

Effet de l'addition de charges végétales issues de déchets cellulosiques (pulpe de betterave sucrière) – Amélioration des caractéristiques mécaniques et optiques des papiers

Géraldine Champon

Résumé

De la pulpe de betterave micronisée peut être introduite dans des papiers pour impression-écriture. Il en résulte une amélioration de leur opacité et de leurs principales caractéristiques de résistance mécanique. Ce travail de thèse a consisté à développer un procédé de blanchiment des pulpes de betterave fraîches et à proposer une chaîne complète d'opérations unitaires conduisant à la production d'une charge végétale propre à être introduite dans la fabrication du papier. Les difficultés de blanchiment observées lors de l'utilisation d'un réactif comme le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin ont été expliquées par la présence, dans la pulpe de betterave, de chromophores qui ont pu être identifiés. Par ailleurs, des problèmes de réver-

sion de blancheur ont été rencontrés, étudiés et résolus par application d'un traitement d'ozonation. Finalement, l'effet de l'addition de ces pulpes de betterave blanchies et micronisées dans différents papiers a été étudié et expliqué.

Mots clés : Pulpe de betterave, blanchiment, charge végétale et papier

Abstract

Micronized sugar beet pulp can be introduced in printing and writing papers. This introduction improves opacity and mechanical properties of paper sheet. This Ph.D work

AUTEUR : GÉRALDINE CHAMPON, Thèse Génie des procédés papetiers – LGP2 - EFPG - 30 novembre 2004.
Contact : Dominique.Lachenal@efpg.inpg.fr

consisted in developing a process bleaching of the raw sugar beet pulp and successive unitary operations in order to obtain ecological vegetable fillers for a paper application. The less efficiency of the alkaline hydrogen peroxide bleaching can be explained by the presence in the sugar beet pulp of determinate chromophores. Moreover, the lack of brightness stability of paper containing the bleached sugar beet pulp was identified and it seems that an ozone stage could be an effective solution. Finally, introduction of micronized bleached sugar beet pulp in different papers was study and explained.

Key words : Sugar beet pulp, bleaching, vegetable filler and paper

Introduction

La France est le premier producteur mondial de sucre de betterave. L'an dernier, au cours de la campagne sucrière 2003, cette industrie a généré 1,3 million de tonnes de pulpe de betterave. Ces fortes productions de pulpes, associées à la forte concurrence des produits céréaliers en alimentation animale, ainsi qu'au coût élevé de l'énergie nécessaire au séchage de la pulpe dans les ateliers actuels de déshydratation, incitent les producteurs de pulpes de betterave à trouver de nouvelles voies de valorisation de leur matériau. L'idée de l'utilisation de la pulpe de betterave dans l'industrie papetière ne date pas d'hier puisque de nombreux auteurs se sont déjà posés cette problématique [1 - 7]. D'autre part, les chiffres de la croissance de l'industrie papetière montrent que cette dernière est pérenne [8]. La valorisation de la pulpe de betterave dans le monde papetier offrirait donc à cette dernière des débouchés industriels intéressants.

Le but de ce travail de thèse est donc de valoriser la pulpe de betterave fraîche dans les papiers blancs de type impression écriture. Cependant, la pulpe fraîche n'est pas blanche. Par conséquent, il est donc nécessaire de mettre au point un procédé de blanchiment de la pulpe fraîche dont les effluents puissent être recyclés dans le procédé sucrier. Le blanchiment devra ensuite être suivi du pressage et de la déshydratation du matériau fraîchement blanchi afin de le microniser pour l'incorporer dans le papier en tant que charge végétale.

1 - Le blanchiment de la pulpe de betterave fraîche

Le choix du procédé de blanchiment s'est orienté sur le traitement au peroxyde d'hydrogène en conditions alcalines. En effet, un tel traitement s'avère efficace dans la décoloration de nombreuses substances organiques contenant des groupes carbonyles. Ceci est mis à profit par exemple

dans le blanchiment des pâtes mécaniques. De plus, un blanchiment au peroxyde d'hydrogène limite les pertes de rendement en matière et génère des effluents non contaminés par le réactif qui se transforme en eau et oxygène. Enfin, un blanchiment au peroxyde d'hydrogène s'effectue en général à une température comprise entre 60 et 70°C, voisine de la température habituelle des pulpes fraîches en sortie de diffusion.

