

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

LES CARACTÉRISTIQUES DE LA CASÉINE DESTINÉE A LA FABRICATION DU PAPIER COUCHÉ

par

G. GENIN

Ingénieur E. P. C.

Il y a quelques années, la Technical Association of the Pulp and Paper Industry avait procédé, auprès de ses membres, à une enquête en vue d'établir un questionnaire groupant les principales difficultés rencontrées par les fabricants de papier et destiné à servir de base à un programme d'études ultérieures.

Parmi les problèmes figurant dans ce questionnaire, celui de l'amélioration de la caséine destinée à la fabrication du papier couché et de la recherche de l'origine de certaines difficultés rencontrées dans l'utilisation de la caséine ou de mélanges à base de caséine, avait été posé.

A la suite de recherches entreprises par le Comité technique de cette Association, il a été possible d'étudier les principaux facteurs qui interviennent dans l'utilisation de la caséine par l'industrie du papier et d'établir quelles sont les précautions à prendre dans l'utilisation et dans l'amélioration de la qualité des caséines utilisées dans cette industrie.

Le compte-rendu de ces recherches a fait récemment, dans la revue « Tappi » [1], organe de l'association, l'objet d'une publication de H. K. SALZBERG et L. E. GEORGEVITZ. Rappelons d'ailleurs que ces deux auteurs appartiennent à The Borden Co, la grande fabrique américaine de produits laitiers qui a créé une filiale chargée plus particulièrement de l'utilisation industrielle des sous-produits de l'industrie laitière.

Les recherches de ces auteurs, que nous résumons dans ce qui suit, ont été dirigées essentiellement sur les caractéristiques des caséines et sur les différents facteurs qui sont susceptibles d'agir sur ces caractéristiques. L'étude entreprise a été scindée en différentes parties, de façon à n'étudier qu'un seul facteur à la fois et ce sont surtout les propriétés de viscosité de solutions de caséine qui ont été examinées, ainsi que l'influence d'un certain nombre de facteurs sur ces propriétés.

Relation entre la viscosité et la concentration des solutions de caséine

Il a semblé évident de commencer cette étude en procédant à l'établissement de la relation qui existe entre la viscosité et la

concentration des solutions de caséine, lorsqu'on opère sur des solutions de caséine dans une solution de soude caustique maintenue à un pH de 9,0. Lorsqu'on établit cette relation, on constate une augmentation très rapide de la viscosité avec la concentration. La solution de caséine est préparée en trempant 10 parties de caséine lactique dans 365 parties d'eau pendant 15 minutes, en chauffant à 65° environ et en ajoutant 35 parties d'une solution à 10% de soude caustique. La solution était maintenue à cette température pendant trente minutes, puis refroidie ensuite rapidement à 25° environ. La concentration de la solution était alors modifiée par des additions successive d'eau.

On a ensuite étudié cette même relation pour des pH différents. On a constaté qu'une variation du pH ne modifie pas en général la pente de la courbe représentant la variation de la viscosité en fonction de la concentration. La variation de pH a simplement pour effet de déplacer la courbe parallèlement à elle-même. L'addition à la solution de substances telles que urée, ou dicyanodiamide [2] déplace également la courbe, mais modifie également légèrement sa pente.

Ces premiers résultats montraient donc l'influence très importante de la concentration sur la viscosité des solutions de caséine, cette viscosité pouvant d'ailleurs varier en valeur absolue avec la caséine employée, mais l'augmentation importante de la viscosité avec la concentration étant valable pour toutes les qualités de caséine.

Parmi les facteurs qui interviennent dans la préparation de la caséine et qui sont susceptibles de modifier la viscosité, il faut citer les conditions dans lesquelles la caséine est coagulée et lavée, la température à laquelle ces opérations sont effectuées, et enfin l'origine de la caséine. C'est ainsi qu'on a constaté que certaines substances non caséiniques qui peuvent être entraînées par la caséine au moment de sa coagulation, peuvent exercer une profonde influence sur la viscosité. C'est la raison pour laquelle la présence de proportions très faibles de corps étrangers peut avoir une action sensible sur la viscosité du produit, d'où la justification des soins qu'il faut apporter à la préparation du produit pour obtenir une caséine uniforme.

Relation entre la viscosité et le pH

Une deuxième série de recherches fondamentales a porté sur les relations existant entre la viscosité et le pH des solutions de caséine. Alors que ce point particulier est susceptible de jouer un rôle important dans les conditions d'emploi du produit, il semble

que les renseignements déjà publiés sur cette question soient peu nombreux. L'étude a été faite en opérant sur des solutions de caséine dont le pH variait depuis 6,7 à 11, en employant dans tous les cas la soude caustique comme agent dissolvant.

