

Н. И. Полторацкая

**ИНОСТРАННЫЙ ЯЗЫК
ФРАНЦУЗСКИЙ ЯЗЫК**

**Курс для магистрантов по всем направлениям
подготовки Института технологии**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

Н. И. Полторацкая

**ИНОСТРАННЫЙ ЯЗЫК
ФРАНЦУЗСКИЙ ЯЗЫК**

**Курс для магистрантов по всем направлениям
подготовки Института технологии**

Учебно-методическое пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2023

УДК 802.0 (075)
ББК 81.2 Фря 7
П 529

Рецензенты:

кандидат филологических наук, доцент кафедры зарубежной филологии и прикладных коммуникаций Российского государственного гидрометеорологического университета

Т. В. Нужная;

кандидат филологических наук, доцент кафедры иностранных языков Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

В. В. Кириллова

Полторацкая, Н. И.

П 529 Иностранный язык. Французский язык. Курс для магистрантов по всем направлениям подготовки Института технологии: учебно-методическое пособие / Н. И. Полторацкая. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. — 55 с.

Учебно-методическое пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Иностранный язык. Французский язык» для студентов, обучающихся по данному направлению.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы с магистрантами, обучающимися по трем направлениям подготовки всех форм обучения Института технологии, с целью их подготовки к чтению неадаптированной специальной литературы на французском языке.

Учебно-методическое пособие состоит из трех разделов, каждый из которых представляет оригинальные тексты по соответствующей тематике.

УДК 802.0 (075)
ББК 81.2 Фря 7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023
© Полторацкая Н. И., 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть I. Чтение научных текстов по направлениям подготовки «Химическая технология» и «Технология полиграфического и упаковочного производства»	4
Часть II. Чтение научных текстов по направлению подготовки «Технологические машины и оборудование»	18
Часть III. Чтение научных текстов по направлениям подготовки «Техносферная безопасность» и «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»	31
Часть IV. Грамматический справочник	45
Библиографический список.....	55

ЧАСТЬ I

ЧТЕНИЕ НАУЧНЫХ ТЕКСТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЯМ ПОДГОТОВКИ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ» И «ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО И УПАКОВОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА»

Pourquoi recycler le papier?

Le papier recyclé est l'un des éléments qui rentrent dans la fabrication du papier et du carton. En France, l'industrie papetière utilise en majorité du papier recyclé pour la fabrication du papier. D'après la COPACEL, le syndicat de l'industrie papetière, le pourcentage de fibres recyclées dans la fabrication du papier s'élevait à 66 % en 2021.

Le reste provient en partie des forêts: il s'agit d'arbres issus de «*coupes d'éclaircie*», réalisés lors de l'entretien des forêts.

Le bois provient également de **sous-produits des scieries**, une fois que les troncs d'arbres ont été transformés en planches. 93 % du bois utilisé provient de France ou d'Europe. Contrairement à une idée reçue donc, l'industrie papetière ne contribue pas (ou très peu) à la déforestation dans les pays tropicaux.

Recycler le papier pour économiser des ressources

Recycler le papier permet d'économiser des ressources. En effet, il est bien plus écologique de fabriquer du papier recyclé plutôt que du papier issu à 100 % de bois. Selon Ecofolio, l'éco-organisme chargé du financement de la collecte et du tri du papier, produire du papier issu du recyclage permet d'utiliser trois fois moins d'énergie, trois fois moins d'eau et jusqu'à 30 % de CO₂ de moins que la production de **papier à base de bois**.

Le recyclage permet aussi de réduire les volumes de déchets à traiter: une tonne de papier recyclé, c'est aussi trois à cinq tonnes de bois économisés, autant de volumes qui ne seront pas incinérés ou mis en décharge. D'autre part, le recyclage crée plus d'emplois que l'enfouissement ou l'incinération. L'emploi dans le secteur du recyclage a ainsi augmenté de 36 % en dix ans en France.

Recyclage du papier: la France en retard

En France, seulement **47 % des papiers graphiques** comme les journaux, les prospectus ou les annuaires (sur lesquels porte la contribution des producteurs) sont recyclés, alors que l'Espagne recycle 64 % de ses papiers, et l'Allemagne 75 %.

En 2021, en France, **5,4 millions de tonnes de papiers-cartons ont été récupérés et recyclés dans le cycle papetier**. Les campagnes d'information concernant le recyclage du papier ont permis de mieux sensibiliser le consommateur au tri des papiers, mais il est possible d'atteindre un pourcentage de recyclage du papier bien plus élevé, notamment dans les entreprises et les administrations.

En Occident, jusqu'au XIXe siècle, le papier était fabriqué exclusivement à partir de vieux chiffons de lin, de chanvre ou de coton. Ces chiffons renfermaient de la

cellulose pure, les autres constituants végétaux ayant été éliminés au cours des opérations textiles antérieures.

Au XIX^e siècle, pour faire face à la pénurie de chiffon, on rechercha d'autres matières premières: la paille, les plantes annuelles et finalement le bois, qui devint la principale matière première à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle. Le bois est séparé en fibres isolées soit par des moyens mécaniques, soit par des moyens chimiques, ce qui fait distinguer deux grandes catégories de pâtes à papier.

En Occident, jusqu'au XIX^e siècle, le papier était fabriqué exclusivement à partir de vieux chiffons de lin, de chanvre ou de coton. Ces chiffons renfermaient de la cellulose pure, les autres constituants végétaux ayant été éliminés au cours des opérations textiles antérieures. Au XIX^e siècle, pour faire face à la pénurie de chiffon, on rechercha d'autres matières premières : la paille, les plantes annuelles et finalement le bois, qui devint la principale matière première à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle. Le bois est séparé en fibres isolées soit par des moyens mécaniques, soit par des moyens chimiques, ce qui fait distinguer deux grandes catégories de pâtes à papier.

La pâte mécanique est obtenue par frottement des rondins de bois sur une meule en présence d'eau ou par défibrage des copeaux entre les deux disques broyeurs d'un raffineur, la chaleur ainsi dégagée ayant pour effet de ramollir la lignine qui cimente les fibres entre elles.

Par son mode de fabrication, la pâte mécanique contient tous les éléments du bois : la cellulose, mais également les hémicelluloses et la lignine. Son rendement très élevé (supérieur à 90 %) explique son faible coût et donc son utilisation surtout dans la fabrication de papier journal et dans l'édition bon marché. À partir des années 1870, les pâtes mécaniques entrèrent massivement dans la production papetière.

La pâte chimique, quant à elle, est obtenue en dissolvant la lignine à l'aide de réactifs chimiques appropriés, afin de récupérer des fibres essentiellement constituées de cellulose; ce traitement s'effectue à température et pression élevées pendant un temps de traitement plus ou moins long. Un rendement relativement faible (45 à 55 %) et un prix de revient plus élevé que celui de la pâte mécanique réservent les pâtes chimiques à la fabrication de papier d'édition et d'écriture.

On distingue deux grands procédés selon les réactifs chimiques utilisés: le procédé acide au bisulfite et le procédé alcalin au sulfate.

Le procédé acide, qui prit un grand essor dès son industrialisation, en 1874, a pour élément actif l'anhydride sulfureux, qui "sulfone" à chaud la lignine et la transforme en acides lignosulfoniques solubles, lesquels sont ensuite éliminés en même temps qu'une partie des hémicelluloses.

De nos jours, cette production tend à diminuer fortement, car les nouvelles usines sont conçues pour le procédé au sulfate, moins polluant et présentant de nombreux avantages sur le plan papetier.

Le procédé alcalin, inventé en même temps que le procédé au bisulfite, a cependant souffert pendant longtemps de ne pouvoir produire que des pâtes très brunes, difficiles à blanchir par des techniques disponibles à l'époque. Les progrès réalisés en ce domaine dans la seconde moitié du XX^e siècle ont permis de surmonter cette difficulté et ont ouvert à cette méthode un champ considérable, car elle est apte à traiter avec succès tous les végétaux, contrairement au procédé au bisulfite, qui ne traite que

les bois résineux. On utilise ici l'hydroxyde de sodium (la soude) comme agent désincrustant en présence de sulfure de sodium, le produit de base qui engendre ces deux réactifs étant le sulfate de soude, d'où le nom du procédé.

L'encollage

Pour ce qui est de l'encollage, la méthode traditionnelle à la gélatine a été remplacée au début du XIXe siècle par l'encollage à la colophane, moins coûteuse et plus facile, qui se généralisa à partir de 1826. L'encollage se réalise en introduisant dans la pâte à papier soit un savon de résine, obtenu généralement par réaction de la colophane sur la soude, soit une véritable émulsion de colophane et de paraffine.

Pour obtenir l'effet de collage, on ajoute à la résine du sulfate d'aluminium; la diminution du pH qui en résulte provoque la précipitation d'acides résiniques à partir d'ions résinates; ces précipités sont bien retenus sur les fibres, mais la fixation définitive n'est obtenue qu'après séchage. Ce procédé tend à disparaître avec l'utilisation de plus en plus large du procédé alcalin au sulfate, dans lequel les résines de pin sont remplacées par des résines synthétiques.

Le papier recyclé

Le papier recyclé représente actuellement la part la plus importante dans la fabrication du papier et il est de plus en plus souvent utilisé pour les papiers d'impression et d'écriture. Ces changements dans l'industrie papetière ont plusieurs origines: le souci écologique (élimination du chlore pour éviter la formation de dioxine), les progrès chimiques et techniques (utilisation de nouveaux produits d'encollage en milieu neutre). Néanmoins l'utilisation de papiers recyclés pour archivage est déconseillée, car la composition des fibres est souvent inconnue et non constante.

Par ailleurs, ces papiers contiennent une proportion importante de pâte mécanique; de plus, les fibres recyclées ont été plusieurs fois raffinées, dispersées, mélangées à des adjuvants et séchées à haute température; enfin, les circuits d'eau fermés, de plus en plus utilisés en papeterie pour protéger l'environnement, contiennent des substances ioniques et des substances organiques de faible poids moléculaire qui polluent les papiers. La résistance initiale des fibres recyclées est plus basse: ces papiers vieillissent donc moins bien.

Les causes de dégradation du papier fabriqué industriellement

Seuls les mécanismes de dégradation chimique du papier sont décrits ici. Les effets de la dégradation mécanique, due à la fatigue du matériau, et ceux de la dégradation biochimique par des micro-organismes, présents du fait de mauvaises conditions de conservation, ne sont pas pris en compte.

La dégradation chimique, donc, du papier fabriqué industriellement résulte en grande partie des procédés de fabrication utilisés. On distingue deux grandes catégories de dégradations: l'hydrolyse et l'oxydation.

Les liaisons glucosidiques de la cellulose sont stables en milieu neutre et faiblement alcalin. Par contre, elles sont rapidement hydrolysées en présence d'un acide fort ou d'une base forte, ce qui se traduit par la diminution plus ou moins importante du degré de polymérisation et, par conséquent, de la masse moléculaire.

Par exemple, l'encollage à la colophane a un effet très négatif sur la conservation de la cellulose, car le sulfate d'aluminium, utilisé pour précipiter la colophane sur les fibres de papier, est un sel acide qui, en se combinant avec l'humidité de l'air, se transforme en acide sulfurique, c'est-à-dire un acide fort.

L'hydrolyse de la cellulose est également favorisée par la présence de groupements oxydés (aldéhydes, carboxyles). De plus, la présence de métaux de transition (fer, manganèse) catalyse les processus d'oxydation, y compris celle de l'oxyde de soufre, qui produit de l'acide sulfurique.

D'autre part, la lignine et la colophane peuvent participer à la formation de peroxydes même à température ambiante : il s'agit d'agents d'oxydation très puissants qui réagissent directement sur les différents groupements chimiques de la cellulose.

Enfin, aux facteurs internes de dégradation s'ajoutent aussi les facteurs externes tels que la pollution atmosphérique. Le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et l'ozone favorisent et l'hydrolyse et l'oxydation de la cellulose.

La désacidification de masse

La désacidification a pour but de neutraliser les acides contenus dans le papier. Dans la plupart des cas, c'est une réserve alcaline, souvent du carbonate de calcium ou de magnésium, qui est ajoutée au papier pour neutraliser ultérieurement les acides régénérés. La désacidification n'arrête pas complètement la dégradation du papier, mais elle la ralentit considérablement, comme l'ont montré des études en laboratoire.

Face à la grande quantité de documents contenant du papier acide, des procédés de masse se sont développés: ils visent à traiter en une seule fois une grande quantité de livres pour un prix unitaire réduit. Ces procédés sont tous fondés sur l'imprégnation du papier par un produit actif alcalin rémanent, véhiculé par un fluide vecteur en phase liquide.

Trois bibliothèques nationales se sont déjà dotées d'installations de désacidification de masse: la Bibliothèque nationale du Canada, la Bibliothèque nationale de France et, en Allemagne, la Deutsche Bibliothek. Plusieurs dizaines de milliers de documents y sont traités chaque année.

L'usine de pâte à papier

L'usine de pâte à papier a un atelier de l'écorçage et du déchiquetage des bois, dont la capacité atteint 550 000 cordes par an, est équipé de deux tambours écorceurs. Leur efficacité d'écorçage dépasse 95 %. L'usine doit utiliser des rondins longs ou courts et des copeaux achetés à l'extérieur. Pour la mise en copeaux, il existe des coupeuses qui coupent les rondins et des classeurs qui classent les copeaux.

L'usine possède une machine pour l'affûtage de copeaux des coupeuses. Les copeaux achetés à l'extérieur subissent deux triages successifs avant d'être mélangés aux copeaux de rondins.

Pour le stockage des copeaux, un système automatique de mise en tas sert pour les copeaux de rondins. Pour le transport on utilise des convoyeurs à bande à des systèmes pneumatiques.

La cuisson du bois est réalisée dans deux lessiveurs. On emploie le procédé de réchauffage indirecte de la liqueur avec une phase vapeur et une phase cuisson assurant une délignification très intense.

Un ordinateur assure un contrôle précis de la cuisson. Le passage d'un lessiveur d'une cuisson de résineux à une cuisson de feuillus ou inversement n'entraîne qu'une interruption de quinze minutes de la production continue de pâte.

Les lessiveurs possèdent des systèmes annexes assurant l'extraction et l'élimination des gaz malodorants. L'incinérateur des gaz fonctionne suivant le principe des moteurs à réaction.

Pour le lavage de la pâte écrue, il existe une installation à contre-courant en quatre stades (au lieu de trois habituels). La pâte passe ensuite à travers des épurateurs disposés en trois stades et sur des trieurs de noeuds. L'épuration finale se fait dans deux batteries d'appareils tourbillonnaires.

Le blanchiment est réalisé en cinq stades. Le taux de remplacement du chlore par le bioxyde de chlore dans la première phase atteint 70 %. L'utilisation de bioxyde de chlore comme agent de délignification conserve la fibre de cellulose.

La pâte blanchie subit une nouvelle épuration destinée à éliminer les moindres particules d'écorce ou d'autres impurités. Cette épuration s'effectue dans deux épurateurs tourbillonnaires à trois stades.

Le séchage de la pâte s'effectue sur un presse-pâte qui comprend une table plate sans pontuseaux de 7 m de large. Le presse-pâte est suivi d'une section de trois presses et d'un séchoir. Une phase de refroidissement est destinée à assurer la stabilité de la blancheur.

Une installation entièrement automatique assure la coupe en feuilles de la pâte, la mise en balles et le cerclage des balles. La ligne de matutention de balles est contrôlée par ordinateur. Elle transporte automatiquement les balles sur quatre convoyeurs au fut et à mesure de leur sortie de la ligne de finissage et les amène au quai de chargement des camions.

L'usine possède une des plus grosses chaudières de récupération du monde et une chaudière de puissance capable de brûler du charbon, du mazout, des déchets de bois provenant de l'usine ou de l'extérieur et même des boues épaissies, mélangées à l'écorce, produites par l'installation de traitement des eaux résiduares. Les liqueurs noires sont concentrées dans une batterie d'évaporateurs avec condenseurs.

Une installation et un atelier d'oxygène servent au traitement des eaux résiduares par boues activées. La capacité de station est 95 000 m³ en cube par jour, l'eau rejetée est d'une grande pureté.

Le système de traitement des vieux papiers

Le système de cuisson des vieux papiers à basse pression apporte une bonne qualité de pâte épurée, nécessite une faible consommation d'énergie, offre un rendement maximum. Ce système comprend les phases séparées suivantes:

- Trituration dans un Hydrapulper équipé d'un rotor de nouveau type. Sa palette a des perforations de 6,4 mm à 20 mm. La concentration de trituration est de l'ordre de 5 %. Le hydrapulper est équipé d'un dispositif qui élimine en continu les fils de fer, ficelles, matières plastiques, etc. et d'un autre dispositif à impuretés lourdes. Le pompage en continu de la pâte à travers la platine s'effectue à une concentration de l'ordre de 4,5 %.

