

SÉBASTIEN MIGNEAULT

# **RECYCLAGE DES RÉSIDUS PAPETIERS POUR LA PRODUCTION DE PANNEAUX DE FIBRES**

Thèse présentée  
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval  
dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois  
pour l'obtention du grade de philosophia doctor (Ph.D.)

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DU BOIS ET DE LA FORÊT  
FACULTÉ DE FORESTERIE, DE GÉOGRAPHIE ET DE GÉOMATIQUE  
UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC

2011

## Résumé

Les résidus solides récupérés au traitement des eaux usées des usines de pâtes et papiers sont appelés boues. La boue primaire (BP) représente une source de fibres pour l'industrie des panneaux de fibres de moyenne densité (MDF) et la boue secondaire (BS) a des propriétés adhésives. L'objectif général de l'étude est d'évaluer la faisabilité de produire des panneaux MDF à partir de BP et de BS issues de différents procédés papetiers, de résine urée-formaldéhyde (UF) et de fibres de bouleau blanc de qualité pâte.

Les résidus furent échantillonnés puis caractérisés en termes de composition chimique, de pH, de capacité tampon et de longueur des fibres. Des panneaux de fibres furent fabriqués selon trois dispositifs expérimentaux où les facteurs sont : la proportion de boue, le type de boue (BP, BS), le procédé papetier (PTM, PCTM, kraft) et la teneur en résine UF (0%, 8%, 12%).

La BS est riche en protéines et contient plus de lignine et moins de cellulose que la BP. La BP est donc une source de fibres et la BS est une source potentielle d'agent liant. Les boues PTM et PCTM contiennent plus de cellulose et moins de cendre (impuretés) que la boue issue du procédé kraft. Toutefois, les fibres dans les boues kraft sont plus longues.

Dans la majorité des cas, le procédé papetier et le type de boue (BP, BS) eurent un effet significatif sur les propriétés des panneaux. Dans les panneaux de boue sans résine, la cohésion interne augmente et le gonflement en épaisseur diminue lorsque la teneur en BS augmente. Ce résultat fut attribué aux propriétés adhésives de la BS. Dans les panneaux MDF (boue, fibres et résine), l'augmentation de la proportion de boue a un effet négatif sur presque toutes les propriétés des panneaux. Toutefois, l'ajout de boues permet de réduire les émissions de HCHO jusqu'à 68% en comparaison avec le panneau témoin, sans effet négatif sur la CI. Les boues ont un pH et une capacité tampon plus élevés que les fibres de bois, ce qui a probablement nuit à la performance (réticulation) de l'adhésif UF.

## Abstract

Water treatment processes in pulp and paper mills generate solid residues called pulp and paper sludge. Pulp and paper mill sludge is valuable in medium-density fiberboard (MDF) manufacturing because primary sludge (PS) contains fibers and secondary sludge (SS) has adhesive properties. The general objective is to evaluate the feasibility of processing MDF with PS and SS from different pulping processes, urea-formaldehyde resin (UF), and pulp quality birch wood fibers.

PS and SS were collected and characterized for chemical composition, pH, buffering capacity, and fiber length distribution. Fiberboard samples were processed according to an experimental design where factors were : the proportion of fibers, sludge type (PS, SS), pulping process (TMP, CTMP, kraft), and UF resin content. Panels were characterized for physical properties, mechanical properties, HCHO emissions.

SS is rich in proteins and contains more lignin and less cellulose than PS. Therefore, PS is a more interesting source of fibers and SS has a better potential as binding agent and may allows reducing UF content in panels. TMP and CTMP sludges have more cellulose and less ash content (contamination) than kraft sludge. However, kraft sludge contains longer fibers.

In most cases, the pulping process and sludge type (PS, SS) significantly affected the properties of panels. In binderless sludge panels, internal bond strength increased and thickness swell decreased with increasing SS content. These results were attributed to the adhesives properties of SS. In MDF panels (sludge, fibers, and resin), increasing sludge proportion negatively affected almost all measured properties but the use of sludge reduced HCHO emissions by up to 68% compared to control panel, without compromising IB strength. Sludge has higher pH and buffering capacity than wood fibers, and thus sludge may have affected UF performance (cross-linking).

## Avant-propos

Ce projet est une réalisation conjointe du Centre de recherche sur le bois de l'Université Laval, de la Chaire de recherche en valorisation, caractérisation et transformation du bois de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) et du département composites de FPInnovations division Forintek. Les travaux furent réalisés dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois de l'Université Laval et les résultats sont présentés sous forme de thèse avec articles intégrés. Cette thèse fut rédigée selon les critères de présentation adoptés par le comité de programme de deuxième et troisième cycles en sciences du bois de l'Université Laval.

Trois articles scientifiques rédigés en anglais sont présentés dans cette thèse. Le premier article (Migneault et al 2011) intitulé « *Binderless fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge* » fut publié dans le journal Wood and Fiber Science. Le deuxième article (Migneault et al 2010a) intitulé « *Medium-density fiberboard produced using pulp and paper sludge from different pulping processes* » fut publié dans le journal Wood and Fiber Science. Le troisième article (Migneault et al 2010b) intitulé « *Pulp and paper sludge potential as a resin content reducing agent and formaldehyde scavenger in medium-density fiberboard* » fut publié dans le journal Holzforschung. Ces articles furent rédigés en entière partie par Sébastien Migneault. Ils furent révisés par Bernard Riedl, directeur de thèse et professeur au département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval, Ahmed Koubaa, codirecteur de thèse et professeur au département des sciences appliquées de l'UQAT et James Deng, codirecteur de thèse et chercheur chez FPInnovations, Division Forintek.

Les résultats de ce projet furent également présentés oralement, sous forme d'article ou d'affiche dans les conférences suivantes :

- Journée du CRB, Université Laval, Québec, QC, Canada, 27 novembre 2009.
- V<sup>e</sup> Colloque du CREPEQ, Montréal, QC, Canada, 9 décembre 2009.
- 96<sup>th</sup> EXFOR & PAPTAC annual meeting 2010, Montréal, QC, Canada, 2-3 février 2010.
- 11<sup>th</sup> International conference on biocomposites, Toronto, ON, Canada, 2-4 mai 2010.
- 65<sup>th</sup> International convention of the Forest Product Society, Portland, Orégon É.-U., 19-21 juin 2011 (résumé accepté).
- 79<sup>ième</sup> congrès de l'ACFAS, Produits à base de bois : Matériaux renouvelables et durables. Université de Sherbrooke, Sherbrooke QC Canada, 12 mai 2011.
- 13<sup>th</sup> International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 3-7 octobre 2011.

Ce projet fut financé par le Fond québécois sur la nature et les technologies, le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada, FPInnovations division Forintek, l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue et la société d'État RECYC-QUÉBEC.

# Table des matières

|  |     |
|--|-----|
| Résumé.....  | ii  |
| Abstract.....  | iii |
| Avant-propos .....   | iv  |
| Table des matières .....   | vi  |
| Liste des tableaux.....  | ix  |
| Liste des figures.....   | x   |
| Liste des acronymes.....   | xiv |
| Introduction.....  | 1   |
| <br>   |     |
| CHAPITRE 1.....  | 3   |
| Revue de littérature.....  | 3   |
| 1.1 Les panneaux de fibres de moyenne densité.....   | 3   |
| 1.2 Approvisionnement en bois .....  | 4   |
| 1.3 Effets des caractéristiques des fibres sur les propriétés des panneaux MDF.....                          | 4   |
| 1.4 Adhésifs pour panneaux MDF.....  | 6   |
| 1.5 Les procédés papetiers .....   | 7   |
| 1.6 Disponibilité des ressources forestières au Québec.....  | 10  |
| 1.7 Les résidus papetiers (boues).....   | 11  |
| 1.7.1 Généralités et provenance.....   | 11  |
| 1.7.2 Caractéristiques physiques et chimiques .....  | 14  |
| 1.7.3 Études pertinentes sur le potentiel des boues pour la production de panneaux                           | 16  |
| <br>   |     |
| CHAPITRE 2.....  | 22  |
| Problématique, hypothèse, objectifs, méthodologie et travaux préliminaires .....                             | 22  |
| 2.1 Problématique, hypothèses et objectifs.....  | 22  |
| 2.2 Méthodologie et travaux préliminaires .....  | 23  |
| 2.2.1 Échantillonnage et préparation des boues.....  | 24  |
| 2.2.2 Fabrication des panneaux.....  | 28  |
| 2.2.3 Essais préliminaires .....   | 29  |
| 2.2.4 Dispositifs expérimentaux finaux .....   | 31  |
| 2.3 Originalité des travaux.....   | 33  |
| <br>   |     |
| CHAPITRE 3.....  | 34  |
| Panneaux de fibres sans adhésif faits de boue primaire et secondaire issues de trois procédés papetiers..... | 34  |
| 3.1 Résumé.....  | 34  |
| 3.2 Abstract.....  | 34  |
| 3.3 Introduction.....  | 35  |
| 3.4 Material and methods.....  | 37  |
| 3.4.1 Sludge collection and refining.....  | 37  |
| 3.4.2 Sludge characterization.....   | 37  |
| 3.4.3 Panel manufacturing and testing.....   | 39  |
| 3.5 Results and discussion .....   | 40  |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 3.5.1   | Sludge chemical composition and fiber length distribution ..... | 40 |
| 3.5.2   | Effect of the SS:PS ratio on panel properties .....             | 43 |
| 3.5.3   | Effect of the pulping process on panel properties.....          | 46 |
| 3.5.4   | Bonding properties of sludge .....                              | 50 |
| 3.6   | Conclusion .....  | 57 |
| CHAPITRE 4 .....  |   | 58 |
| Panneaux de fibres de moyenne densité produits avec des boues papetières issues de différents procédés papetiers .....            |   | 58 |
| 4.1   | Résumé.....   | 58 |
| 4.2   | Abstract .....  | 58 |
| 4.3   | Introduction.....   | 59 |
| 4.4   | Material and methods.....                                       | 61 |
| 4.4.1   | Material collection and refining.....                           | 61 |
| 4.4.2   | Sludge and fiber characterization .....                         | 62 |
| 4.4.3   | Panel manufacturing and testing.....                            | 63 |
| 4.5   | Results and discussion .....                                    | 65 |
| 4.5.1   | Sludge and fiber chemical composition.....                      | 65 |
| 4.5.2   | Sludge and fiber physical characteristics.....                  | 67 |
| 4.5.3   | Sludge and fiber pH characteristics .....                       | 67 |
| 4.5.4   | Effect of sludge content on MDF physical properties .....       | 68 |
| 4.5.5   | Effect of sludge content on MDF mechanical properties .....     | 71 |
| 4.5.6   | Effect of pulping process on MDF physical properties .....      | 74 |
| 4.5.7   | Effect of pulping process on MDF mechanical properties .....    | 75 |
| 4.5.8   | ANSI grading.....   | 77 |
| 4.5.9   | Practical implications.....                                     | 78 |
| 4.6   | Conclusion .....  | 79 |
| CHAPITRE 5 .....  |   | 80 |
| Potentiel de la boue secondaire comme agent liant et capteur de formaldéhyde dans des panneaux de fibres de moyenne densité ..... |   | 80 |
| 5.1   | Résumé.....   | 80 |
| 5.2   | Abstract .....  | 80 |
| 5.3   | Introduction.....   | 81 |
| 5.4   | Material and methods.....                                       | 83 |
| 5.4.1   | Material collection and refining.....                           | 83 |
| 5.4.2   | Sludge and fiber characterization .....                         | 83 |
| 5.4.3   | Panel manufacturing and testing.....                            | 84 |
| 5.5   | Results and discussion .....                                    | 86 |
| 5.5.1   | Sludge and fiber characteristics .....                          | 86 |
| 5.5.2   | MDF properties.....   | 89 |
| 5.5.3   | Practical implications.....                                     | 95 |
| 5.6   | Conclusion .....  | 95 |

|   |     |
|---|-----|
| CHAPITRE 6.....   | 97  |
| Conclusions, recommandations et pistes de recherche.....        | 97  |
| Conclusions.....  | 97  |
| Recommandations.....  | 99  |
| Pistes de recherche.....  | 100 |
| Bibliographie .....   | 102 |
| <br>  |     |
| ANNEXE 1 .....  | 109 |
| Nombre de répétitions et d'échantillons.....                    | 109 |
| ANNEXE 2 .....  | 110 |
| Méthodes de mesure des indices chimiques (Stevanovic 2008)..... | 110 |



## Liste des tableaux

|                    |  |     |
|--------------------|--|-----|
| <b>Tableau 2.1</b> | Essais de caractérisation réalisés sur les panneaux. ....  | 29  |
| <b>Tableau 2.2</b> | Quelques propriétés du panneau témoin en comparaison avec des panneaux MDF de grade standard de fabricants nord-américains. ....   | 30  |
| <b>Table 3.1</b>   | Chemical composition of pulp, primary sludge (PS), and secondary sludge (SS) from the three pulping processes. ....  | 41  |
| <b>Table 3.2</b>   | Panel properties (standard deviation between brackets) made with primary sludge (PS) and secondary sludge (SS) from the three pulping processes. ..  | 45  |
| <b>Table 3.3</b>   | ANOVA results and selected contrasts ( <i>F</i> values) on sludge panel properties. ....   | 45  |
| <b>Table 3.4</b>   | Pearson's correlation coefficients between internal bond (IB) strength and thickness swell (TS) of panels and selected chemical characteristics.....   | 50  |
| <b>Table 3.5</b>   | Apparent concentration (atomic percent) of selected elements and carbon peak analysis (percent of peak area) obtained using XPS in pulp, sludge, and binderless sludge panels with two SS:PS ratio. .... | 55  |
| <b>Table 4.1</b>   | Processing conditions for MDF .....  | 63  |
| <b>Table 4.2</b>   | Chemical composition, physical characteristics, and pH characteristics of the different materials. ....  | 66  |
| <b>Table 4.3</b>   | ANOVA results and selected contrasts ( <i>F</i> values) in MDF properties. ....  | 70  |
| <b>Table 4.4</b>   | Pearson's correlation coefficients between MDF properties and fiber and sludge chemical composition. ....  | 70  |
| <b>Table 5.1</b>   | Medium density fiberboard (MDF) formulations made with birch wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, secondary sludge (SS), and primary sludge (PS) from the two pulp and paper mills.....            | 85  |
| <b>Table 5.2</b>   | Chemical composition and pH of primary sludge (PS), secondary sludge (SS), and pulp or paper from the two mills. ....  | 87  |
| <b>Table 5.3</b>   | Fiber length and pH characteristics of the different materials used in panel formulations. ....  | 88  |
| <b>Table 5.4</b>   | ANOVA results and selected contrasts ( <i>F</i> values) in MDF properties. ....  | 89  |
| <b>Tableau A</b>   | Nombre de répétitions pour chaque type de mesure et nombre d'échantillons par répétition. ....   | 109 |