On observe une diminution très sensible de la viscosité pour les solutions d'un pH voisin de 10,0 et on a attribué ce phénomène à une hydrolyse de la molécule de caséine et à une réduction de son poids moléculaire. Si d'ailleurs, on maintient pendant un temps prolongé une solution de caséine à un pH de 10 ou à pH supérieur, cette solution étant également portée à une température assez élevée, on constate que l'hydrolyse s'accompagne également d'un changement de coloration de la caséine et d'une perte de ses qualités adhésives. Il y a donc intérêt à préparer les solutions de caséine dans une solution de soude caustique, surtout lorsqu'on opère à un pH élevé, en opérant à froid, ou en réduisant au minimum la période pendant laquelle la caséine est portée à un pH élevé. On peut, par exemple, commencer par dissoudre la caséine dans une solution d'un pH de 8 à 9 et, après refroidissement à la température ordinaire, élever le pH par addition d'alcali. On parvient dans ces conditions à préparer des solutions de faible viscosité, ce qui est un avantage au point de vue de leur emploi et qui cependant n'ont pas subi une altération de leur coloration ou de leurs qualités adhésives.

Il semble d'ailleurs que l'hydrolyse n'entraîne pas que des inconvénients, elle peut au contraire provoquer des modifications considérées comme favorables. C'est ainsi par exemple que l'action d'un alcali à un pH élevé ouvre la molécule de la caséine, libère les groupes réactifs et facilite ainsi certaines réactions chimiques entre la caséine et différents réactifs. La caséine ainsi traitée par exemple répond mieux à l'action des agents tels que formaldéhyde ou sels de métaux lourds, destinés à provoquer une réticulation des molécules, c'est-à-dire une liaison entre chaîne de molécules par des ponts transversaux. A signaler d'ailleurs que si la caséine est très sensible à ce traitement, d'autres protéines d'origine végétale ne se comportent pas de la même façon.

Viscosité et qualités adhésives

L'étude suivante a porté sur l'influence de la proportion de solutions de caséine utilisées dans la préparation d'un produit à base d'argile pour le couchage du papier sur la viscosité de ces produits. Le mélange était préparé en dispersant de l'argile avec l'aide d'un agent de dispersion, de façon à obtenir une suspension à 66% de matières solides. On ajoutait ensuite des quantités variables d'une solution à 17% de caséine, préparée avec de l'ammoniaque comme

agent dissolvant, et d'eau pour obtenir un mélange final dans lequel la proportion de caséine variait.

Comme on le savait déjà, on a constaté qu'en augmentant la proportion de caséine dans le mélange, on augmente sa viscosité. Mais, cette étude a permis de montrer l'épaississement rapide qui se produit lorsque la proportion de caséine augmente et si par exemple en double la proportion de caséine en la portant de 15 à 30% et en maintenant la proportion totale de constituants solides constante, on constate que la viscosité du mélange final est multipliée par 10.

Influence de la proportion de matières solides sur la viscosité

En utilisant une échelle logarithmique, on constate que l'augmentation de la viscosité est presque linéaire et si on modifie le pH du mélange, la pente de la courbe reste constante, et est simplement déplacée parallèlement à elle-même.

On sait qu'en augmentant le pH , il est possible d'obtenir des mélanges destinés à la fabrication du papier couché ayant une contexture qui en rend l'emploi facile et qui renferment néanmoins une forte proportion de résidu sec. Cependant, cette façon de faire présente des inconvénients et on a donc étudié d'autres moyens de modifier cette viscosité. On peut utiliser à cet effet des additions d'urée ou de dicyanodiamide mais une méthode qui semble plus intéressante, en ce qu'elle permet d'obtenir des mélanges à haute concentration et de faible viscosité, est celle qui consiste à procéder à une hydrolyse ménagée au moyen d'enzymes, procédé déjà utilisé pour le traitement de l'amidon, employé également dans l'industrie du papier. On a pu de cette façon obtenir des mélanges pour papier couché renfermant 60% de résidu sec, et dont la viscosité était cependant relativement basse. Des recherches sont actuellement en cours afin d'étudier si le procédé est utilisable commercialement.

Influence de la proportion de matières solides sur la thixotropie

L'étude de cette question particulière a déjà fait l'objet de plusieurs publications [3]. La question n'a donc été qu'effleuré par les chercheurs américains, les résultats obtenus montrent cependant que l'on peut diminuer la thixotropie d'un produit utilisé pour la fabrication du papier couché, en augmentant le pH ou en diminuant la teneur en résidu sec.

Influence de la température

On sait déjà [4] que l'élévation de la température provoque une diminution de la viscosité des mélanges de caséine et d'argile. Les recherches entreprises sur ce point ont montré que la variation est logarithmique et que, par exemple, en élevant la température de 25 à moins de 40°, on multiplie par 4 les variations de viscosité. Il faut donc prendre soin dans l'utilisation des mélanges de ne pas opérer à des températures trop élevées, qui pourraient provoquer une fluidification trop importante des mélanges de caséine et d'argile.