- Les impuretés denses sont enlevées dans un cyclone qui travaille avec une perte de charge de 1 à 1,5 bar. Cette dernière conditionne directement le rendement de l'épurateur. À ce stade la plupart des impuretés denses sont retirées.

- L'enlèvement des impuretés légères du type matières plastiques se réalise dans un classeur du type PH qui assure une concentration de pâte entre 4 et 4,5 %. Les perforations de son panier sont de 2 à 4 mm. On peut assurer des débits allant jusqu'à 300 t/jour.

- La ligne de rejets comprend un cuvier de petite capacité, une pompe qui alimente un dépastilleur.

Les rejets sont envoyés sur un tamis vibrant qui avec les trous de 8 mm assure la sortie des impuretés, la pâte acceptée étant revoyée à l'hydrapulper.

Le séchage de la pâte

Le séchage de la pâte s'effectue sur un presse-pâte qui comprend une table plate sans pontoux de 7 m de large. Le presse-pâte est suivi d'une section de trois presses et d'un séchoir. Une phase de refroidissement est destinée à assurer la stabilité de la blancheur.

Une installation entièrement automatique assure la coupe en feuilles de la pâte, la mise en balles et le cerclage des balles. La ligne de manutention des balles est contrôlée par ordinateur.

Elle transporte automatiquement les balles sur quatre convoyeurs au fur et à mesure de leur sortie de la ligne de finissage et les amène au quai de chargement des camions.

L'usine possède une des plus grosses chaudières de récupération du monde et une chaudière de puissance capable de brûler du charbon, du mazout, des déchets de bois provenant de l'usine ou de l'extérieur et même des boues épaissies, mélangées à l'écorce, produites par l'installation de traitement des eaux résiduaires. Les liqueurs noires concentrées dans une batterie d'évaporateurs avec condenseurs.

Une installation et un atelier d'oxygène servent au traitement des eaux résiduaires par boues activées. La capacité de la station est 95 000 m³ en cube par jour, l'eau rejetée est d'une grande pureté.

Les multiformers

Les multiformers ont été mis au point pour résoudre les problèmes rencontrés sur les formes rondes classiques. Dans ces machines il n'y a plus de mauvaise répartition du grammage, les feuilles ne sont pas décrochées, la cohésion des couches et leur formation sont très bien contrôlées.

La machine à papier MF 1000 a un former aspirant. À l'intérieur, le former a une partie centrale fixe divisée en cinq caisses, trois aspirantes et deux non aspirantes.

La première caisse aspirante comprend la zone de formation. Les feuilles de grammage léger peuvent être formées entièrement à l'intérieur de cette zone de formation de la caisse de tête.

La seconde caisse aspirante se termine en bas du cylindre où le feutre "pick-up" est en contact.

La troisième caisse est entièrement enveloppée par le feutre "pick-up". La feuille est prise par le feutre à la fin de cette zone.

La quatrième caisse est une zone aspirante. Elle se prolonge jusqu'à l'endroit où l'eau sera chassée par action centrifuge et pression d'air. Juste après cette caisse se trouve la dernière zone non aspirante.

Le presse-pâte

Le presse-pâte de l'atelier de sécherie à l'usine comprend une toile de bronze qui repose sur 28 pontuseaux six caisses aspirantes et un cylindre aspirant. La pâte passe ensuite dans une section des presses. Le fonctionnement du presse-pâte du séchoir est assuré par un moteur à vitesse variable.

Une cuve de 400 m³ en cube reçoit la liqueur verte provenant de la chaudière de récupération.

Les boues sont finalement lavées, puis concentrées et sont ensuite stockées. Elles serviront plus tard comme combustible d'un four à chaux.

Les eaux résiduaires sont décantées dans deux bassins. Ce traitement permet de rejeter une eau très pure.

L'usine de pâte à papier en Espagne

L'usine produit par jour 300 tonnes de pâte kraft de pin et d'eucalyptus écrue, mi-blanchie et blanchie.

Les rondins de pin livrés par camions sont soit déchargés dans un canal, soit stockés sur parc. L'écorçage s'effectue dans deux tambours de 3,66 m de diamètre de 27,45 m de long, suivis de deux coupeuses de 2,75 m. Après classement, les copeaux sont stockés dans deux silos, dont chacun a une capacité de 1000 tonnes.

Les écorces recueillies par un convoyeur sous les tambours écorceurs passent par un broyeur et un silo d'où elles sont envoyées pneumatiquement, en mélange avec les déchets fins du classement des copeaux, vers la chaufferie. Les rondins d'eucalyptus sont toujours livrés écorcés.

La cuisson se fait en discontinu dans quatre lessiveurs plaqués d'inox de 180 m en cube chacun, chauffés à la vapeur. Les liqueurs blanche et noire sont introduites en même temps que les copeaux.

Les lessiveurs se déchargent dans un blow-tank dont la capacité correspond à deux cuissons et demi. Outre des dispositifs nombreux de récupération de chaleur, il existe dans l'atelier de cuisson une sphère de stockage des incondensables qui sont ensuite lavés, puis brûlés dans le four à chaux.

Du blow-tank, la pâte encore brute est reprise par pompe pour passer par des trieurs de nœds sous pression. Un système pneumatique envoie les nœds dans un sylo avant qu'ils soient cuits de nouveau dans les lessiveurs.

La pâte débarrassée de ses nœds est lavée sur trois filtres sous vide à tambour de 3,35 m de diamètre et 6,1 m de table, puis épurée. La pâte est alors épaissie à 12-14% de siccité pour être stockée dans deux tours de béton dont chacune a une capacité de 106 tonnes.

Les filtres laveurs de l'atelier de blanchiment sont des appareils à vide à tambour de 3,35 m de diamètre et de 5,5 m de table. Les cuves des laveurs comme des tours, sont faites de béton revêtu intérieurement de polyester avec les fibres de verre. La pâte blanchie est stockée à haute concentration (12 %) dans deux tours dont chacune a une capacité de 150 tonnes.

La pâte reprise du stock est diluée pour être épurée; elle subit ensuite une dernière épuration à 0,5 % de siccité dans des appareils tourbillonnaires. Elle est ensuite épaissie à 3,5 % pour être envoyée au cuvier de la machine.

Le presse-pâte comprend une partie humide, constituée d'une caisse de tête, d'une table plate et de trois presses. La pâte est séchée dans un séchoir terminé par un refroidisseur. Des désintégrateurs de cassés sont installés au séchoir.

Le matériel de finissage comprend une coupeuse avec empileur et une installation semi-automatique de mise en balles et de cerclage au fil métallique.

Un évaporateur concentre les liqueurs noires de 15 à 63 % de teneur en matière solides. La caustification s'opère dans un système standard. Les boues passent sur un filtre de 2,4 m x 2,4 m avant d'être envoyée au four à chaux de 53 m de long et 3 m à 3,35 m de diamètre.

L'usine en Portugal

1. Matières premières.

L'usine consomme par an un million de stères de bois en copeaux fournis par les scieries des environs. Le bois de pin en rondins non écorcés de 2 mètre de long est livré par des camions que des grues hydrauliques déchargent soit sur le parc, soit directement dans le transporteur alimentant un tambour écorceur.

Les rondins écorcés arrivent par transporteur à bande vers la coupeuse à 12 couteaux. Après le classage ils sont stockés à l'air libre. Les éclats de grosses dimensions sont envoyés vers un déchiqueteur. Les sciures et les écorces servent à la chaudière d'appoint qui brûle également 24 000 t de mazout par an. L'usine consomme également 20 000 t de produits chimiques par an.

2. Cuisson du bois et lavage de la pâte.

Les copeaux classés sont introduits par un alimenteur sous haute pression dans le lessiveur continu de 5,25 m de diamètre et 72 m de haut. Celui-ci, dont la capacité de production est de 530 t de pâte sèche à l'air par jour, comprend un stade de lavage par diffusion qui dure quatre heures.

Au sortir du lessiveur la pâte est traitée par trois raffineurs à disques dont chacun est actionné par un moteur de 800 cv. L'installation de classage comprend en premier stade trois assortisseurs centrifuges, un quatrième en deuxième stade et enfin, en troisième stade, un épurateur vibrant.

Le lavage commencé dans le lessiveur est complété par un laveur à vanne centrale. La pâte est ensuite stockée dans deux tours à haute densité.

3. La machine à papier.

À la papeterie l'installation de raffinage comprend, en premier stade, six raffineurs à double disques entraînés par des moteurs de 800 cv et, en second stade, deux raffineurs coniques de 500 cv.

Avant d'aller aux caisses d'arrivée de la machine à papier, la pâte par un ramasse-pâte à dix disques où elle est épaissie.

La machine à papier de 695 cm de largeur de toile a une largeur utile de 625 à 642 cm suivant les grammages fabriqués. Elle produit à une vitesse maximum de 610 m/min, 400 t/j de kraft de 200 g/m².

D'après les essais de laboratoire faits aux États-Unis, ce papier a à la fois de remarquables caractéristiques de résistance à la déchirure et à l'éclatement.

La table plate alimentée par deux caisses d'arrivée de pâte ce qui permet la production de «bico», a une longueur de formation de 12,7 m et est équipée de pontuseaux et 11 caisses aspirantes. La section des presses comprend trois presses.

Le système d'évaporation est alimenté en liqueur noire faible à 15 % de siccité et la concentre à 65 % en évaporant 149 t d'eau par heure.

L'installation de caustification comprend un réacteur pour l'extinction de la chaux, trois caustificateurs un cuvier combiné de clarification et de stockage de la lessive verte, un cuvier de clarification et de stockage de la liqueur fraîche, un laveur à boue pour stockage des eaux de lavage, un cuvier de stockage de lessive diluée, un cuvier de stockage de boue et un filtre servant de laveur et épaississeur de boue.

Le four à chaux a 3 m de diamètre et 78 m de long. Il est complété par un alimenteur vibrant pour pierres à chaux, un broyeur à marteaux de 20 t/h et un élévateur à godets.

4. Lutte contre la pollution atmosphérique.

Dans la lutte contre la pollution (l'usine est située dans une région touristique) la direction a rejeté la solution économique d'envoyer directement l'effluent dans le fleuve Lima et elle a consenti un investissement de plus de 3 millions de dollars pour assurer le traitement et l'évacuation des eaux résiduaires dans les meilleures conditions. Une canalisation de 135 km de long (dont 2 km en mer) les déverse à 20 m de profondeur dans l'Océan Atlantique.

Pour éviter l'échappement de mauvaises odeurs à l'atmosphère, la concentration des liqueurs noires se fait dans des évaporateurs à échangeur de chaleur et non dans des appareils à contact direct. En outre les poussières des fumées sont retenues à 99 %.

Blanchiment de la pâte chimique

Blanchiment de la pâte est basé sur la destruction par une action chimique oxydante des impuretés accompagnant encore la cellulose (lignine, matières colorantes etc.) qui n'ont pas été complètement éliminées pendant la cuisson du bois.

En principe, tout agent oxydant actif peut être utilisé pour le blanchiment: chlore, acide hypochloreux, hypochlorites, eau oxygénés, permanganate de potasse, mais industriellement, le chlore gazeux, les hypochlorites et le chlorure de chaux sont le plus souvent employés. La pâte au bisulfite, facile à blanchir, bien désincrustés, exige 6 à 14 % de chlorure de chaux, la pâte à la soude 6 à 13 % et la pâte au sulfate 15 à 30 %.

Le blanchiment au chlorure de chaux est très répandu. Le chlorure de chaux est préparé par l'action du chlore gazeux sur la chaux éteinte. On soumet ce produit à une lixiviation par l'eau, on décante pour en laver la partie soluble et on lave encore une ou deux fois la boue pour récupérer tout le chlore actif.

En mélangeant ces différentes liquides, on obtient une solution dont la concentration est d'environ 20 à 25 % par litre et qui permet de réaliser le blanchiment en pile ou en cuves.

Depuis qu'on a su transporter le chlore gazeux sous forme liquide dans les wagons citernes, l'emploi de ce produit comme agent de blanchiment se répand de plus en plus.

On tend maintenant à utiliser l'eau oxygénée pour le blanchiment et surblanchiment des pâtes chimiques et mi-chimiques et pour combattre la réversion au séchage et au stockage.

Après le blanchiment, la pâte doit être lavée (ce lavage se pratique le plus souvent dans la pile) de façon à éliminer les traces de chlore. On perfectionne parfois cette opération en ajoutant des produits antichlores qui sont des agents réducteurs, tels l'hyposulfite de sodium, le bisulfite de soude etc.

Dans le cas de l'usine intégrée on envoie par des caniveaux la pâte épurée et blanchie dans les cuiviers de mélange des différentes fibres pour la fabrication du papier.

Dans le cas de l'usine non intégrée la pâte blanchie arrive sous forme de feuilles faciles à transporter.

Pour la mise en feuille de la pâte on utilise des presses-pâtes et des cylindres sécheurs qui transforment la pâte soit en feuilles humides (en rouleaux enveloppées de papier d'emballage) contenant 36 à 40 % de pâte sèche, soit en feuilles sèches ne contenant plus que 5 à 8 % d'eau.

Comment fabrique-t-on le carton?

Le carton se fabrique selon des procédés industriels identiques à ceux de la fabrication du papier. Il présente la particularité d'être constitué d'un ou plusieurs jets de pâte. On parle de carton quand le grammage est supérieur à 224 g/m² et que l'épaisseur est supérieure à 175 microns.

Pourrait-on utiliser uniquement des fibres recyclées pour fabriquer tout le papier que nous consommons? Non, car comme tout matériau naturel, la fibre de cellulose a

un cycle de vie. Issue du bois, elle peut être recyclée plusieurs fois mais finit par se dégrader. Elle doit donc être renouvelée d'où l'apport nécessaire de fibres neuves.

Y a-t-il des papiers plus écologiques que d'autres? Non, tous les papiers sont écologiques! Issus d'une fibre naturelle, renouvelable, recyclable et largement recyclée, les papiers et cartons sont les matériaux de l'avenir! La fabrication de papiers à partir des fibres vierges contribue au développement des forêts. La production réalisée à partir de papiers et cartons recyclés permet de nettoyer les villes en évitant que ces papiers et cartons usagés soient envoyés à la décharge, et en leur offrant ainsi une seconde vie!

La collecte, le tri et le traitement des déchets, indissociables du recyclage

Les différents circuits de collecte et de récupération

Des journaux à la caisse carton la plus robuste, le papier-carton se présente sous de multiples aspects. En terme de récupération, les produits papiers cartons doivent être collectés et triés pour être acheminés vers les usines capables de les recycler.

La collecte des produits papiers-cartons s'organise autour de trois grands circuits:

- le circuit industriel, par lequel transitent les déchets des industries transformatrices, tels que les imprimeries.
- le circuit industriel et commercial, par lequel transitent les déchets de la grande distribution, de l'industrie et des moyens commerces: emballages de transport usagés, journaux invendus.
- le circuit ménager, par lequel transitent les déchets des collectivités locales (ménages, petits commerces, petits bureaux): emballages, journaux et magazines, produits de bureaux.

Les papiers et cartons sont principalement constitués de fibres de cellulose auxquelles s'ajoutent, en proportion variable, une autre macro-molécule végétale, la lignine. Cette origine végétale confère au papier des caractéristiques remarquables vis à vis de l'environnement et de l'effet de serre. Ainsi, le papier provient d'une ressource renouvelable, la forêt.

À la différence de biens dont la production implique à plus ou moins long terme l'épuisement d'un stock (produits fossiles, minéraux...), le bois est une matière provenant d'un flux (le volume de bois contenu dans les forêts françaises augmente régulièrement et le prélèvement effectué pour les besoins des industries transformatrices ne correspond qu'à une partie de l'accroissement annuel du stock).

Le papier est constitué pour l'essentiel de molécules organiques (cellulose, lignine) contenant du carbone provenant de la transformation du gaz carbonique lors de l'activité de photosynthèse.

Ce caractère biogénique du carbone contenu dans le papier permet de considérer ce bien comme un concentré de carbone atmosphérique. Après prise en compte de l'humidité naturelle du papier (quelques pourcents) et des charges minérales diverses (kaolin, carbonate de calcium, permettant d'accroître la qualité de l'impression, etc...), il apparaît qu'en moyenne, une tonne de papier contient de l'ordre de 380 kg de carbone, soit l'équivalent de 1,4 tonnes de gaz carbonique.

Le papier est constitué pour l'essentiel de molécules organiques (cellulose, lignine) contenant du carbone provenant de la transformation du gaz carbonique lors de l'activité de photosynthèse.

Ce caractère biogénique du carbone contenu dans le papier permet de considérer ce bien comme un concentré de carbone atmosphérique. Après prise en compte de l'humidité naturelle du papier (quelques pourcents) et des charges minérales diverses (kaolin, carbonate de calcium, permettant d'accroître la qualité de l'impression, etc...), il apparaît qu'en moyenne, une tonne de papier contient de l'ordre de 380 kg de carbone, soit l'équivalent de 1,4 tonnes de gaz carbonique.