Afin de trouver les conditions optimales du blanchiment en ne réalisant qu'un nombre limité d'expérimentations, nous avons utilisé la théorie des plans d'expériences. Nous avons choisi un modèle quadratique permettant de prendre en compte les non linéarités de réponse. Le plan utilisé est un plan composite centré dans un cube de Box et Wilson qui permet la recherche d'un optimum en faisant varier un grand nombre de facteurs.

Le plan d'expérience proposé permet de faire varier les facteurs principaux du blanchiment des pulpes de betterave, à savoir, la température du blanchiment (entre 40 et 80°C), le taux de soude (entre 4% et 8% par rapport à la pulpe) et le pourcentage de peroxyde d'hydrogène introduit initialement (entre 6% et 10% par rapport à la pulpe). Les autres paramètres du blanchiment sont fixés (temps de réaction : 2 heures, consistance du mélange : 5%, pourcentage de silicate de sodium introduit : 2%.

Préalablement au blanchiment les pulpes sont désintégrées à une consistance de 6%. Les blanchiments sont réalisés dans des sacs en polyéthylène plongés dans un bain marie. Après blanchiment, les pulpes sont déshydratées dans une étuve ventilée à une température de 105°C et sont micronisées dans un broyeur à billes (3g/90 minutes) permettant d'obtenir une poudre de pulpe de betterave blanchie. Les réponses du plan d'expériences étudiées sont le rendement en matière (en %), la blancheur de la poudre de pulpe de betterave (en %ISO), le taux de peroxyde d'hydrogène consommé au cours du blanchiment (en %) et le pH final mesuré dans les effluents du blanchiment.

Le plan d'expériences nous a alors conduits aux conclusions suivantes : la pulpe de betterave fraîche, qui possède une blancheur initiale de 38,5 ISO, doit être traitée par 4% de soude et 8% de peroxyde d'hydrogène à une température de 60°C. Ainsi, le rendement en matière obtenu est de 60%, la consommation en peroxyde d'hydrogène s'élève à 70%, le pH dans les effluents est évalué à 8,4 et la blancheur obtenue pour le matériau est de 62,5 %ISO. Les meilleurs essais ont été reconduits dans un réacteur constitué d'autoclaves téflonés. Un tel type d'appareillage permet d'avoir une agitation et une température réactionnelle parfaitement homogénéisées au sein de chaque autoclave. Ainsi, ces meilleures conditions, relatives à l'homogénéisation, nous ont conduit à une plus grande consommation de

peroxyde d'hydrogène (83%) et par conséquent à une meilleure blancheur de la pulpe de betterave (64,2 ISO) et cela sans altération du rendement en matière.

Ces résultats sur le blanchiment de la pulpe de betterave sont donc concluants pour envisager son blanchiment en stade industriel.

Cependant, le niveau de blancheur obtenu reste assez faible malgré l'utilisation d'une charge élevée (8%) de peroxyde d'hydrogène.

Dans la suite de ce travail, les causes de la difficulté de blanchiment des pulpes ont été recherchées.

2 - Les limites du blanchiment des pulpes de betterave et solutions apportées

Les premiers constituants qui peuvent être incriminés dans la limitation au blanchiment des pulpes de betterave fraîches sont les cations métalliques. En effet, ces derniers sont connus pour être responsables de la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène. De plus, les pulpes de betterave sont relativement riches en cations métalliques par rapport à une pâte kraft de résineux comme le pin sylvestre par exemple (Tableau I).

	Ca (%) (ppm)	Fe (ppm)	Mn (%)	Mg (ppm)	Cu
Pulpe de betterave fraîche	1,4	780	60	0,16	7
Pâte Kraft Pin Sylvestre	0,07	36,5	5,9	0,32	2,9

Tableau I : Teneur en cations métalliques.

La réalisation d'un prétraitement séquestrant avec de l'EDTA, avant le blanchiment au peroxyde d'hydrogène, permet la diminution des cations métalliques et conduit ainsi à un léger gain de blancheur de la pulpe de betterave. En effet, on obtient une blancheur de 67 ISO contre une blancheur de 62,5 sans prétraitement EDTA préalable (essais en sac de polyéthylène).