## Liste des figures

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Figure 1.1</b>  | Intégration de l'industrie des produits forestiers (MRNFQ 2007). ....  | 5  |
| <b>Figure 1.2</b>  | Production de pâte à papier selon le type de mise en pâte en 2009 au Canada (FAO 2010). ....   | 8  |
| <b>Figure 1.3</b>  | Composition chimique du bois des feuillus et des résineux (Smook 2002). ..   | 9  |
| <b>Figure 1.4</b>  | Effet du rendement en pâte sur la composition chimique (a) et sur les propriétés mécaniques (b) de la pâte (Smook 2002). ....  | 9  |
| <b>Figure 1.5</b>  | Répartition (a) de la production de copeaux au Québec selon les essences et projection (b) de la répartition des copeaux de feuillus si tous les feuillus disponibles étaient utilisés par les usines productrices de copeaux (MRNQ 1999). ....                              | 11 |
| <b>Figure 1.6</b>  | Proportions et quantités de boues papetières produites par type de boue au Québec (adapté de MDDEP 2007). ....   | 13 |
| <b>Figure 1.7</b>  | Modes de gestion des boues papetières au Québec (adapté de MDDEP 2007). ....   | 13 |
| <b>Figure 1.8</b>  | Composition de la partie organique d'une boue secondaire (boue activée) produite en laboratoire (Bitton 2005). ....  | 17 |
| <b>Figure 1.9</b>  | Effets de la proportion et du type de boue sur les propriétés mécaniques des panneaux MDF (Geng et al 2007a) (SPF, sapin, pin, épinettes; Sludge, boue papetière; PS, boue mélangée (primaire+secondaire); DPS, boue de désencrage). ....                                    | 19 |
| <b>Figure 1.10</b> | Résistance au cisaillement à sec et mouillé de contre-plaqués collés avec différents additifs dans une résine PF (Geng et al 2007b) (PF, phénol-formaldéhyde; PS, boue primaire; SS, boue secondaire; DPS, boue de désencrage; Cocob, agent de remplissage commercial). .... | 20 |
| <b>Figure 1.11</b> | Résistance en direction Z de formettes de boues mélangées selon différents ratios BS:BP en comparaison avec de la pâte vierge (Zerhouni 2010). ....  | 21 |
| <b>Figure 2.1</b>  | Presse hydraulique (a) utilisée pour la fabrication d'une presse-filtre maison (b) pour épaisir les boues liquides. ....   | 25 |
| <b>Figure 2.2</b>  | Raffineur thermomécanique (a), séchoir à tube (b) et séchoir à tambour rotatif (c) à l'usine pilote MDF de FPInnovations division Forintek. ....   | 26 |
| <b>Figure 2.3</b>  | Photos des boues sèches (a) PTM, (b) PCTM et (c) kraft (à remarquer : fibres papetières individuelles et bûchettes, fibres qui proviennent de copeaux de bois, amas de matériel et saletés à la surface des fibres, couleur caractéristique). ....                           | 27 |
| <b>Figure 2.4</b>  | Baril rotatif muni d'une buse utilisé pour vaporiser la résine sur les fibres et la boue (a) et presse de laboratoire Dieffenbacher utilisée pour le pressage des panneaux MDF (b) (CRB, Université Laval). ....   | 28 |

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Figure 2.5</b> | Exemple typique d'un cycle de pressage optimisé des panneaux MDF.....  | 31 |
| <b>Figure 3.1</b> | Typical density profiles for binderless sludge panels made with the three pulping processes (examples at SS:PS = 2:8) (example curves obtained from one panel).....  | 40 |
| <b>Figure 3.2</b> | Fiber length distributions of sludge from the three pulping processes (each curve in an average for three repetitions).....  | 43 |
| <b>Figure 3.3</b> | Relative variation in internal bond strength (IB) and thickness swell (TS) of the binderless sludge panels made with the three pulping processes with increasing secondary sludge (SS) content.....  | 46 |
| <b>Figure 3.4</b> | Internal bond strength (IB) of the binderless sludge panels as a function of (a) nitrogen content from elemental analysis, (b) lignin content, (c) ash content, (d) oxygen-to-carbon (O/C) ratio from the XPS results, (e) C <sub>1</sub> component, (f) nitrogen content from the XPS results, and (g) contaminant elements (non-organic) obtained by XPS (error bars represent ±1 standard deviation, error bars for the kraft series are smaller than marker size)..... | 49 |
| <b>Figure 3.5</b> | FTIR-DRIFT spectra of pulp, sludge, and binderless sludge panels made with the three pulping processes and two secondary sludge (SS) contents. .   | 52 |
| <b>Figure 4.1</b> | Average, core and face density of MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes...   | 64 |
| <b>Figure 4.2</b> | Examples of density profiles of MDF made from wood fibers mixed with 50% of pulp and paper sludge from three pulping processes (each curve is an average for 12 samples from the same panel).....  | 64 |
| <b>Figure 4.3</b> | Thickness swell after 24 hours of soaking of MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted line represents ANSI requirement (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).  | 69 |
| <b>Figure 4.4</b> | Linear expansion (from 50% to 80% relative humidity) of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted line represents ANSI requirement (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).....   | 69 |
| <b>Figure 4.5</b> | Correlation between the 24 hours thickness swell of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes and sludge ash content.....  | 71 |
| <b>Figure 4.6</b> | Internal bound strength of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).  | 72 |

- Figure 4.7** Modulus of elasticity (MOE) in bending of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level) .....73
- Figure 4.8** Modulus of rupture (MOR) in bending of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level) .....74
- Figure 4.9** Correlation between the modulus of rupture of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes and sludge ash content .....76
- Figure 4.10** Correlation between the internal bond strength of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes and sludge ash content .....76
- Figure 4.11** Variation of selected MDF relative properties as a function of total fiber content (Total fiber content = 100 – % ash, relative property = panel property / control panel property). .....77
- Figure 5.1** Typical density profiles for MDF made with wood fiber, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (each curve is an average for 12 samples from the same panel). .....84
- Figure 5.2** Gel time at 100°C for urea-formaldehyde (UF) resin and UF resin mixed with wood fibers, primary sludge (PS), or secondary sludge (SS) from the two mills. ....90
- Figure 5.3** Formaldehyde (HCHO) emission level for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (means with the same letter are not significantly different at 5% probability level). ....90
- Figure 5.4** Internal bond (IB) strength of MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level). ....92
- Figure 5.5** Twenty-four-hour thickness swell for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted line represents ANSI requirement (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).93

- Figure 5.6** Modulus of elasticity (MOE) in bending for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).....94
- Figure 5.7** Modulus of rupture (MOR) in bending for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).....94

# Liste des acronymes

## Français (anglais)

|             |   |
|-------------|---|
| BP (PS)     | Boue primaire                                     |
| BS (SS)     | Boue secondaire                                   |
| CI (IB)     | Cohésion interne                                  |
| FTIR        | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| GE (TS)     | Gonflement en épaisseur                           |
| HCHO        | Formaldéhyde                                      |
| LE          | Dilatation linéaire                               |
| MDF         | Panneaux de fibres de moyenne densité             |
| MOE         | Module d'élasticité                               |
| MOR         | Module de rupture, contrainte maximale            |
| PTCM (CTMP) | Pâte chimico-thermomécanique                      |
| PTM (TMP)   | Pâte thermomécanique                              |
| SEPM        | Groupe sapin, épinettes, pin gris, mélèze         |
| SPE (EPS)   | Substances polymères extracellulaires             |
| UF          | Urée-Formaldéhyde, résine                         |
| XPS         | Spectroscopie de photoélectrons X                 |

## Introduction

Les résidus solides provenant du traitement des eaux usées des papetières sont appelés boues papetières (Mahmood et Elliott 2006, MDDEP 2007, Pokhrel et Viraraghavan 2004, Smook 2002). Les papetières du Québec produisent annuellement un peu plus de 1 850 000 tonnes humides de boues (MDDEP 2007). Les pratiques actuelles de gestion de ces résidus (valorisation énergétique, enfouissement, valorisation agricole) sont sujettes à des restrictions législatives grandissantes, sont polluantes, font face à l'opposition populaire et ont, en plus, une faible valeur économique (Amberg 1984, Mahmood et Elliot 2006). L'ensemble de l'industrie forestière doit fournir un effort toujours grandissant afin de réduire l'impact de ses activités sur l'environnement. La valorisation des résidus industriels pour la production de produits commerciaux représente une avenue intéressante afin d'optimiser l'utilisation des ressources forestières et de réduire la charge environnementale.

De 1995 à 2005, la consommation de panneaux MDF a connu la plus grande croissance parmi la famille des panneaux agglomérés en Amérique du Nord et dans le monde (Bowyer et al 2007, Walker 2006). Compte tenu de l'augmentation de sa capacité de production et des restrictions qui affectent de plus en plus ses approvisionnements en bois, l'industrie des panneaux MDF doit diversifier ses sources d'approvisionnement en fibres (Industrie Canada 2006, Xing et al 2004a, Xing et al 2006a). La BP est riche en fibres et représente donc une source d'approvisionnement pour les fabricants de panneaux MDF. Quelques études ont proposé de recycler la BP comme source de fibres dans des produits de bois reconstitués (Davis et al 2003, Geng et al 2006, 2007a, Taramian et al 2007). Les produits fabriqués rencontrent généralement les normes de qualité minimales de l'industrie. Néanmoins, l'effet des boues sur les propriétés physiques et mécaniques des panneaux est négatif.

La résine la plus utilisée pour la production de panneaux MDF et de panneaux de particules est l'urée-formaldéhyde (UF) (Rowell 2005). L'UF est peu dispendieuse et facile d'utilisation, mais elle est critiquée pour ses émissions toxiques élevées de HCHO. La

croissance de la demande pour les produits à faible impact sur l'environnement et les restrictions légales sévères sur les émissions de HCHO des produits composites à base de bois ont ravivé l'intérêt pour les adhésifs biologiques (Pizzi 2006, SWJ 2008, Yang et al 2006). Ces adhésifs sont dérivés de matières biologiques comme les protéines et les polysaccharides (Pizzi 2006, Rowell 2005). Les BS contiennent ces substances et montrent des propriétés adhésives intéressantes dans des produits de bois reconstitués (Geng et al 2007b, Zerhouni 2010). Ainsi, il serait possible d'utiliser la BS comme composante adhésive dans les panneaux MDF.

Récemment, quelques chercheurs ont étudié le potentiel de la BP pour la production de panneaux agglomérés (Davis et al 2003, Geng et al 2006, 2007a, Taramian et al 2007). Certains résultats sont prometteurs, mais ces travaux furent réalisés avec des boues provenant d'une seule source (usine). En vue d'une application réelle, il serait profitable de mieux connaître les différentes sources de boues produites par l'industrie et l'effet des caractéristiques des boues sur les propriétés des panneaux et sur les paramètres de transformation. D'autres études ont démontré les propriétés adhésives de la BS (Geng et al 2007b, Geng et al 2007b, Zerhouni 2010). Bien que les propriétés adhésives existent, elles n'ont pas été expliquées et il est nécessaire de mieux les comprendre avant de les exploiter dans une application réelle.

Ainsi, l'objectif général du projet est d'évaluer la faisabilité de produire des panneaux MDF en utilisant des BP et BS issues des principaux procédés papetiers combinées à des fibres et de la résine. Basé sur les connaissances actuelles, nous avançons comme hypothèses que 1) les propriétés des boues et des panneaux produits varient selon le procédé papetier et le type de boue, 2) la BS peut contribuer à la cohésion interne des panneaux.



# CHAPITRE 1

## Revue de littérature

### 1.1 Les panneaux de fibres de moyenne densité

Le panneau MDF est apprécié pour son homogénéité, ses chants lisses et compacts faciles à usiner et à finir. Sa surface régulière, sans nœuds avec une texture fine, se prête bien à l'application d'une peinture ou d'un revêtement. On peut le doter de caractéristiques variées selon l'application visée (CPA 2007, Industrie Canada 2006). Toutes ces qualités en font un produit de popularité grandissante. On l'utilise principalement comme matériau de base dans l'industrie du meuble et de la construction, mais les applications sont diversifiées : meubles, armoires de cuisine, section de portes, moulures, menuiseries préfabriquées, substrat de plancher, tablettes, tables de billard, plaques et écussons commémoratifs, jeux de société, jouets, cadres, tours de miroir, accessoires de salle de bain, cadres de porte, cadres de fenêtre, pièces tournées et autres (CPA 2007, Industrie Canada 2006). Le panneau MDF et le panneau de particules sont utilisés dans des applications similaires et parfois en même temps. Le MDF est toutefois de plus grande qualité et est par conséquent plus dispendieux. Un exemple typique d'application mixte est un meuble où le coffre est fait en panneaux de particules et les portes, devants de tiroirs et moulures sont en panneau MDF.