Relation entre la viscosité des mélanges caséine-argile et le pH

Dans les recherches précédentes, il a été procédé à une étude de l'influence du pH sur la viscosité des solutions de caséine. La même étude est intéressante à faire sur des mélanges de caséine et d'argile. Dans ce but, de la caséine lactique a été préparée en solution à 20% avec des quantités variables de soude caustique. Ces solutions ont été ensuite ajoutées à des dispersions d'argile renfermant 66% de ce produit. On a ainsi pu préparer des mélanges dont le pH variait de 8 à 10,5. D'autres mélanges ont été également préparés en partant de caséine dissoute par addition d'ammoniacque.

Quand on examine l'influence du pH sur la viscosité de ces mélanges, on constate que l'augmentation de la proportion de soude caustique, de façon à atteindre un pH d'environ 10, se manifeste par une réduction sensible de la viscosité du mélange. Dans le cas de l'ammoniacque, il n'est pas possible d'atteindre un pH aussi élevé et on ne constate donc pas une diminution aussi sensible de la viscosité lorsqu'on emploie ce réactif.

Par contre, il ne semble pas que le pH du mélange affecte ses qualités adhésives aussi longtemps que la caséine reste parfaitement dissoute et si on prend soin d'éviter toute hydrolyse excessive. On voit donc que le pH , entre certaines limites tout au moins, peut servir de facteur de réglage de la viscosité. Par exemple, avec des mélanges caséine-argile pour lesquels la proportion de matières solides est faible et où on désire une faible pénétration dans le papier, un pH d'environ 9 est recommandé. S'il faut opérer au contraire sur un produit à haute teneur en résidu sec et qui doit présenter une faible viscosité, on pourra utiliser des pH plus élevés.

Influence de l'addition d'alcali à la suspension d'argile

La préparation des mélanges de solutions de caséine et de dispersions d'argile ou d'autres pigments, présente fréquemment cer-

taines difficultés, car il se produit au début de l'addition une coagulation partielle du pigment. On peut éviter cet inconvénient en effectuant lentement les premières additions de caséine, mais on peut également obtenir de bons résultats par addition d'alcali à la suspension de caséine.

Un autre avantage de cette façon de faire est qu'on réduit l'épaississement passager qui apparaît au moment de l'addition de caséine. Par exemple, en ajoutant à la suspension d'argile de la soude caustique dans la proportion de 0, 1, 0,2, ou 0,3%, on a supprimé l'agglomération de la caséine qui se produit souvent [5] au début de cette addition et pratiquement une addition de 0,1% suffit dans la plupart des cas.

Choix de la caséine destinée à la fabrication du papier couché

On a reconnu depuis longtemps que le soin apporté au choix de la qualité de caséine destinée à cette fabrication est un facteur important du succès final. C'est surtout la pureté de la caséine, en ce qui concerne sa teneur en protéine, qui doit être considérée, mais on tiendra compte également de la nature des impuretés présentes et particulièrement des substances minérales ou des cendres qui peuvent avoir une influence sensible sur la viscosité du mélange.

Dans certains procédés de fabrication, utilisés pour séparer la caséine du lait, une certaine proportion de caséine peut être transformée en produits insolubles [6]. Ce phénomène est particulièrement marqué lorsque la caséine est soumise à l'action d'une température élevée. On ne doit donc employer que les qualités de caséine exemptes de ces particules insolubles, sauf si des précautions sont prises pour les séparer par filtration ou tamisage, après préparation des solutions.

Amélioration de la facilité de dissolution de la caséine

La caséine est une substance hydrophile qui gonfle facilement dans l'eau, mais au cours de ce gonflement, les particules deviennent collantes, elles adhèrent fortement les unes aux autres ; il se produit des grumeaux au début de l'opération. L'importance de ce phénomène dépend souvent de la proportion de fines particules contenues dans la caséine, donc du mode de broyage adopté. Il y a souvent intérêt à faire procéder par le fournisseur à un tamisage pour séparer ces fines.

Un autre facteur au moins aussi important est la nature la caséine utilisée. Par exemple, la tendance à la formation de ces grumeaux dépend de la nature de l'acide utilisé pour coaguler la

caséine et deux caséines coagulées avec différents acides peuvent se comporter très différemment. On a constaté que de toutes façons on peut améliorer la facilité de dissolution de la caséine par addition de petites quantités de produits convenables, en particulier lorsque la dissolution se fait dans l'eau tiède en vue d'accélérer cette opération.