Les seconds constituants qui peuvent être incriminés sont les acides féruliques. Ce sont des unités phénylpropanes qui sont liées par liaison ester aux pectines des pulpes de betterave. Dans la littérature, on peut lire que ces derniers forment, dans certaines conditions, des dimères fortement conjugués qui pourraient expliquer alors la coloration résiduelle de la pulpe. Afin d'approfondir ce point nous avons soumis de l'acide férulique commercial à l'action de différents oxydants dans diverses conditions de température et de pH.

Les résultats ont montré que les acides féruliques sont sensibles à l'alcalinité du milieu réactionnel. En effet, en

solution dans de la soude, ils se colorent instantanément en jaune. Ceci est d'ailleurs en corrélation avec ce qui est obtenu dans le cas des pulpes de betterave (Tableau II) : de la pulpe fraîche en contact avec de la soude jaunit instantanément et le jaunissement est d'autant plus intense que la température du milieu réactionnel est élevé.


 Système L*a*b*	Indice de Jaune de la poudre b*
Pulpe fraîche	23,4
Pulpe fraîche – 4% soude – Température ambiante	26,8
Pulpe fraîche – 4% soude – 2 heures à 60°C	28,2

Tableau II : Influence d'un traitement alcalin sur la coloration de la pulpe de betterave.

Cette coloration jaune traduit l'ionisation, en condition alcaline, des acides féruliques en des espèces mésomères fortement conjuguées possédant de nombreuses délocalisations électroniques.

L'introduction de peroxyde d'hydrogène permet, au bout d'un certain temps et à 60°C, d'éliminer cette coloration jaune. Il en est de même dans le cas des pulpes de betterave (Tableau III) : l'introduction de peroxyde d'hydrogène permet de limiter l'effet de jaunissement induit par la soude.

Ainsi, on peut en déduire, en accord avec la littérature [9], que ces espèces colorées jaunes, créées par l'alcalinité du milieu, sont des espèces quinoniques qui sont dégradées par le peroxyde d'hydrogène.


 Système L*a*b*	Indice de Jaune de la poudre b*
Pulpe fraîche	23,4
Pulpe fraîche – 4% soude (2 heures à 60°C)	28,2
Pulpe fraîche – 8% H ₂ O ₂ (4% Soude + 2 heures à 60°C)	14,6

Tableau III : Influence d'un traitement au peroxyde d'hydrogène alcalin sur la coloration de la pulpe de betterave.

L'ozone est connu pour dégrader certaines espèces quinoniques [10]. Ainsi, le barbotage d'ozone dans une solution d'acide férulique alcaline, colorée en jaune, permet la décoloration progressive de cette dernière. De même, de la pulpe de betterave fraîche blanchie au peroxyde d'hydro-

gène alcalin puis traitée à l'ozone (0,2%) apparaîtra moins jaune et un peu plus blanche que si elle est simplement blanchie au peroxyde d'hydrogène alcalin (Tableau IV).

Système L*a*b*	Indice de Jaune de la poudre b* (Blancheur %ISO)
Pulpe fraîche	23,4 (38,5%ISO)
Pulpe fraîche – 8% H ₂ O ₂ (4% Soude + 2 heures à 60°C)	14,6 (62,5%ISO)
Pulpe fraîche – 8% H ₂ O ₂ (4% Soude + 2 heures à 60°C) + 0,2% OZONE	12,6 (63,1%ISO)

Tableau IV : Influence d'un traitement à l'ozone sur la coloration de la pulpe de betterave blanchie au peroxyde d'hydrogène alcalin.

Du fait que les acides féruliques sont responsables du jaunissement de la pulpe de betterave au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène, il est aussi possible d'envisager leur destruction par l'ozone avant le blanchiment. Effectivement, les résultats obtenus (Tableau V) montrent que le traitement à l'ozone, avant blanchiment, permet d'obtenir une pulpe un peu moins jaune et plus blanche que précédemment (Tableau IV).

Système L*a*b*	Indice de Jaune de la poudre b* (Blancheur %ISO)
Pulpe fraîche	23,4 (38,5%ISO)
Pulpe fraîche – 8% H ₂ O ₂ (4% Soude + 2 heures à 60°C)	14,6 (62,5%ISO)
Pulpe fraîche + 0,2% OZONE + 8% H ₂ O ₂ (4% Soude + 2 heures à 60°C)	12,1 (63,8%ISO)

Tableau V : Influence d'un traitement à l'ozone sur la coloration de la pulpe de betterave avant son blanchiment au peroxyde d'hydrogène alcalin.