Les deux principales composantes des panneaux MDF sont les fibres de bois et la résine (adhésif). Outre ces deux éléments principaux, la composante la plus couramment utilisée est la cire. Son rôle est de retarder et atténuer le gonflement à l'eau (Maloney 1993, Walker 2006). Soulignons enfin que les trois principales dépenses dans la fabrication d'un panneau MDF au Canada sont le bois, avec 29% des coûts de production, la résine avec 26% et la main d'œuvre avec 15% (Walker 2006).

Les principaux fabricants de panneau MDF en Amérique du Nord sont membres de la Composite Panel Association (CPA). Cette association regroupe 95% de la production nord-américaine de panneaux de particules, de panneau MDF et de panneaux durs. Cet organisme, bien que non-neutre pour des raisons commerciales, sera cité dans le revue de

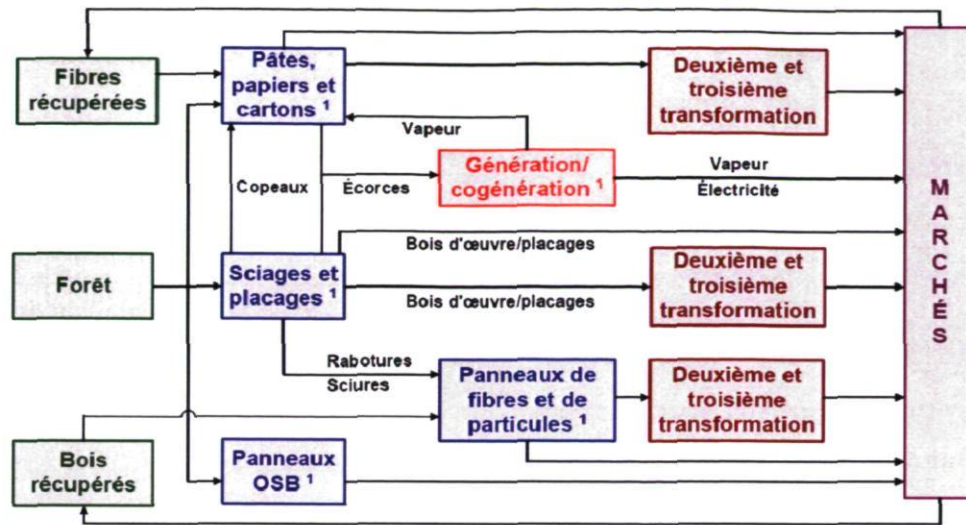
littérature car il fournit des statistiques récentes sur l'industrie et le marché des panneaux MDF.

## **1.2 Approvisionnement en bois**

Une usine de panneau MDF utilise la matière ligneuse sous plusieurs formes, le plus souvent des résidus achetés à d'autres usines de transformation primaire comme les scieries (Industrie Canada 2006, Maloney 1993, MRNFQ 2007, Suchsland 1990, Walker 2006). Les copeaux, de plus grande valeur, sont généralement vendus aux papetières, tandis que l'industrie des panneaux de fibres se satisfait de plus petits morceaux de bois comme les sciures et les rabotures (Figure 1.1). Les morceaux de bois sont défibrés par un défibreux thermomécanique. L'industrie des panneaux MDF s'est développée avec des matières premières jadis inutilisées : billes de basse qualité, copeaux de rabotage, délignures, sciure, bois recyclé, etc. Un mélange typique est constitué de copeaux de rabotage additionnés de sciure dans un rapport de neuf pour un (Industrie Canada 2006). Toutefois, la proportion de sciure dans les mélanges a tendance à augmenter ces dernières années (Industrie Canada 2006). Cette tendance montre une baisse de disponibilité de la matière ligneuse. Le panneau MDF est tolérant aux mélanges d'espèces. Les progrès de la technologie des résines ont beaucoup aidé, mais il demeure difficile de coller des essences chimiquement très différentes (Industrie Canada 2006). Le bois des résineux est un peu plus utilisé que le bois des feuillus par les fabricants de panneau MDF nord-américains (CPA 2007). L'approvisionnement en bois varie selon l'usine et les mélanges d'essences (espèce/genre) sont fréquents.

## **1.3 Effets des caractéristiques des fibres sur les propriétés des panneaux MDF**

Plusieurs études furent réalisées afin de comprendre les effets des caractéristiques des fibres sur les propriétés des panneaux MDF.



**Figure 1.1** Intégration de l'industrie des produits forestiers (MRNFQ 2007).

La densité du bois est la propriété fondamentale la plus importante et la plus utilisée. De façon générale, un bois de faible densité produira un panneau aggloméré avec de meilleures propriétés mécaniques qu'un bois plus dense (pour un panneau de même densité) (Maloney 1993, Moslemi 1974, Suchsland 1990). Ceci s'explique par le ratio de compression plus élevé pour les bois de faible densité.

L'humidité des fibres avant le pressage à chaud, et donc du matelas, est également un facteur important. L'eau liée dans les fibres se vaporise lors du pressage à chaud. Si la pression de vapeur est trop élevée, le panneau risque de délaminer lors de l'ouverture de la presse (Maloney 1993, Moslemi 1974, Suchsland 1990). Selon Cai et al (2006), une délamination du panneau MDF peut se produire lorsque la teneur en humidité du matelas est supérieure à 15%.

Le coefficient d'élancement et le poids spécifique des éléments de bois dans un panneau aggloméré influencent ses propriétés physiques et mécaniques (Moslemi 1974). Dans le cas des panneaux MDF, les relations entre les caractéristiques morphologiques des fibres et les propriétés des panneaux sont complexes (Shi et al 2006), mais il est admis que des fibres

longues ont un effet positif sur la plupart des propriétés des panneaux (Maloney 1993, Moslemi 1974, Suchsland 1990). La présence de fibres fines (longueur inférieure à 200  $\mu\text{m}$ ) a un effet négatif sur les propriétés des panneaux (Shi et al 2006). Les fibres courtes ne permettent pas un transfert de charge efficace dans le matériau (facteur mécanique). Dans le cas des fibres encollées avec une résine liquide comme les panneaux MDF, les fines ont tendance à absorber plus de résine que les fibres longues, donc la répartition de l'adhésif n'est pas uniforme (Cyr et al 2008).

L'acidité et la capacité tampon des fibres sont des paramètres à considérer lors de l'utilisation des résines dont la performance (réticulation) dépend du pH, comme l'UF (Maloney 1993, Moslemi 1974, Suchsland 1990). Un pH inférieur à 5 est conseillé afin de garantir un temps de pressage raisonnable avec l'UF (Walker 2006). Les capacités tampons (capacité tampon acide et capacité tampon basique) influencent aussi le temps de gel de la résine UF (Xing et al 2004a). Lorsque les caractéristiques d'acidité des fibres sont défavorables, un catalyseur peut être utilisé (Xing et al 2004a).

## **1.4 Adhésifs pour panneaux MDF**

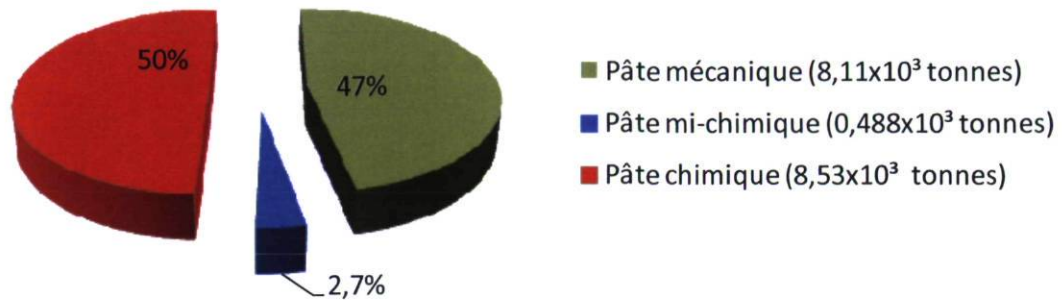
Le liant traditionnellement utilisé pour la production de panneaux MDF est l'urée-formaldéhyde (UF) dans une proportion d'environ 8-10% de la masse de fibres sèches. Cette teneur peut atteindre 15% ou même plus pour des applications spéciales (Bowyer et al 2007).

La résine UF est très économique, facile d'utilisation, performante en absence d'humidité excessive et est utilisée par la grande majorité des fabricants en 2007 (Walker 2006, SWJ 2008). Toutefois, les produits collés avec l'UF émettent du HCHO et la réglementation sur les émissions est de plus en plus sévère (SWJ 2008). Les fabricants de panneaux utilisent des agents capteurs de HCHO depuis le début des années 80 (SWJ 2008). Cette technologie permet de rencontrer la réglementation en vigueur en 2007, mais l'industrie cherche activement des solutions qui lui permettront de rencontrer les normes pour les années à

venir (SWJ 2008). La norme sur les émissions de HCHO la plus visée en Amérique du Nord est la CARB (California Air Resources Board). En 2011, la grande majorité des fabricants nord-américains travaillent afin de satisfaire à la norme CARB et plusieurs la satisfont déjà. Certains produits ne contiennent pas de HCHO. Il est difficile de tracer un portrait global de l'industrie à ce sujet puisque des changements majeurs sur les adhésifs utilisés sont en cours.

## 1.5 Les procédés papetiers

La réduction en pâte est le procédé par lequel le bois est réduit en fibres/trachéides individuelles. On peut classer les procédés employés dans l'industrie papetière en trois catégories : les procédés mécaniques, les procédés chimiques et les procédés hybrides (mi-chimiques ou mi-mécaniques) (Smook 2002). Les procédés de réduction en pâtes mécaniques utilisent principalement de l'énergie mécanique pour briser les liens qui unissent les fibres dans le bois à l'aide d'équipements appelés raffineur ou défibreur. Le produit le plus courant est la pâte thermomécanique (PTM). C'est un type fréquent de pâte de raffineur. Les procédés de réduction en pâtes chimiques utilisent une cuisson dans des agents chimiques et de la chaleur (peu d'énergie mécanique) afin de dégrader ou dissoudre les liens chimiques entre les fibres de bois (principalement la lignine). Le procédé chimique le plus courant est le procédé de mise en pâte kraft. Enfin, les procédés de réduction en pâtes hybrides font appel à une combinaison de moyens chimiques et mécaniques, par exemple la pâte chimico-thermomécanique (PCTM) (Smook 2002). Les deux catégories de pâte les plus produites au Canada sont les pâtes mécaniques et chimiques (Figure 1.2) (FAO 2009). Certains procédés papetiers avec un traitement chimique modéré, comme la PCTM, sont parfois comptabilisés dans la classe pâte mécanique. Indépendamment du procédé papetier, la pâte peut subir un traitement de blanchement (pâte blanchie) ou non (pâte non-blanchie). Enfin, les produits papetiers sont souvent fabriqués avec un mélange de pâte provenant de plus d'un procédé papetier.



**Figure 1.2** Production de pâte à papier selon le type de mise en pâte en 2009 au Canada (FAO 2010).

Les principaux composés chimiques du bois sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les extractibles. Les proportions approximatives de ces composés dans le bois sont données à la Figure 1.3. Le rendement en pâte est le rapport du poids de la pâte produite sur le poids du bois brut utilisé pour produire cette pâte. Le rendement en pâte varie selon le type de mise en pâte, et par conséquent, la composition chimique des fibres produites est différente. Pour donner des ordres de grandeur, les procédés mécaniques ont un rendement de 90-95%, les procédés hybrides ont un rendement de 55-90% et les procédés chimiques ont un rendement de 40-50%. Les procédés à faible rendement éliminent surtout la lignine et dans une plus faible mesure les hémicelluloses (Figure 1.4.a).

Le rendement en pâte influence la composition chimique de la fibre, donc ses propriétés (Figure 1.4.a). La plupart des propriétés mécaniques de la pâte augmentent lorsque le rendement diminue (Figure 1.4.b). Ceci est dû, entre autres, à l'augmentation de la proportion de cellulose, la composante structurale de la paroi cellulaire. La diminution de la teneur en lignine rend aussi la fibre plus souple, ce qui augmente la surface de contact entre les fibres. L'augmentation de la proportion de cellulose augmente aussi la possibilité de liens de faible intensité entre les fibres (Clark 1985, Smook 2002). Les propriétés physiques des fibres sont influencées par le rendement et la composition chimique. Par exemple, les hémicelluloses sont les composés les plus hydrophiles et les plus sensibles à la dégradation thermique (Rowell 2005). Aussi, la cellulose cristalline est la composante du bois la moins hydrophile, suivie de la lignine (Rowell 2005).

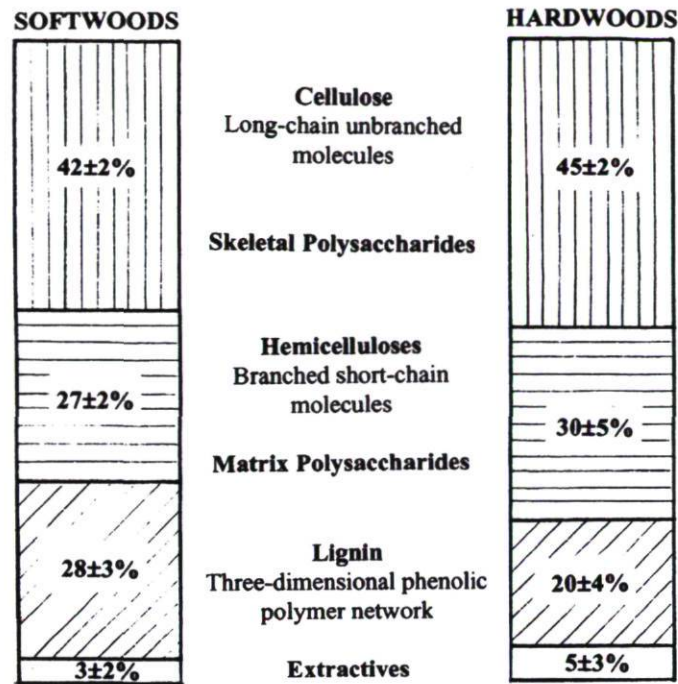


Figure 1.3 Composition chimique du bois des feuillus et des résineux (Smook 2002).

