.

Dexter G.M. (2001). Fines fractionation effects. *55th APPITA Annual Conference, Hobart, Australia, Proceedings.*

Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A. and Smith F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem. 28:* 350-356.

Duchesne I. (2001). Electron microscopic and spectroscopic studies on the surface ultrastructure of kraft pulp fibres. *Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.*

Duchesne I. And Daniel G. (2000). Changes in surface ultrastructure of Norway spruce fibres during kraft pulping-visualisation by field emission-SEM. *Nord. Pulp Pap. Res. J. 15 (1):* 54-61.

Duchesne I., Hult E.L., Molin U., Daniel G., Iversen T. and Lennholm H. (2001). The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ^{13}C-NMR. *Cellulose 8:* 103-111.

Duchesne I., Takabe K. and Daniel G. (2003). Ultrastructural localisation of glucomannan in kraft pulp fibres. *Holzforschung 57:* 62-68.

Eastwood F.G. and Clarke B. (1977). *Paper Tech. And Ind. 18 (5):* 155-159.

Eastwood F.G. and Clarke B. (1978). Handsheet and pilot machine recycling degradation mechanisms. *Trans. BPBIF Symp., Vol I, London, U.K. :* 835-848.

Ekevåg P., Lindström T., Gellerstedt G. And Lindström M. (2004). Addition of carboxymethylcellulose to the kraft cook. *Nordic Pulp Pap. Res. J. 19(2)*: 200-207.

Eriksson K-E., Blanchette R.A. and Ander P. (1990). Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. *Springer-Verlag.*

Eriksson L.A., Heitmann Jr J.A. and Venditti R.A. (1998). Freeness improvement of recycled fibers using enzymes with refining. *In* Enzyme Applications in fiber processing (K-E. L. Eriksson and A. Cavaco-Paulo eds*.), ACS Symp. Series 687:* 41-54.

Eriksson M., Torgnysdøtter A. and Wågberg L. (2006). Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effects on fiber joint and paper strength properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research 45(15)*: 5279-5286.

Eriksson Ö., Goring D.A.I. and Lindgren B.O. (1980). Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood. *Wood Sci. Technol. 14 :* 267-279.

Evans R.E., Newman R.H., Roick U.C., Suckling I.D. and Wallis A.F.A. (1995). Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. An analysis by three methods. *Holzforschung 49:* 498-504.

Eymin Petot Tourtollet G., Hessling O., Gillet G., La Faverges P., Kerneis J. C., Sabater J. (2000). Caractérisation Morphologique des Fibres : MorFi un appareil qui démarque! Forum Recherche. Présentation des résultats dans la Recherche 1999. CTP Grenoble France : 2-14.

Faix O. (1991). Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung 45:* 21-27.

Fahlén J. and Salmén L. (2003). Cross-sectional structure on the secondary wall of wood fibers as affected by processing. *J. Mater. Sci. 38 (1):* 119-126.

Fellers C., Iversen T., Lindström T., Nilsson T. and Rigdahl M. (1989). Aging/Degradation of paper. A literature Survey. *FoU-projektet för papperskonservering (Report 1E), Stockholm.*

Fengel D. (1970). Ultrastructural behaviour of cell wall polysaccharides. *Tappi 53 (3):* 497-503.

Fengel D. (1971). Ideas on ultrastructural organisation of cell-wall components. *J. Polymer Sci., Part C, 36:* 383-392.

Fengel D. et Wegener G. (1989). Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter ed., Berlin, Germany: 613p.

Fernandez Diniz J.M.B., Gil M.H. and Castro J.A.A.M. (2004). Hornification-its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci. Technol. 37(6):* 489-494.

Ferreira P.J., Martins A.A. and Figueiredo M.M. (2000). Primary and secondary fines from Eucalyptus globulus kraft pulps. Characterization and influence. *Pap. Puu – Pap. Tim.*, 82 (6): 403-408.

Fernando D. and Daniel G. (2004). Micro-morphologival observations on spruce TMP fibre fractions with emphasis on fibre wall fibrillation and splitting. *Nord. Pulp Pap. Res. J. 19:* 278-285.

Fuhr B.J., Henry D., Leary G. and Smith G. (1998). Seasonal variations at a mechanical newsprint mill. *Pulp Pap.- Canada 99 (2):* T61-T65.

Galland G., Carré B., Cochaux A., Vernac Y. and Julien Saint Armand F. (1998). Dispersion and kneading. *Paper Recycling Challenge vol III "Process Technology", Doshi M.R. and Dyer J.M. editors:* 131-149.

Garcia O., Torres A.L., Colom J.F., Paston F.I.J., Días P. and Vidal T. (2002). Effect of cellulase-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp. *Cellulose 9:* 115-125.

Gibeaut D.M. and Carpita N.C. (1994). Biosynthesis of plant cell wall polysaccharides. *FASEB J. 8*: 904-915.

Giertz H.W. (1962) (a). Effect of pulping processes on fibre properties and paper structure. *In F. Bolam, editor, Formation and Structure of Paper, volume 2:* 597-620.

Giertz H.W. (1962) (b). Formation and structure of paper**.** *Vol. 2, British Paper and Board Maker's Association, London:* p619.

Gierer J. and Wännström S. (1986). Formation of ether bonds between lignin and carbohydrate fragments during alcaline pulping processes*. Holzforschung 40(6):* 347-352.

Goring D.A.I. and Timell T.E. (1962). Molecular weight of native cellulose. *Tappi 45:* 454-460.

Görres J., Amiri R., Wood J.R. and Karnis A. (1996). Mechanical pulps fines and sheet structure. *J. Pulp Pap. Sci. 22:* 491-497.

Goring D.A.I. (1989). The lignin paradigm. In "Lignin: Properties and Materials" (W. G. Glasser et S. Sarkanen, eds.), *vol. 397:* 2-10.

Guest D. and Weston J. (1986). Fibre-water interactions: modified by recycling. *Pulping Conference:* 589-595.

Gurnagul N. and Page D.H. (1989). The difference between dry and rewetted zero-span tensile strength of paper. *Tappi J. 72(12):*164-167.

Hakanen A. and Teder A. (1997). Modified kraft cooking with polysulfide: yield, viscosity and physical properties. *Tappi J. 80 (7):* 189-196.

Håkansson H., Germgård U. And Sens D. (2005). Influence of xylan on the degradability of laboratory kraft pulps from hardwood and reed canary grass in acid hydrolysis. *Cellulose 12(6):* 621- 628.

Hall G. (1926). Permanence of paper. *Technical Assoc. Papers, Series IX:* 92.

Hansson J. Å. And Hartler N. (1969). Sorption of hemicelluloses on cellulose fibres. Part 1. Sorption of xylans. *Svensk Papperstidn. 72:* 521-530.

Harju-Jeanty P. and Väätänen P. (1984). Detrimental microorganism in the paper and cardboard mills. *Pap. Puu 3:* 245-259.

Harrington J. (1996). Poster on "Softwood Structure"- Wood Technol. Res. Centre. Canterbury Univ. NZ.

Hartler N. and Lund A. (1962). Sorption of xylans on cotton. *Svensk Papperstidn. 65:* 951-955.

Hatakeyama T., Nakamura K., Tajima T. and Hatakeyama H. (1987). The effect of beating on the interaction between cellulose and water. *In international Paper Physics Conference Proceedings. TAPPI:* 97-91.

Hattula T. (1986). Effects of kraft cookig on the ultrastructure of wood cellulose. *Paperi ja Puu. 68:* 926-931.

Havermans J. (1996). Environmental influences on the deterioration of paper. *Carbohydrates in Europe 14, May 1996:* 34.

Havermans J. (1999). Ageing behaviour of encapsulated paper. *Restaurator 20:* 108-115.

Hawes J.M. and Doshi M.R. (1986). The contribution of different types of fines to the properties of handsheets made from recycled paper. *Pulping Conference:* 613-620.