Les principales causes de la limitation au blanchiment ont ainsi été mises en exergue. Les cations métalliques et les acides féruliques semblent en être au moins en partie responsables. Des solutions sont envisageables pour y remédier. La plus intéressante semble être l'ozonation des pulpes.

3 - Le jaunissement à la chaleur de la pulpe blanchie au peroxyde d'hydrogène et solutions apportées

Des tests de vieillissement à la chaleur ont été menés sur des échantillons de papier selon la norme ISO 5630-1. Les formettes ont été réalisées avec 40% de pâte kraft de rési-

neux blanchie, 60% de pâte kraft de feuillus blanchie et 10% en masse de pulpe de betterave micronisée, blanchie à 60 ou 80°C avec 6% de soude, 8% de peroxyde d'hydrogène. Les mêmes tests de vieillissement ont été conduits sur des échantillons de papier ne contenant pas de pulpe ou contenant de la pulpe fraîche micronisée non blanchie.

La figure I suivante présente l'évolution de la réversion de blancheur et du PC n° (post color number) des différents échantillons de papier. Le PC n° est considéré comme étant proportionnel à la quantité de groupements chromophores créés lors de l'exposition de la feuille à la chaleur [11].

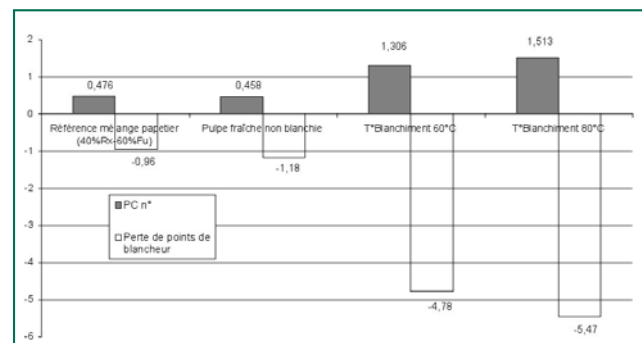


Figure I : Evolution du PC n° et de la réversion de blancheur de papiers contenant 10 % de pulpe de betterave blanchie (Température de blanchiment 60 ou 80°C), 6% NaOH, 8% H₂O₂, déshydratation pulpe blanchie 105°C.

La présence de pulpe fraîche non blanchie n'a pas d'influence sur le jaunissement à la chaleur des papiers. Par contre, l'introduction de pulpe blanchie affecte la stabilité de blancheur. D'ailleurs, on observe que plus la température du blanchiment est drastique, plus la réversion de blancheur est notable. Ainsi cette réversion de blancheur serait liée à la présence de groupements chimiques formés au cours du blanchiment.

Dans la littérature [12], il a été montré que des pâtes kraft de feuillus pouvaient jaunir à la chaleur. Les groupements chimiques responsables de ce jaunissement ont été identifiés : ce sont les unités acides hexenuroniques (HexA) formées sur les chaînes de xyloxygènes à cause de l'alcalinité de la cuisson kraft (Figure II).

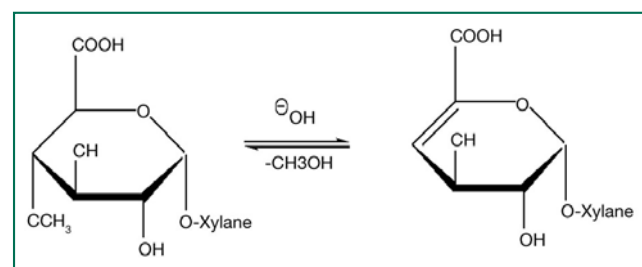


Figure II : Formation du groupement HexA sur une chaîne de xyloxygènes au cours de la cuisson kraft.

Par analogie avec ces travaux sur les pâtes chimiques papières on est à même de se demander si le jaunissement provoqué, lors des tests de vieillissement, n'est pas lié à la formation d'acide hexenuronique dans les pulpes de betterave blanchies introduites dans des échantillons de papier. En effet, au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en conditions alcalines, des unités acides hexenuroniques pourraient être formées à partir des acides galacturoniques constituant les pectines des pulpes de betterave. Effectivement, la dégradation des chaînes pectiniques, par réaction de b-élimination en milieu alcalin provoque la dépolymérisation des chaînes. Cette dépolymérisation étant combinée à la désésterification des esters méthylés des chaînes pectiniques, ceci conduit à la formation d'extrémités acide hexenuronique au sein des pulpes de betterave (Figure III).