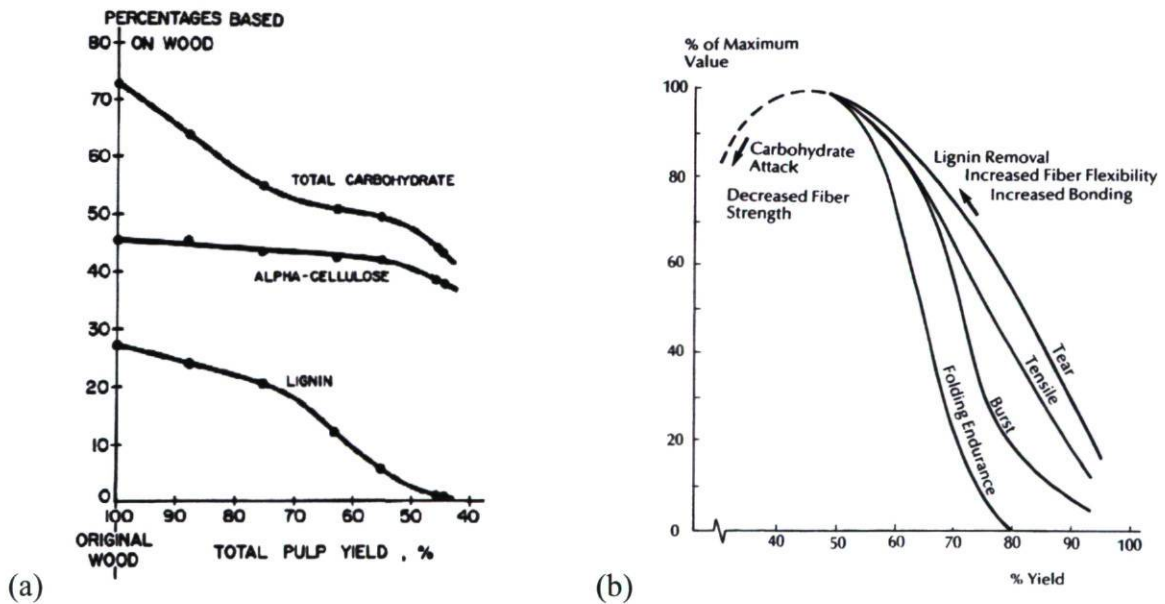


Figure 1.4 Effet du rendement en pâte sur la composition chimique (a) et sur les propriétés mécaniques (b) de la pâte (Smook 2002).

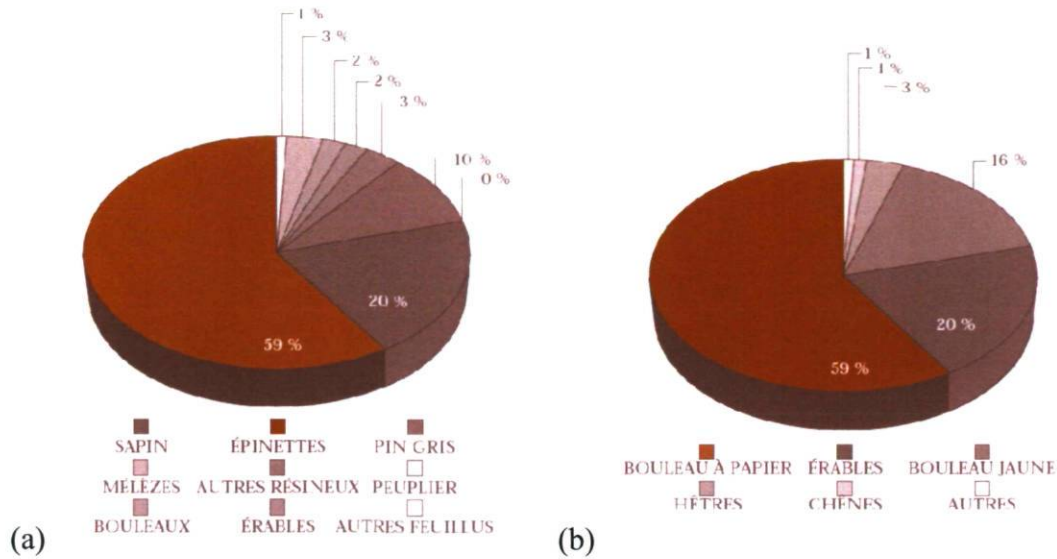
En Amérique du Nord, l'industrie des pâtes et papiers utilise environ 80% de bois des résineux et 20% de bois des feuillus (Smook 2002). Les papetières québécoises utilisent principalement le groupe SEPM (sapin, épinettes, pin gris, mélèze), mais aussi un peu de feuillus durs et de peuplier (MRNFQ 2007).

Des additifs sont incorporés durant la fabrication du papier afin de faciliter sa formation ou d'améliorer ses propriétés (opacité, blancheur, rugosité, stabilité dimensionnelle). Parmi les additifs les plus utilisés on retrouve l'amidon, le kaolin (ou argile, ou glaise), le carbonate de calcium, l'oxyde de titane, le talc, le gypse et la barytine. Il n'est pas exceptionnel de retrouver 35% d'additif pour certains types de papier (Smook 2002, Wightman et al 2004).

## **1.6 Disponibilité des ressources forestières au Québec**

La commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise suggère que la forêt était globalement surexploitée en 2004 (CEGFPQ 2004). Il y a une baisse du capital ligneux en bois de résineux tandis que le volume de bois de feuillus de qualité pâte augmente. Les copeaux disponibles sur le marché au Québec sont à 92% de bois de résineux et 8% de feuillus (MRNQ 1999). L'épinette, le sapin et le pin gris représentent 89% de cette production. Si les volumes de feuillus disponibles étaient transformés par les usines productrices de copeaux, on disposerait de près de 500 000 tonnes métriques anhydres de copeaux de feuillus durs de plus par année (MRNQ 1999). De cette proportion, 59% serait du bouleau à papier (Figure 1.5). Toujours selon la CEGFPQ (2004), de 1998 à 2003, le volume marchand de feuillus durs de qualité pâte a augmenté de 55% tandis que le volume de feuillus durs de qualité sciage supérieur a diminué de 44%. Le bouleau à papier représente plus de 34% du volume marchand brut de feuillus disponible dans les forêts publiques productrices du Québec, soit plus de 10% du volume marchand brut toutes espèces confondues (MRNFQ 2007). Ces statistiques montrent que le bouleau à papier (bouleau blanc) de qualité pâte est l'une des rares essences sous utilisée et disponible pour l'approvisionnement au Québec.





**Figure 1.5** Répartition (a) de la production de copeaux au Québec selon les essences et projection (b) de la répartition des copeaux de feuillus si tous les feuillus disponibles étaient utilisés par les usines productrices de copeaux (MRNQ 1999).

## 1.7 Les résidus papetiers (boues)

### 1.7.1 Généralités et provenance

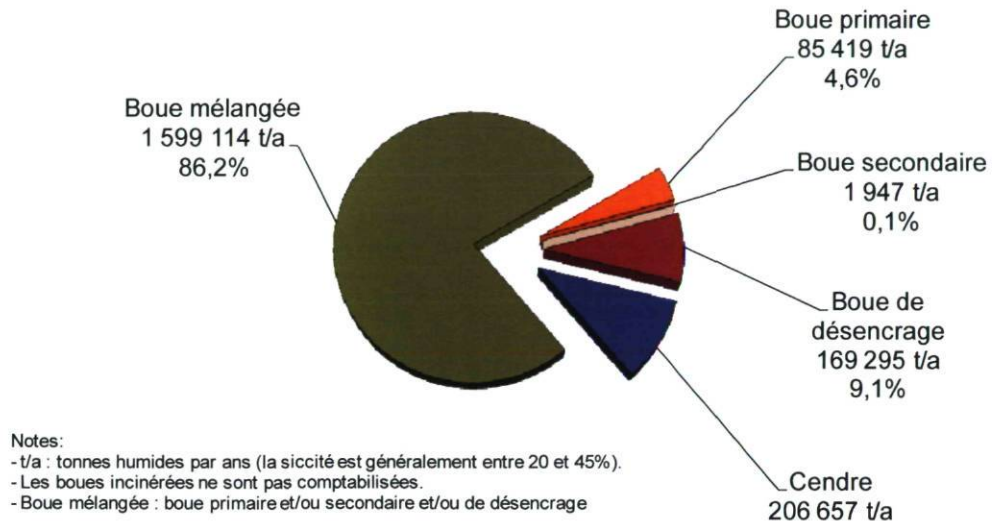
Les effluents d'une papeterie ou d'une usine de pâte sont la somme des effluents de tous les procédés de l'usine, par exemple, la préparation du bois (écorçage, formation des copeaux, tamisage des copeaux, etc.), la réduction en pâte, le nettoyage de la pâte, le blanchiment, la formation du papier (Ochoa de Alda 2008, Pokhrel et Viraraghavan 2004, Smook 2002). Le traitement primaire un moyen de retirer les matières solides en suspension dans les eaux usées. La matière solide récupérée après épaissement porte le nom de boue primaire (BP) (Smook 2002). La BP est composée de plusieurs types de matériaux solides, organiques ou non, dont : des fibres de bois, des particules d'écorce, des saletés (sable, cendre, composés chimiques résiduels, etc.), des additifs utilisés dans le papier ou la pâte, des composés utilisés dans le traitement des eaux usées (Ochoa de Alda 2008, Pokhrel et Viraraghavan 2004, Smook 2002).

Les eaux usées résiduaires au traitement primaire sont ensuite traitées par un procédé d'épuration biologique : le traitement secondaire. C'est une réplique accélérée du processus naturel de biodégradation. C'est-à-dire une épuration par décomposition des substances (organiques surtout) par l'action de micro-organismes. Trois types de traitements aérobiques sont communs dans l'industrie papetière : les traitements par boues activées, les bassins aérés et les lagunes aérées (Smook 2002). Les traitements anaérobiques sont moins utilisés (Smook 2002). Le choix type du traitement dépend de plusieurs facteurs, par exemple l'espace disponible, le débit de matière à traiter et le coût. Après un temps de séjour adéquat dans le bassin d'épuration, les effluents sont transférés dans un clarificateur. La matière solide récupérée après épaissement porte le nom de boue secondaire (BS) (Smook 2002).

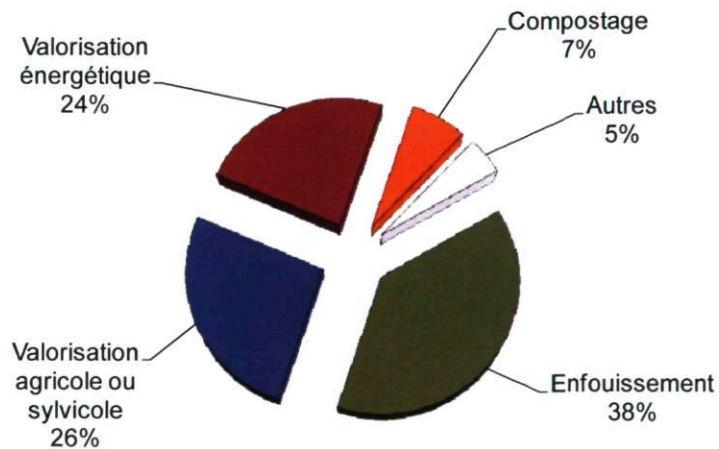
Les boues récupérées sont épaissies par différents moyens mécaniques (presses à vis, presses à bandes, centrifugeuses, etc.) (Smook 2002). La siccité du résidu solide obtenu varie généralement entre 20% et 45% (Amberg 1984, MDDEP 2007, Smook 2002). Il est plus facile d'extraire l'eau des BP que des BS (Amberg 1984, MDDEP 2007, Smook 2002) parce que l'eau qui est emprisonnée dans la paroi cellulaire des micro-organismes peut difficilement être retirée par un moyen mécanique. Des additifs sont utilisés pour conditionner les boues, notamment des polymères pour faciliter la floculation. Afin de faciliter l'épaississement de la BS, il est courant de la mélanger avec de la matière plus sèche, habituellement de la BP. On obtient ainsi une boue mélangée (Smook 2002). La Figure 1.6 présente la quantité de boues papetières produites au Québec en 2006. La quantité de boue générée par une usine de pâte et papier est d'environ 4.5% de la production sur une base massique anhydre (Edalatmanesh et al 2010, MDDEP 2007, Ochoa de Alda 2008) et cette proportion augmente jusqu'à 20-40% pour les usines de désencrage (Ochoa de Alda 2008).

Les principaux modes de disposition des boues au Québec sont l'enfouissement, la valorisation agricole et sylvicole et la valorisation énergétique (MDDEP 2007) (Figure 1.7). Les pratiques actuelles, jadis jugées acceptables, ne sont plus considérées optimales pour

l'avenir (Mahmood 2006). Elles sont sujettes à l'opposition publique, aux pressions législatives de plus en plus strictes, sont polluantes et ont une faible valeur économique. Le coût relié à la disposition du résidu peut représenter autant que 60% des coûts du traitement des eaux usées d'une papeterie (Mahmood et Elliott 2006).