Heijnesson A., Simonson R. And Westermark U. (1995). Removal of lignin-rich surface material from unbleached kraft fibres. *Holzforschung 49(4):* 313- 318.

Hemmingson J.A. and Newman R.H. (1995). Changes in molecular ordering associated with alkali treatment and vacuum drying of cellulose. *Cellulose 2:* 71-82.

Heux L., Dinand E. And Vignon M.R. (1999). Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by 13 C CP/MAS NMR. *Carbohyd. Polym. 40:* 115-124.

Higuchi T. (2002). Biochemistry of wood components: biosynthesis and microbial degradation of lignin. *Wood Res. 89:* 43-51.

Higuchi T. (2006). Look back over the studies of lignin biochemistry. *J. Wood Sci. 52:* 2-8.

Holgate C.S., Jackson P., Cowen P.N. and Bird C.C. (1983). Immunogold-silver staining. New method immunostaining with enhanced sensitivity. *J. Histochem. Cytochem. 31*: 938-994.

Hon D.N.S and Shiraisi N. (1991). Wood and cellulosic chemistry. *Dekker, New York:* p 460.

Horn R.A. and Bormett D.W. (1985). Press drying recycled fiber for use in paperboard. *Tappi J. 68(12):* 78-83.

Horn R.A. and Setterholm V.C. (1990). Fiber morphology and new crops. In. J. Janick and J.E. Simon (eds.), *Advances in new crops. Timber Press, Portland, OR:* 270-275.

Howard R.C. (1991). The effects of recycling on paper quality. Paper Tech. Avril: 20-25.

Howard R.C. and Bichard W. (1992). The basic effects of recycling on pulp properties. *J. Pulp Pap. Sci., 18:* J151-J159.

Hult E.L., Iversen T. And Sugiyama J. (2003). Characterization of the supramolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose 10:* 103-110.

Hult E.L., Larsson T. and Iversen T. (2000). A comparative CP/MAS 13C-NMR study of the cellulose structure in spruce wood and kraft pulp. *Cellulose 7:* 35-55.

Iiyama K., Lam TB-T., Stone B.A. (1994). Covalent cross-links in the cell wall. *Plant Physiol. 104:* 315-320.

Inman B. (1995). Environmental pressure, a mill perspective. *Pap. Technol.:* 10.

Iversen T and Wännström S. (1986). Lignin-carbohydrate bonds in residual lignin isolated from pine kraft pulp. *Holzforschung 40:* 19-22.

Iwata T., Indrarti L. and Azuma J.I. (1998). Affinity of hemicellulose for cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. *Cellulose 5:* 215-228.

Jayme G. (1943). Über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen. *Cellulosechemie 21 (4):* 73-86.

Jayme G. (1944). Mikro-Guellungsmessungen an Zellstoffen. Der Papier-Fabrikant-*Wocherblatt für papierfabrikation, 6:* 187-194.

Jayme J. and Hunger G. (1956). The rearrangement of microfibrils in dried cellulose and the implication of this structure alteration on pulp properties. *In F. Bolam, editor, Fundamentals of papermaking Fibres, BPBMA, Cambridge:* 263-270.

Jokinen K., Siren K. and Osmonen R.M. (1995). Quality aspects of recycled fibre. *World paper 220(10):* 31-33.

Joseleau J.P. (1991). Chemical structure of xylans and their interaction with cellulose microfibrils. In Xylans and xylanases. International symposium, Wageningen, The Netherlands.

Joseleau J-P. and Chambat G. (1984). Structure of the primary cell walls of suspension-cultured *Rosa glauca* cells: II. Multiple form of xyloglucans. *Plant Physiol. 74:* 694-700.

Joseleau J-P., Faix O., Kuroda K-I. And Ruel K. (2004). A polyclonal antibody against syringylpropane epitopes of native lignins. *CR. Acad. Sci. Paris, 327:* 809-816.

Joseleau J-P. and Ruel K. (1985). A new cytochemical method for ultrastructural localization of polysaccharides. *Biol. Cell 53:* 61-66.

Joseleau J-P. and Ruel K. (1994). Wood polysaccharides and their degradation by fungi. *Host Wall Alteration by Parasitic Fungi*, O. Petrini, G. Ouellette, Eds., APS Press: 45-54.

Joseleau J-P. and Ruel K. (1997). Study of lignification by non-invasive techniques in growing maize internodes –an investigation by FRIR, CP/MAS-NMR and immunocytochemical TEM. *Plant Physiol. 114:* 1123-1133.

Joseleau J-P. and Ruel K. (2006). New insights on the occurence and role of lignin in the secondary wall Assembly. *In, the Science and lore of the plant cell wall. Biosynthesis, structure and function. T. Hayashi (ed) Brown Walker Press.:* 294-302.

Kantelinen A., Hortling B., Sundquist J, Linko M. and Viikari L. (1993). Proposed mechanism of the enzymatic bleaching of kraft pulp with xylanases. *Holzforschung 47 (4):* 318-324.

Karlsson O. and Westermark U. (1994). Condensation reactions between wood polymers during kraft pulping. *Proc. Tappi Pulping Conf., San Diego, USA:* 1-4.

Karlsson O. and Westermark U. (1996). Evidence for chemical bonds between lignin and cellulose in kraft pulps. *J. Pulp Pap. Sci. 22:* 397-401.

Kerr, A.J., Goring, D.A.I. (1975). The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. *Cellulose Chem. Technol.* ***9:*** 563-573.

Kibblewhite R.P. (1972). Effect of beating on fiber morphology and fiber surface structure. *Appita, 26(2):* 196-202.

Kibblewhite R.P. and Dell Bawden A. (1995). Effects of multiple drying treatments on kraft fibre walls. *3rd Research Forum on Recycling, Vancouver, 20-22 Nov.:* 171-177.

Kim N.H., Imai T., Wada M. And Sugiyama J. (2006). Molecular directionality in cellulose polymorphs. *Biomacromolecules 7:* 274-280.

Kitayama T., Okayama T. and Oye R. (1983). Changes of chemical pulp fibres during recycling. *In International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, volume 3, Japanese TAPPI:* 118-123.

Kleppe P.J. (1970). Kraft pulping. *Tappi 53:* 35-47.

Klofa L. and Miller M.L. (1994). Effects of deinking on the recycle potential of papermaking fibers. *Pulp Pap.- Canada 95 (8):* T320-T323.

Klungness J.H. (1974). Recycled fiber properties as affected by contaminants and removal processes. *Tappi 57 (11):* 71-75.

Klungness J.H. and Caulfield D.F. (1982). Mechanisms affecting fiber bonding during drying and aging of pulps. *Tappi J. 65 (12):* 94-97.

Kolar J., Strlic M., Novak G. and Pihlar B. (1998). Aging and stabilization of alkaline paper. *J. pulp pap. Sci., vol. 24, n°3:* 89-94.

Koyama M., Helbert W., Imai T., Sugiyama J., Henrissat B. (1997). Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 94(17):* 9091-9095.

Laine C. (2005). Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology presented at Helsinki University of Technology (Espoo, Finland) on the 10th of June, 2005: 63p.

Laine J., Stenius P., Carlsson G. and Ström G. (1994). Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose 1 (2):* 145-160.

Laine J., Stenius P., Carlsson G. and Ström G. (1996). The effect of ECF and TCF bleaching on the surface chemical composition of kraft pulp as determined by ESCA. *Nordic Pulp Paper Res. J. 11 (3):* 201-210.

Laivins G.V. and Scallan A.M. (1993). The mechanism of hornification of wood pulp. *In products of papermaking, Vol 2 (C.F. Baker, ed.). Leatherhead, U.K.: Pira International:* 1235-1260.

Laivins G.V. and Scallan A.M. (1996). The influence of drying and beating on the swelling of fines. *J. Pulp Pap. Sci., Vol. 22, n°5.*

Lam T.B.T., Iiyama K. And Stone B.A. (1990). Primary and secondary walls of grasses and other forage plants: taxonomic and structural considerations. In Microbial and plant

opportunities to improve lignocellulose utilization by ruminants. *Elsevier, New York, USA:* 43-69.