Formation des trous d'épingles sur le papier couché

On a parfois attribué la formation de ces trous d'épingles à la présence de mousse dans les mélanges de caséine et d'argile, et MUMMERY [7] a étudié l'emploi de différents agents anti-mousse en vue d'éviter la formation de ces mousses. Il ne semble d'ailleurs pas que ce soit les bulles d'air contenues dans ces mousses qui soient la seule cause de la formation des pores microscopiques dans le papier-couché.

Cette question a fait l'objet de nombreuses recherches car depuis des années on s'efforce de faire disparaître ces pores et on a constaté que ce sont les bulles d'air les plus petites qui ont la plus grande stabilité et qui résistent à l'action des agents anti-mousse. Il ne semble pas que par cette simple addition d'agents, il soit possible d'éliminer les petites bulles et le problème doit être recherché dans une modification de la caséine, modification n'entraînant évidemment pas un affaiblissement de ses autres qualités. On a par exemple recherché les agents chimiques capables de scinder la molécule de caséine ou d'intervenir sur sa solubilité dans les solutions alcalines.

Actuellement, des procédés ont été mis au point qui permettraient d'obtenir des caséines ne présentant pas le phénomène d'apparition de pores microscopiques. On utilise dans ce but une caséine de très haute pureté, exempte de particules insolubles, ne contenant aucune impureté étrangère et soluble dans les solutions faiblement alcalines. Un produit de cette qualité est vendu actuellement aux Etats-Unis sous le nom de caséine FF-30 et est utilisé dans la préparation des papiers couchés en partant de mélanges de caséine et d'argile, de caséine, d'argile et de dioxyde de titane, ou de mélanges de caséine et de latex.

Taches de graisse

Un autre défaut que l'on observe occasionnellement en particulier avec des mélanges contenant des colorants foncés est celui qui se manifeste par la formation de très petites plages où le mélange de caséine et de pigments n'a pas mouillé le papier. Ces défauts locaux de taches de graisse, tout en ayant une origine totalement différente, d'où le nom donné à ce défaut qui a d'ailleurs reçu d'autres qualifications [8]. Différentes recherches ont été entre-

prises sur ce point qui semble parfois attribué à la présence d'agents anti-mousse dans le mélange. Cette explication n'est peut-être pas la seule, mais il est certain que l'addition à la caséine d'agent anti-mousse d'un type insoluble peut favoriser l'apparition de ce défaut.

On peut donc le réduire très sensiblement en utilisant une qualité de caséine qui n'exige pas l'emploi d'anti-mousse. On a également préparé d'autres types de caséine qui, tout en nécessitant l'addition d'agents anti-mousse, ne présentent pas le défaut signalé.

Enfin pour terminer, nous rappellerons que les solutions de caséine, si elles sont conservées en magasin, sont susceptibles de s'altérer ; cette altération résulte d'une action de bactéries et du développement de moisissures. On peut l'éviter par addition d'agents antiparasitaires convenables, mais des recherches sont actuellement en cours pour mettre au point des caséines dont la résistance aux bactéries serait augmentée et un tel produit présente un intérêt particulier pour la préparation de papier ou de carton qui doivent eux-mêmes présenter une bonne résistance aux moisissures.

RÉFÉRENCES

- [1] H. K. SALZBERG et L. E. GEORGEVITZ. *Tappi*, **39**, n° 9, 656, 1956.
- [2] J. R. BELCHE. *Tappi Coating Conference*. Philadelphie, 1956.
D. R. RITSON et C. G. LANDES. *Tappi*, **38**, 300, 1955.
- [3] J. W. SMITH, R. T. TRELFA et H. O. WARE. *Tappi*, **33**, 212, 1950.
R. N. THOMPSON. *Tappi Monograph Series*, n° 11, 43, 1953.
W. R. WILLETS. *Tappi*, **33**, 201, 1950.
- [4] E. F. ELDRIDGE. *Mich. Engin. Expt. Sta.*, Bull. n° 42, 1932.
- [5] W. R. WILLETS et L. E. GEORGEVITS. *Tappi*, **38**, 612, 1955.
- [6] J. R. HUBBARD et R. TUTT. *Tappi Monograph Series*, n° 9, 1952.
- [7] W. R. MUMMERY. *Australian J. Dairy Techn.*, **10**, 99, 1955, et *New Zel. Journal Sci. Tech.*, **22**, 121 A, 1940.
W. W. TORREY. *Tappi*, **39**, 147 A, 1956.
- [8] R. M. COBB et D. V. LOWE. *Journal Rheology*, **1**, 150, 1930.

Bulletin analytique

1° Revues

Colles et peintures

Meloy (C. R.). — L'emploi de colle de caséine dans la polymérisation en suspension des mélanges de styrène-divinylbenzène. *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, 1953, t. XLVI, pp. 85-92.