**Figure 1.6** Proportions et quantités de boues papetières produites par type de boue au Québec (adapté de MDDEP 2007).



**Figure 1.7** Modes de gestion des boues papetières au Québec (adapté de MDDEP 2007).

### **1.7.2 Caractéristiques physiques et chimiques**

La BP contient des fibres de bois (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Jackson et Line 1997, Krigstin et Sain 2006, Méndez et al 2009, Ochoa de Alda 2008, Smook 2002, Zerhouni 2010). La longueur moyenne des fibres dans les boues est plus faible que dans la pâte à papier due à la plus grande proportion de fines (Krigstin et Sain 2006, Zerhouni 2010). La proportion de fines dans les boues et les pâtes issues des procédés mécaniques est plus élevée qu'avec les procédés chimiques due à l'action du raffineur qui a tendance à briser les fibres (Smook 2002, Zerhouni 2010).

La composition chimique organique et inorganique des boues est assez bien documentée (Cetin et Erdinçler 2004, Davis et al 2003, Geng et al 2007a, 2007b, Jackson et Line 1997, Krigstin et Sain 2006, Mabee 2001, Ochoa de Alda 2008, Zerhouni 2010). Parce que les boues contiennent des fibres, les principaux polymères du bois y sont présents. La BP, plus riche en fibres que la BS, a une teneur en polysaccharides d'environ 40-60% (Geng et al 2007a, Zerhouni 2010). Les teneurs en cellulose rapportées sont inférieures aux pâtes témoins et se situent aux alentours de 30-35% (Zerhouni 2010). La BS, plus pauvre en fibres que la BP, a une teneur en polysaccharides et en cellulose inférieure à la pâte témoin et se situe aux alentours de 5-10% et 2-5%, respectivement (Geng et al 2007a, Zerhouni 2010). Bien qu'il existe des différences importantes de teneur en cellulose des pâtes selon le procédé de mise en pâte, ces différences ne furent pas observées avec les boues parce qu'elles sont riches en bûchettes et en résidus de bois dont la composition chimique n'a pas changé (Zerhouni 2010).

Les teneurs en lignine mesurées dans les boues par les méthodes d'extraction usuelles sont légèrement supérieures à celles des pâtes témoins et se situent aux alentours de 25-35% (Geng et al 2007a, 2007b, Zerhouni 2010). Bien que la pâte kraft soit peu lignifiée, la boue kraft a une teneur en lignine similaire à celles des boues issues des procédés mécaniques parce qu'elles sont riches en bûchettes et en résidus de bois dont la composition chimique n'a pas changé (Zerhouni 2010).

Plusieurs données disponibles sur la composition chimique des boues furent obtenues avec des méthodes d'extraction chimiques développées pour les matériaux lignocellulosiques (Geng et al 2007a, 2007b, Jackson et Line 1997, Zerhouni 2010). Ces méthodes isolent les composants organiques, mais modifient leur nature (modifications aux liens covalents) (Jackson et Line 1997). L'incertitude des résultats obtenus augmente avec les boues parce qu'elle contiennent des contaminants chimiques et que la composition du bois a parfois été modifiée par le procédé papetier (Jackson et Line 1997). Basé sur les spectres FTIR et à résonance magnétique nucléaire de boues, Jackson et Line (1997) ont conclu que les techniques d'extraction chimique surestiment la teneur en lignine (Klason) et en hémicelluloses de la BP. Ceci fut attribué aux agents neutres (cendre, mesurée par le test de cendre) qui réduisent l'efficacité de dissolution de la cellulose et des hémicelluloses pendant l'extraction avec l'acide. En contradiction avec Geng et al (2007a, 2007b) et Zerhouni (2010), la BP à l'étude était donc composée en majeure partie de cellulose et de peu de lignine. Les auteurs (Jackson et Line 1997) attribuent ce résultat au fait que les procédés de mise en pâte et de blanchiment conservent la lignine et que la lignine extraite ne se retrouve pas dans les floes. En général, les spectres FTIR des boues sont similaires aux spectres observés pour les matériaux lignocellulosiques (Edalatmanesh et al 2010, Méndez et al 2009), avec quelques bandes supplémentaires attribuées à des composés minéraux utilisés dans les procédés papetiers, comme la calcite et le kaolin.

La matière récupérée après combustion à une température supérieure à 525°C varie de 10-70% (Geng et al 2007a, Krigstin et Sain 2006, Méndez et al 2009, Ochoa de Alda 2008, Zerhouni 2010). Les valeurs plus élevées que 50% sont observées pour les boues de désencrage. Cette cendre représente la matière inorganique puisque les éléments carbonés sont décomposés lors de la combustion (Edalatmanesh et al 2010, Méndez et al 2009). La boue issue du procédé kraft est plus riche en cendre, en partie à cause de l'utilisation de produits chimiques (Zerhouni 2010). Les boues contiennent plusieurs métaux en faible concentration (Davis et al 2003, Edalatmanesh et al 2010, Méndez et al 2009, Zerhouni 2010). Le pH des boues varie aux environs de 5,5 et 9 (Cetin et Erdinçler 2004, Chen et al 2002, Geng et al 2007a, Méndez et al 2009, Zerhouni 2010). Bien que les effluents des

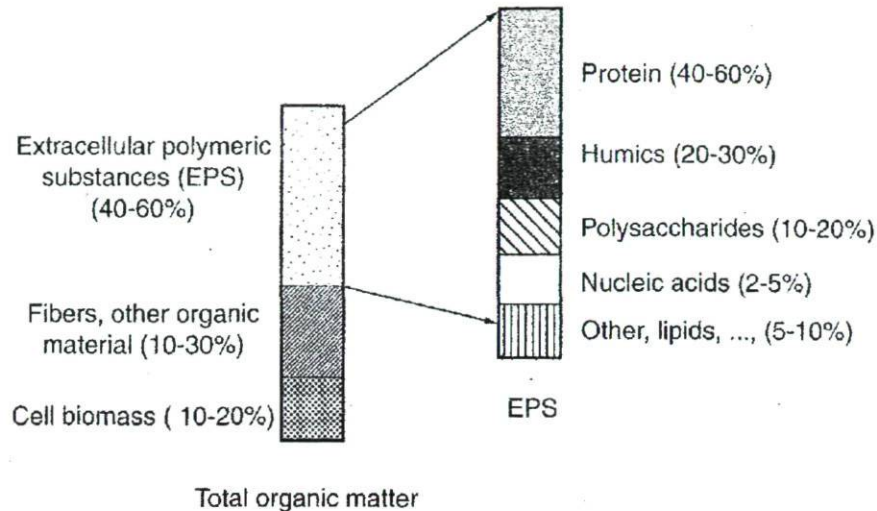
usines soient neutralisés avant d'être retournés dans la nature (Smook 2002), ce n'est pas toujours le cas pour les boues.

Outre les polymères typiques du bois et la matière inorganique, la BS contient des substances polymères extracellulaires (SPE) qui sont produites par les micro-organismes dans le processus de purification des eaux usées (Bitton 2005, Cetin et Erdinçler 2004, Edalatmanesh et al 2010). La teneur en SPE de la BS des pâtes et papiers est plus élevée que celle d'autres sources, comme par exemple municipales (Chen et al 2002). La Figure 1.8 montre un exemple de composition de la partie organique d'une BS produite en laboratoire. Les SPE contiennent des protéines. Les adhésifs pour le bois à base de protéines existent depuis longtemps et étaient répandus avant la domination des résines synthétiques (Pizzi 1989, 2006). Plusieurs études scientifiques récentes présentent des formulations d'adhésifs pour le bois à base de protéines (Pizzi 2006, Yang et al 2006). Certains de ces adhésifs sont synthétisés à partir de micro-organismes (Haag et al 2006, Weimer et al 2003). Certaines formulations offrent une performance satisfaisante et sont commercialement viables, selon les auteurs. Edalatmanesh et al (2010) ont tenté d'identifier les biopolymères dans une BS, notamment les protéines, à l'aide de la spectroscopie FTIR. Il fut difficile de distinguer la matière lignocellulosique des SPE, même après extraction, parce que les deux matériaux ont des groupements fonctionnels similaires et donc des spectres d'absorption similaires.

### **1.7.3 Études pertinentes sur le potentiel des boues pour la production de panneaux**

Quelques études scientifiques ont évalué le potentiel de la BP comme source d'approvisionnement pour les panneaux de fibres (Davis et al 2003, Geng et al 2006, Geng et al 2007a), les panneaux de particules (Taramian et al 2006) et le papier et le carton (Ochoa de Alda 2008, Krigstin et Sain 2006, Zerhouni 2010). Une conclusion commune à ces études est que la BP et la boue mélangée sont de meilleures sources

d'approvisionnement que la boue de désencrage. Cette dernière a une teneur en cendre (contamination, mesurée par le test de cendre) trop élevée.



**Figure 1.8** Composition de la partie organique d'une boue secondaire (boue activée) produite en laboratoire (Bitton 2005).

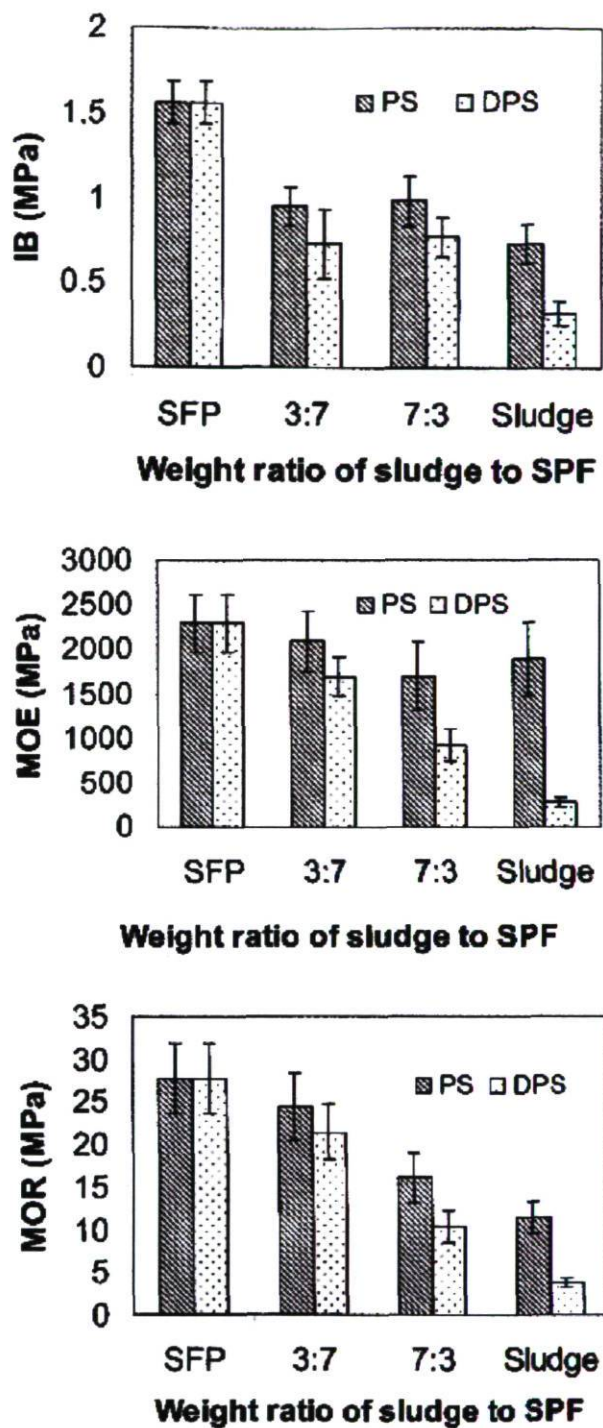
Davis et al (2003) ont évalué le potentiel d'une boue de désencrage pour la production de panneaux MDF. L'objectif de cette étude était de relier les principaux composés chimiques de la boue aux propriétés des panneaux. Les facteurs à l'étude étaient la teneur en fines, la teneur en argile et la teneur en carbonate de calcium (un additif commun en pâtes et papiers). Les résultats de l'étude montrent que l'argile est le facteur qui a le plus d'influence sur les propriétés des panneaux. Le module d'élasticité, le module de rupture et la cohésion interne diminuent avec la proportion d'argile. Les autres facteurs ont eu un effet non significatif ou complexe (plusieurs interactions dans le modèle statistique).

Taramian et al (2006) ont évalué le potentiel d'une boue issue d'un procédé de mise en pâte mi-chimique (chimico-mécanique et mi-chimique au sulfite neutre) pour la production de panneaux de particules. Dans certains cas, l'ajout de la boue dans les panneaux a permis d'augmenter la stabilité dimensionnelle, mais les propriétés mécaniques sont généralement réduites. Les panneaux avec 15% de boue et 12% de résine UF rencontrent les critères de performance minimums de la norme ANSI pour les panneaux de particules.

Geng et al (2006) ont étudié les effets des paramètres de pressage sur les propriétés de panneaux de boue sans résine ni fibres faits d'une boue mélangée avec un ratio BS:BP de 2:8 pressés à chaud et à sec. Les boues provenaient d'une papeterie qui utilise un procédé de mise en pâte PTM et des copeaux d'épinette et de sapin. Les facteurs étudiés sont la densité du panneau, la température de pressage, le temps de pressage et la teneur en cire. Les résultats montrent que la cohésion interne est positivement affectée par la densité du panneau et par la température de pressage. Les paramètres optimaux trouvés sont : une densité de  $1100 \text{ kg/m}^3$ , une température de pressage de  $210^\circ\text{C}$  pendant 8 minutes et une teneur en cire de 1%. Les panneaux optimisés surpassent largement les valeurs de cohésion interne prescrites par la norme ANSI pour MDF pour applications à usages intérieurs (ANSI 2002).