Larsson P.T., Wickholm K. and Iversen T. (1999). Structural elements in cellulose I. *In: 10th Int. Symp. On Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, Japan TAPPI:* 602-606.

Law K.N. (2000). The role of fibrillar elements in thermomechanical pulp. *Pulp Pap.-Canada 101:* 57-60.

Law K.N., Song X.L. and Daneault C. (2006). Influence of pulping conditions on the properties of recycled fibers. *Cellulose Chem. Technol. 40:* 335-343.

Law K.N., Valade J.L. and Quan J. (1996). Effects of recycling on papermaking properties of mechanical and high yield pulps, Part I hardwood pulps. *Tappi J. 79 (3):* 167-174.

Lawoko M. (2005). Lignin polysaccharide networks in softwood and chemical pulps: characterisation, structure and reactivity. *Doctoral thesis, Stockholm:* p 58.

Lawoko M., Berggren R., Berthold F., Henriksson G. and Gellerstedt G. (2004). Changes in the lignin-carbohydrate complex in softwood kraft pulp during kraft and oxygen delignification. *Holzforschung 58:* 603-610.

Lawrence A. (1982). Intrinsic bonding of cationic starch and application of cationic starch with recycled fiber. *Annual Meeting, Tappi Proceedings:* 89-93.

Leary G.J, Morgan K.R. and Newman R.H. (1986). A ^{13}C CP/MAS NMR composition of wood fraction from pruce. *Holzforschung 40:* 221-224.

Lee S.B., Kim I.H. and Taguchi D.D.Y.R.H. (1983). Structural properties of cellulose and cellulase reaction mechanism. *Biotechnol. Bioeng. 25 (1):* 33-51.

Lewin M. and Goldstein I.S. (1991). Wood structure and composition. *Eds. M. Lewin, I.S. Goldstein. Marcel Dekker, New-York.*

Liitiä T., Maunu S.L. and Hortling B. (2000). Solid state NMR studies on cellulose crystallinity in fines and bulk fibres separated from refined pulp. *Holzforschung 54:* 618-624.

Liitiä T., Maunu S.L., Hortling B., Tamminen T., Pekkala O. and Varhimo A. (2003). Cellulose crystallinity and ordering of hemicelluloses in pine and birch pulps as revealed by solid-state NMR spectroscopic methods. *Cellulose, Vol. 10, n°4:* 307-316.

Lönnberg B., Bergquist J., Elowson T., Persson E. And Jäkärä J. (2001). Groundwood pulp quality as controlled by climate-adapted log storage. *Presented at JGQ 2001, Helsinki, Finland.*

Luukko K. (1998). On the characterization of mechanical pulp fines. A review. *Pap. Puu – Pap. Tim. 80 (6):* 441-448.

Luukko K., Laine J. and Pere J. (1999). Chemical characterization of different mechanical pulp fines. *Appita J. 52:* 126-131.

Luukko K. and Maloney T.C. (1999). Swelling of mechanical fines. *Cellulose 6:* 123-135.

Luukko K. and Paulapuro H. (1999). Development of fines quality in the TMP process. *J. Pulp paper Sci. 25:* 273-277.

Lumiainen J. (1992). Refining recycled fibers: advantages and disadvantages. *Tappi J. 75 (8):* 92-97.

Lumiainen J. (1994). Refining – a key to upgrading the papermaking potential of recycled fibre. *Pap. Technol. 35 (7):* 41-44.

Lundquist K., Simonson R. And Tingsvik K. (1983). Lignin carbohydrate linkages in milled wood lignin preparations from spruce wood. *Svensk Papperstidning 86:* 44-47.

Marton R. (1964). Fiber structure and properties of different groundwoods. *Tappi 47 (1):* 205A-208A.

Mazeau K., Moine C., Fransz P., Gloaguen V. (2005). Conformational analysis of xylan chains. *Carbohydr. Res. 340 :* 2752-2760.

Mc Kinney R.W.J. and Roberts M. (1996). Curl in recycled fiber: the impact of dispersion and kneading. *Paper Recycling' 96 Conference, London, 13-14 Nov. 1996, Lancaster Hotel.*

Mc Neil M., Darvill A.G., Fry S.C. and Albersheim P. (1984). Structure and function of the primary cell walls of plants, *Ann. Rev. Biochem., 53:* 625-663.

Meier H. (1961). The distribution of polysaccharides in wood fibers. *J. Polym. Sci. 51:*11-18.

Meier H. (1964). General chemistry of cell walls and distribution of the chemical constituents across the walls. *In: The formation of wood in forest trees, Zimmermann M.H. ed., Academic Press, New York, London:* 137-151.

Meier H. and Wilkie K.B.C. (1959). The distribution of polysaccharides in cell wall of tracheids of pine (Pinus silvestris L.). *Holzforschung 13:* 177-182.

Minor J.L. (1986). Chemical linkage of polysaccharides to residual lignin in loblolly pine kraft pulps. *J. Wood Chem. Technol. 6(2):* 185-201.

Minor J.L. (1994). Hornification-its origin and meaning. *Prog. Pap. Recycling 3:* 93-95.

Minor J.L., Atalla R.H. and Harten T.M. (1993). Improving interfibre bonding of recycled fibres. *J. Pulp Pap. Sci. 19 (4):* J152-J155.

Molin U. and Teder A. (2002). Importance of cellulose/hemicellulose ratio for pulp strength. *Nordic Pulp Paper Res. J. 17 (1):* 14-19.

Molin U. and Daniel G. (2004). Effects of refining on the fibre structure of kraft pulps as revealed by FE-SEM and TEM: Influence of alkaline degradation. *Holzforschung 58:* 226-232.

Monties B. (1989). Molecular structure and biochemical properties of lignins in relation to possible self-organization of lignins networks. *Ann. Sci. For. 46:* 848-855.

Moore G.A. and Mc Mahon T.A. (1986). Bark/wood bond strength and its association with material and environmental variables. *Wood Fiber Sci. 18 (4):* 526-536.

Mora F., Ruel K., Comtat J. and Joseleau J-P. (1986). Aspects of native and redeposited xylans at the surface of cellulose microfibrills. *Holzforschung 40(2):* 85-91.

Morimanno L.R. (1994). Chemical felt conditioning in recycling newsprint mills. *Pulp Pap.- Canada 95 (9):* 39-42.

Morrison I.M. (1974). Structural investigations on the lignin-carbohydrate complexes of lolium perenne. *Biochem. J. 139*: 197-204.

Moerschbacher B.M., Noll U., Gorrichon L., Reisener H.J. (1990). Specific inhibition of lignification breaks hypersensitive resistance of wheat stem rust. *Plant Physiol. 93:* 465-470.

Mosbye J., Moe S. And Laine J. (2001). The charge of fines originating from different parts of the fibre wall. *11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Nice, France:* 169-172.

Nakamura K., Hatakeyama T. and Hatakeyama H. (1987). The studies of the change in higher-order structure of cellulose with water. *In Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, volume 2, Paris, EUCEPA:* 53-56.

Nazhad M.M. and Paszner L. (1994). Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi 77 (9):* 171-179.

Nazhad M.M. and Paszner L. (1996). Hornification during recycling. *Progress in Paper Physics- A seminar- proceedings, Stockholm:* 93-119.

Negro C., Blanco M.A., Gaspar I. and Tijero J. (1995). El agua en la industria papelera. *Ing. Quím October :* 137-147.

Neimo L. (1964). Accelerated Heat Aging of Cellulose. *Pap. Puu – Pap. Tim. 46:* 7-9, 11-14.

Newman R. (1994). Hornification processes in bleached kraft pulp. *Industrial Research Ltd., Report 192:* p 31.

Newman R.H. (2004). Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a mechanism for hornification of bleached kraft pulp. *Cellulose 11:* 45-52.