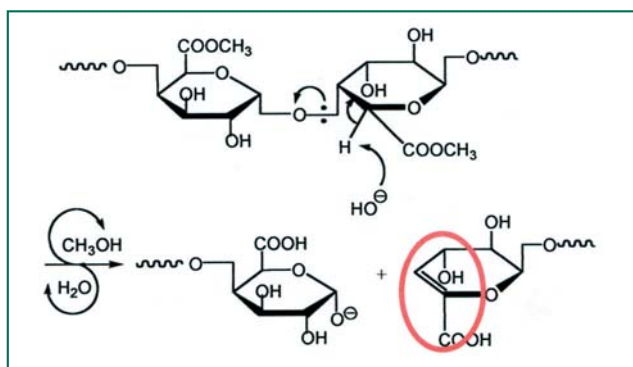


Tableau III : Formation d'extrémités acide hexenuronique (HexA) sur les chaînes de pectiniques des pulpes de betterave.

Les acides hexenuroniques présents dans les pulpes de betterave blanchies ont été quantifiés selon deux méthodes proposées dans la littérature [13, 14]. Chacune de ces méthodes utilise un sel mercurique permettant de réaliser une hydrolyse sélective des liaisons glycosidiques. Ainsi, nous avons pu montrer que les pulpes de betterave fraîche ne contiennent pas d'unités acides hexenuroniques. Ce sont les conditions alcalines du traitement de blanchiment qui génèrent la formation de ces acides. De plus, plus les conditions opératoires sont drastiques (quantité de soude et température), plus la quantité d'unités HexA créée est importante.

Afin de résoudre les problèmes de réversion de blancheur de papiers contenant la pulpe de betterave blanchie, nous avons choisi de soumettre cette dernière à un traitement à l'ozone. En effet, l'ozone oxyde facilement les doubles liaisons C=C et dégrade ainsi les unités HexA [15, 16, 17]. Effectivement, la quantification des unités HexA, créés par l'alcalinité du traitement de blanchiment des pulpes, nous a permis de constater leur élimination par l'ozone. De plus,

ceci permet de réduire notablement la réversion de blancheur à la chaleur d'un papier contenant la pulpe de betterave blanchie (Figure IV).

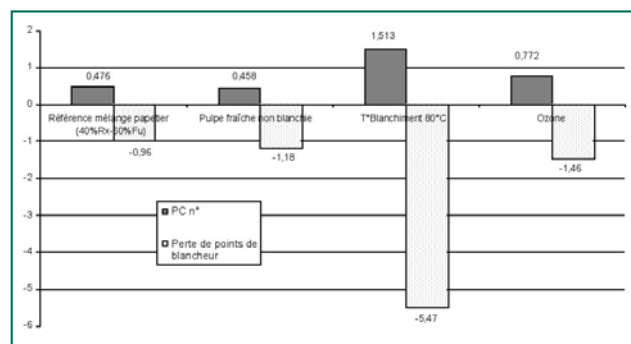


Tableau IV : Evolution du PC n° et de la réversion de blancheur de papiers contenant 10 % de pulpe de betterave blanchie (Température de blanchiment 80°C), 6% NaOH, 8% H₂O₂ - Traitement ozone - Déshydratation 105°C.

En conclusion, le blanchiment des pulpes de betterave fraîches au peroxyde d'hydrogène en conditions alcalines provoque la dépolymérisation des chaînes de pectines et la formation d'unités acides hexenuroniques. Ainsi, le vieillissement accéléré à la chaleur d'une feuille de papier contenant ces pulpes blanchies nous montre un risque certain de réversion de blancheur. Un traitement flash par l'ozone de la pulpe fraîchement blanchie semble être un moyen idéal pour limiter les risques futurs de réversion de blancheur.

4 - Le pressage, le séchage et la micronisation de la pulpe de betterave blanchie

Le pressage de la pulpe blanchie est une étape importante car elle conditionne le coût du séchage.

Après avoir vérifié la pressabilité de la pulpe blanchie à l'aide d'une presse Marrel [18] et après avoir vérifié que le matériau à presser était pompable [19], nous avons orienté notre choix technologique sur les filtres-presses. La pulpe blanchie pressée obtenue possède alors une siccité de 24% lors d'une compaction à 15 bars.