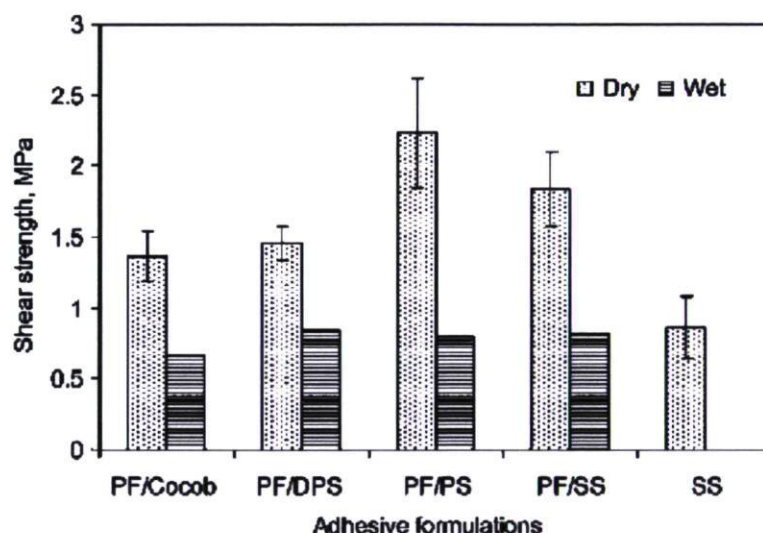
Geng et al (2007a) suggèrent que la boue mélangée (même boue que Geng et al 2006) a un meilleur potentiel que la boue de désencrage pour la fabrication de panneaux MDF. Les panneaux fabriqués étaient faits de boue mélangée ou bien de boue de désencrage, de fibres (mélange de sapin et d'épinettes), de 12% de résine UF et avaient une densité cible  $950 \text{ kg/m}^3$ . Cette étude montre qu'il est possible de remplacer 70% des fibres de bois par de la boue tout en respectant les propriétés mécaniques minimales prescrites par la norme ANSI (ANSI 2002) (Figure 1.9).





**Figure 1.9** Effets de la proportion et du type de boue sur les propriétés mécaniques des panneaux MDF (Geng et al 2007a) (SPF, sapin, pin, épinettes; Sludge, boue papetière; PS, boue mélangée (primaire+secondaire); DPS, boue de désencrage).

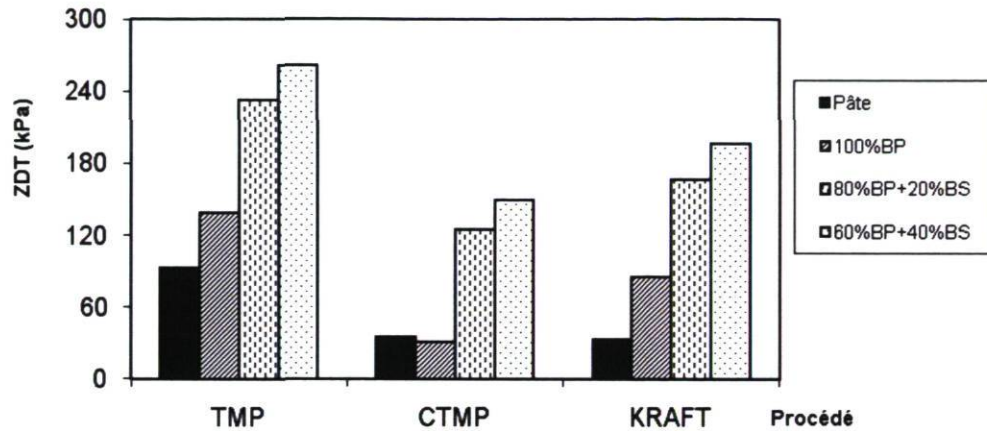
Geng et al (2007b) ont évalué le potentiel d'une BP, d'une BS et d'une boue de désencrage comme agent de remplissage, en comparaison avec un agent de remplissage commercial, dans une résine phénol-formaldéhyde (PF) pour la fabrication de contre-plaqués. Cette étude montre que la BP et la BS sont des agents de remplissage plus efficaces que le produit commercial. Les boues ont aussi des propriétés adhésives (Figure 1.10). Les contre-plaqués collés avec la BS seulement ont une résistance au cisaillement à sec acceptable, mais la résistance humide après un séjour dans l'eau bouillante est nulle. La BP seule n'a aucun effet adhésif sans résine PF (absent de la figure). Ces résultats montrent les propriétés adhésives de la BS.



**Figure 1.10** Résistance au cisaillement à sec et mouillé de contre-plaqués collés avec différents additifs dans une résine PF (Geng et al 2007b) (PF, phénol-formaldéhyde; PS, boue primaire; SS, boue secondaire; DPS, boue de désencrage; Cocob, agent de remplissage commercial)

Des travaux récents de Zerhouni (2010) montrent que la qualité des liaisons fibre-fibre de formettes de papier (fabriquées selon la norme Tappi T 205 sp-95, densité de 60 g/m<sup>2</sup>) augmente avec la proportion de BS (Figure 1.11). De plus, les valeurs obtenues sont plus élevées qu'avec la pâte vierge. Ces résultats soutiennent les propriétés adhésives de la BS.

Westin et al (2001) ont utilisé de la lignine résiduelle (dégradée et dissoute dans la liqueur de cuisson) d'un procédé de mise en pâte kraft comme additif dans des panneaux de fibres. La lignine a eu un effet bénéfique sur la stabilité dimensionnelle des panneaux, mais elle a réduit la cohésion interne.



**Figure 1.11** Résistance en direction Z de formettes de boues mélangées selon différents ratios BS:BP en comparaison avec de la pâte vierge (Zerhouni 2010).

## **CHAPITRE 2**

### **Problématique, hypothèse, objectifs, méthodologie et travaux préliminaires**

#### **2.1 Problématique, hypothèses et objectifs**

Les travaux présentés dans la revue de littérature suggèrent que la BP est une source potentielle de fibres pour la production de panneaux (Davis et al 2003, Geng et al 2006, 2007a, Taramian et al 2007). L'utilisation de la BP permettrait non seulement de recycler le résidu, mais aussi de fournir des fibres à l'industrie des panneaux MDF en croissance qui fait face à une baisse des possibilités forestières. Plusieurs éléments doivent être éclaircis en vue d'une application industrielle réelle. Par exemple, les études précédentes furent réalisées avec une seule source (usine) de boue. Les résultats pourraient varier selon la source. Il serait donc important d'évaluer les boues provenant d'un échantillonnage représentatif de l'industrie des pâtes et papiers. Ceci permettrait d'identifier si une source de boue est adéquate ou non pour la production de panneaux MDF, en fonction de ses caractéristiques physiques et chimiques. Le procédé de mise en pâte est une différence fondamentale qui permet de classer les usines de pâtes et papiers. Puisque les boues contiennent des fibres, il est probable que le procédé de mise en pâte influence les caractéristiques des boues et ainsi la qualité des panneaux produits.

Les travaux précédents convergent et démontrent bien les propriétés adhésives de la BS (Geng et al 2007b, Zerhouni 2010). Ainsi, la BS pourrait être utilisée comme agent liant dans les panneaux MDF afin de réduire la teneur en adhésif UF. Ceci permettrait de réduire le coût des panneaux ainsi que les émissions toxiques de HCHO. Bien que les propriétés adhésives soient connues, la nature du phénomène ne l'est pas. Une meilleure compréhension du phénomène est essentielle afin de l'exploiter de façon optimale dans une application réelle.

Selon les informations fournies par la revue de littérature, le recyclage des résidus papetiers pour la production de panneaux MDF semble réalisable. Toutefois, certains éléments techniques importants sont inconnus. Les travaux réalisés dans cette thèse visent à valider ou invalider les deux hypothèses de travail suivantes :

1. Les caractéristiques des boues papetières et des panneaux produits varient selon le type de boue (BS, BP) et procédé de mise en pâte.
2. Il est possible de fabriquer des panneaux MDF avec une teneur en adhésif et des émissions de HCHO réduites en utilisant les propriétés adhésives de la BS.

L'objectif général est d'évaluer la faisabilité de produire des panneaux MDF à partir de BP et de BS issues de différents procédés papetiers, de résine UF et de fibres de bouleau blanc de qualité pâte. Les objectifs spécifiques sont :

1. Évaluer les caractéristiques des différents types de boue (BP, BS) issues de différents procédés papetiers (PTM, PCTM, kraft).
2. Produire des panneaux MDF avec les différentes boues combinées à des fibres de bois et de la résine UF.
3. Produire des panneaux à faible teneur en résine UF en exploitant les propriétés adhésives de la BS.

## **2.2 Méthodologie et travaux préliminaires**

Cette section décrit la méthodologie utilisée et donne des résultats préliminaires qui ont mené au plan de travail final dont les résultats sont présentés aux chapitres 3 à 5. Des informations pratiques non présentées dans les publications scientifiques sont également fournies. Ces informations ont un intérêt pratique et aideront le lecteur à comprendre les réalités concrètes du travail avec les boues.

### 2.2.1 Échantillonnage et préparation des boues

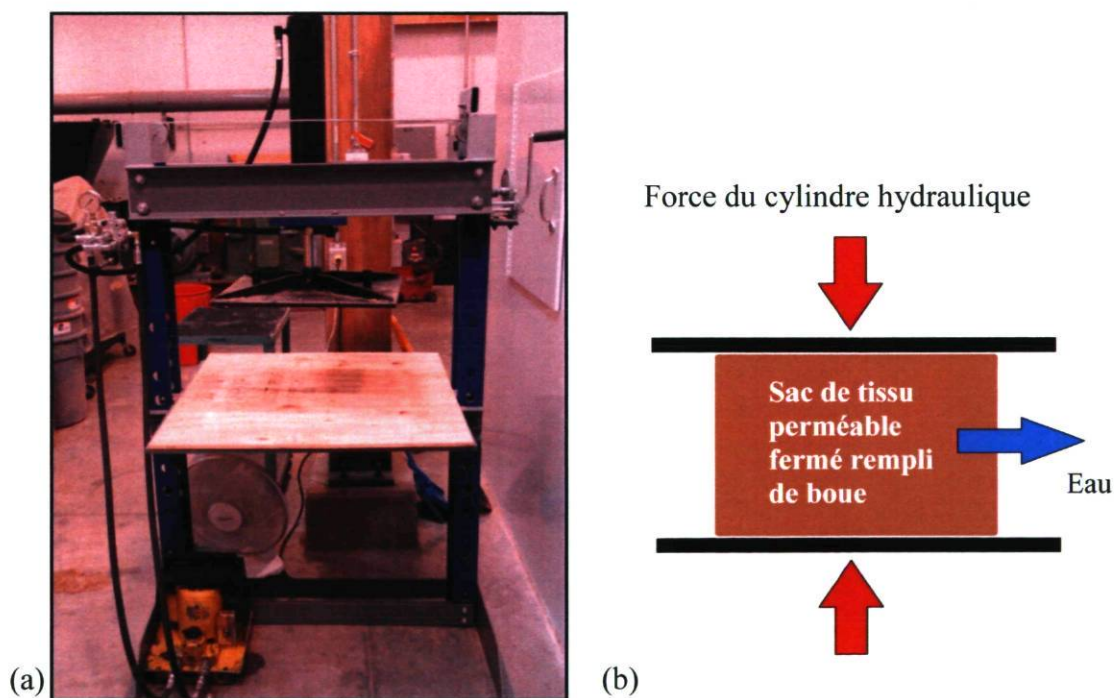
La première étape fut d'identifier un échantillonnage d'usines de pâtes et papiers représentatif de l'industrie québécoise. Les usines peuvent être classées selon différents critères. Par exemple, le procédé papetier, le type de papier/carton produit, le type de traitement des eaux usées, etc. Dans cette étude, le procédé papetier fut sélectionné puisque c'est une variable fondamentale dans la production des pâtes et papiers. Trois sources furent choisies : un procédé mécanique; un procédé chimique; et un procédé hybride (mi-chimique ou mi-mécanique). Des usines qui utilisent des copeaux d'espèces similaires (groupe SPEM) près de l'université Laval furent choisies.

Les boues fraîches furent échantillonnées à l'usine avec des contenants étanches (au maximum 3 jours après leur production). La consistance des BP et BS varie entre 1% et 4% à la sortie du décanteur et entre 20 et 45% après épaissement. Il n'est pas possible d'augmenter davantage la siccité par un moyen mécanique simple (ex. presse) parce qu'une partie de l'eau est chimiquement liée dans la matière et une autre partie de l'eau est emprisonnée dans les cellules des micro-organismes résiduaux au traitement secondaire. Pour cette raison, la consistance de la BS est généralement plus basse que celle de la BP. Les BP et BS sont généralement mélangées par l'usine puis épaissies par la suite. Ainsi, les BP et BS sont échantillonnées à une consistance qui varie entre 1 et 4,5%.