Newman R.H. and Hemmingson J.A. (1994). Carbon-13 NMR distinction between categories of molecular order and disorder in cellulose. *Cellulose 2:* 95-110.

Newman G. R., Jasani B. and Williams E. D. (1983). A simple post-embedding system for rapid demonstration of tissue antigens under the electron microscope. Histochem J. 15 : 543-555.

Norris T.O. (1994). Overview of paper deterioration. *In: Proceedings of the workshop on the effects of aging on printing and writing papers. ASTM Institute for standards research, Philadelphia: 14-21.*

Oksanen T., Buchert J. and Viikari L. (1997). The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. *Holzforschung, Vol. 51:* 355-360.

Oltus E., Mato J., Bauer S. and Farkas V. (1987). Enzymatic hydrolysis of waste paper. *Cellul. Chem. Technol. 21:* 663-671.

O'Neill M., Albersheim P. and Darvill A. (1990). The Pectin Polysaccharides of Primary Cell Walls. pp. 415-439. In : Methods in Plants Biochemistry. Volume 2. London : *Academic Press:* 657 p.

Oye R., Okayama T., Yamazaki Y. and Yoshinaga N. (1991). Changes of pulp cell wall by recycling. *In 1st Research Forum on Recycling, Toronto, Ontario:* 191-195.

Page D.H. and Seth R.S. (1980). The Elastic Modulus of Paper II. The Importance of Fiber Modulus, Bonding, and Fiber Length. *Tappi J. 63(6):* 113–116.

Page D.H., Seth R.S., Jordan B.D. and Barbe M.C. (1985). Curl, crimps, kinks and microcompressions in pulp fibers. *In Punton, V. (ed.), Papermaking Raw Materials, Vol.1, Mechanical Engineering Publications Ltd., London:* p183.

Page D.H. (1989). The beating of chemical pulps- The action and the effects. *Fundamentals of Papermaking, 9th fundamental research symposium, Cambridge, Vol. 1:* 1-38.

Peters D. (1996). Climates and Microclimates: A New Attitude to the Storage of Archival Materials. *AMLIB Newsletter (Association of Archivists and Manuscript Librarians) 60:* 8-12.

Peterson D., Zhang S., Qi D. and Cameron J. (2001). An effective method to produce high quality fiber fines. *Progress in Pap. Recycling/May 2001:* 18-24.

Pfeiffer J.D. (1995). Deformation of paper fibres in the supercalender nip. *Tappi J. 78 (10):* 41-44.

Phipps J. (1994). The effects of recycling on the strength properties of paper. *Pap. Technol., 35 (6):* 34-40.

Pommier J.C. (1991). The use of enzymes in paper and board making. *Pap. Technol. Oct.:* 50-54.

Pommier J.C., Fuentes J.L. and Goma G. (1989). Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 1: The basic labolatory work. *Tappi J. 72 (6):* 187-191.

Pommier J.C., Goma G., Fuentes J.L., Rousset C. and Jokinen O. (1990). Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry. Part 2: Industrial application. *Tappi J. 73 (12):* 197-201.

Pork H.J. (2000). Rate of Paper Degradation. The Predictive Value of Artificial Aging Tests. *European Commission on Preservation and Access, Amsterdam:* 9-39.

Procter A.R., Yean W.Q. and Goring D.A.I. (1967). The topochemistry of delignification in kraft and sulphite pulping of spruce wood. *Pulp Pap. Mag. Can. 10:* T445.

Rasch R.H. (1929). Quality of purified wood fibers. *Pap. Trade J.l 88:* 233-268.

Rebrikova N.L. and Manturovskaya N.V. (2000). Foxing: A new approach to an old problem. *Restaurator, vol. 21, n°2:* 85-100.

Reis D. and Roland J.C. (1974). Mise en évidence de l'organisation des parois végétales en croissance par extractions ménagées des polysaccharides associés à la cytochimie ultrastructurale. *J. Microscopie* 20 : 271-284.

Reis D., Vian B. and Roland J.C. (1994). Cellulose-glucuronoxylans and plant cell wall structure. *Micron. 25*: 171-187.

Retulainen E. (1997). The role of fibre bonding in paper properties. Dissertation, Helsinki University of Technology, Laboratory of Paper Technology, Espoo, Finland, *Report Series A7:* 63.

Retulainen E., Luukko K., Gagerholm K., Pere J., Laine J. and Paulopuro H. (2002). Papermaking quality of fines from different pulps-the effect of size, shape and chemichal composition. *Appita J. 55:* 457-463.

Roberson D.D. (1981). Permanence/Durability and preservation at the barrow laboratory. In (Williams, J.C. ed.): Preservation of paper and textiles of historic and artistic interest. II. *American Chemical Society, Washington DC:* 45-55.

Robertson L.R. (1994). Microbial growth in starch. *PIMA Magazine June.*

Royen A.H.v. (1957). Artificial aging at 100°C compared with natural aging at room temperature. *Association Technique de l'Industrie Papetière Bulletin 6:* 223-226.

Royen A.H.v. (1958). Vergelijking van de versnelde veroudering bij kamertemperatuur. *De Papierwereld 12 (9):* 219-222, 225.

Rudie A., Skakhet A., Carter B. and Griffey J.A. (1995). Chlorite holopulping method to evaluate strength changes in TMP. *Intl Mechanical Pulping Conference, Technical Section, CPA, Ottawa, ON:* 227-232.

Ruel K., Barnoud F. And Goring D.A.I. (1978). Lamellation in the S2 layer of Softwood tracheids as demonstrated by STEM and TEM. *Wood Sci. Technol. 12(4):* 287-291.

Ruel K., Chevalier-Billosta V., Guillemin F., Berrio-Sierra J. and Joseleau J.P. (2006). The wood cell wall at the ultrastructural scale – Formation and topochemical organization. *Maderas. Ciencia y tecnología 8 (2):* 107-116.

Ruel K., Comtat J., and Barnoud F. (1977). Localisation histologique et ultrastructurale des xylanes dans les parois primaires des tissus d'Arundo donax. *C.R. Acad. Sci. 284:*1421-1424.

Ruel K., Comtat J. and Eriksson K.E. (1981). Micromorphological and ultrastructural aspects of spruce wood degradation by wild-type *Sporotrichum pulverulentum* and its cellulose-less mutant Cel 44. *Holzforschung 35:* 157-171.

Ruel K., Faix O. and Joseleau J-P. (1994). New immunogold probes for studying the distribution of lignin types during plant cell wall biogenesis. *J. Trace Microprobe T. 12:* 247-265.

Ruel K. and Joseleau J-P. (1984). Use of enzyme-gold complexes for the ultrastructural localization of hemicelluloses in the plant cell wall. *Histochemistry 81:* 573-580.

Ruel K., Montiel M-D., Cochaux A. and Joseleau J-P. (2001). From virgin to recycled fibres : evolution of micromorphology. *Proc. COST 11 Final Workshop. Helsinki, Oct.:* 4-5.

Rydholm S.A. (1965). Pulping processes. *Interscience Publishers, New-York.*

Sachs I.B. (1986). Retaining raised fibrils and microfibrils on fibre surfaces. *Tappi J. 69:* 124-127.

Salmén L. (2000). Structure property relations for wood; from cell wall polymeric arrangement to the macroscopic behaviour. *In: H.-C. Spatz, T. Speck (Eds.), Plant Biomechanics 2000, George Thieme Verlag, Stuttgart, Germany:* 452-462.

Salmén L. (2004). Micromechanical understanding of the cell-wall structure. *C. R. Biologies 327:* 873-880.

Salmén L. and Olsson A.M. (1998). Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure-property relationships. *J. pulp pap. Sci. vol. 24, n°3:* 99-103.

Salmén L. and Petterson B. (1995). The primary wall; important for fibre separation in mechanical pulping. *Cellulose Chem. Technol. 29 (3):* 331-337.