Papier et carton

L'industrie des pâtes à papier et papier-carton comprend:

- la fabrication des pâtes à papier mécaniques ou chimiques, blanchies ou écrues, à partir de bois ou autres matières (NAF 211A);
- la fabrication des pâtes de recyclé à partir de vieux papiers (NAF 211A);
- la fabrication des papiers et cartons en l'état (à usage graphique, pour articles sanitaires et domestiques, pour l'emballage, etc.) (NAF 211C).

Une industrie soucieuse de son environnement

L'industrie papetière utilise pour 70 % de ses approvisionnements en bois des sous produits de la forêt et contribue ainsi à la gestion des espaces forestiers français. Le reste de ses approvisionnements en bois provient de chutes de scierie, assurant ainsi la valorisation de ce produit. Cette industrie tire également sa matière première des papiers et cartons récupérés et recyclés. Avec un taux de recyclage supérieur à 60 %, cette industrie se hisse au premier rang en France. De même, la nature des énergies utilisées dans le processus de fabrication a beaucoup évolué. Aux énergies fossiles fortement génératrices de CO₂, se sont peu à peu substituées d'autres énergies en particulier issues de la valorisation des sous-produits de process, liqueurs de cuisson ou écorces. La part de la biomasse dans la consommation nette atteint 44 %.

L'industrie papetière, une industrie qui se proclame pro-environnement

«La fibre de cellulose est une matière première renouvelable qu'il est possible de réutiliser plusieurs fois pour produire de nouveau du papier ou du carton. 60 % des fibres utilisées pour leur fabrication proviennent ainsi du recyclage».

Représentant 2,5 % de l'industrie mondiale, et pesant à elle seule aussi lourd que l'industrie aéronautique, elle est incontestablement une industrie émettrice de CO₂ par la consommation d'énergie nécessaire à son process.

Cependant, l'industrie du papier, assimilée souvent à la déforestation fait preuve de mesures strictes pour préserver l'environnement.

L'industrie papetière utilise des quantités importantes d'eau (extraction de la cellulose des fibres du bois), d'énergie (séchage du papier) mais aussi de chlore pour le blanchiment.

L'industrie papetière est soumise aux respects de normes environnementales strictes et n'est pas responsable de la déforestation de la forêt amazonienne contrairement à l'industrie de l'ameublement à l'origine de coupe de bois exotique.

La production de papier issue principalement de sciures de bois ou de jeunes arbres qu'il faut couper pour laisser de la place aux autres, représente 14 % de l'exploitation forestière.

L'industrie papetière française tente ainsi de verdir son image et met en avant sa contribution à la lutte contre l'effet de serre:

- Elle utilise une matière première renouvelable issue de coupes éclaircies et de déchets de scierie.

- Les biens qu'elle produit (carton et papier) séquestrent le carbone contenu dans le bois.

- Les papiers et cartons sont pour une grande partie, collectés puis recyclés.

- Lorsqu'elle n'est pas récupérée, la marchandise peut être brûlée, elle fournit alors une bioénergie qui se substitue à l'énergie fossile.

Les impacts de la fabrication du papier

L'avènement du numérique devait sonner le glas du papier sur nos bureaux. Hélas, près de trois décennies après cette hasardeuse prédiction, le papier envahit plus que jamais notre espace. La consommation de papier en France a été multipliée par 10 depuis 1950.

Chaque employé de bureau consomme en moyenne 70 kg de papier par an. Bien entendu, nous ne pouvons qu'encourager la réduction de consommation de papier comme premier critère.

Car produire du papier a un coût environnemental, l'imprimer en a un autre, le recycler un autre encore. Nous allons tenter d'y voir plus clair dans l'impact environnemental du papier. Dans le monde, 1 arbre abattu sur 5 est consommé par l'industrie papetière.

La fabrication du papier

La majeure partie du papier est produite par la transformation du bois en pâte. Pour sa part, le bois est constitué pour moitié environ de fibres de cellulose; il est transformé en pâte par des procédés chimiques ou mécaniques:

- la pâte chimique est obtenue en cuisant du bois en présence de sulfate;
- elle donnera des papiers à la fois les plus solides et les plus aptes au recyclage;
- pour ce qui est du traitement mécanique, il consiste à laminer le bois en fibres, donnant une pâte de moins bonne qualité.

Les principaux reproches faits à l'industrie papetière et les améliorations constatées:

1. Contribution à la déforestation.

Il faut 2 à 3 tonnes de bois pour fabriquer une tonne de papier classique. 250 000 hectares de forêt tropicale disparaissent chaque semaine à travers le monde, cela représente 25 fois la superficie de Paris.

À ce jour, 80 % des forêts primaires ont disparu sur la planète sous les coups de l'activité humaine.

L'industrie papetière a sa part dans ce bilan. Pour autant, elle fait des efforts pour limiter cette pression sur les forêts en s'imposant une gestion raisonnée de la ressource.

2. Emploi et rejet de substances toxiques dans la nature.

Le chlore a longtemps été utilisé par l'industrie papetière comme principal agent de blanchiment, or les rejets de chlore élémentaire sont très polluants. Afin de réduire cette pollution, de nouvelles techniques plus respectueuses de l'environnement ont vu le jour:

- le blanchiment sans chlore: aucune utilisation de chlore gazeux
- le blanchiment sans chlore élémentaire: la pâte à papier est blanchie à l'aide de dérivés du chlore (dioxyde de chlore, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène).

Note: les composés chlorés produits lors du blanchiment au dioxyde de chlore sont biodégradables.

3. Industrie grosse consommatrice d'eau.

L'industrie papetière se classe au 2 rang européen en consommation d'eau douce.

Dans le processus de fabrication du papier, il faut de l'eau pour extraire la cellulose des fibres du bois. Pour palier ce problème, un nombre croissant de papetiers recycle l'eau en circuit fermé et la réutilise pour ses propres besoins.

4. Industrie grosse consommatrice d'énergie.

La production d'une feuille de papier nécessite environ 17 Watts/heure (Wh). À titre de comparaison, la production de papier recyclé nécessite moins d'énergie, soit 12 Wh. La production de papier consomme nettement plus d'énergie que celle nécessaire pour l'imprimer. Compte tenu de cette activité énergivore, le secteur est le premier utilisateur de biomasse, constituée des sous-produits du processus de production (liqueurs de cuisson, écorces).

L'industrie papetière dans la tourmente

Inflation des coûts de production, baisse de la demande, concurrence mondiale. Les papetiers et leurs distributeurs traversent actuellement une période difficile. En résulte une augmentation des prix du papier bureautique.

Certains secteurs, à l'image de l'industrie papetière, connaissent la crise depuis plusieurs années et l'actualité ne laisse rien présager de bon dans les mois à venir. En cause: l'inflation de certains coûts (matières premières, énergie), la stagnation de la consommation de papier et l'euro fort.

ЧАСТЬ II

ЧТЕНИЕ НАУЧНЫХ ТЕКСТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И ОБОРУДОВАНИЕ»

Processus de fabrication du papier

Le processus de production du papier comprend plusieurs étapes. Dans un premier temps, la fragmentation et la purification de la pulpe ont lieu, qui peuvent être d'origine primaire (bois) ou secondaire (vieux papiers). La principale source de fibres cellulosiques est le bois obtenu dans les scieries sous plusieurs formes, par exemple sous forme de grumes, de copeaux de bois ou de sciure.

À l'étape suivante, le matériau fibreux subit un traitement supplémentaire, où il est converti en pâte, qui est ensuite transformé en papier. La production de pâte peut être maintenue par des méthodes mécaniques ou chimiques.

Dans le processus de mise en pâte chimique, l'alcali (par exemple, **l'hydroxyde de sodium** sous forme de **lessive** ou de **soude caustique**) est généralement utilisé pour éliminer la lignine qui lie les fibres. L'utilisation d'antimousses à chaque étape de la production de papier est également cruciale. Les substances anti-mousse sont utilisées dans le processus de fabrication de tous les types de produits en papier. La mousse est créée en mélangeant des gaz avec de la pâte de cellulose et y est retenue en raison de la présence de tensioactifs.

Les produits de l'offre du Groupe PCC peuvent être utilisés avec succès pour la mousse produite dans les prochaines étapes de la production de papier. Il s'agit notamment des copolymères séquences EO / PO et d'une série d'alcools gras alcoxylés. Leur grande efficacité dans la mousse et dans la prévention de sa formation permet une amélioration de l'efficacité des étapes technologiques ultérieures.

Méthodes chimiques de mise en pâte

Les procédés de mise en pâte chimique cohérents principalement dans l'utilisation de divers réactifs chimiques ainsi que de la chaleur pour ramollir la lignine. En conséquence, il est dissous puis raffiné mécaniquement pour séparer les fibres. En pratique, deux procédés de mise en pâte chimique différents sont utilisés. Le premier d'entre eux est **le procédé de mise en pâte kraft**, également connu sous le nom de procédé au sulfate.

À l'heure actuelle, c'est la technologie dominante – environ 80 % de la production mondiale de pâte est traitée selon cette méthode. La mise en pâte kraft est devenue la méthode la plus utilisée en raison de plusieurs facteurs. Les fibres traitées au sulfate ont une meilleure durabilité par rapport à celles obtenues grâce aux autres technologies disponibles. De plus, il peut être utilisé pour tous les types de bois et le procédé lui-même permet une récupération efficace des matières premières chimiques utilisées.

Le procédé kraft consiste à combiner des copeaux de bois avec de la liqueur blanche (c'est une solution aqueuse d'**hydroxyde de sodium** et de sulfure de sodium). Dans des conditions de pression et de température élevées, cette solution dissout la

lignine, libérant des fibres cellulósiques. Une fois la réaction de digestion terminée, une liqueur noire et une pulpe de cellulose sont obtenues.

La liqueur contient des substances organiques dissoutes qui sont récupérées et peuvent être réutilisées dans le processus chimique. La lignine est éliminée de la masse lors du processus de délignification de l'oxygène (en présence d'oxygène et d'hydroxyde de sodium). Le matériau ainsi obtenu est blanchi afin d'obtenir les performances obtenues, telles que la résistance, la brillance et la pureté du produit final.

Le deuxième processus de digestion chimique est **le processus au sulfite**. Il consiste à utiliser une solution aqueuse de dioxyde de soufre en présence d'alcalis (par exemple calcium, magnésium, sodium et ammonium). Les produits obtenus dans ce procédé sont plus légers et plus faciles à blanchir, cependant, ils ont une résistance beaucoup plus faible par rapport à la pâte à sulfate plus fréquemment utilisée.

Le procédé au sulfite nécessite également une sélection rigoureuse de la matière première du bois – cette méthode est intolérante, par exemple pour le bois de pin. Le procédé au sulfite par rapport à la pâte kraft est plus efficace, produit moins de gaz désagréables et permet également d'obtenir une pâte très légère, facilement moins vivable. Malheureusement, en raison de la qualité inférieure des fibres, de la consommation d'énergie plus élevée et de la faible récupérabilité des matières premières chimiques utilisées dans le procédé, la technologie au sulfite a été remplacée par le procédé kraft.

Méthodes mécaniques de mise en pâte

La mise en pâte mécanique fournit un rendement très élevé en pâte de bois. Les principaux procédés utilisés à l'échelle industrielle sont le procédé de réduction en pâte de bois de roche (SGW), la réduction de pâte thermomécanique (TMP) et la réduction de pâte chimico-thermomécanique (CTMP).

La pâte de bois de sciage est obtenue dans le processus d'abrasion du bois sur la pierre à la pression atmosphérique. Le bois (dont l'écorce a été précédemment enlevée) est réduit en pâte à papier puis lavé à l'eau. La masse préparée est séchée dans des hydrocyclones, d'où elle est transportée vers le compacteur.

Dans l'étape suivante, une masse de bois dense est transportée vers la cuve et l'eau en circulation (filtrat) est recyclée vers l'usine de pâte. Lors de la production de pâte à partir de bois transformé, des substances résineuses sont libérées, qui s'agglomèrent facilement et génèrent des sédiments sur le broyeur ou les parois internes des pipelines. Ils provoquent souvent une incrustation de la surface de la pierre, ce qui aggrave ses propriétés abrasives.

Afin d'éliminer ces soi-disant «problèmes de résine», divers agents chimiques sont utilisés. L'agent le plus utilisé à cette fin est les dispersants, qui sont conçus pour disperser les dépôts qui se forment, facilitant leur élimination ultérieure. Les produits des **ROKAcet** et **ROKAféno**l sont les agents dispersants dédiés à l'industrie des pâtes et papiers. En plus de leurs capacités de dispersion, ces produits peuvent agir comme agents nettoyants, émulsifiants et agents anti-électrostatiques. **Les ROKAféno**ls sont parfaits pour les processus d'émulsification et d'élimination des taches de la pâte à papier et de la cellulose.

Tandis que **ROKAcet R40W** est un produit avec une propriété adoucissante qui peut être utilisé dans l'industrie textile, cuir et papier. L'amélioration de la méthode SGW est la mise en pâte thermomécanique (TMP). Dans le procédé TMP, les copeaux de bois sont d'abord lavés pour éliminer le sable, les pierres et autres impuretés dures, puis chauffés à la vapeur sous une pression accumulée, puis transformés en pâte dans un broyeur à disques. Dans l'étape suivante, la masse est transportée vers la cuve, où le redressement et le développement de la déformation des fibres ont lieu. Enfin, il est dirigé vers le réservoir de stockage.

Afin de réduire la quantité de résines nocives formées dans le processus TMP, des produits chimiques similaires sont utilisés comme dans le processus SGW. La masse ainsi créée est le plus souvent utilisée pour la production de papier journal. Le procédé CTMP combine le procédé TMP avec l'imprégnation chimique des copeaux. Dans la première phase, ils sont lavés et tamisés puis imprégnés. Selon le type de bois, des solutions chimiques utilisées sont utilisées. Le sulfate de sodium est généralement utilisé pour le bois tendre, tandis que les peroxydes alcalins sont généralement sélectionnés pour le bois dur.

Une fois le processus d'imprégnation terminé, les copeaux sont chauffés et mélangés avec l'eau, ce qui desserre les liaisons de la lignine et libère les fibres. Le procédé CTMP permet d'obtenir une pâte propre avec une résistance suffisante et des propriétés optiques appropriées. Le CTMP est principalement utilisé pour la production de composants fibreux de pâte à papier, qui peuvent être utilisés pour la production de papiers d'impression et d'hygiène.

Flottation et blanchiment

La prochaine étape du traitement de la pâte est le désencrage combiné à la mécanique des impuretés. Dans la production de papier, le paramètre le plus important est la couleur (la blancheur – dans le cas du papier d'impression). Pour cette raison, le papier recyclé doit être soigneusement nettoyé de l'encre d'impression. La condition de base pour son élimination est la libération de particules de peinture des fibres et leur maintien dans un état dispersé.

Les particules d'encre finement divisées sont ensuite séparées de la suspension de fibres. Cela se fait généralement sur la base des différences de propriétés physiques des matériaux, telles que le poids spécifique des substances indésirables par rapport aux fibres et à l'eau.

Étant donné que les impuretés plus grosses, telles que les pièces métalliques (agrafes), les pierres et le sable, sont déjà éliminées au stade du défibrage, les processus de flottation sont très souvent utilisés par le rapport aux impuretés fines.

Un procédé supplémentaire fréquent est le blanchiment et est utilisé dans les produits nécessitant une grande pureté, où le jaunissement n'est pas souhaitable (par exemple les papiers pour l'écriture et l'impression). **L'hypochlorite de sodium** est une substance très populaire utilisée pour le blanchiment. Il peut également être utilisé pour la production de carboxyméthylcellulose (CMC) à partir de la sciure de bois.

Une solution d'hydroxyde de sodium et d'acide chloroacétique (MCAA) sont également utilisées dans ce processus. Le blanchiment implique l'utilisation de

produits chimiques appropriés qui sont ajoutés directement au dispersant pour augmenter la blancheur de la masse. Le type de fibres utilisées et les propriétés finales souhaitées du produit ont une grande influence sur le degré de blanchiment de la pâte.

Les masses contenant des matériaux à haute densité sont difficiles à blanchir et nécessitent de fortes doses de produits chimiques. Les eaux usées des installations de blanchiment avant recyclage ont besoin d'un certain nombre d'agents chimiques destinés à réduire leur moussage, leur corrosivité ou leur capacité à l'ancien du tartre.

Les produits du groupe PCC sont parfaits pour une utilisation dans le processus où le moussage des eaux usées et des eaux technologiques se produit. **Les produits ROKAmer** sont des copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et de propylène. Ces produits réduisent la tension superficielle entre le liquide et l'air, améliorant en même temps le "drainage" de la mousse, ce qui entraîne en effet sa réduction.

Traitement final de la pâte à papier

Après les processus de dissolution, de flottation et de blanchiment, la pâte de cellulose finie est transformée en pâte à papier, qui est ensuite utilisée pour la production de papier. Ce processus comprend plusieurs étapes:

- 1) mélange de la pâte de cellulose,
- 2) formation de dispersion de pulpe dans l'eau,
- 3) raffinage,
- 4) introduction des ajouts nécessaires.