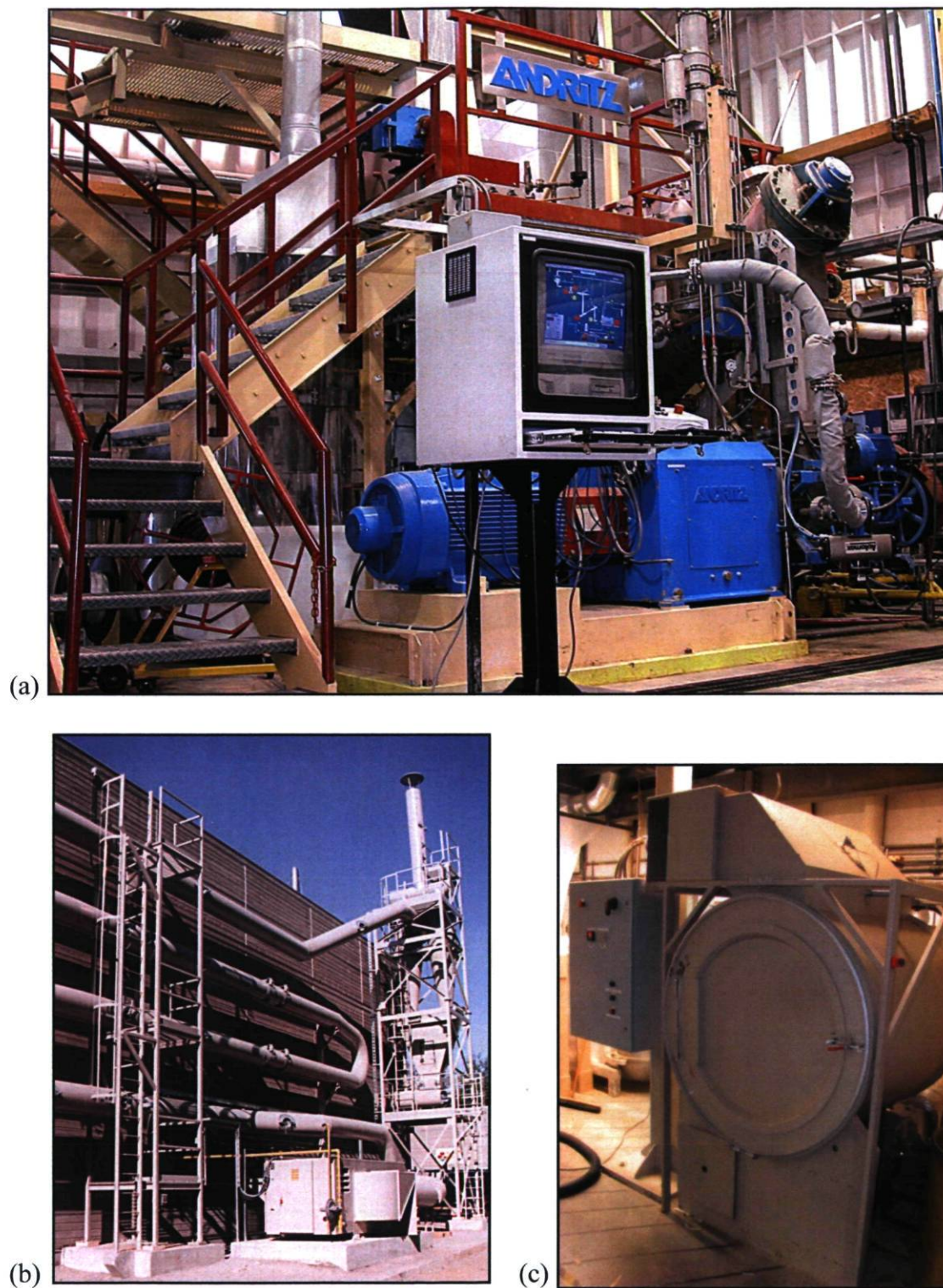
Le ratio BS:BP varie selon l'usine et à l'intérieur d'une usine d'heure en heure. Le ratio BS:BP varie de 1:9 à 4:6 environ, selon l'usine. La BS à l'état humide a une très mauvaise odeur nécessitant une protection respiratoire contre les odeurs biologiques. La BP est beaucoup moins odorante. Après séchage à l'étuve l'odeur est réduite d'environ 70% (BS et BP). Après le raffinage thermomécanique, l'odeur est réduite d'environ 95%. Après le pressage du panneau à chaud, aucune odeur n'est perceptible.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, des boues mélangées et seules furent échantillonnées afin d'obtenir trois ratios BS:BP (1:9, 2:8, 3:7) pour chacune des trois usines. Les usines où l'échantillonnage a eu lieu sont décrites dans le chapitre suivant. Les

ratios BS:BP possibles sont limités par des contraintes techniques. Par exemple, au-delà d'un ratio de 3:7, le mélange est trop visqueux et collant et il devient difficile (voir impossible) de traiter le résidu avec le raffineur thermomécanique. Une presse-filtre de fabrication maison fut utilisée afin d'épaissir les boues de faible consistance (Figure 2.1). La consistance des mélanges finaux variaient entre 25% et 35%. Ces mélanges furent ensuite traités dans le raffineur thermomécanique de l'usine pilote MDF de FPInnovations, Division Forintek (Figure 2.2.a). Le raffineur permet de séparer les fibres et le séchoir à tube permet de sécher le résidu. À cause du caractère adhésif des BS, le résidu forme un agrégat solide lorsqu'il est séché dans un séchoir statique et il devient impossible de former un panneau. Donc, aucun séchoir statique ne fut utilisé dans cette étude. La teneur en humidité de la boue à la sortie du séchoir à tube (Figure 2.2.b) était de  $15\pm 5\%$  (selon le mélange). Les boues furent ensuite séchées à une teneur en humidité de  $3\pm 1\%$  dans un séchoir à tambour rotatif (Figure 2.2.c).



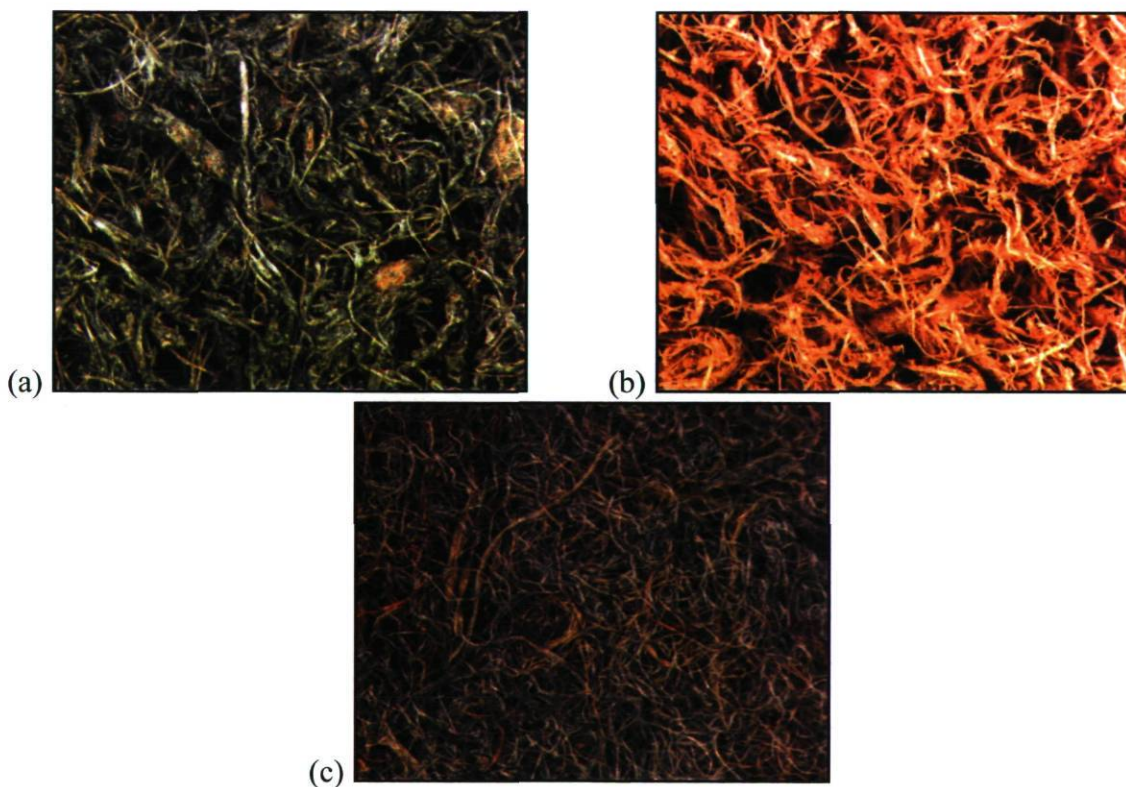
**Figure 2.1** Presse hydraulique (a) utilisée pour la fabrication d'une presse-filtre maison (b) pour épaissir les boues liquides.



**Figure 2.2** Raffineur thermomécanique (a), séchoir à tube (b) et séchoir à tambour rotatif (c) à l'usine pilote MDF de FPInnovations division Forintek.



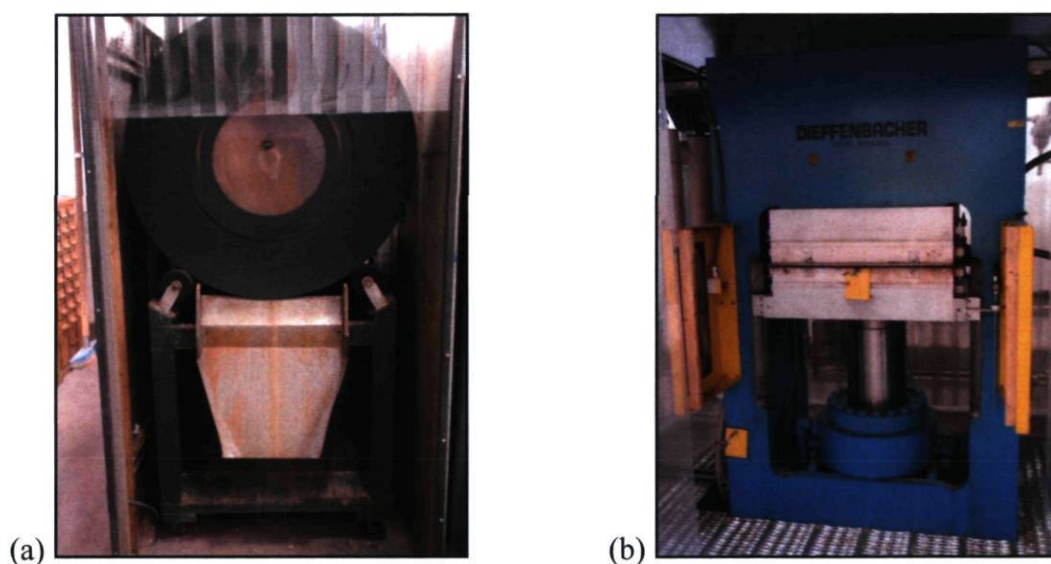
La Figure 2.3 montre des photos des boues après raffinage et séchage à un grossissement de 15 fois. Ces boues ont l'apparence des fibres MDF. Ainsi, l'idée de les recycler pour la production de panneaux MDF semble plausible. Sur la figure, on note quatre éléments : 1) des fibres qui proviennent de copeaux de bois dans les boues, 2) des fibres papetières individuelles et des bûchettes, 3) des amas de matériel et des saletés à la surface des fibres et 4) une couleur caractéristique pour chaque boue.



**Figure 2.3** Photos des boues sèches (a) PTM, (b) PCTM et (c) kraft (à remarquer : fibres papetières individuelles et bûchettes, fibres qui proviennent de copeaux de bois, amas de matériel et saletés à la surface des fibres, couleur caractéristique).

## 2.2.2 Fabrication des panneaux

Les techniques de fabrication des panneaux MDF en laboratoire font partie du savoir partagé. Elles sont donc décrites très brièvement ici. La résine, la cire en émulsion, le catalyseur et l'eau sont mélangés dans un bécher. Ensuite le mélange est vaporisé sur les fibres sèches dans un baril rotatif muni d'une buse (Figure 2.4.a). Dans le présent projet, les boues et les fibres furent mélangées à sec. Les fibres sèches et les boues sèches se mélangent facilement et de façon homogène. Le matériel encollé est ensuite placé à la main dans un moule en bois afin de former le matelas. Le matelas est pressé à chaud dans une presse de laboratoire (Figure 2.4.b), tel que décrit au chapitre 4.



**Figure 2.4** Baril rotatif muni d'une buse utilisé pour vaporiser la résine sur les fibres et la boue (a) et presse de laboratoire Dieffenbacher utilisée pour le pressage des panneaux MDF (b) (CRB, Université Laval).

Afin d'évaluer leur potentiel d'utilisation, les panneaux furent caractérisés en termes de propriétés normées pour l'utilisation des panneaux MDF à usage intérieur. Les valeurs seuils sont données par la norme ANSI A208.2 publiée par la Composite Panel Association (ANSI 2002). La liste des essais de caractérisation des panneaux est présentée au Tableau 2.1. Les émissions de HCHO des panneaux furent mesurées par la méthode du dessiccateur, ASTM D5582 (ASTM 2000). Cette méthode peut être appliquée à de petits échantillons.

Toutefois, les valeurs seuils dans ANSI A208.2 sont données pour la méthode ASTM E1333 (test de la grande chambre), qui nécessite des échantillons de panneaux beaucoup plus gros. Ainsi, les valeurs présentées dans cette thèse ne peuvent pas être comparées avec les valeurs seuils de ANSI A208.2 (ANSI 2002).