Savolainen R. (2003). Radikaalit sellutehtaan ruskeanmassan valmistuksessa. *Licenciate Thesis, University of Jyväskylä:* 142p.

Sawoszczuk T., Wandelt P., Barański A., Lagan J.M., Lojewski T. and Parlińska-Sipa K. (2004). Degradation of Paper as Studied by Fiber Length Measurements After Hydrodynamical Treatment. *Proceedings of the International Conference "Durability of Paper and Writing", Nov. 16-19, 2004, Ljubljana, Slovenia :* 78-80.

Seth R.S. (2001). The difference between never-dried and dried chemical pulps. *Tappi J. 1:* 1-23.

Seth R.S. (2003). The measurement and significance of fines. *Pulp Pap.- Canada 104 (2), T47:* 41-44.

Schönberg C., Oksanen T., Suurnäkki A., Kettunen H. and Buchert J. (2001). The importance of xylan for the strength properties of Spruce kraft pulp fibres. *Holzforschung 55:* 639-644.

Shahani C.J. (1994). Accelerated aging of paper: Can It really foretell the permanence of paper? *In: Proceedings of the workshop on the effects of aging on printing and wrinting papers. ASTM Institute for Standards Research, Philadelphia:* 120-139.

Shimizu K. (1991). Chemistry of hemicelluloses; in: Wood and Cellulosic Chemistry. 2nd edition, Eds. D.N.-S. Hon, N. Shiraishi, Marcel Dekker Inc., New York, USA: 177-214.

Sirviö J., Nurminen I. And Niskanen K. (2003). A method for assessing the consolidating effect of fines on the structure of paper. *International Paper Physics Conference:* 187-192.

Sisson W.A. (1943). Cellulose fibers, X-ray examination. *In Cellulose and Cellulose Derivatives, Ch. III-A (Ott, E., ed.). Interscience Publishers, New York:* 256-266.

Sjöström E. (1993). Wood Chemistry. Fundamentals and Applications, 2nd edition, Academic
Press, San Diego, CA, USA: 63-64.

Sjöström E.and Westermark U. (1998). Chemical composition of wood and pulps: basic constituents and their distribution; in: Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, Eds. E. Sjöström, R. Alén, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany : 1-19.

Smook G.A. (1990). Hornification (keyword). *In Handbook of Pulp and Paper Terminology, chapter 11.Angus Wild Publications, Vancouver:* p135.

Smook G.A. (2002). Handbook for Pulp and Paper Technologists (3ª ed.). Vancouver/Bellingham: Angus Wilde Publications.

Somwang K., Enomae T. and Onabe F. (2002). Effect of Fiber Hornification in Recycling on Bonding Potential at Interfiber Crossings: Confocal Laser-scanning Microscopy (CLSM). *After Japan Tappi J. 56 (2):* 239-245.

Sorrelle P.H. and Balgard W. (1992). Growth in recycling escalates costs for paper machine biological control. *Pulp. Pap. May:* 57-64.

Spiegelberg H. (1966). The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibers. *Tappi J. 49(9):* 388-396.

Stamm, A.J. (1964). Wood and cellulose science. *Ronald Press, NY:* 243.

Stewart C.M. and Foster R.C. (1976). X-ray diffraction studies related to forest products research. *APPITA J. 29:* 440-448.

Stone J.E. and Scallan A.M. (1965). A study of cell wall structure by nitrogen adsorption. *Pulp Pap. Mag. Can.:* T408-T414.

Stone J.E. and Scallan A.M. (1967). The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi J. 50:* 496-501.

Stone J.E. and Scallan A.M. (1968). A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. *Cellulose Chem. Technol. 2:* 343-358.

Sugiyama J., Persson J. and Chanzy H. (1991). Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of celluloses. *Macromolecules 24:* 2461-2466.

Surma-Ślusarska B. and Danielewicz D. (2003). Characteristics of Kraft Pine Pulps with Different Degrees of Delignification. *Fibres and Textiles in Eastern Europe 11(4):* 78-80.

Suurnäkki A., Heijnesson A., Buchert J., Viikari L. and Westermark U. (1996). Chemical characterization of the surface layers of unbleached pine and birch kraft pulp fibres. *J. Pulp pap. Sci., vol. 22, n°2:* J43-J47.

Suurnäkki A., Li T-Q., Buchert J., Tenkanen M., Viikari L., Vuoren T. And Ödberg L. (1997). Effects of enzymatic removal of xylan and glucomannan on the pore size distribution of kraft fibres. *Holzforschung 51:* 27-33.

Suurnäkki A., Oksanen T., Schönberg C. and Buchert J. (2001). Role of surface xylan and glucomannan on the properties of reinforcement fibres. *In: 11th proceedings Int. Symp. Wood. Pulping Chem., Vol. II, Nice, France:* 181-184.

Svensson I-L. and Alwrasdotter Y. (1998). Le point de vue d'un papetier sur la norme pour le Papier permanent, ISO 9706. *64th IFLA General Conference August 16 - August 21, 1998.*

Szwarcsztajn E. and Przybysz K. (1978). The role of pulp fractions and processing variables in recycling. *In Fibre-Water Interactions in Paper-Making, volume 2, B.P.B.I.F., London:* 118-123.

Teleman A., Larsson P.T. and Iversen T. (2001). On the accessibility and structure of xylan in birch kraft pulp. *Cellulose 8:* 209-215.

Tenkanen M., Tamminen T. and Hortling B. (1999). Investigation of lignin-carbohydrate complexes in kraft pulps by selective enzymatic treatments. *Appl. Microbiol. Biotechnol. 51:* 241-248.

Terashima N., Fukushima K. And Sano Y. (1988). Heterogeneity in formation of lignin. Visualization of lignification process in differentiating xylem of pine by microautoradiography. *Holzforschung, 42:* 347-350.

Terashima N., Fukushima K., He –F. and Takabe K. (1993). Comprehensive model of the lignified plant cell wall. In: Forage cell wall structure and digestibility. Jung HG, Buxton DR, Hatfielt RD and Ralph J eds. ASA-CSSA, Madison Wisconsin, USA: 247-270.

Thode E.F. and Guide R.G. (1959). A thermodynamic interpretation of the swelling of cellulose in organic liquids. *Tappi J. 42:* 35-39.

Thiery J.P. (1967). Mise en évidence des polysaccharides sur coupes fines en microscopie électronique. *J. Microscopie 6* : 987-1018.

Thygesen A., Oddershede J. and Liholt H. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose 12:* 563-576.

Timell T.W. (1965). Wood hemicelluloses: part I. *Adv. Carbohydr. Chem. 20:* 448-476.

Tokoh C.; Takabe K., Fujita M. a,d Saiki H. (1998). Cellulose synthesized by Acetobacter xilinum in the presence of acetyl glucomannan. *Cellulose 5:* 249-261.

Topgaard D. and Söderman O. (2002). Changes of cellulose fiber wall structure during drying investigated using NMR self-diffusion and relaxation experiments. *Cellulose 9:* 138-147.

Tsuji Y., Chen F., Yasuda S. and Fukushima K. (2005). Unexpected behaviour of coniferin in lignin biosynthesis of Ginkgo biloba L. *Planta 222:* 58-69.

Tyrväinen J. (1997). Influence of seasonal wood variation on TMP properties, bleach consumption and newsprint runnability. *International mechanical pulping conference, Stockholm, Swenden:* 213-225.

Uhlin K.I., Atalla R.H. and Thompson N.S. (1995). Influence of hemicelluloses on the aggregation patterns of bacterial cellulose. *Cellulose 2:* 129-144.

Vallette P. and De Choudens C. (1989). *Le bois, la pâte, le papier. Deuxième Edition Revue et Augmentée.*

Van Den Akker J.A., Lathrop A.L., Voelker M.H. and Dearth L.R. (1958). Importance of Fiber Strength to Sheet Strength. *Tappi J. 41(8):* 416-425.