Les additifs sont utilisés pour produire des produits en papier ayant des propriétés spéciales (les papiers spéciaux spéciaux) ou pour améliorer le processus du papier. Les ajouts les plus populaires sont:

- 1) résines et cires d'hydrophobisation,
- 2) des charges, comme par exemple les argiles, le talc et la silice,
- 3) colorants inorganiques et organiques,
- 4) des composés inorganiques améliorant la structure, la densité, la brillance et la qualité d'impression (par exemple le dioxyde de titane, le sulfate de calcium et le sulfure de zinc),
- 5) émulsifiants et agents de nettoyage. Le groupe PCC propose des produits qui peuvent remplir les deux fonctions. Grâce à leur structure, ils peuvent également être utilisés dans l'industrie du papier comme agents peu moussants et adoucissants.

Au cours de la dernière étape, la masse est transformée en un produit en papier à l'aide de machines spéciales. Une fois le processus terminé, le papier est roulé pour protéger les dommages et la saleté. Le stratifié de papier PE est le plus utilisé utilisé pour l'emballage du papier. Un tel emballage offre une bonne protection contre les dommages mécaniques, la poussière et les sollicitations. Le grand avantage de ce type d'emballage est également qu'il est entièrement recyclable.

La mise en pâte mécanique

La production de pâte à papier peut se faire par différentes méthodes. L'objectif est de séparer les fibres du bois de façon unitaire pour constituer un matelas fibreux. Il existe deux grandes familles de pâtes: les pâtes chimiques et les pâtes mécaniques.

Si la production de pâte chimique requiert l'utilisation de liqueurs (solution diluée de produits chimiques) afin de séparer les fibres par dégradation chimique du bois, la deuxième se base sur une action uniquement mécanique. La composition chimique de la pâte est dans ce cas très proche de celle du bois car aucun composant n'a été transformé ni modifié.

Les rendements de mise en pâte mécanique approchent 98 % contrairement aux autres méthodes pour lesquelles le rendement est plus faible. Les pâtes mécaniques sont donc également appelées pâte à hauts rendements. Ainsi, la quantité de pâte produite à partir de bois sera plus grande en utilisant un procédé mécanique par rapport à un procédé chimique.

La pâte mécanique est principalement produite en Europe (14 500 000 T) et Amérique du Nord (15 800 000 T), les autres pays ont des productions plus faibles (inférieures à 3 000 000 T). D'autre part, les volumes de production sont stables entre 2001 et 2002. Les avantages de la pâte mécanique sont:

- un coût de production plus faible que la pâte chimique;
- des propriétés optiques supérieures.

Son principal inconvénient provient d'une instabilité à la lumière qui se manifeste par un jaunissement.

La pâte mécanique est principalement produite en Europe (14 500 000 T) et Amérique du Nord (15 800 000 T), les autres pays ont des productions plus faibles (inférieures à 3 000 000 T). D'autre part, les volumes de production sont stables entre 2001 et 2002.

Les avantages de la pâte mécanique sont :

- un coût de production plus faible que la pâte chimique;
- des propriétés optiques supérieures.

Son principal inconvénient provient d'une instabilité à la lumière qui se manifeste par un jaunissement. Après avoir présenté les différentes méthodes de mise en pâte mécanique, la ressource fibreuse principalement utilisée sera détaillée et les utilisations des pâtes mécaniques décrites.

Défibrage à meule SGW (Stone Ground Wood)

Le premier procédé industriel est apparu en 1843. La pâte produite est appelée pâte mécanique de meule. La séparation des fibres se fait par une action directe sur les rondins. Les rondins, écorcés, sont pressés contre une meule dans le sens longitudinal et les fibres sont séparées par le frottement de la meule contre le bois.

Dans certains cas, la zone de frottement est pressurisée, il s'agit alors de pâte de meule pressurisée (PGW: Pressure Ground Wood). La vapeur permet de réchauffer le bois et d'assurer une séparation plus facile et plus sélective des fibres.

Les inconvénients de cette méthode sont des fibres peu développées et la production d'une grosse quantité de bûchettes, fibres mal séparées et à faibles propriétés papetières. Elle est à présent supplantée par les raffinages à disques.

Pâte mécanique de raffineur RMP (Refiner Mechanical Pulp)

La ressource n'est plus sous forme de rondins mais de copeaux de bois: les plaquettes. Ces raffineurs sont constitués d'une chambre de raffinage au centre de laquelle deux disques parallèles prennent place. Le premier disque le stator, est fixe, le second est mobile, entraîné par un moteur, c'est le rotor. Les plaquettes vont être désintégrées entre les disques à une vitesse de rotation entre 1 500 et 1 800 tr/min.

La pâte produite est expulsée vers l'extérieur par force centrifuge. Cette transformation des plaquettes de bois en pâte est l'étape de défibrage. Afin de développer les aptitudes papetières des fibres, un passage supplémentaire dans un autre raffineur est réalisé. C'est l'étape de raffinage.

Cette étape de raffinage peut se répéter plusieurs fois afin de développer encore d'avantage les fibres. Toutefois, chaque passage entraîne une consommation d'énergie supplémentaire. Une dégradation de la pâte peut également intervenir passé un certain seuil de développement.

Pâte TMP (Thermo Mechanical Pulp)

Afin de réduire l'énergie nécessaire et de développer de meilleures fibres, une phase d'étuvage des plaquettes a été ajoutée avant introduction dans la vis d'alimentation. Ainsi, en TMP, mise en pâte thermo mécanique, les plaquettes sont étuvées à une température supérieure à 120 °C et sont mises sous pression. Cette étape permet le ramollissement de la lignine, il est alors plus facile de séparer les fibres.

D'autre part la séparation des fibres se fait de façon plus sélective, les fibres sont gardées intactes et la séparation est plus efficace: il y a moins de bûchettes produites.

Afin d'augmenter les capacités de production, les raffineurs ont été améliorés. Des appareils avec une capacité plus importante que celle des raffineurs simple disque ont été développés.

Développements technologiques autour de la TMP: procédé RTS (Retention Time Speed)

Une méthode plus récente, le RTS a été développée. La pression de raffinage est plus élevée, la phase d'étuvage est plus courte et la vitesse de rotation du raffineur est augmentée: 2 800 tours par minute. La consommation d'énergie peut être réduite sans que les propriétés papetières ne soient affectées. Ceci entraîne une modification du bâti du raffineur qui doit devenir plus résistant aux fortes contraintes mécaniques exercées.

Pour tous les raffinages basés sur des disques, il est possible d'améliorer les propriétés des pâtes et également diminuer l'énergie consommée en utilisant différents types de plaques. En effet, selon leur géométrie, celles-ci vont favoriser le développement des fibres ou encore permettre une diminution de la consommation

d'énergie. Ainsi, il est possible, uniquement en modifiant les dessins des plaques et sans intervenir sur la structure même du raffineur, d'améliorer les conditions de production. D'autre part, les étapes de raffinage et de défibrage ne se font pas avec les mêmes plaques.

Process type de mise en pâte TMP

Étapes-clés d'une mise en pâte mécanique

Les billons sont écorcés dans un tambour écorceur: l'écorce n'a pas de bonnes propriétés papetières d'une part et risque de transporter des pierres ou du sable, ce qui est dangereux pour les appareils. Les rondins sont mis en plaquettes par une coupeuse. Puis, les plaquettes sont classées au travers de tamis pour qu'elles aient des dimensions équivalentes.

Une granulométrie stable permet un process stabilisé. Le stockage intervient à ce moment, en silos ou bien à l'air. Après un laps de temps limité, les plaquettes entrent dans le process proprement dit. Elles sont étuvées à pression atmosphérique.

Les plaquettes étuvées sont défibrées dans un premier raffineur. La pâte produite est raffinée dans un second raffineur. Une étape de classage de la pâte peut intervenir à ce stade: les fibres les plus grossières et les bûchettes sont séparées des autres fibres. Les fibres rejetées sont raffinées une nouvelle fois. Les fibres acceptées sont conservées et la pâte est alors stockée avant d'être éventuellement blanchie.

Tout au long du process, une grande quantité d'énergie est consommée. Cette énergie est utilisée pour séparer et développer les fibres entre les plaques mais elle est également dissipée sous forme calorifique: une grosse quantité de vapeur est produite. Pour limiter au maximum les pertes d'énergie, cette vapeur est réutilisée tout au long du process, lors de l'étape d'étuvage par exemple, ou encore au niveau de la machine à papier si elle est intégrée dans l'usine.

L'épicéa, ressource majoritairement utilisée

En Europe, l'essence majoritairement utilisée pour la mise en pâte mécanique est l'épicéa. En France sur les 16 usines productrices de pâte, seules 3 produisent de la pâte mécanique, les autres usines utilisent un procédé chimique ou mi-chimique. En août 2003, 24 % des pâtes à papier produites en France sont issues de mise en pâte mécanique essentiellement TMP. La carte ci-dessous présente la localisation des usines productrices de pâte mécanique et la répartition de la ressource fibreuse.

L'épicéa présente:

- des fibres dont les propriétés et les caractéristiques après raffinage sont favorables à l'obtention de propriétés physiques élevées de la pâte;
- peu d'extractibles contenus dans le bois qui dégraderaient les propriétés optiques de la pâte;
- un niveau de blancheur satisfaisant.

Selon l'origine des plaquettes, les propriétés de la pâte seront différentes. Ainsi, des plaquettes issues de rondins de trituration donneront une pâte avec des propriétés physiques plus faibles mais présentant de meilleures propriétés optiques que celle issue

des plaquettes de scierie. Elles nécessiteront également une plus grande consommation d'énergie par rapport à une pâte issue de plaquettes de scieries.

La qualité du produit fini étant fortement influencée par la qualité de la ressource fibreuse; un tri des plaquettes en fonction de leur origine, bois juvénile issu de rondin ou bois mature issu de PCS, permet de produire des pâtes avec des propriétés différentes en tirant meilleur parti des caractéristiques du bois.

Jusqu'à présent, l'épicéa commun était utilisé pur, sans être mélangé avec d'autres essences sauf le sapin pectiné. A présent, en France, la disponibilité en épicéa se réduisant, certaines usines acceptent du peuplier en mélange mais en faibles proportions dans leurs approvisionnements. En effet, les feuillus ne donnent pas des propriétés suffisamment élevées à la pâte pour une utilisation plus répandue.

Utilisation des pâtes mécaniques

Les domaines d'application des pâtes mécaniques se sont étendus du papier journal, vers les papiers de qualité supérieure comme les papiers couchés d'impression. En effet, le développement des nouvelles méthodes de raffinage qui donnent des pâtes aux propriétés supérieures et l'efficacité améliorée des étapes finales de blanchiment ont permis de palier en grande partie le problème de jaunissement des pâtes mécaniques.

La première utilisation de la pâte mécanique fut dans le papier journal dont les critères de qualité permettaient l'emploi d'une telle matière première. Ces papiers étaient destinés aux journaux et à la publicité. D'autre part, les faibles prix de revient de ces types de papiers nécessitent l'emploi d'une pâte bon marché.

Afin d'améliorer les qualités du papier, de la pâte chimique peut être ajoutée, ses propriétés s'en trouvent renforcées. Ainsi, grâce à ce mélange et à l'amélioration des pâtes mécaniques, leur utilisation s'est étendue aux papiers graphiques d'impression dont l'usage est destiné aux papiers magazine (papier calendré et papier couché).

Les procédés de mise en pâte mécanique se sont fortement développés. Il ont été améliorés pour produire une pâte de meilleure qualité. Les améliorations ont porté sur les raffineurs, et enfin sur les équipements. Les conditions de raffinage ont été optimisées, en terme de vitesse de rotation des raffineurs, des conditions de raffinage.

D'autre part, des raffinages séparés des rejets de classage, des raffinages supplémentaires avant passage sur la machine à papier pour préparer la pâte sont autant d'améliorations apportées au process. Les efforts portent également sur une meilleure connaissance de l'impact de la ressource fibreuse sur les conditions de raffinage. En effet, le bois a une grande influence sur les qualités de la pâte.

Pâte à papier mécanique blanchie et son procédé de fabrication

La présente invention concerne le domaine technique de la papeterie et, plus particulièrement, du papier et de la pâte à papier. En particulier, la présente invention a pour objet une nouvelle pâte à papier mécanique blanchie, un procédé pour sa fabrication, ainsi que le papier obtenu à partir d'une telle pâte.

La pâte provenant du bois utilisée dans la fabrication du papier peut être, soit de la pâte mécanique, soit de la pâte chimique.

La pâte mécanique, obtenue directement à partir des rondins de bois préalablement écorcés ou des déchets de scierie ou de débitage, conserve tous les constituants présents dans le bois original et, en particulier, la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

Par pâtes mécaniques, on entend les pâtes produites à partir du bois, par un procédé mécanique de type broyage et/ou raffinage, ce procédé pouvant être accompagné de traitements chimiques, physiques ou thermiques séparés ou simultanés, une des caractéristiques de telles pâtes étant qu'elles contiennent la majeure partie de la lignine présente au départ dans le bois.

Un traitement chimique préalable est souvent effectué avant le broyage. Par exemple, les copeaux de bois peuvent être imprégnés d'eau oxygénée, combinée avec de la soude caustique (procédé APMP, de l'anglais "Alkaline Peroxide Mechanical Pulp") ou de sulfite de sodium (procédé CTMP, de l'anglais "Chemo Thermo Mechanical Pulp"). Ces traitements chimiques permettent d'ouvrir la structure compacte des fibres et de réduire la consommation d'énergie pendant l'étape de broyage.

En outre, le procédé de raffinage utilisé génère une large distribution de taille de fibres à cause de l'arrachage et de la délamination qui se produit le long des parois de la fibre, ainsi que des phénomènes de coupe de fibres. Les fragments de fibres, les fibrilles et les fibres fibrillées donnent aux pâtes BCTMP (de l'anglais "Bleached Chemi Thermo Mechanical Pulp", soit Pâtes Chimico Thermo Mécaniques Blanchies, en français), une surface spécifique bien plus élevée que les pâtes chimiques.

La pâte chimique, quant à elle, est produite par des procédés tendant à séparer les fibres de cellulose avec le minimum de dégradation. Le principe est d'éliminer la majeure partie de la lignine et une partie des hémicelluloses liées à la lignine par dilution dans un milieu aqueux contenant des réactifs appropriés, par exemple:

- Procédé au sulfite acide: H_2SO_3 (SO_2) / NaHSO_3 ,
- Procédé au sulfite neutre: Na_2SO_3 (NaHSO_3) / NaHCO_3 (Na_2CO_3),
- Procédé au sulfate (Kraft): NaOH , Na_2S (NaHS) / Na_2CO_3 ,
- Procédé à la soude: NaOH / Na_2CO_3 .

Pour la fabrication de papiers blancs notamment, il est également nécessaire de blanchir les pâtes chimiques ou mécaniques. Ce blanchiment est obtenu à l'aide de produits chimiques dont le rôle est, soit de dissoudre et extraire une partie de la lignine, soit de la décolorer.

Parmi ces produits chimiques, on peut citer, pour les pâtes chimiques, le dioxyde de chlore, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et, pour les pâtes mécaniques, le peroxyde d'hydrogène. Le taux de lignine résiduelle dans les pâtes mécaniques blanchies est bien supérieur à celui des pâtes chimiques blanchies, car la plupart de la lignine reste dans les fibres.

Ces pâtes à papier sont utilisées pour la fabrication de papiers qui peuvent subir, lors de leur élaboration, des traitements particuliers leur conférant des caractéristiques spécifiques. Par exemple, l'ajout de charges minérales, comme le kaolin, l'oxyde de titane, le talc, le carbonate de calcium, améliorent, entre autres, l'imprimabilité,

l'opacité et la stabilité dimensionnelle des papiers. Par rapport aux pâtes chimiques, les pâtes mécaniques offrent notamment les avantages suivants:

- un plus faible coût d'investissement;
- un haut rendement par rapport au bois (85 à 95 % contre de 42 à 52 % dans le cas des pâtes chimiques), et par conséquent elles sont obtenues à plus faible coût;
- une amélioration de certaines propriétés physiques des papiers obtenues avec ces pâtes, telles le bouffant, l'opacité et la rigidité;
- un impact environnemental réduit au niveau des rejets.

Cependant, un des obstacles majeurs à l'utilisation des pâtes mécaniques est leur tendance au photo-jaunissement. Il est généralement accepté que la principale réactivité photo-chimique soit associée à la teneur en lignine élevée des pâtes mécaniques.

En effet, la lignine a tendance à s'oxyder en produits colorés. Les pâtes BCTMP (pâtes chimico thermo mécaniques blanchies), par exemple, sont principalement utilisées pour la production de papiers à faible valeur ajoutée et à courte durée de vie, du fait de leur jaunissement à la lumière.