Par suite, la pulpe blanchie pressée doit être déshydratée dans des conditions modérées de façon à ne pas altérer sa blancheur. D'autre part, comme l'étape de déshydratation est onéreuse, il est intéressant d'orienter le choix sur une technologie permettant de valoriser les énergies excédentaires provenant d'autres étapes. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser un sécheur à bandes basse température utilisant la saturation maximum de l'air en humidité. La température de consigne adoptée est de 80°C et l'épaisseur de couche de matériau à déshydrater circulant dans le sécheur est de 8 cm. Aucune baisse de blancheur de la pulpe n'est observée au cours de ce séchage.

Cette pulpe est ensuite micronisée selon le procédé Vemissa® [20, 21]. On obtient alors deux échantillons. Le premier est constitué de particules ayant une taille moyenne de 208µm et une blancheur de 42,2% ISO. Le second échantillon est composé de particules de taille moyenne 133µm de blancheur 43,2% ISO. La micronisation a donc fait chuter la blancheur. Ceci est le résultat de l'absence de tout contrôle lors de l'opération de micronisation réalisée par un prestataire extérieur. Un échantillon beaucoup plus fin (23µm) est obtenu au laboratoire à l'aide du broyeur à billes, il possède une blancheur de 63,8%ISO.

5 - Pulpe de betterave blanchie et micronisée introduite dans un mélange papetier de type impression écriture

Les échantillons de papier fabriqués sont des formettes de type « Rapid-Köten ». Le mélange fibreux choisi est constitué d'un mélange de pâtes vierges (50% Résineux-50% Feuillus) raffinées à 34,5°SR. Le papier est collé avec 1% de colle sous forme de résine de colophane et du sulfate d'alumine est utilisé de façon à ponter la colle sur les fibres et à stabiliser le pH de la suspension. 0,5% d'amidon cationique est employé pour améliorer la rétention des charges et pour donner de la résistance à l'état sec au papier. Finalement, 10% de talc ou de pulpe de betterave blanchie micronisée selon différentes granulométries (23, 133 et 208µm) sont introduits dans le mélange.

Dans un premier, on observe que la charge végétale à 133µm permet de donner de la main au papier (Figure V). D'autre part, cette même charge améliore considérablement l'opacité du papier sans altérer de trop la blancheur comparativement à l'échantillon contenant du talc (Figure VI).

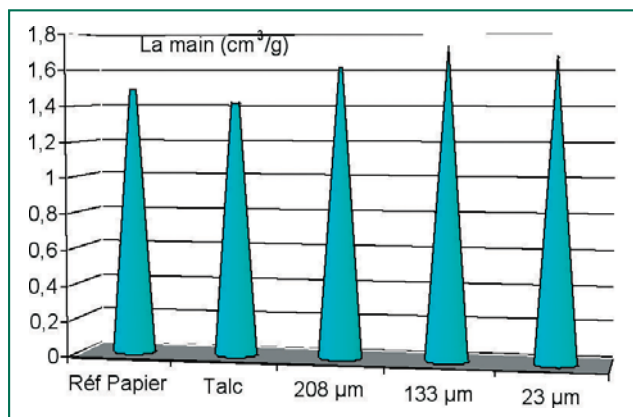


Tableau V : Evolution de la main du papier en fonction de la composition fibreuse.

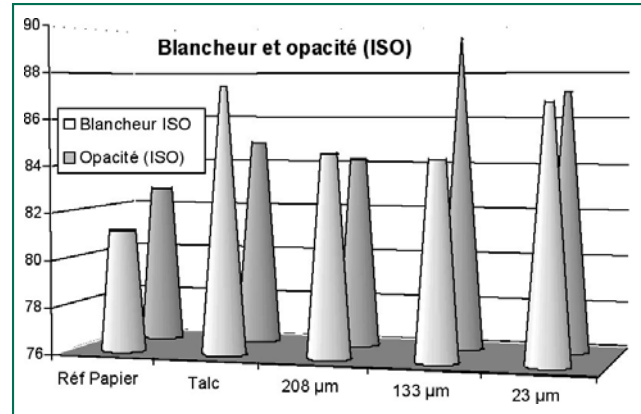


Tableau VI : Evolution de la blancheur et de l'opacité du papier en fonction de la composition fibreuse.