VanderHart D.L. and Atalla R.H. (1984). Studies of microstructure in native celluloses using ^{13}C NMR. *Macromolecules 17:* 1465-1472.

Wagner R. and Wagner E. (2006). Influence of air pollution and site conditions on trends of carbon and oxygen isotope ratios in tree ring cellulose 1. *Isotopes in Environmental and Health Studies 42(4):* 351-365.

Wardrop A.B. (1971). Occurrence and formation in plants. In Lignins: occurence, formation, structure and reactions. (K.V. Sarkanen and C.H. Ludwig, eds). Wiley-interscience, New York: 19-42.

Weise U. (1998). Hornification: mechanisms and terminology. *Pap. Puu, Vol. 80, n°2:* 110-115.

Weise U. and Paulapuro H. (1996). The effect of drying and re-wetting cycles on fibre swelling. *In fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Advances in Characterization and Processing of Wood, Non-Woody and Secondary Fibers, Stresa:* 389-394.

Weise U. and Paulapuro H. (1998). Relation between fiber shrinkage and hornification. *Progress in Pap. Recycling 7 (3):* 14-21.

Weise U., Hiltunen E. and Paulapuro H. (1998). Hornification of pulp and means of ist reversal. *Darmstadt, Vol. 52, n° 10A.*

Westenbroek A.P.H. and Dekker J.C. (2006). Energy reduction by control of recycled fibre selection and processing. *4th CTP/PTS Packaging Paper & Board Recycling Symposium, Grenoble, 21-22-23 March 2006.*

Westenbroek A.P.H. and Van Kessel L. (2004). Fibre raw material technology for sustainable paper and board production. *3rd CTP/PTS Packaging Paper and Board Recycling Symposium – Grenoble, 16-17-18 March 2004.*

Westermark U. and Gustafsson K. (1994). Molecular size distribution of wood polymers in birch kraft pulps. *Holzforschung 48:* 146-150.

Whitney S.E.C., Brigham J.E. Darke A.H., Reid J.S.G. and Gidley M.J. (1998). Structural aspects of the interaction of mannan-based polysaccharides with bacterial cellulose. *Carbohyd. Res. 307:* 299-309.

Wilson W.K., Harvey J.L., Mandel J. and Worksman T. (1955). Accelerated aging of record papers compared with normal aging. *Tappi J. 38 (9):* 543-548.

Wistara N., Zhang X. And Young R.A. (1999). Properties and treatments of pulp from recycled paper. Part II. Surface properties and crystallinity of fibres and fines. *Cellulose 6:* 325-348.

Wolfaardt F. and Rabie C. (2003). Evaluation of the microclimate in a stored softwood chip pile for biopulping. *Holzforschung 57(3):* 295-300.

Yllner S. and Enström B. (1956). Studies on the adsorption of xylan on cellulose fibres during sulphate cook. Part 1. *Svensk Papperstidn. 59:* 229-232.

Zhang M., Hubbe M.A., Venditti R.A. and Heitmann J.A. (2004). Refining to overcome effects of drying unbleached kraft fibers in the presence or absence of sugar. *Prog. Pap. Recycling 13(2)*: 5-12.

Zou X. (2004). During storage and shipping, nitrogen oxides can cause rapid yellowing and degradation of pulp and paper products. *Pulp pap. Can. 105 (3):* 51-54.

http://www.asiapapermarkets.com

http://www.clairalfa.tm.fr/

http://www.copacel.fr

http://www.ecoemballages.fr

http://www.lepapier.fr

http://www.sappi.com

http://www.starch.dk

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

		Page
Tableau 1	Composition chimique de différentes espèces végétales	27

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau 2	Conditions des procédés de cuisson kraft utilisées lors de la fabrication des pâtes de laboratoire	42
Tableau 3	Conditions des procédés de cuisson kraft utilisées lors de la fabrication de la pâte de référence	43

Chapitre III : Influence de différents procédés papetiers sur l'intégrité des fibres de bois et la qualité du papier

Tableau 4	Tableau récapitulatif du raffinage des pâtes humides à différents indices kappa	71
Tableau 5	Tableau récapitulatif du raffinage des pâtes séchées à différents indices kappa	72
Tableau 6	Valeurs des propriétés mécaniques de papiers fabriqués à partir de pâtes écrues d'Epicéa d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30) et non raffinées	74
Tableau 7	Valeurs des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition de pâtes écrues d'Epicéa d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30) et non raffinées	76
Tableau 8	Valeurs des WRV des fibres de pâtes d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30), non raffinées	86
Tableau 9	Valeurs de la viscosité et du degré de polymérisation de la cellulose de pâtes écrues d'Epicéa d'indices kappa croissants	87
Tableau 10	Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft après différentes intensités de raffinage	89
Tableau 11	Données sur les caractéristiques morphologiques de fibres d'une pâte kraft après différentes intensités de raffinage, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi	92
Tableau 12	Contributions cristallines (c) et amorphes (a) des carbones C1, C4 et C6 de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées	101
Tableau 13	Indice de cristallinité (IC) de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées où IC=c/(c+a)	101
Tableau 14	Composition en oses des fibres de la pâte	102
Tableau 15	Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft d'indice kappa 30, non raffinée, jamais séchée ou séchée	107
Tableau 16	Données sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30 non raffinée, jamais séchée ou séchée, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi	111
Tableau 17	Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft d'indice kappa 30, non raffinée, recyclée ou non recyclée	125
Tableau 18	Evolution de l'indice d'égouttage Schopper-Riegler (SR) d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée	128
Tableau 19	Données sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi	130

Tableau 20 Intensité relative des immunomarquages anti-Xl sur différents polysaccharides par test d'affinité sur antigènes inclus dans la résine pour la MET 146

Tableau 21 Intensité relative des immunomarquages anti-glucomannane sur différents polysaccharides par test d'affinité sur antigènes inclus dans la résine pour la MET 154

Chapitre IV : Impact des conditions de stockage du papier et de mise en pâte sur les relations propriétés papetières-ultrastructure des fibres

Tableau 22 Données sur les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft d'indice kappa 30, non raffinée, vieillie ou non vieillie, recyclée 171

Tableau 23 Evolution de l'indice d'égouttage Schopper-Riegler (SR) d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, recyclée 174

Tableau 24 Données sur les caractéristiques morphologiques des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30 non raffinée, vieillie ou non vieillie, recyclée, obtenues avec l'analyseur de fibres MorFi 176

Tableau 25 Carbohydrates non cellulosiques dans le papier de référence et dans les extraits aqueux à 20°C et 70°C 225

Tableau 26 Corrélations entre les variations de la morphologie des fibres et les propriétés mécaniques des papiers induites par les températures des eaux de circuit 226

Chapitre V : Etude de la nature et du comportement des éléments fins dans les pâtes et papiers

Tableau 27 Composition en carbohydrates des fibres non raffinées et raffinées et des fines vivantes et mortes 242

Tableau 28 Indice de cristallinité (IC) de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées et les fines vivantes et mortes où IC=c/(c+a) 246

Tableau 29 Taux et mode de rétention des éléments vivants et morts par les fibres pendant la mise en pâte lorsqu'ils sont ajoutés en quantités croissantes à une suspension de 1g de fibres 264