Aussi, les applications commerciales futures des pâtes mécaniques dépendent grandement du développement de nouvelles technologies économiques permettant d'améliorer la stabilité à la lumière de ces pâtes mécaniques, et ainsi de limiter leur jaunissement. Pour limiter le photojaunissement des papiers fabriqués à partir de pâtes mécaniques, des agents protecteurs, tels que des absorbeurs d'UV et des agents antioxydants sont, par exemple, employés en surface du papier.

Ces additifs, dont les plus efficaces sont les dérivés de la benzophénone, du benzotriazole ou du diamino stilbène, permettent de retarder le photojaunissement, mais ne résolvent pas complètement ce problème.

En outre, ces additifs présentent un coût élevé et ont un effet négatif sur l'opacité des papiers ainsi que sur leur couleur. De plus, ces additifs se dégradent au cours du temps, conduisant à une perte progressive d'efficacité dans le temps.

Une autre approche, qui a été envisagée pour résoudre ce problème de photojaunissement des pâtes mécaniques, a consisté à déposer en couchage, de chaque côté du papier, au moins 5 g/m² d'une composition pigmentaire contenant au moins 10 % d'oxyde de titane de structure rutile.

Là encore cette solution proposée n'a pas connu de grand développement industriel à cause de ses limitations liées au coût élevé de l'oxyde de titane, à une application limitée aux machines à papier possédant un outil de couchage adéquat et par le fait qu'elle ne constitue qu'une solution limitée à l'obtention de papiers couchés, donc inapplicable pour l'obtention de papiers non couchés. Il apparaît donc qu'il existe un besoin pour des nouvelles techniques permettant de fournir des pâtes à papier blanchies d'origine mécanique présentant une stabilité à la lumière améliorée.

Aussi, un des objectifs de la présente invention est de fournir une pâte à papier qui soit simple, économique et industrielle et dont le jaunissement à la lumière soit limité.

Dans ce contexte, la présente invention a pour objet une pâte à papier mécanique blanchie, à base de fibres fibrillées de cellulose, hemicelluloses et lignine, chargée en carbonate de calcium caractérisée en ce que le carbonate de calcium est cristallisé et

recouvre, au moins en partie, les fibres fibrillées de cellulose, hemicelluloses et lignine auxquelles le carbonate de calcium est solidarisé par liaison mécanique.

En effet, il a été démontré que, lorsque les fibres fibrillées de cellulose, hemicelluloses et lignine sont au moins en partie recouvertes de carbonate de calcium cristallisé, la stabilité à la lumière de la pâte à papier obtenue est améliorée. Une explication pourrait être que la lignine se trouve, de ce fait, protégée de la lumière par les granules de carbonate de calcium, ce qui entraînerait une limitation de son oxydation, à l'origine du jaunissement de la pâte à papier et du papier obtenus.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un nouveau procédé permettant d'améliorer la stabilité à la lumière de pâtes mécaniques blanchies.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de la pâte à papier selon l'invention, comprenant les étapes suivantes:

a) formation d'une suspension aqueuse homogène par mise en présence, en milieu aqueux, de pâte à papier mécanique, à base de fibres fibrillées de cellulose, hemicelluloses et lignine, d'au moins 22° Schopper Riegler, préalablement blanchie, et de chaux;

b) si la suspension obtenue à l'étape a) présente un taux de matière sèche supérieur à 10 % en poids, dilution de ladite suspension jusqu'à obtention d'une suspension contenant un taux de matière sèche inférieur à 10 % en poids, de préférence inférieur à 5 % en poids;

c) addition de gaz carbonique par injection à ladite suspension tout en mélangeant ladite suspension et en maintenant sa température entre 10 et 50 °C, jusqu'à transformation totale de la chaux en carbonate de calcium qui cristallise in situ.

Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent de la description faite ci-dessous, en référence aux dessins annexés.

Les pâtes de départ utilisées dans le procédé selon la présente invention, sont des pâtes mécaniques obtenues à partir de différents bois, par exemple des bois de résineux ou de feuillus ou d'eucalyptus. Un traitement chimique peut accompagner le traitement mécanique: les pâtes de type CTMP, par exemple, peuvent également être utilisées comme produit de départ.

De par le procédé mécanique selon lequel elles sont obtenues, toutes les pâtes mécaniques utilisées ont un degré SR supérieur à 22°. Aussi, les fibres de cellulose, contenues dans ces pâtes, possèdent un certain degré de fibrillation.

Pour la présente invention, la technique de référence de la mesure du degré SR est celle décrite dans la norme ISO 5267-1, cette méthode permet de déterminer l'égouttabilité d'une suspension aqueuse de pâte en fonction de son degré SR.

Ces pâtes sont préalablement blanchies selon les techniques classiques bien connues de l'homme de l'art, par exemple avec de l'eau oxygénée, puis les étapes a), b) et c) du procédé selon l'invention sont mises en œuvre.

La chaux ou hydroxyde de calcium est donc la source en ions calcium Ca^{2+} . De la chaux vive ou de la chaux déjà sous forme de suspension aqueuse (éteinte) peut être utilisée. La pâte à papier et la chaux peuvent être introduites directement sous forme de suspension, dans un réacteur approprié, de type cuve.

Une pâte, sous forme de suspension aqueuse contenant de 0,1 à 10 % en poids de matière sèche peut, par exemple, être introduite, puis une suspension aqueuse de

chaux contenant de 0,1 à 30 %, de préférence 13 % en poids de matière sèche est additionnée sous agitation modérée. Par agitation modérée, il faut entendre par exemple une agitation de l'ordre de 1 à 30 tr/min.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, permettant encore d'améliorer la résistance au photojaunissement et donc la blancheur des pâtes à papier mécaniques blanchies selon l'invention, la chaux utilisée se présente sous la forme de particules de diamètre moyen inférieur à 9 μm , de préférence égal à 5 μm . Afin d'obtenir cette taille de particules, on utilise, par exemple, de la chaux éteinte préalablement soumise à un broyage humide dans un broyeur à microbilles. Le diamètre moyen des particules de chaux est mesuré à l'aide d'un granulomètre.

Il est ensuite nécessaire que la suspension contienne un taux de matière sèche inférieur à 10 % en poids, de préférence inférieur à 5 % en poids et préférentiellement égal à 2,5 %, pour que le carbonate de calcium cristallise dans de bonnes conditions. En effet, le taux de matière sèche détermine la viscosité de la suspension. Or, pour garantir l'homogénéité de la réaction, la viscosité ne doit pas être trop élevée.

Aussi, l'étape b) de dilution consiste à amener la suspension préparée à l'étape a), si celle-ci présente un taux de matière sèche trop élevé, au taux de matière sèche désiré correspondant à la viscosité désirée, à savoir inférieur à 10 %.

Il est préférable de ne pas stocker la suspension formée de pâte à papier et de chaux plus de 30 minutes pour éviter que la lignine, présente dans et sur les fibres, réagisse avec la chaux ce qui entraînerait un jaunissement de la pâte. Ainsi, les étapes a) et b) du procédé durent moins de 30 minutes.

L'étape c) consiste ensuite à additionner, à cette suspension diluée dont la température a préalablement été stabilisée entre 10 et 50 °C, du gaz carbonique par injection, tout en mélangeant la suspension et en maintenant la température de la suspension entre 10 et 50 °C, jusqu'à transformation totale de la chaux en carbonate de calcium qui cristallise in situ.

Le gaz carbonique (CO_2) constitue donc la source en ions carbonates CO_3 . Ce dernier est injecté dans la suspension, par exemple, avec un débit de l'ordre de 0,1 à 30 $\text{m}^3/\text{h}/\text{kg}$ d'hydroxyde de calcium, de préférence de 15 $\text{m}^3/\text{h}/\text{kg}$. Lors de l'addition de dioxyde de carbone, le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation, par exemple entre 100 et 3000 tr/min et de préférence 500 tr/min.

La réaction est terminée lorsque la totalité de la chaux présente au départ a réagi, ce qui se traduit par une diminution du pH de la suspension, initialement basique et donc proche de 12, vers un pH neutre qui se stabilise en fin de réaction vers 7. Comme précédemment décrit, la cristallisation du carbonate de calcium sur les fibres de cellulose, hemicelluloses et lignine peut être effectuée dans un réacteur de type cuve selon un procédé discontinu.

Un procédé continu, dans lequel les différents réactifs mis en œuvre sont injectés et mélangés les uns après les autres dans un réacteur de type tube muni de mélangeurs statiques peut également être utilisé. Dans ce cas, la pâte de départ est envoyée dans un réacteur tabulaire, puis la suspension aqueuse de chaux est injectée, et enfin le CO_2 est injecté en un ou plusieurs points.

Après chaque point d'injection, le réacteur tabulaire est muni de mélangeurs statiques en nombre et type adéquats assurant l'homogénéité du mélange afin que la réaction puisse se passer de manière homogène et que le carbonate de calcium cristallise en se répartissant sur les fibres de cellulose, hemicelluloses et lignine.

La longueur du réacteur tabulaire doit être suffisante pour que la réaction soit terminée à la sortie du réacteur. Cette longueur est fonction des concentrations en produits et des débits utilisés.

Sur le plan industriel, ce type de procédé continu présente un certain nombre d'avantages: aucune cuve de stockage intermédiaire n'est nécessaire; le débit peut être régulé pour s'adapter à la consommation en sortie; si un problème survient en sortie du réacteur, les injections de chaux et de CO₂ peuvent être immédiatement stoppées et aucun produit intermédiaire n'est ainsi à stocker.

Un procédé mixte continu/discontinu peut également être utilisé. Dans ce cas, la pâte de départ et la chaux sont successivement additionnées sous agitation dans une cuve. La suspension obtenue est ensuite envoyée dans un réacteur tabulaire dans lequel le CO₂ est injecté en un ou plusieurs points. Le réacteur tabulaire est muni d'un nombre adéquat de mélangeurs statiques afin d'assurer l'homogénéité du mélange. Là encore, la longueur du réacteur tabulaire doit être suffisante pour qu'à la sortie du réacteur, la réaction soit terminée.

Le brevet FR 92 04 474 décrit un procédé de fabrication de nouveaux produits complexes, destinés notamment aux matériaux de construction, aux produits de papeterie, aux substrats non tissés opacifiés mettant en oeuvre des étapes proches des étapes a), b) et c) du procédé de ladite invention.

Le problème technique, que tend à résoudre le procédé décrit dans FR 92 04 474, est de fournir un produit présentant une meilleure tenue et/ou cohésion face aux contraintes mécaniques auxquelles il est soumis.

De manière surprenante, le demandeur a mis en évidence que l'application d'un procédé de ce type à des pâtes mécaniques composées à la fois de cellulose, hemicelluloses et lignine, préalablement blanchies, permet d'améliorer la stabilité à la lumière des pâtes à papier obtenues, en limitant leur jaunissement.

Selon le procédé de la présente invention, le carbonate de calcium cristallise, dans sa majorité, sous forme d'amas de granules, qui recouvrent les fibres de cellulose, hemicelluloses et lignine, par liaisons mécaniques non labiles avec une bonne répartition et une concentration préférentielle sur les zones de plus grande surface spécifique.

Ainsi, les pâtes selon l'invention ont une structure bien particulière: les cristaux de carbonate de calcium sont répartis et greffés mécaniquement sur les fibres fibrillées, qui se trouvent ainsi recouvertes.

Les pâtes selon la présente invention contiennent, de préférence, plus de 20 % en poids et, préférentiellement, plus de 50 % en poids de carbonate de calcium par rapport à la matière sèche totale. Ces pâtes peuvent, par exemple, contenir de 20 à 75 % en poids de carbonate de calcium, de 80 à 25 % en poids de cellulose, hemicelluloses et lignine, par rapport à la matière sèche totale.

D'autres agents, tels que des agents azurants, peuvent également être intégrés aux pâtes à papier mécaniques blanchies selon l'invention. La présente invention a également pour objet les papiers fabriqués à partir des pâtes à papier selon l'invention.

Ces papiers sont préparés selon les techniques de papeterie classiques, bien connues de l'homme de l'art. Les pâtes à papier selon l'invention sont, en général, utilisées en mélange avec d'autres pâtes pour la fabrication de papier, afin d'obtenir un taux de charge maximum en carbonate de calcium, de l'ordre de 10 à 40 % en poids par rapport à la matière sèche totale.

ЧАСТЬ III
ЧТЕНИЕ НАУЧНЫХ ТЕКСТОВ ПО НАПРАВЛЕНИЯМ ПОДГОТОВКИ
«ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ» И «ЭНЕРГО-
И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ, НЕФТЕХИМИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ»

**Développement et caractéristiques de films biodégradables à base d'acide
polylactique et de chitosane**

Introduction

Avec la croissance de la population au cours des dernières décennies, l'utilisation croissante des matières plastiques représente un facteur principal de la pollution de l'environnement.

D'un autre côté, deux problèmes majeurs se manifestent par la présence de matériaux d'emballage en plastique dans les décharges. Premièrement, ces emballages se dégradent à peine dans les décharges (long temps de vie) et deuxièmement leur accumulation continue diminue l'espace dans les décharges.

Les emballages antimicrobiens sont divisés en deux catégories principales: les emballages biodégradables et les emballages non biodégradables. Des polymères non biodégradables ayant de bonnes propriétés barrières élevées, une résistance mécanique élevée, une faible densité et coût faible sont reconnus comme des candidats pour les matériaux d'emballage alimentaire.

Cependant, les polymères non biodégradables issus de la pétrochimie, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure (PVC) et le polyéthylène téréphtalate (PET), présentent un impact négatif sur l'environnement en raison de leur accumulation croissante dans les décharges.

Plusieurs matériaux ont été traditionnellement appliqués pour les emballages alimentaires tels que le métal, le verre, le carton, le papier et les plastiques ou la combinaison de plusieurs matériaux comme les composites. La non-réutilisation et la non-biodégradabilité de ces matériaux d'emballage ont été les raisons principales pour développer des matériaux alternatifs à base de ressources renouvelables.

Par conséquent, protéger l'environnement en développant des matériaux biodégradables est devenu un sujet principal pour de nouvelles investigations. Les polymères biodégradables ont démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques à l'avenir.

Ces polymères sont divisés en trois groupes:

- les polymères biodégradables obtenus par synthèse chimique;
- les polymères biodégradables produits par fermentation de microorganismes;
- les polymères biodégradables issus de produits naturels chimiquement modifiés.

Parmi les autres applications des matériaux biodégradables, les emballages alimentaires sont reconnus comme une industrie importante. Ces matériaux,

contrairement aux matériaux issus de ressources non renouvelables, ont un grand potentiel de réduction de la pollution de l'environnement en réduisant l'incinération.

Par conséquent, de nombreux efforts ont été déployés en développant des matériaux d'emballage à partir de ressources naturelles qui répondent aux attentes des consommateurs (aliments plus sûrs et de meilleure qualité).

Les emballages alimentaires ont deux objectifs principaux:

- préserver la qualité et la sécurité des aliments;
- protéger les aliments contre les altérations chimiques, physiques et biologiques.

Au cours des dernières décennies, le mélange de polymères est devenu l'une des techniques les plus classiques pour produire de nouveaux matériaux polymères biodégradables ayant de bonnes propriétés mécaniques, chimiques, et particulièrement de bonnes propriétés barrières à l'oxygène. Il est donc considéré comme une technique prometteuse pour diminuer la destruction de l'environnement.

Polymères biodégradables

Définition

Selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials), le mot “biodégradable” signifie “capable de subir une décomposition en biomasse, en dioxyde de carbone et en méthane”. Le mécanisme prédominant entraîne une perte des propriétés physiques et mécaniques.

Les matériaux biodégradables subissent généralement une dégradation sous l'action des microorganismes naturels tel que les bactéries, les champignons et les algues qui sont des organismes importants de la biodégradation. La température a les effets les plus importants sur la croissance de ces microorganismes.

La biodégradation représente l'un des principaux mécanismes de libération dans l'environnement de la plupart des produits chimiques. Elle est définie comme une sorte de dégradation causée par l'activité biologique, principalement par les microorganismes ou l'action enzymatique.

Les produits finaux sont le CO₂, une nouvelle biomasse et de l'eau (en présence d'oxygène, c'est-à-dire des conditions aérobies) ou du méthane (en l'absence d'oxygène, c'est-à-dire des conditions anaérobies). Par conséquent, le processus de biodégradation peut être divisé en deux parties:

- 1) aérobies;
- 2) anaérobies.

L'oxygène a été utilisé par de nombreux microorganismes comme accepteur d'électrons final. La biodégradation aérobie se produit en présence d'oxygène et le dioxyde de carbone est produit, tandis que la dégradation anaérobie se produit sans l'utilisation de l'oxygène et le méthane est produit.

Les matériaux biodégradables ont la capacité de se décomposer dans l'environnement le plus commun où le matériau est éliminé, dans un délai moins d'un an, par des processus biologiques naturels en un sol carbonaté non toxique, de l'eau ou du dioxyde de carbone. La structure chimique des polymères (responsable de la stabilité des groupes fonctionnels, de la réactivité, de l'hydrophilicité et du

comportement au gonflement) est l'un des paramètres les plus importants pour leur biodégradabilité.