En ce qui concerne la résistance mécanique des papiers, on constate que plus la pulpe est finement micronisée meilleure en est la longueur à la rupture du papier comparativement à l'échantillon contenant le talc (Figure VII). Il est à noter que les indices de déchirure et d'éclatement suivent les mêmes variations que la longueur à la rupture.

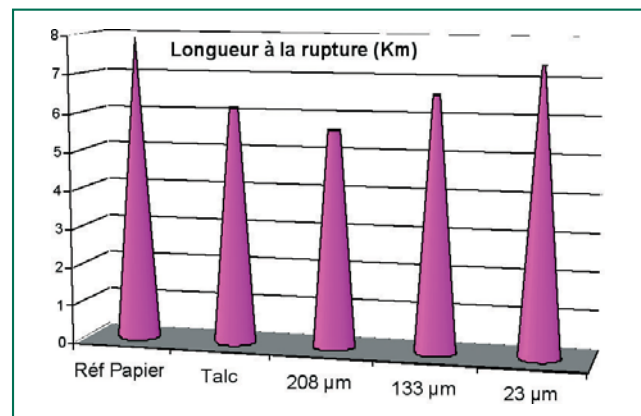


Tableau VII : Evolution de la longueur à la rupture du papier en fonction de la composition fibreuse.

L'amélioration des caractéristiques mécaniques des papiers lors de la présence de la pulpe de betterave la plus finement micronisée s'explique par la bonne affinité entre les fibres de cellulose fibrillées par le raffinage et les petites particules de pulpe de betterave blanchie micronisée, comme illustré sur les photos page suivante (Figures VIII et IX).

Conclusion

Le présent travail concerne une voie de valorisation possible de la pulpe fraîche de betterave sucrière comme charge végétale dans les papiers impression-écriture afin d'améliorer à la fois leur opacité et leurs caractéristiques mécaniques.

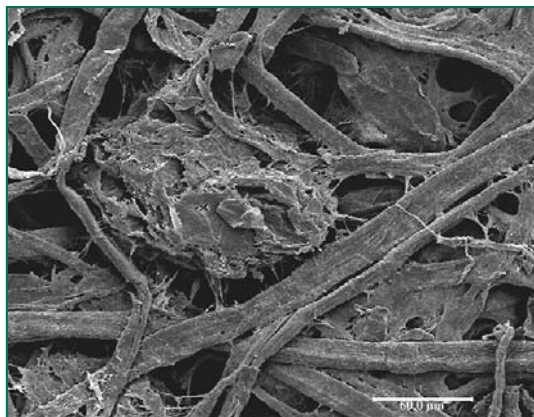


Tableau VIII : Pulpe blanchie 133µm introduit dans la matrice de papier.

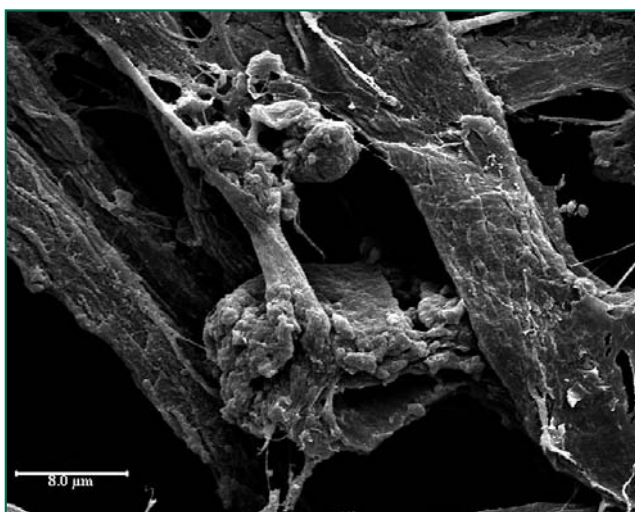


Tableau IX : Pulpe blanchie 23µm introduit dans la matrice de papier.

L'objectif principal de ce travail a résidé dans la recherche de l'optimisation des différentes opérations unitaires d'une ligne visant à blanchir, presser, sécher et microniser de la pulpe de betterave fraîche avant son introduction dans un mélange papetier.

Les choix technologiques ont été justifiés et le procédé complet a été défini.

Les fines particules de pulpe de betterave ainsi obtenues ont apporté les améliorations recherchées.