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

		Page
Figure 1	Les différents types de pâte en papeterie et leur rendement	3
Figure 2	Etapes du procédé de recyclage	7
Figure 3	Les différentes sections de la machine à papier	10
Figure 4	Papier surfacé en film ou size-press, 2 à 3 g/m^2 d'amidon, G=2000X	12
Figure 5	Stockage des troncs et des copeaux de bois en papeterie	19
Figure 6	Pâte chimique blanchie fraîche et balle de la même pâte dite « marchande »	20
Figure 7	Circuits suivis par les fibres provenant de bois, de déchets ménagers, industriels et commerciaux	21
Figure 8	Fabrication des balles de papier et stockage en centre de tri et en papeterie (= chutes de papier)	21
Figure 9	*Picea abies*	23
Figure 10	Organisation des différents tissus d'un tronc de pin	24
Figure 11	De l'arbre à la fibre, schéma de l'ultrastructure de la paroi d'une fibre	25
Figure 12	Cellobiose	28
Figure 13	Homopolymères de cellulose avec liaisons hydrogènes intra- et inter-chaînes	28
Figure 14	Schéma d'une microfibrille de cellulose	29
Figure 15	Mode d'association des chaînes β-Glucane formant les fibrilles de cellulose dans la paroi végétale	29
Figure 16	Structures des hémicelluloses minoritaires chez les conifères	31
Figure 17	Structures des principales hémicelluloses chez les conifères	33
Figure 18	Motif de rhamnogalacturonanne de type I	33
Figure 19	Les trois monolignols constitutifs de la lignine	34
Figure 20	Schéma de la biosynthèse des lignines	35
Figure 21	Structures modèles de lignine de conifère et de feuillu	36
Figure 22	Les différents types de liaisons inter-monomériques existant au sein de la molécule de lignine	37
Figure 23	Représentation schématique modèle de la biogénèse des parois lignifiées	38

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure 24	Lessiveur rotatif, fibres après désintégration et lavage, et incuits restés sur le classeur à fente	42
Figure 25	Raffineur PFI, pile Valley et appareil de mesure de l'égouttage d'une pâte	45
Figure 26	Schéma du protocole de mesure du W.R.V. selon la norme Tappi Useful Method 256	46
Figure 27	Appareil Frank pour la fabrication de formettes selon la méthode Rapid Köthen	47
Figure 28	Technique d'obtention et de récupération de coupes ultrafines avec un ultramicrotome	58
Figure 29	Principe du marquage des polysaccharides en MET par la technique du P.A.T.Ag	60
Figure 30	Principe du marquage immunocytochimique indirect en deux étapes et de l'intensification à l'argent de la taille des grains d'or selon un protocole mis au point précédemment au laboratoire	61

Chapitre III : Influence de différents procédés papetiers sur l'intégrité des fibres de bois et la qualité du papier

Figure 31	Plan des expériences réalisées pour l'étude des procédés de cuisson, de raffinage, de séchage, de recyclage et de vieillissement d'une pâte kraft d'Epicéa	73
Figure 32	Représentations graphiques des propriétés mécaniques de papiers fabriqués à partir de pâtes d'indices kappa décroissants (50, 40 et 30)	75
Figure 33	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition de pâtes d'indices kappa croissants (30, 40 et 50)	77
Figure 34	Impact du procédé de cuisson kraft sur l'ultrastructure des fibres de bois d'Epicéa	81
Figure 35	Diagramme schématique montrant les liaisons covalentes possibles entre les polysaccharides et la lignine dans les parois	82
Figure 36	Influence du taux de lignine résiduelle sur la micromorphologie des éléments fins et des fibres de bois d'Epicéa issus de cuissons kraft de pâtes à deux indices kappa différents (30 et 50) et raffinées à 25°SR	84
Figure 37	Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité	90
Figure 38	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité	91
Figure 39	Impact de l'intensité de raffinage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa (1)	93
Figure 40	Impact de l'intensité de raffinage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa (2)	96
Figure 41	Impact de l'intensité de raffinage sur la production et la micromorphologie des éléments fins d'une pâte kraft écrue d'Epicéa	97
Figure 42	Spectre RMN/^{13}C de la cellulose contenue dans les fibres non raffinées et raffinées	102
Figure 43	Schéma du protocole d'étude du procédé de séchage d'une pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30	106
Figure 44	Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 jamais séchée ou séchée, en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité	108
Figure 45	Représentation graphique du WRV de fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30, jamais séchée ou séchée, non raffinée ou raffinée	109
Figure 46	Mécanisme d'hornification	112
Figure 47	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 jamais séchée ou séchée en fonction d'un raffinage à plusieurs degrés d'intensité	113
Figure 48	Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie de surface des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée	115
Figure 49	Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée (1)	117
Figure 50	Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée (2)	118
Figure 51	Impact du procédé de séchage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée (3)	119
Figure 52	Impact du procédé de raffinage à 27°SR sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa séchée et réhydratée	122

Figure 53 Schéma du protocole d'étude du procédé de recyclage d'une pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30 124
Figure 54 Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée 126
Figure 55 Représentation graphique du WRV des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée 128
Figure 56 Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, recyclée ou non recyclée 131
Figure 57 Impact du procédé de recyclage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée 134
Figure 58 Impact du procédé de recyclage sur la production et la micromorphologie des éléments fins d'une pâte kraft écrue d'Epicéa non raffinée 135
Figure 59 Impact du procédé de recyclage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa raffinée à 21°SR 138
Figure 60 Impact du procédé de recyclage sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa raffinée à 38°SR 139
Figure 61 Test d'immuno Dot-Blot. Plusieurs concentrations d'antisérum anti-Xl sont appliquées sur des microquantités d'antigène 145
Figure 62 Impact du procédé de cuisson kraft sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 147
Figure 63 Impact du procédé de raffinage à 38°SR sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 149
Figure 64 Impact du procédé de séchage sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 151
Figure 65 Impact du procédé de recyclage sur la distribution pariétale des xylanes linéaires dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 153
Figure 66 Test d'affinité de l'antisérum anti-GM sur de la GM inclue dans la résine par immunomarquage sur antigène isolé, réalisé pour la MET 155
Figure 67 Impact du procédé de cuisson kraft sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 156
Figure 68 Impact du procédé de raffinage à 38°SR sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 157
Figure 69 Impact du procédé de séchage sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres de pâte kraft écrue d'Epicéa 159
Figure 70 Impact du procédé de recyclage sur la distribution pariétale des glucomannanes dans des fibres d'une pâte kraft écrue d'Epicéa 161
Figure 71 Illustration schématique de l'arrangement des polymères du bois dans la paroi secondaire d'une fibre de résineux 162

Chapitre IV : Impact des conditions de stockage du papier et de mise en pâte sur les relations propriétés papetières-ultrastructure des fibres

Figure 72 Schéma du protocole d'étude du procédé de vieillissement accéléré d'une pâte kraft d'Epicéa d'indice kappa 30 170
Figure 73 Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de la pâte d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, et recyclée 172
Figure 74 Représentation graphique du WRV des fibres d'une pâte kraft d'indice kappa 30, raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, recyclée 175

Figure 75	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft d'indice kappa 30 raffinée à plusieurs degrés d'intensité, vieillie ou non vieillie, recyclée	178
Figure 76	Impact du procédé de vieillissement accéléré d'un papier kraft issu d'une pâte écrue non raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres	180
Figure 77	Impact du procédé de vieillissement accéléré d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres	183
Figure 78	Schéma du protocole d'étude du procédé de vieillissement en conditions artificielles contrôlées du papier de référence	187
Figure 79	Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier de référence vieilli dans différentes conditions de température et d'humidité, et recyclée	189
Figure 80	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres issues du papier de référence vieilli dans différentes conditions de température et d'humidité, et recyclé	191
Figure 81	Schéma du protocole d'étude du procédé de vieillissement en conditions naturelles du papier de référence	196
Figure 82	Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier de référence vieilli dans différentes conditions naturelles, et recyclée	197
Figure 83	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres issues du papier de référence vieilli dans différentes conditions naturelles, et recyclée	200
Figure 84	Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres (1)	203
Figure 85	Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres (2)	204
Figure 86	Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des éléments fins	206
Figure 87	Impact du procédé de vieillissement en conditions naturelles d'un papier kraft issu d'une pâte écrue raffinée d'Epicéa sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres et des éléments fins	208
Figure 88	Schéma du protocole d'étude de l'influence des températures des eaux de circuit sur notre papier de référence	213
Figure 89	Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier de référence repulpé, trempé à différentes températures et recyclé	214
Figure 90	Représentation graphique de l'évolution de l'indice d'égouttage Schopper-Riegler (SR°) d'une pâte kraft fibres issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures	216
Figure 91	Représentation graphique du WRV des fibres issues d'un papier de référence repulpé, trempées à différentes températures pendant plusieurs heures	217
Figure 92	Théorie du repliement de la fibrillation externe à la surface des fibres après trempage d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures	217
Figure 93	Représentations graphiques des caractéristiques morphologiques des fibres et de la composition d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures	219