D'autre part, leurs propriétés physiques et mécaniques, leur poids moléculaire, leur porosité, leur élasticité et leur morphologie (cristalline, amorphe) sont d'autres facteurs importants.

Matériaux biodégradables

La cellulose, la chitine, l'amidon, les polyhydroxyalcanoates, le polylactide, la polycaprolactone et le collagène sont connus comme des polymères biodégradables synthétisés dans un environnement naturel.

Polymère biodégradable dérivé de ressources renouvelables

Les préoccupations environnementales et la limitation des ressources pétrolières sont deux raisons majeures qui ont fait que les polymères biodégradables provenant des ressources renouvelables ont reçu beaucoup d'attention au cours des dernières décennies.

Ce nouvel intérêt résulte de la sensibilisation mondiale au respect de l'environnement et du problème de l'épuisement des ressources fossiles. Pour ces raisons, les progrès dans la compréhension et la production des biopolymères ont été les plus rapides depuis les dernières années.

Agro-polymères ou polymères naturels

Les principaux agro-polymères présentés dans ce chapitre sont les polysaccharides et les protéines. Ils sont souvent utilisés pour élaborer des matériaux multiphasiques.

Les polymères biodégradables naturels, appelés bio-polymères, sont formés dans la nature durant les cycles de croissance de tous les organismes. Parmi les polymères naturels, les polysaccharides (comme l'amidon et la cellulose) présentent la famille la plus caractéristique.

En outre, les protéines peuvent servir, comme d'autres polymères naturels, pour produire des matériaux biodégradables. Pour améliorer les propriétés mécaniques de tels polymères ou pour modifier leur vitesse de dégradation, les polymères naturels sont souvent modifiés chimiquement.

Biopolyesters ou polyesters biodégradables

Un grand nombre de polyesters biodégradables sont basés sur les ressources pétrolières et sont obtenus chimiquement à partir de monomères synthétiques.

Les polyesters d'origine biologique (PLA, polyhydroxyalcanoate (PHA), etc.) et non renouvelables (PCL), etc.) sont reconnus comme des polyesters biodégradables.

Les polyesters dérivés des agro-ressources

Cette catégorie de bio-polymères comprend les polyesters biodégradables produits par polycondensation ou polymérisation par ouverture de cycle de monomères d'origine biologique.

L'acide polylactique (PLA)

Le PLA est un polyester thermoplastique aliphatique linéaire qui est produit par des processus de fermentation à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon. L'avantage unique du PLA est que l'ingrédient brut de base provient principalement du maïs, une récolte très abondante et une ressource renouvelable.

Le seul monomère du PLA, l'acide lactique, est développé par conversion de sucre ou d'amidon à partir de sources végétales avec une fermentation bactérienne ou d'autres routes chimiques. Les deux isomères de l'acide lactique sont nécessaires à la synthèse du PLA.

Parmi les polyesters biodégradables, le PLA est considéré comme biodégradable, compostable et non toxique. Il possède aussi des propriétés mécaniques élevées.

De plus, le PLA est thermoplastique avec une haute résistance et utilisable dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Fondamentalement, le PLA pur est un polymère semi-cristallin avec une température de transition vitreuse d'environ 55 °C et une température de fusion de l'ordre de 175 °C.

Généralement, il existe deux méthodes de synthèse différentes pour obtenir le PLA:

- 1) la polymérisation par ouverture de cycle;
- 2) la polymérisation directe.

En condensation directe, un solvant et des temps de réaction plus élevés sont généralement nécessaires. Par conséquent, des matériaux avec des poids moléculaires faibles à intermédiaires sont obtenus. La réaction peut avoir lieu directement par auto-condensation puisque le monomère possède à la fois des groupes -OH et -COOH.

La polymérisation directe comprend la polycondensation en solution et en fusion qui dépend du solvant utilisé dans la réaction et de la dissolution ou non du PLA.

D'une part, la polymérisation par ouverture de cycle est principalement utilisée comme procédé efficace pour produire du PLA de haut poids moléculaire. Il est important de noter que la pureté stricte du monomère (lactide) est un facteur dans cette réaction, de même que le catalyseur et la synthèse sous vide sont aussi nécessaires pour obtenir du PLA par la méthode ROP.

En contrôlant le temps de séjour et la température, en combinaison avec le type et la concentration du catalyseur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence de l'acide D- et L-lactique (LA) dans le polymère final.

Plusieurs facteurs tels que la concentration et le type de catalyseur, la pureté du monomère et la température de polymérisation du lactide ont été étudiés dans ce procédé.

Les catalyseurs à base de métaux lourds sont susceptibles de contaminer le produit, ce qui complique la purification du PLA obtenu et limite également les applications du PLA dans les domaines de l'emballage alimentaire et de la biomédecine.

Les caractéristiques du PLA

La chimie du PLA

Principalement, le PLA avec un poids moléculaire faible est produit à partir de l'acide lactique (LA) et sa dégradation dépend de plusieurs facteurs importants tels que le temps, la température, les impuretés et la concentration du catalyseur.

Il existe trois stéréoisomères de lactide: L-lactide, D-lactide et méso-lactide. À titre indicatif, la composition stéréochimique du monomère de lactide détermine la composition stéréochimique du polymère résultant.

En général, la composition stéréochimique du polymère a une influence sur son point de fusion, sur sa vitesse de cristallisation, ainsi que son taux de cristallinité. Les catalyseurs et les oligomères sont amenés à diminuer et augmenter respectivement la température et le taux de dégradation du PLA.

Les homopolymères du poly(acide lactique) ont une la température de transition vitreuse de 55-60 °C et un point de fusion de 175-180 °C. Le point de fusion maximum du poly(lactique) stéréochimiquement pur (soit L soit D) est d'environ 180 °C.

Le contrôle de la cristallinité du PLA est un facteur important pour augmenter son efficacité thermique maximale, ainsi que son temps de dégradation. Le poly(L-lactide) cristallin est plus résistant à la dégradation hydrolytique que la forme de copolymère L-, D aléatoire qui est amorphe. Il est bien connu que des réactions de scission de chaîne entraînent une perte de poids moléculaire vers 185-190 °C.

La méthode la plus souvent utilisée pour améliorer la mise en œuvre du PLA est basée sur la diminution du point de fusion par l'incorporation aléatoire de petites quantités d'énantiomères de lactide de configuration opposée dans le polymère.

Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du PLA sont directement liées au rapport entre D et L. Largement disponible sur le marché, on trouve le L-PLA présentant une cristallinité élevée et des copolymères de poly(acide L-lactique) et poly(D, L-acide lactique).

La PLA peut démontrer le polymorphisme cristallin qui peut créer différents pics de fusion avec une transition principale à 152 °C pour le D, L-PLA.

En outre, le PLA peut être plastifié en utilisant l'acide lactique oligomérique (OLA), l'ester citrate ou le polyéthylène glycol (PEG) de faible poids moléculaire. On peut remarquer une diminution de la Tg de 40 °C après l'addition de 20 % en poids de OLA. À la température ambiante, nous sommes proches du plateau caoutchoutique avec des allongement à la rupture élevés (environ 200 %).

En outre, la plastification augmente la mobilité de la chaîne.

D'autre part, nous trouvons une cristallinité comprise entre 20 % et 30 % après plastification. Cette plastification est donc en faveur de l'organisation des chaînes de PLA et donc en faveur de l'augmentation de la cristallinité.

Le chitosane

Production du chitosane

Après la cellulose, la chitine est le deuxième polysaccharide naturel le plus abondant et peut être dégradée par la chitinase. La production de chitine à partir de crustacés consiste en plusieurs étapes: déminéralisation (séparation du carbonate de calcium et du phosphate de calcium), déprotéinisation (séparation des protéines), décoloration (élimination des pigments) et désacétylation (élimination des groupes acétyles).

La chitine est notamment observée dans la nature sous forme de microfibrilles cristallines formant des composants structuraux dans l'exosquelette des arthropodes. En outre, elle se trouve dans la structure interne des invertébrés. C'est un matériau hautement insoluble avec une faible immunogénicité en présence d'azote.

Le chitosane (CS) est considéré comme un matériau extrêmement prometteur avec certaines propriétés souhaitables telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et la non toxicité. Il a également un coût raisonnable.

Grâce à ces avantages, le CS est utilisé dans des applications telles que les matériaux biomédicaux et les emballages biodégradables.

En outre, il représente des propriétés antifongiques significatives et des activités antimicrobiennes contre divers groupes de microorganismes.

Il est bien connu que le CS a été utilisé dans la production de ressources renouvelables sous forme de film pour augmenter la durée de conservation des produits alimentaires. Cependant, sa haute sensibilité à l'humidité est fortement étudiée et reconnue comme un inconvénient majeur.

La chitine et le chitosane présentent un intérêt commercial en raison de leur pourcentage élevé d'azote (6,89 %) par rapport à la cellulose synthétiquement substituée (1,25 %).

Caractéristiques du chitosane

Détermination du degré de désacétylation

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des principaux paramètres caractérisant le chitosane. Le chitosane est typiquement obtenu par désacétylation partielle de la chitine. Le produit est un copolymère d'unités N-acétylglucosamine et d'unités D-glucosamine.

Plusieurs méthodes de détermination du degré désacétylation ont été élaborées comme la titration pH-métrique, la spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie infrarouge.

La détermination potentiométrique du degré d'acétylation est réalisée selon la méthode de Broussignac et Muzzarelli dans lequel le chitosane est dissous dans un excès connu d'acide. Le processus de désacétylation implique l'élimination des groupes acétyle de

la chaîne moléculaire de la chitine, laissant derrière un composant (chitosane) avec un groupe amino réactif chimique de haut degré.

Cela fait du degré de désacétylation une propriété importante dans la production de chitosane car il affecte les propriétés physico-chimiques et détermine donc ses applications appropriées. La désacétylation affecte également la biodégradabilité et l'activité immunologique.

Il existe une différence considérable entre la chitine et le chitosane en fonction du degré de N-désacétylation. Ce dernier a fait le point sur des preuves suggérant qu'environ un résidu sur six à sept dans la chaîne portant des groupes amino libres manifeste certaines propriétés histochimiques. Dans tous les cas, le degré de désacétylation peut être utilisé pour différencier la chitine et le chitosane car il détermine les groupes amino libres dans les polysaccharides. Il existe deux avantages du chitosane par rapport à la chitine.

Poids moléculaire du chitosane

Le poids moléculaire (M_w) est l'un des paramètres les plus fondamentaux dans la caractérisation d'un polymère. Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par des méthodes telles que la chromatographie, la diffusion de la lumière et la viscosimétrie.

Le chitosane est un biopolymère de haut poids moléculaire. Ce dernier varie selon les sources de matières premières et la méthode de préparation.

Le poids moléculaire de la chitine native est généralement supérieur à un million de Daltons, alors que le chitosane commercial a un poids moléculaire de 100 à 1 200 kDa, selon le procédé et les qualités de produit.

En général, une température élevée, de l'oxygène dissous ou une contrainte de cisaillement élevée peuvent provoquer la dégradation du chitosane. Par exemple, à une température supérieure à 280 °C, une dégradation thermique du chitosane se produit et les chaînes polymères se décomposent rapidement, ce qui réduit le poids moléculaire.

En outre, la depolymérisation maximale provoquée par une haute température ou l'utilisation d'acides concentrés, tel que l'acide chlorhydrique (HCl) entraîne des changements de poids moléculaire avec une dégradation minimale pour l'EDTA.

La viscosité du chitosane

Les chitosanes à masse moléculaire élevée donnent généralement des solutions très visqueuses, souvent non souhaitables pour la manipulation industrielle. Certains facteurs au cours du traitement, tels que le degré de désacétylation, le poids moléculaire, la concentration de la solution, la force ionique, le pH et la température, affectent la viscosité du chitosane.

Cette dernière diminue avec une durée accrue de déminéralisation. Pour du chitosane dans l'acide acétique, la viscosité a tendance à augmenter avec la diminution du pH, alors qu'elle diminue avec la diminution du pH dans HCl.

Propriétés antimicrobiennes du chitosane

Des études récentes sur l'activité antibactérienne du chitosane ont révélé que ce dernier est efficace pour inhiber la croissance des bactéries. Les bactéries Gram négatif ont une membrane externe supplémentaire contenant un lipopolysaccharide (endotoxine).

Le chitosane a généralement montré des effets bactéricides plus forts pour les bactéries Gram positif. Inversement, l'inhibition de la croissance et de l'inactivation des levures semblent dépendre de la concentration en chitosane, du pH et de la température.

Selon la littérature, l'action antimicrobienne du chitosane est influencée par des facteurs intrinsèques et extrinsèques comme le type (par exemple simple ou dérivé), le degré de polymérisation, la composition nutritive de l'hôte, la composition chimique et/ou nutritive du substrat et les conditions environnementales telles que l'activité de l'eau du substrat.

Propriétés

Le chitosane a été efficacement utilisé comme emballage alimentaire en raison de sa capacité à former semi-perméables. Il a donc la propriété de prolonger la durée de conservation. Les films de chitosane sont durs, durables et très difficiles à déchirer.

Ils ont des valeurs modérées de perméabilité à l'oxygène, diminuent les taux de respiration, retardent le processus de maturation dû à la réduction de l'évolution de l'éthylène et du dioxyde de carbone et inhibent le développement fongique. Le chitosane possède plusieurs propriétés biologiques en plus de sa capacité à former un film semi-perméable en raison de sa nature polymérique. Son activité antifongique a été démontrée.

Le chitosane est soluble dans les solutions aqueuses diluées d'acides organiques et minéraux. La solubilité permet la formation de membranes avec de bonnes propriétés mécaniques.

La chitine et le chitosane, des polymères naturellement abondants et renouvelables, ont d'excellentes propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité et l'adsorption. La plupart des polysaccharides naturels (cellulose, dextrine, pectine, acide alginique, agar, agarose et carragènes) sont de nature acide, tandis que la chitine et le chitosane sont des exemples de polysaccharides hautement basiques.

Leurs propriétés comprennent la solubilité dans divers milieux, la viscosité, un comportement polyélectrolytes, la formation de polyoxysel, la capacité à former des films, la chélation de métaux et les caractéristiques optiques et structurales. Le chitosane est bien connu pour sa non toxicité, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. Il possède en outre plusieurs propriétés uniques: il est antimicrobien et inhibe la croissance d'une grande variété de champignons, de levures et de bactéries.

Il peut donc être bénéfique pour une utilisation dans le domaine de la biomédecine. Il peut également lier des ions métalliques toxiques, ce qui peut être bénéfique pour les applications de purification de l'air et de l'eau. Ces propriétés résultent de la protonation de groupes NH_2 sur le squelette du chitosane.

Applications du chitosane dans les emballages alimentaires

En 1936, la production de films et de fibres de chitosane a été réalisée grâce à ses excellentes propriétés et son aptitude à la formation de films et de fibres. L'utilisation de films de chitosane a mené à une extension de la durée de vie des aliments et une amélioration de leur qualité (frais ou congelés).

La perméabilité à l'oxygène des films de chitosane a été caractérisée en utilisant une cellule de perméabilité volumétrique selon la procédure correspondante.

Les films de chitosane sont aussi utilisés dans la séparation de l'éthanol de l'eau par évaporation, la purification d'eau et le relâchement contrôlé de médicaments. Cependant, ils ont été rapportés comme ayant des applications limitées dans l'emballage des aliments.

Mélange des PLA et de chitosane

Le chitosane et le PLA sont généralement mélangés à différents ratios pour préparer des films PLA/CS. Les propriétés mécaniques, thermiques et barrières (perméabilité à la vapeur d'eau ou à l'oxygène), ainsi que l'hydrophobicité des films développés sont aussi les plus caractérisés.

Les effets de la composition des mélanges PLA/CS sur la miscibilité, la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiés.

Trouver un moyen économique de valoriser l'utilisation du chitosane et améliorer ses propriétés en le mélangeant avec du PLA est le but principal de la présente étude.

Immiscibilité PLA/CS

Les mélanges PLA/CS présentent une mauvaise adhésion interfaciale. Ils sont donc sans aucune utilité pratique sans compatibilisation. Une emphase sera donc mise sur la compatibilisation des mélanges PLA/CS.

Compatibilisation

Les agents de compatibilisation sont des espèces macromoléculaires démontrant des activités interfaciales dans les mélanges de polymères hétérogènes. Habituellement, les agents de compatibilisation possèdent un bloc constitutif miscible avec une composante du mélange et un second bloc miscible avec l'autre composante du mélange.

Ces structures en bloc peuvent être préparées à l'avance et ajoutées au mélange de polymères immiscibles, mais elles peuvent aussi être générées *in situ* pendant le processus de mélange.