Ce travail constitue donc une étape essentielle vers une valorisation originale et prometteuse d'un déchet ligno-cellulosique.

Remerciements

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une convention AGRICE (Agriculture pour la chimie et l'énergie) délivrée par l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie).

Partenaires industriels : USICA et SPPS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Madero, M., Misovec, P. & Krkoska, P., 1973. "Modification of rheological properties of kraft pulp stock with pectin". *Vyskum.Pr.Odboru Papiera Celulozy*, Vol.18, pp37-40
- [2] Armanet, J.M., Johansson, A. & Sabetto, J.P., 1984. "Procédé pour simultanément dépectiniser et déshydrater la pulpe brute de betterave sucrière". *Eur.Pat.0139658* Battelle Memorial Institute.
- [3] Vaccari, G., Mantovani, G., Nicolucci, C. & Monegato, A., 1995. "Utilization of beet pulp for paper manufacture". *XX^e general assembly of CITS - Munich 26-30th June 1995 Int.Sugar Jnl*, 1995, Vol.97, No.1162B, pp556-559
- [4] Chaudhuri, P., 1993. "Special cooking process is needed". *Pulp and Paper Int.*, Vol.35, No.8, pp47-48
- [5] Devic, M., 1993. "Procédé de fabrication de pulpes végétales blanchies". *Eur.Pat.0419385 ELF Atochem SA*
- [6] Devic, M., 1995. "Procédé de blanchiment d'une poudre végétale micronisée". *Brevet d'invention Fr Pat 95 00093 ELF Atochem SA*
- [7] Wong, E. & Bregola, M., 1997. "Use of sugar beet pulps in manufacturing paper or paperboard". *Brevet d'invention Fr Pat 2 744 735*, 1997 Demandeur *Eridania Beghin Say SA*
- [8] Lachenal, D., 2003. "Industrie papetière mondiale: croissance prévue jusqu'en 2015". *Ingénieurs INPG - Revue de l'INPG et de l'A-INPG - Vol.3-4*
- [9] Dence, C.W., 1996. "Pulp Bleaching, Principles and practice". *Tappi Press - 1996*, C.W.Dence & D.W.Reeve Ed - Section III §4 *Chemistry of mechanical pulp* - pp161-181
- [10] Ayala, C., 2003. Contribution à l'étude de la dégradation par l'ozone des contaminants des pâtes celluloses de récupération. *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble - Génie des procédés - Chimie des procédés papetiers*
- [11] Giertz, H.W., 1945. *Svensk Papperstidning*, Vol.48, No.13, pp317-323
- [12] Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L. & Ek, M., 1997. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, Vol.80, No.6, pp165-170
- [13] Gellerstedt, G. & Li, J., 1996. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Research*, Vol.294, pp41-51
- [14] Chai, X.-S., Zhu, J.Y. & Li, J., 2001. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol.27, No.5, pp165-169
- [15] Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L. & Ek, M., 1995. The role of xylan and glucomannan in yellowing of kraft pulps. *8th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, KCL, Helsinki, Finland*, Vol.3, pp43-48, 6-9 June 1995.
- [16] Buchert, J., Tenkanen, M., Ek, M., Telemann, A., Viikari, L. & Vuorinen, T., 1996. Effects of pulping and bleaching on pulp carbohydrates and technical properties. *International Pulp and Bleaching Conference, WDC*, Vol.1, pp39-42
- [17] Vuorinen, T., Fagerström, P., Räsänen, E., Viikari, L., Henricson, K. & Telemann, A., 1997. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. *9th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Montreal*, Vol.4, pp1-4
- [18] Giorgi, J.C., Gontier, R. & Ascher, R., 1982. Y-a-t-il une limite au pressage des pulpes ? *Sucrierie Française*, pp145-151
- [19] Rebouillat, S., 2002. Contribution à l'étude fondamentale de la déformation de milieux poreux saturés. *Thèse de Doctorat ES Sciences INP de Lorraine - Ecole Nationale Supérieure des Industries chimiques*
- [20] Gomez, D., 1988. Matériau de densité diminuée contenant une charge végétale. *Brevet d'invention Fr Pat 8800610*
- [21] Gomez, D., 1990. Charge végétale poreuse, micronisée, peu dense, de granulométrie contrôlée et de faibles surfaces spécifiques physique et hydraulique, procédé de préparation et utilisation. *Brevet d'invention Fr Pat 9000419*