Figure 94 Impact de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures (1) 221
Figure 95 Impact de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie et l'ultrastructure des fibres d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures (2) 222
Figure 96 Impact de la température des eaux de circuit sur la micromorphologie et l'ultrastructure des éléments fins d'une pâte kraft issue d'un papier de référence repulpé et trempé à différentes températures pendant plusieurs heures 223

Chapitre V : Etude de la nature et du comportement des éléments fins dans les pâtes et papiers

Figure 97 Schéma du protocole d'étude des éléments fins vivants et morts dans leur constitution et leur rôle dans la qualité du papier, représentant les différentes étapes de la préparation des papiers avec réintroduction des éléments fins vivants et morts 234
Figure 98 Représentations graphiques des propriétés mécaniques du papier fabriqué à partir de fibres blanchies raffinées et d'éléments fins vivants ou morts issus de la même pâte raffinée que les fibres mais incorporés en différents pourcentages 236
Figure 99 Evolution de l'absorption d'une goutte d'eau d'un volume de 3,6µl pendant 36 secondes par des feuilles de papier fabriquées à partir d'un mélange de fibres raffinées et de fines vivantes ou mortes en pourcentages croissants 238
Figure 100 Evaluation de la porosité Bekk des feuilles de papier fabriquées à partir d'un mélange de fibres raffinées et de fines vivantes ou mortes en pourcentages croissants 239
Figure 101 Etude micromorphologique des éléments fins vivants et morts issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa (1) 240
Figure 102 Etude micromorphologique des éléments fins vivants et morts issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa (2) 241
Figure 103 Observation de la distribution pariétale des xylanes et des glucomannanes dans des éléments fins vivants (jamais séchés) et morts (séchés) issus d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa 244
Figure 104 Spectre RMN/^{13}C de la cellulose contenue dans les fines vivantes et mortes 246
Figure 105 Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués au Bleu Astra et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa 249
Figure 106 Réactions successives conduisant au marquage PARA-Gold de la cellulose 251
Figure 107 Le réactif de biotinylation utilisé dans la méthode du PARA-Gold est le BiotinAmideCaproyl Hydrazide issu de la biotine qui subit une addition nucléophile sur l'atome de carbone de la fonction aldéhyde avec la formation d'une base de Schiff iminium intermédiaire qui est ensuite réduite par le $NaBH_3CN$ 252
Figure 108 Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués par la méthode du PARA-Gold et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa (1) 256
Figure 109 Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués par la méthode du PARA-Fluo et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa 257

Figure 110 Etude des intéractions fines-fibres à partir d'éléments fins vivants ou morts marqués par la méthode du PARA-Gold et de fibres raffinées non marquées, tous deux issus du raffinage d'une pâte kraft blanchie d'Epicéa (2) 260

Figure 111 Schéma du protocole d'étude sur la rétention des éléments fins vivants et morts par les fibres dans une suspension de pâte à papier 262

Figure 112 Taux et mode de rétention des éléments vivants et morts par les fibres pendant la mise en pâte. Les quantités sont exprimées en pourcentage 263

Figure 113 Représentation graphique de l'épaisseur et de la densité d'une feuille de papier contenant des pourcentages croissants d'éléments fins vivants + Schéma de la théorie d'interaction des fines vivantes à l'intérieur du matelas fibreux lors de la formation de la feuille de papier 266

Figure 114 Représentation graphique de l'épaisseur et de la densité d'une feuille de papier contenant des pourcentages croissants d'éléments fins morts + Schéma de la théorie d'interaction des fines mortes à l'intérieur du matelas fibreux lors de la formation de la feuille de papier 267

ANNEXES

Résumé

L'objectif de cette étude était de comprendre l'influence des saisons sur la variabilité des propriétés mécaniques des papiers recyclés impliquant l'adjonction de charges en amidon importantes, phénomène ayant des répercussions économiques et environnementales défavorables. Plusieurs voies de recherche ont été explorées comme les conditions de stockage des papiers récupérés après collecte, l'influence des températures des eaux de circuit et l'influence du taux et du type d'éléments fins.
Pour atteindre ces objectifs, plusieurs outils permettant une observation à l'échelle de la microfibrille de cellulose (10nm) ont été développés ou adaptés (coloration, immunomarquage, PATAg, marquage fluorescent…) couplés à des techniques de microscopie conventionnelle (optique, transmission, balayage, confocal…) afin de mieux comprendre les modifications de la micromorphologie et de l'ultrastructure des fibres en fonction des différents traitements appliqués et d'établir des corrélations avec les variations des propriétés mécaniques des papiers correspondants. Des techniques d'analyse des fibres de bois et de ses composants ont également été utilisées afin d'étudier la morphologie des fibres (analyseur MorFi) ainsi que d'évaluer de manière plus quantitative leurs différents composants (analyse des sucres, chromatographie en phase gazeuse, ^{13}C RMN). La première partie du projet a permis de mettre en place une démarche méthodologique permettant de corréler les observations au niveau ultrastructural et morphologique des fibres et les propriétés mécaniques des papiers fabriqués à partir de celles-ci. L'application de cette méthode nous a permis dans un second temps de montrer que les papiers récupérés par la collecte devaient être stockés de manière plus protégée en hiver par les centres de tri. De même, nous avons pu mettre en évidence la nécessité de réfrigérer les eaux de circuit dans la machine à papier lorsque la fabrication a lieu en été. Enfin, le dernier chapitre a souligné, par la mise en place d'une nouvelle méthode de marquage (PARA-Gold), le fait que le recyclage entraîne la production d'éléments fins aux propriétés de liaison aux fibres diminuées et des solutions pour réactiver ces derniers ont été proposées aux papetiers.

Mots-clefs **: variations saisonnières, recyclage, propriétés mécaniques, ultrastructure, fibre, éléments fins cellulosiques, procédés papetiers, microscopie électronique**

Summary

The aim of this study was to understand the influence of seasons on the variability of paper mechanical properties, whose influence is normally overcome by important additions of starch with unfavourable economical and environmental repercussions. Several ways of research were explored such as storage conditions of old papers after collecting, influence of circuit water temperatures and influence of the quantity and type of fine elements.
To this end, several approaches were developed and adapted (coloration, immunolabeling, PATAg, fluorescent staining, PARA-Gold…) together with conventional techniques of microscopy (optical, transmission, scanning, confocal…). This provided a better understanding of the modifications undergone by fibres in their micromorphology and ultrastructure depending on the different processes in relation with the variations of the mechanical properties of papers. Technical analyses of fibres wood and their components were applied to study fibres morphology (MorFi analyser) and to evaluate quantitatively their different constituents (carbohydrate analysis, gas-liquid chromatography, ^{13}C NMR). In the first part of the project the methodological approach was validated and implemented for correlating observations of fibres at ultrastructural and morphological level with the mechanical properties of papers. The second part has consisted in the study of the influence of old papers storage conditions in fonction of duration, temperature and moisture and pointed out the adverse effects of winter conditions. Also we concluded to the necessity of controlling the circuit water temperature in summer. In the third part of the work devoted to the influence of cellulosic fine elements and their behaviour with fibres in the papermaking, we developed a new method for the specific labelling of fines allowing whereby it was possible to follow their fate when they are added to the fibres. Data on the nature of their interaction at the surface and within the fibres are given.

Keywords **: seasonal variations, recycling, mechanical properties, ultrastructure, fibre, fine elements, paper processes, electron microscopy**