Récemment, l'usage de plastiques biodégradables dans une variété de domaines industriels a rapidement augmenté. Plusieurs types de plastiques biodégradables ont été développés.

Parmi ces plastiques biodégradables se trouve la polycaprolactone (PCL) qui a été développé comme plastique biodégradable de type polyester aliphatique dérivé de la synthèse chimique de pétrole brut. Le PCL a une bonne résistance à l'eau, à l'huile et au chlore.

Il a un point de fusion bas (60 °C), une basse viscosité en phase fondue et il est facile à transformer. Le bas point de fusion du PCL est adéquat pour le compostage puisque la température obtenue pendant le compostage excède régulièrement 60 °C.

Le PCL est principalement utilisé dans les polyuréthanes thermoplastiques, les résines pour recouvrement de surfaces, les adhésifs, les cuirs et les tissus synthétiques.

Méthodes de malaxage Mélangeages de solutions

Il est intéressant de noter que le mélange de solutions de différents polymères peut compenser pour leurs inconvénients individuels et retrouver la performance d'une membrane composée d'un seul polymère. Donc, améliorer les propriétés mécaniques et biologiques de films développés à partir du malaxage adéquat de différents polymères peut aider à développer des films composites dédiés aux emballages alimentaires.

Le CS et le PCL ne sont pas attendus à se mélanger au niveau moléculaire. Les phases cristallines et amorphes des deux composantes doivent donc coexister séparément dans le mélange.

La micromorphologie des films composites CS/PCL obtenus par coulage de solutions de CS et de PCL dépend d'un côté du paramètre de solubilité des solvants et des deux polymères et d'un autre côté du processus de cristallisation du PCL et du CS pendant l'évaporation de leurs solvants respectifs.

Une fois le film composite formé, la distribution des domaines de CS et de PCL affecte les propriétés physiques finales du film, en particulier le comportement de cristallisation du PCL à partir de sa phase fondue.

Emballage Emballage actif

Les changements physico-chimiques et microbiologiques sont des facteurs importants pour augmenter la détérioration des aliments car les aliments frais après la récolte sont encore biologiquement actifs. Ceci entraîne des changements de couleur, de texture et d'arôme, et dans certains cas, des problèmes de contamination.

Le principal rôle de l'emballage est de maintenir la qualité et la salubrité des aliments dans certaines conditions pendant une période donnée et de fournir une identification et des informations. Des emballages adéquats réduiront les pertes de produits alimentaires, amélioreront la salubrité des aliments, ouvriront des marchés plus vastes et augmenteront les options pour les consommateurs.

L'emballage actif permet au produit alimentaire d'interagir avec l'environnement de l'emballage, ce qui se traduit par un moyen dynamique de conserver la fraîcheur.

L'emballage actif peut être défini comme la technologie d'emballage dans laquelle certains additifs, appelés "composés actifs", sont incorporés dans le matériau d'emballage ou placés dans le récipient d'emballage afin d'interagir directement avec le produit périssable et/ou son environnement.

Le principe essentiel concernant les composés actifs est qu'ils sont délibérément ajoutés pour améliorer la performance globale du système d'emballage.

Bien qu'il existe de nombreuses technologies actives pour préserver la qualité des produits alimentaires (absorbant/dégageant de l'oxygène ou du dioxyde de carbone, absorbant l'humidité, gestion des arômes, antioxydants et antimicrobiens) l'emballage antimicrobien s'avère une technologie d'emballage active prometteuse.

L'emballage antimicrobien

Les microorganismes présents dans les produits alimentaires et qui sont associés à la perte de qualité et à la salubrité des aliments peuvent être divisés en microorganismes responsables de la détérioration et pathogènes.

Les technologies d'emballage actif antimicrobien peuvent réduire la croissance microbienne. Des agents antimicrobiens peuvent être incorporés dans le polymère ou immobilisés à sa surface.

Il peuvent également être placés dans des sachets perméables qui les libéreront dans l'espace aérien de l'emballage. Les agents antimicrobiens utilisés dans les emballages actifs fonctionnent soit par des mécanismes de contact direct ou indirect.

Les mécanismes de contact direct préservent les produits alimentaires avec des composants actifs migrant ou non migrant, tandis que les mécanismes indirects reposent uniquement sur la migration des composants actifs. Le transfert d'agent antimicrobien dans un emballage antimicrobien en migration est dominé par la diffusion.

L'agent antimicrobien initialement incorporé dans le matériau de l'emballage se répandra jusqu'à ce qu'il soit résorbé de la surface du matériau, puis solubilisé sur la surface de l'aliment et finalement diffusé dans l'aliment. Par conséquent, l'efficacité d'un agent antimicrobien migrant dépend de sa capacité de diffusion dans le matériau d'emballage, de sa solubilité sur la surface de la nourriture et de sa capacité de diffusion dans l'aliment.

Les agents antimicrobiens migrants comprennent les acides organiques (acide benzoïque), les conservateurs alimentaires (propionate et benzoate), les bactériocines (nisine), les agents chélatants (EDTA), les extraits de pépins (composés organiques) et autres. Par exemple, l'anhydride benzoïque immobilisé sur un film de polyéthylène de basse densité (LDPE) a été utilisé pour le fromage et le pain grillé.

Les films plastiques libérant du sorbate sont efficaces pour prolonger la durée de conservation du fromage. Les films coextrudés contenant 1 % p/p d'extrait de pépins de pamplemousse montrent une efficacité antimicrobienne lors de l'emballage de la viande de bœuf hachée.

Matériels et méthodes

Matériaux utilisés

1. Chitosane: Aldrich (Canada) préparé par la désacétylation alcaline de la chitine obtenue à partir des carapaces de crevettes. La chitine purifiée est désacétylée en chitosane par traitement avec une base forte telle que l'hydroxyde de sodium. Le chitosane résultant peut être davantage purifié par la préparation de solutions dans un acide, suivie de neutralisation et de la précipitation. Écailles de crevette: >75 % chitine désacétylée.

2. Acide polylactique (PLA)

3. Agent de compatibilisation: Le polycaprolactone (PCL) Aldrich (Canada) est connu comme un polymère biodégradable et non toxique avec une grande miscibilité et compatibilité mécanique avec de nombreux polymères incluant une bonne adhérence à un large éventail de substrats.

Produits chimiques

Agent de plastification: Polyéthylène glycol 400 Aldrich (Canada).

Solvants:

1. Acide acétique (AA) Anachemia (USA)

2. Chloroforme BDH (USA)

Méthodes expérimentales

Synthèse du film composite CS/PLA par la technique de coulage (casting)

À cette étape, le mélange du CS et du PLA comme composantes de base a été effectué pour préparer les solutions à différentes compositions à l'aide d'un agitateur magnétique.

Avant de mélanger, des solutions de CS et de PLA ont été préparées séparément à différentes concentrations de solvant. Le CS a été dissous dans de l'acide acétique à 1 % volumique et le PLA a été dissous dans du chloroforme aussi à 1 % volumique.

Ensuite, le PEG, comme plastifiant, et le PCL, comme agent de comptabilisation (dissout dans de l'acide acétique 10 %), ont été ajoutés à la solution. Le mélange de ces solutions est ensuite effectué à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à ce qu'une solution homogène soit obtenue.

Les films sont ensuite obtenus par la méthode de coulage (casting) en versant la solution finale dans des plats de pétri avec une épaisseur contrôlée (1mm d'épaisseur) en laissant les solvants s'évaporer sous vide pendant 8 heures à 50°C.

Méthode de caractérisation

Caractérisation des propriétés thermiques

La température de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_m) ont été caractérisées par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les tests ont été réalisés à l'aide d'un appareil METTLER DSC 7. La transition

vitreuse est un des paramètres les plus importants à caractériser car il donne une idée sur la miscibilité ou l'immiscibilité des systèmes polymères. Donc, pour mesurer la Tg de chaque film, des échantillons d'environ 5-10 mg ont été analysés dans de petites coupes d'aluminium par chauffage de 50 à 200 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous une atmosphère d'azote.

Caractérisation de la perméabilité à l'oxygène des développés

Le test de perméabilité à l'oxygène a été effectué selon la norme ASTM D3985. Les films ont été placés dans une chambre de test séparant deux espaces entre le couvercle et l'anneau de caoutchouc en présence de lubrifiant silicone à la coupe inférieure et fixé à l'aide de vis.

Le processus de perméabilité est relié à l'azote gazeux qui entre dans la chambre par un tuyau jusqu'à ce qu'il soit constant dans la chambre, après quoi les deux tuyaux sont fermés. De l'autre côté, l'augmentation du niveau d'oxygène est calculée par un détecteur en fonction du temps.

Le transfert des gaz et des vapeurs au travers du film polymère est effectué par un mécanisme de diffusion. En particulier, la diffusion est définie comme étant le déplacement d'une substance provenant d'une différence de potentiel chimique à différents endroits dans un système.

Propriétés mécaniques

Les caractérisations mécaniques ont été réalisées en utilisant un appareil d'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) RSA 3 pour mesurer la contrainte de traction (TS) et l'élongation à la rupture (EB) pour chaque échantillon. Ces valeurs sont importantes pour obtenir les informations sur la résistance mécanique des biopolymères et celle de produits commerciaux non biodégradables.

Résumé

Récemment, la protection de l'environnement via le développement de matériaux biodégradables est devenue un sujet pour de nouvelles recherches. D'autre part, les polymères biodégradables ont démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques dans l'avenir.

L'objectif principal de cette étude est de développer des films biodégradables à partir de chitosane (CS) et d'acide polylactique (PLA) comme biopolymères de base pour les emballages alimentaires. Des mélanges de films biodégradables de CS et de PLA ont été préparés par la technique de synthèse en solution.

Malgré les bonnes propriétés du CS et du PLA, telles que la résistance à l'humidité, les propriétés mécaniques élevées du PLA et les propriétés antimicrobiennes du CS, il existe plusieurs limites lors du mélange de ces matériaux dont l'immiscibilité et le manque de ductilité menant à des films hétérogènes avec une grande sensibilité à l'eau.

Néanmoins, l'ajout d'autres composants, tels que le polycaprolactone (PCL) et le polyéthylène glycol (PEG), est fortement appropriée pour améliorer respectivement l'adhérence interfaciale du système PLA/CS et sa ductilité.

Tous les films composites développés dans le cadre de ce projet ont été évalués en termes de l'amélioration des propriétés mécaniques, de la température de transition vitreuse T_g (pour évaluer la miscibilité entre le CS et le PLA) et de la perméabilité à l'oxygène.

Сокращения, встречающиеся в тексте

AA	Acide acétique
CS	Chitosane
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)
PEG	Polyéthylène glycol
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLA	Acide polylactique
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle

ЧАСТЬ IV

ГРАММАТИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

Согласование времен в сложном предложении

1. Если сказуемое главного предложения стоит в настоящем или будущем времени, то время придаточного предложения не зависит от времени главного.

2. Если сказуемое главного предложения стоит в одном из прошедших времен, то для выражения настоящего, будущего и прошедшего во французском языке употребляются специальные времена.

Futur dans le passé (Будущее в прошлом)

Если глагол главного предложения стоит во времени *imparfait*, *passé composé* или *passé simple*, то для выражения будущего по отношению ко времени главного предложения в придаточном предложении употребляется время *futur dans le passé* (будущее в прошлом).

Время *futur dans le passé* образуется путем прибавления к основе будущего времени окончаний, одинаковых для *imparfait* и *futur dans le passé*.

Образец: *je parlerais; tu parlerais; il parlerait; nous parlerions; vous parleriez; ils parleraient.*

Основа будущего времени большинства французских глаголов совпадает с инфинитивом.

Время *futur dans le passé* переводится на русский язык будущим временем:

1) *imparfait/ futur dans le passé*:

Il **disait** qu'il **lirait** ce livre. – Он **говорил**, что **прочтет** эту книгу.

2) *passé composé/ futur dans le passé*:

Il **a dit** qu'il **lirait** ce livre. – Он **сказал**, что **прочтет** эту книгу.

3) *passé simple/ futur dans le passé*:

Il **dit** qu'il **lirait** ce livre. – Он **сказал**, что **прочтет** эту книгу.

Présent dans le passé (Настоящее в прошлом)

Если глагол главного предложения стоит во времени *imparfait*, *passé composé* или *passé simple*, то для выражения настоящего времени в придаточном предложении употребляется время *présent dans le passé* (настоящее в прошлом).

Время *présent dans le passé* образуется путем прибавления к основе настоящего времени окончаний времени *imparfait*.

Образец: *je parlais; tu parlais; il parlait; nous parlions; vous parliez; ils parlaient.*

Примечание. Время *présent dans le passé* совпадает по форме со временем *imparfait* и отличается от него только по способу употребления.

Время *présent* dans le *passé* переводится на русский язык настоящим временем:

1) *imparfait*/ *présent* dans le *passé*:

Il **disait** souvent qu'il **lisait** ce livre. – Он часто **говорил**, что **читает** эту книгу.

2) *passé composé*/ *présent* dans le *passé*:

Il **a dit** qu'il **lisait** ce livre. – Он **сказал**, что **читает** эту книгу.

3) *passé simple*/ *présent* dans le *passé*:

Il **dit** qu'il **lisait** ce livre. – Он **сказал**, что **читает** эту книгу.

Plus-que-parfait

Если глагол главного предложения стоит во времени *imparfait*, *passé composé* или *passé simple*, то для выражения прошлого по отношению ко времени главного предложения в придаточном предложении употребляется время *plus-que-parfait* (предпрошедшее), которое как раз и выражает действие, предшествующее другому прошедшему действию.

Время *plus-que-parfait* образуется при помощи вспомогательного глагола *avoir* (или *être*) во времени *imparfait* и *participe passé* спрягаемого глагола. Для образования времени *plus-que-parfait* используют тот же вспомогательный глагол, что и для образования времени *passé composé*.

Образцы:

1) *parler*: j' **avais** parlé; tu **avais** parlé; il **avait** parlé; nous **avions** parlé; vous **aviez** parlé; ils **avaient** parlé.

2) *arriver*: j'**étais** arrivé; tu **étais** arrivé; il **était** arrivé; nous **étions** arrivés; vous **étiez** arrivés; ils **étaient** arrivés.

Время *plus-que-parfait* переводится на русский язык прошедшим законченным временем:

1) *imparfait*/ *plus-que-parfait*:

Il **disait** qu'il **avait lu** ce livre il y a 3 ans. – Он **говорил**, что **прочел** эту книгу 3 года назад.

2) *passé composé*/ *plus-que-parfait*:

Il **a dit** qu'il **avait lu** ce livre il y a 3 ans. – Он **сказал**, что **прочел** эту книгу 3 года назад.

3) *passé simple*/ *plus-que-parfait*:

Il **dit** qu'il **avait lu** ce livre il y a 3 ans. – Он **сказал**, что **прочел** эту книгу 3 года назад.

Страдательный залог (Пассивная форма)

В действительной и страдательной форме употребляются переходные глаголы, требующие после себя прямое дополнение:

Действительная форма

Пример: L'étudiant *lit* le journal. – Студент читает газету.

Страдательная форма

Пример: Le journal *est lu* par l'étudiant. – Газета читается студентом.

Только в действительной форме употребляются глаголы непереходные, не требующие после себя никакого дополнения:

Пример: Je *marche*. – Я иду.

Местоименная форма глаголов может передавать значение возвратного и взаимного залогов:

Je *me reigne*. – Я причесываюсь.

Пассивная форма образуется при помощи вспомогательного глагола **être** в нужном времени и **participe passé** смыслового глагола; *participe passé* согласуется в роде и числе с подлежащим. Пассивная форма не имеет простых времен, а только сложные и сверхсложные.

Futur simple: 1) La maison sera construite. – Дом будет построен. 2) Les maisons seront construites. – Дома будут построены.

Futur immédiat: 1) La maison va être construite. – Дом скоро будет построен. 2) Les maisons vont être construites. – Дома скоро будут построены.

Présent: 1) La maison est construite. – Дом строится. 2) Les maisons sont construites. – Дома строятся.

Примечание. В русском языке отсутствует настоящее время пассивной формы. При переводе к глаголу в настоящем времени добавляется частица **-ся**.

Passé immédiat: 1) La maison vient d'être construite. – Дом только что (был) построен. 2) Les maisons viennent d'être construites. – Дома только что (были) построены.

Ниже приведены четыре прошедших времени, которые в пассивной форме переводятся одинаково: 1) Дом (был) построен (ед. ч.). 2) Дома (были) построены (мн. ч.).

Imparfait: 1) La maison était construite. 2) Les maisons étaient construites.

Passé composé: 1) La maison a été construite. 2) Les maisons ont été construites.

Passé simple: 1) La maison fut construite. 2) Les maisons furent construites.

Plus-que-parfait: 1) La maison avait été construite. 2) Les maisons avaient été construites.

Косвенное дополнение присоединяется к глаголу предлогами **par** или **de** (последний употребляется, если глагол выражает чувство):

Пример: La maison est bâtie *par* les maçons. – Дом строится каменщиками.

Неличные формы глагола

Participe présent (Причастие настоящего времени)

Participe présent обозначает признак предмета, выражающий действие или состояние, всегда сопровождается дополнением или обстоятельством и никогда не изменяется ни в роде, ни в числе.

Пример: Il regardait les enfants jouant dans la cour. – Он смотрел на детей, играющих во дворе.

Participe présent образуется от основы 1-го лица множественного числа времени présent путем прибавления суффикса – **ant**.

Образец: arriver – nous arriv(ons) – **arrivant**.

Исключения: avoir – ayant; être – étant; savoir – sachant.

На русский язык participe présent переводится причастием настоящего времени с одним из следующих суффиксов: **-ащ, -ящ, -ущ, -ющ**.

Пример: le train **arrivant** – прибывающий поезд.

Gérondif (Деепричастие)

Gérondif обозначает дополнительное действие, одновременное с действием, выраженным глаголом в личной форме, и соответствует русскому деепричастию несовершенного вида, отвечающему на вопрос: что делая? По форме gérondif совпадает с participe présent, но перед ним обычно стоит частица **en**.

Пример: **en arrivant** (что делая?) – прибывая.

Частица **en** может отделяться от gérondif отрицанием **ne** или личным безударным местоимением в функции дополнения:

Пример: *En ne les trouvant pas*, elle est partie. – Не найдя их, она уехала.

Частица **en** не употребляется перед gérondif глаголов avoir (ayant) и être (étant); иногда ее опускают и перед другими глаголами.

Для выражения непрерывности длительного действия перед частицей **en** ставится наречие **tout**, которое можно не переводить.

Пример: **tout en parlant** – разговаривая.

Participe passé (Причастие прошедшего времени)

Participe passé образуется прибавлением к основе глагола следующих окончаний: **-é** (I группа); **-i** (II группа); **-é, -i, -t, -u, -s, -û** (III группа). Эта форма может иметь как пассивное, так и активное значение.

Participe passé переходных глаголов имеет значение страдательного причастия настоящего или прошедшего времени (совершенного и несовершенного вида):

Пример: l'histoire racontée – рассказанная (кем-то) история.

Participe passé непереходных глаголов имеет значение действительного причастия прошедшего времени совершенного вида:

Пример: le train arrivé – прибывший поезд.

Participe passé composé (Сложное причастие прошедшего времени)

Participe passé composé обозначает действие, предшествующее действию, выраженному сказуемым предложения. Это причастие образуется прибавлением к participe présent вспомогательного глагола (avoir или être) participe passé спрягаемого глагола.

На русский язык обычно переводится деепричастием совершенного вида (что сделав?).

Примеры: ayant parlé = поговорив; étant parti = уехав.

У глаголов, спрягающихся с глаголом être, форма étant может отсутствовать (за исключением местоименных глаголов):

Пример: Ayant vu ma faute je l'ai corrigée tout de suite. – Увидев ошибку, я ее тотчас же исправил.

Пример: Arrivé au stade il a commencé à s'entraîner.

Proposition participe absolue (Независимый причастный оборот)

При наличии различных подлежащих в главном предложении и причастном обороте последний не может быть переведен на русский язык причастным оборотом. Независимый причастный оборот можно узнать по формальным признакам. Если причастный или деепричастный оборот выделен запятой, то мы имеем дело с независимым причастным оборотом.

Пример: Le livre lu, je l'ai rendu à la bibliothèque.

Причастный оборот в таких предложениях переводится на русский язык разными способами:

1) придаточным предложением, вводимым словом **когда** (в этом случае подчеркнута временная связь): **Когда** я прочел книгу, я вернул ее в библиотеку.

2) придаточным предложением, вводимым словами **так как** (в этом случае подчеркнута причинно-следственная связь): **Так как** я прочел книгу, я вернул ее в библиотеку.

3) сложносочиненным предложением с союзом **и**: Я прочел книгу, **и** я вернул ее в библиотеку.

Примечание. Если глагол стоит в наклонении Conditionnel, то независимый причастный оборот переводится на русский язык придаточным условным, вводимым словом **если**.

Пример: Le livre lu, je le rendrais à la bibliothèque. – **Если** бы я прочел книгу, я вернул бы ее в библиотеку.

Условное наклонение (Conditionnel)

Наклонение conditionnel употребляется как в независимых, так и в сложных предложениях. Имеет две формы: présent и passé.

Conditionnel présent употребляется в независимых предложениях для выражения действия возможного или предполагаемого возможным; для

выражения пожелания; в вопросительных и восклицательных предложениях для выражения удивления или возмущения; как форма вежливой просьбы.

Время **conditionnel présent** образуется прибавлением к основе будущего времени окончаний времени *imparfait*.

Образец: je parlerais; tu parlerais; il parlerait; nous parlerions; vous parleriez; ils parleraient.

По форме *conditionnel présent* совпадает со временем *futur dans le passé*; на русский язык переводится обычно сослагательным наклонением.

Если сложное предложение с придаточным условным представляет будущее действие как возможное при определенных условиях, то в главном предложении употребляется *conditionnel présent*, а в придаточном *indicatif imparfait*:

Пример: Tu consulterais le dictionnaire, si tu ne comprenais pas ce texte. – Ты обратился бы к словарю, если бы ты не понял этого текста.

Время **conditionnel passé** образуется прибавлением *participe passé* спрягаемого глагола к вспомогательному глаголу (*avoir* или *être*) во времени *Conditionnel présent*. Для образования времени *conditionnel passé* используется тот же вспомогательный глагол, что и для образования времени *passé composé*.

Образцы: 1) j'**aurais** parlé; tu **aurais** parlé; il **aurait** parlé; nous **aurions** parlé; vous **auriez** parlé; ils **auraient** parlé. 2) je **serais** arrivé; tu **serais** arrivé; il **serait** arrivé; nous **serions** arrivés; vous **seriez** arrivés; ils **seraient** arrivés.

Conditionnel passé обозначает действие, которое при определенных условиях могло бы произойти в прошлом, но теперь уже невозможно.

Conditionnel présent и *conditionnel passé* переводятся на русский язык одинаково: прошедшем законченным временем (что сделал?) + частица **бы**.

Пример: Je serais venu si je n'avais pas été occupé. – Я бы пришел, если бы не был занят.

Употребление времен после "si"-условного

Если сложное предложение с придаточным условным выражает реальное действие, совершающееся в настоящем или прошедшем времени, то и в главном, и в придаточном предложении употребляются времена наклонения *Indicatif*.

Примеры:

1) Si tu ne comprends pas ce texte, tu consultes le dictionnaire. – Если ты не понимаешь этот текст, ты обращаешься к словарю.

2) Si tu ne comprenais pas ce texte, tu consultais le dictionnaire. – Если ты не понимал текст, ты обращался к словарю.

Если действие должно произойти в будущем, то в главном предложении употребляется *futur simple*, а в придаточном предложении после **si**-условного не употребляется время *futur simple*: вместо него употребляется *présent*, которое переводится на русский язык будущим временем.

Пример: Tu consulteras le dictionnaire, si tu ne comprends pas ce texte. – Ты обратишься к словарю, если ты не поймешь этот текст.

В главном предложении употребляется *futur simple*, а в придаточном *passé composé*, если действие придаточного мыслится предшествующим главному.

Tu consulteras le dictionnaire, si tu n'as pas compris ce texte. – Ты обратишься к словарю, если ты не понял этот текст.

В придаточном предложении после *si*-условного (в значении **если**) вместо *conditionnel présent* употребляется *imparfait*.

Пример: Il **irait** (*conditionnel présent*) voir ce film, s'il **avait** (*imparfait*) le temps. – Он **пошел бы** в кино, если **бы** у него **было** время.

В придаточном предложении после *si*-условного (в значении **если**) вместо *conditionnel passé* употребляется *plus-que-parfait*.

Пример: Il **serait allé** (*conditionnel passé*) voir ce film hier, s'il **avait eu** (*plus-que-parfait*) le temps. – Он **пошел бы** в кино, если **бы** у него **было** время.

Инфинитив (Infinitive)

Инфинитив имеет две формы: *infinitif présent* (travailler, partir) и *infinitif passé* (avoir travaillé, être parti).

Infinitif présent обозначает одновременность с действием, выраженным глаголом в личной форме.

Пример: Il est content de vous voir. – Он рад вас видеть.

Infinitif passé обозначает предшествование действию (прошедшему, настоящему или будущему), выраженному глаголом в личной форме; на русский язык *infinitif passé* переводится придаточным предложением, сказуемое которого выражено глаголом совершенного вида (что сделал? что сделали?).

Пример: Il est content de vous avoir vu. – Он рад, что вас повидал.

Infinitif употребляется без предлога:

а) после глаголов: devoir, pouvoir, vouloir, falloir, savoir;

б) после глаголов, выражающих суждение: penser, croire, désirer.

Infinitif употребляется с предлогами **à, de**:

а) Il apprend à compter.

б) Je vous conseille de visiter cette exposition.

Infinitif употребляется и с другими предлогами:

– **après**: с этим предлогом употребляется только *infinitif passé*, который переводится на русский язык либо придаточным предложением, либо деепричастием.

Пример: Après avoir écrit une lettre, je suis allé à la maison. – После того, как я написал письмо, я пошел домой. (*или*: Написав письмо, я пошел домой.)

– **avant de**: с этим предлогом *infinitif présent* и *infinitif passé* переводятся оборотом *прежде чем, пока не* и неопределенной или личной формой глагола.

Пример: Il la regarda avant de répondre. – Он посмотрел на нее, прежде чем ответить.

Пример: Je n'irai pas à la maison avant d'avoir lu ce livre. – Я не пойду домой, пока не прочитаю эту книгу.

– **pour**: *infinitif présent* с этим предлогом переводится: *чтобы* + неопределенная форма глагола.

Пример: Il faut manger **pour** vivre. – Надо есть, **чтобы** жить.

– с предлогом **sans** (переводится деепричастием с частицей **не**): Пример: Il est sorti sans me répondre. – Он ушел, **не** отвечая мне.

– с предлогами **de manière à** = **de façon à** = так, чтобы, таким образом, чтобы.

Пример: Il faut traduire le texte **de manière à** rendre les pensées de l'auteur. – Надо перевести текст **так, чтобы** передать мысли автора.

– с предлогом **afin de** (для того, чтобы):

Пример: Il raconta une histoire amusante **afin de** nous faire rire. – Он рассказал забавную историю, **чтобы** заставить нас смеяться.

Конструкции **avoir à** + infinitif; **être à** + infinitif выражают долженствование, причем предложение с глаголом **avoir** имеет активный смысл, а с глаголом **être** – пассивный.

Пример: J'ai des lettres à écrire. – Я должен написать письма (*подлежащее – исполнитель действия*).

Пример: Ces lettres sont à écrire. – Эти письма должны быть написаны (*подлежащее – не исполнитель действия*).

Laisser + infinitif = позволять делать что-либо.

Пример: Laissez-moi passer. – Позвольте мне пройти.

Исключения: laisser tomber = ронять; laisser passer = пропускать.

Faire + infinitif = заставлять делать что-либо.

Пример: Le professeur fait lire ses élèves. – Учитель заставляет учеников читать.

Исключения: faire marcher = включать; faire entrer = вводить; faire sortir = выводить.

Savoir + infinitif = уметь делать что-либо.

Пример: Il sait conduire. – Он умеет водить машину.

Инфинитивный оборот (Proposition infinitive)

Если после глаголов восприятия (voir – видеть; regarder – смотреть; entendre – слышать; écouter – слушать) стоит инфинитив, то мы имеем дело с инфинитивным оборотом. В предложении с инфинитивным оборотом употребляется только infinitif présent. Infinitif présent может выражать настоящее, прошедшее или будущее, в зависимости от того, в каком времени употреблен глагол главного предложения. Инфинитивный оборот как правило переводится на русский язык придаточным предложением, вводимым словом **как**.

Пример: Je **vois** mes amis **partir**. – Я **вижу, как** уезжают мои друзья.

Сослагательное наклонение (Subjonctif)

Subjonctif употребляется главным образом в придаточных предложениях и зависит либо от сказуемого главного предложения (выражающего волю или различные эмоции), либо от союза (союзного выражения), подчиняющего

придаточное предложение главному. Subjonctif выражает отношение говорящего к тому, что он говорит, и представляет события через его восприятие.

Présent du subjonctif

Глаголы I и II групп, а также большинство глаголов III группы образуют présent du subjonctif от основы 3-го лица множественного числа présent de l'indicatif (Пример: ils parlent отнять **ent** = parl).

Образец: que je parle; que tu parles; qu'il parle; que nous parlions; que vous parliez; qu'ils parlent.

Некоторые глаголы III группы образуют présent du subjonctif от другой основы. Пример: avoir: qu'il ait – qu'ils aient; être: qu'il soit – qu'ils soient; aller: qu'il aille – qu'ils aillent; faire: qu'il fasse – qu'ils fassent; pouvoir: qu'il puisse – qu'ils puissent; savoir: qu'il sache – qu'ils sachent; vouloir: qu'il veuille – qu'ils veuillent.

Passé du subjonctif

Passé du subjonctif образуется при помощи présent du subjonctif вспомогательного глагола и participe passé спрягаемого глагола.

Пример: parler – qu'il ait parlé; venir – qu'il soit venu

Subjonctif употребляется в **придаточных предложениях**, вводимых союзом **que**, в следующих случаях:

1) если глагол главной части выражает волю, приказание, просьбу, запрещение: vouloir – хотеть; désirer – желать; ordonner – приказывать; demander, prier – просить; permettre – позволять; défendre – запрещать; exiger – требовать.

Пример: Je veux que vous passiez bien vos examens. – Я хочу, чтобы вы хорошо сдали экзамены.

Примечание. Если глаголы écrire или dire выражают приказание, то и они требуют употребления Subjonctif.

Пример: Dites lui qu'il entre. – Скажите ему, пусть войдет.

2) если глагол или глагольное выражение в главной части предложения выражает чувство: être content – быть довольным; être heureux – быть счастливым; être triste – быть грустным; regretter – сожалеть; être étonné – быть удивленным; avoir peur – бояться; douter – сомневаться.

Пример: Je suis content que tu m'écrives souvent. – Я доволен, что ты мне часто пишешь.

Примечание. После глаголов, выражающих страх, опасение, перед глаголами в Subjonctif ставится одно отрицание **ne**, не имеющее отрицательного значения.

Пример: J'ai peur qu'il ne soit en retard. – Я боюсь, что он опоздает (*как бы он не опоздал*).

3) когда глагол главного предложения выражает сомнение, неуверенность: после глаголов douter (сомневаться), nier (отрицать), ignorer (не знать), contester (оспаривать), а также после отрицательной и вопросительной формы глаголов voir, entendre, savoir, penser, croire, dire, trouver.

Пример: Je ne pense pas (*je doute*) que ce soit utile. – Я не думаю (я сомневаюсь), чтобы это было полезно.

4) после безличных оборотов: *il est possible* – возможно; *il est nécessaire* – необходимо; *il faut* – надо; *il est bon* – хорошо; *il est temps* – пора; *il est utile* – полезно.

Пример: Il est bon que vous soyez venu à temps. – Хорошо, что вы пришли вовремя.

5) в определительных придаточных, когда в главном предложении имеется превосходная степень прилагательного или такие слова, как **le premier** (первый), **le dernier** (последний), **le seul** (единственный).

Пример: C'est **le seule** exemplaire que nous ayons dans notre bibliothèque. – Это единственный экземпляр, который имеется в нашей библиотеке.

6) в придаточных предложениях после следующих союзов и союзных оборотов: **afin que** = **pour que** = для того, чтобы; **quoique** = **bien que** = хотя; **avant que** = прежде чем, до того как; **jusqu'à ce que** = до тех пор пока; **en attendant que** = пока; **à condition que** = при условии, что; **de manière que** = **de façon que** = **de sorte que** = таким образом, что; **malgré que** = несмотря на то, что; **soit que ... soit que** = либо ... либо.

Примеры:

1) *Quoiqu'il fasse mauvais temps, je vais me promener.* – Хотя погода плохая, я пойду гулять.

2) *J'ai agi de sorte que vous ayez satisfaction.* – Я действовал таким образом, что вы будете удовлетворены.

3) *Il viendra, à condition que le temps le permette.* – Он придет при условии, что время это позволит.

Subjonctif употребляется и в **простых предложениях** для выражения пожелания, просьбы или приказания в отношении третьего лица.

Пример: *Qu'il entre!* – Пусть он войдет!

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Полторацкая, Н. И. Le monde du papier. Мир бумаги [Текст]: учебно-методическое пособие / Н. И. Полторацкая. – СПб.: СПбГТУРП, 2007. – 108 с.

Учебное издание

Полторацкая Наталья Ильинична

**Иностранный язык
Французский язык
Курс для магистрантов по всем направлениям
подготовки Института технологии**

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор А. А. Чернышева
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 23.05.2023 г. Рег.№ 5060/23

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.