**Tableau 2.1** Essais de caractérisation réalisés sur les panneaux.

| <b>Propriétés mesurées</b>           | <b>Norme</b> |
|--------------------------------------|--------------|
| Gonflement en épaisseur (GE)         | ASTM D 1037  |
| Cohésion interne (CI)                | ASTM D 1037  |
| Module de rupture (MOR) en flexion   | ASTM D 1037  |
| Module d'élasticité (MOE) en flexion | ASTM D 1037  |
| Émission de formaldéhyde (HCHO)      | ASTM D 5582  |

### 2.2.3 Essais préliminaires

La majorité des essais préliminaires furent consacrés à l'optimisation du procédé de fabrication des panneaux MDF. Les paramètres initiaux furent choisis selon la littérature scientifique : densité apparente du panneau de 750 kg/m<sup>3</sup>, teneur en résine de 12% de la masse de fibres (base anhydre), teneur en cire de 1% de la masse de fibres, température de pressage de 180°C et temps de pressage de 5,5 minutes. L'épaisseur du panneau fut fixée à 10 mm. Les principales variables optimisées lors des essais préliminaires furent le cycle de pressage (qui détermine en bonne partie le profil de densité), la viscosité de la résine et la technique d'encollage. L'objectif était d'obtenir un panneau témoin (fibres de bouleau banc, sans boue) de qualité similaire aux panneaux commerciaux. Ce résultat permet de valider la méthode de fabrication des panneaux. Le cycle de pressage (Figure 2.5) fut optimisé afin d'obtenir un panneau avec des faces densifiées et une densité constante au centre (des exemples de profils sont présentés au chapitre 4, Figures 4.1 et 4.2, et au chapitre 5, Figure 5.1). Le Tableau 2.2 montre les propriétés du panneau témoin en comparaison avec quelques panneaux commerciaux ainsi que les seuils dictés par la norme ANSI (2002). La qualité du panneau témoin est similaire aux panneaux commerciaux à l'exception du gonflement en épaisseur qui est plus élevé et ne rencontre pas la norme de qualité de l'industrie. Les panneaux MDF témoins des dispositifs expérimentaux finaux (présentés

dans les chapitres 4 et 5) sont de meilleure qualité que le panneau témoin présenté au Tableau 2.2 et respectent la norme ANSI (2002) en terme de GE. Cette différence demeure inexplicée. Toutefois, les essais préliminaires furent réalisés avec des petits panneaux (petits mélanges, un panneau à la fois) tandis que les dispositifs finaux furent réalisés en grande quantité (3 gros panneaux à la fois). Il est donc possible que la fabrication en plus grand lot ait amélioré l'homogénéité du mélange, la répartition de la résine et donc la qualité du panneau. Il faut aussi souligner que les panneaux des dispositifs finaux ont une densité plus élevée que les panneaux des essais préliminaires (820 kg/m<sup>3</sup> contre 760 kg/m<sup>3</sup>).

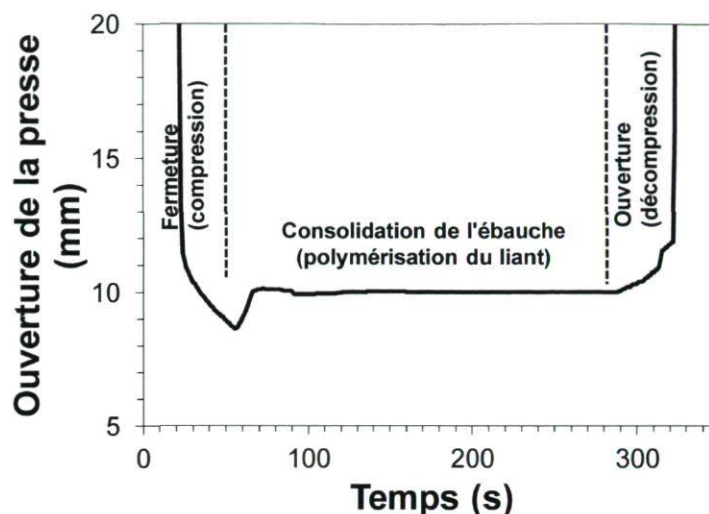
**Tableau 2.2** Quelques propriétés du panneau témoin en comparaison avec des panneaux MDF de grade standard de fabricants nord-américains.

| Fabricant             | Produit                 | Grade ANSI  | Épaisseur (mm) | Densité (kg/m <sup>3</sup> ) | MOR (GPa) | MOE (MPa)  | CI (MPa)    | GE (%)     |
|-----------------------|-------------------------|-------------|----------------|------------------------------|-----------|------------|-------------|------------|
| <b>Présente étude</b> | <b>Témoin (bouleau)</b> | <b>140*</b> | <b>9.8</b>     | <b>781</b>                   | <b>34</b> | <b>3,1</b> | <b>0,83</b> | <b>25*</b> |
| ATC Panels            | Standard premium        | 140         | 7,9-29         | 756                          | 30        | 3,2        | 0,79        | -          |
| Flakeboard            | Premier MDF             | 130         | 9,5-51         | 720                          | 24        | 2,4        | 0,66        | 10         |
| Langboard             | Industrial grade MDF    | 130-140     | 9,5-32         | 736-724                      | 26-29     | 2,8-2,9    | 0,69-0,97   | -          |
| SierraPine            | SierraPine MDF          | 120         | 6,4-57         | 737                          | 22        | 2,2        | 0,62        | -          |
| Uniboard              | Excel MDF               | 140         | 4,8-32         | 745                          | 30        | 3,5        | 0,75        | 6          |

**Source**, fiches techniques des produits (2008); **ANSI**, ANSI (2002); **MOE**, module d'élasticité en flexion; **MOR**, module de rupture en flexion; **CI**, cohésion interne; **GE**, gonflement en épaisseur (24 heures); \*, ne respecte pas la norme en terme de GE.

Le cycle de pressage optimal obtenu est montré à la Figure 2.5. La fermeture rapide de l'ébauche permet une densification des faces du panneau (Maloney 1993, Wang et al 2004). Dans notre cas, la presse est fermée rapidement à une épaisseur inférieure à l'épaisseur du panneau visée suivi d'un retour rapide à l'épaisseur visée. Cette technique, connue sous le terme « surpressage », permet de densifier les faces des panneaux minces dans lesquels il se forme peu de gradient vertical de température pendant le pressage (Wang 2004). Ensuite, l'ébauche est maintenue à l'épaisseur visée le temps que la résine polymérise complètement.

À la fin du cycle, la presse est ouverte lentement afin de libérer les gaz emprisonnés dans les panneaux. Ceci évite la délamination du panneau sous l'effet de la pression de vapeur accumulée dans l'ébauche.



**Figure 2.5** Exemple typique d'un cycle de pressage optimisé des panneaux MDF.

Différentes proportions des fibres de bouleau blanc furent ensuite remplacées par de la boue. Cette opération se fait sans difficulté particulière puisque les boues ont une apparence très similaire aux fibres MDF (Figure 2.3). L'épaisseur de l'ébauche diminue à mesure que la proportion de boue augmente puisque les fibres des boues sont courtes. Il fallut ajuster le cycle de pressage en conséquence afin de conserver le même cycle pour tous les panneaux. Bien que quelques petites différences existent, tous les panneaux MDF ont un profil de densité comparable. La plus grande différence est observée pour les panneaux issus de la source kraft, qui présentent un léger retour élastique après le pressage.

#### 2.2.4 Dispositifs expérimentaux finaux

Trois dispositifs expérimentaux de panneaux furent préparés selon les objectifs spécifiques initialement visés.

Le premier dispositif expérimental vise le premier objectif spécifique, soit d'évaluer les caractéristiques des boues. Les résultats sont présentés au chapitre 3. Des échantillons de boue sans adhésif ni fibres furent pressés à chaud avec un procédé à sec. Les paramètres de pressage furent optimisés dans une étude antérieure (Geng et al 2006). Le dispositif est de type factoriel complet ( $3^2$ ) et les facteurs sont le procédé papetier (PTM, PCTM, kraft) et le ratio BS:BP (1:9, 2:8, 3:7). Cette approche permet d'obtenir des échantillons solides pour les essais physiques et mécaniques et de quantifier les propriétés adhésives des boues. L'intention n'est pas de former des panneaux MDF, mais seulement d'obtenir des échantillons solides pour les essais physiques et mécaniques.

Le deuxième dispositif expérimental vise le deuxième objectif spécifique, soit d'évaluer la faisabilité de produire des MDF avec les boues. Les résultats sont présentés au chapitre 4. Des panneaux MDF typiques de l'industrie furent formés, dans lesquels différentes proportions de fibres furent remplacées par de la boue. Le dispositif est de type factoriel complet ( $3^2$ ) où les facteurs sont le procédé papetier (PTM, PCTM, kraft) et le ratio fibres:boue (100:0, 75:25, 50:50, 25:75). Ce dispositif inclut un témoin (ratio 100:0). La fibre utilisée provient de copeaux de bouleau blanc. La teneur en adhésif UF fut fixée à 12% et le ratio BS:BP fut fixé à 1:9. Il y a donc peu de BS et beaucoup de BP. Cette approche permet d'évaluer le potentiel de la BP comme source de fibres pour la production de panneaux MDF.

Le troisième dispositif expérimental vise le troisième objectif spécifique, soit de produire des panneaux MDF à faible teneur en résine UF à l'aide des propriétés adhésives de la BS. Les résultats sont présentés au chapitre 5. Des panneaux MDF typiques de l'industrie furent formés. La teneur en résine fut réduite et remplacée par de la BS. Le dispositif expérimental est de type entièrement aléatoire et comprend deux teneurs en résine UF (8%, 12%), deux teneurs en BS (5%, 15%) et deux procédés papetiers (PTM, PCTM). Le ratio fibres:boue fut fixé à 50:50. Le dispositif comprend aussi deux témoins (sans boue), soit un pour chaque niveau de résine UF. La fibre utilisée provient de copeaux de bouleau blanc. Cette approche permet d'évaluer le potentiel de BS comme agent liant pour la production de

panneaux MDF à faible teneur en résine et faibles émissions toxiques de HCHO. À noter que la source de boue kraft fut rejetée, basé sur les résultats de chapitre 4.

## 2.3 Originalité des travaux

1. L'échantillonnage des boues réalisé est représentatif de la diversité industrielle réelle. La majorité des études antérieures furent réalisées avec une seule usine.
2. Dans la présente étude, il est possible de lier les caractéristiques des boues et la performance des panneaux. Puisque les travaux antérieurs furent réalisés avec une seule source de boue (une seule usine), il était difficile de faire des liens solides.
3. Des analyses furent réalisées afin de comprendre les mécanismes d'adhésion des BS. Des travaux antérieurs avaient démontré les propriétés adhésives des BS, mais relativement peu d'efforts furent investis afin de comprendre le phénomène. Ici, les spectres FTIR et XPS des boues avant et après le pressage furent comparés afin d'identifier des modifications aux liens chimiques et à la composition chimique en surface des fibres.
4. Le potentiel de réduction des émissions de HCHO des boues est un aspect original et pertinent puisque les normes visant la réduction des émissions des panneaux sont de plus en plus sévères. Peu de travaux scientifiques sont disponibles sur les émissions de HCHO des panneaux MDF (avec ou sans boues).
5. L'utilisation des fibres de bouleau blanc (une espèce sous-utilisée) pour la production de panneaux MDF est un aspect original. Peu d'études (ou pas) furent réalisées en ce sens.

## **CHAPITRE 3**

### **Panneaux de fibres sans adhésif faits de boue primaire et secondaire issues de trois procédés papetiers**

#### **3.1 Résumé**

Les résidus des usines de pâtes et papiers peuvent être recyclés pour la production de panneaux de fibres parce que la boue primaire (BP) contient des fibres et la boue secondaire (BS) a des propriétés adhésives. L'objectif général du projet était d'évaluer les propriétés de panneaux faits avec différentes sources de boue. Des échantillons de panneaux furent préparés selon un dispositif factoriel dans lequel les facteurs étaient le ratio BS:BP (1:9, 2:8, 3:7) et le procédé papetier (PTM, PCTM, kraft). Les boues furent échantillonnées, raffinées, séchées puis caractérisées en termes de composition chimique et de longueur de fibres. La cohésion interne des panneaux a augmenté jusqu'à 90% et le gonflement en épaisseur des panneaux a diminué jusqu'à 92% avec une augmentation de la proportion de BS de 10% à 30%. Les spectres FTIR et XPS suggèrent que l'augmentation de la cohésion est due à la présence de protéines et à l'augmentation de la teneur en lignine en surface des fibres durant le pressage à chaud. La contamination dans le résidu réduit l'efficacité de l'adhésion. La source PCTM conduit aux meilleures propriétés mécaniques et le gonflement en épaisseur est similaire pour les procédés PTM et PCTM. Les panneaux de source kraft ont une faible intégrité et une faible stabilité dimensionnelle.

### **Binderless fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge from three pulping processes**

#### **3.2 Abstract**

Pulp and paper sludge is valuable in fiberboard manufacturing because primary sludge (PS) contains fibers and secondary sludge (SS) has adhesive properties. We evaluated the properties of binderless fiberboard made from conventional pulp and paper mill sludge sources using a factorial design where the factors were SS:PS ratio (1:9, 2:8, 3:7) and pulping process (TMP, CTMP, kraft). Sludge was collected, refined, dried, and characterized for chemical composition and fiber length. The internal bond strength of panels increased by up to 90% and thickness swell improved by up to 92% with increasing SS content from 10% to 30%. FTIR and XPS analyses were conducted to better understand the adhesive properties of sludge. Increased bonding was attributed to the presence of proteins and lignin on the sludge fiber surface, which enhanced adhesion during hot pressing, whereas surface contamination reduced bonding efficiency. The CTMP source resulted in the highest mechanical properties and the thickness swell was similar for the TMP and CTMP pulping processes. The kraft source produced low-integrity and dimensionally unstable panels.



### 3.3 Introduction

Water treatment processes in pulp and paper mills generate solid residues called pulp and paper sludge. The most common sludge disposal methods are landfilling, incineration for power production, and land application for soil amendment (Amberg 1984, Mahmood and Elliott 2006, Ochoa de Alda 2008, Smook 2002). Current disposal alternatives are affected by shrinking space, public opposition, increasing regulatory pressure, and above all, poor economics (Amberg 1984, Mahmood and Elliott 2006). Valuing sludge as a commercial product would be a beneficial way to recycle this residue.

A typical pulp and paper mill water treatment process comprises a primary treatment followed by a secondary treatment (Smook 2002). The primary treatment removes suspended solids from wastewaters. The solid residue obtained after thickening is called primary sludge (PS). Wastewaters from primary treatment go to secondary treatment, also called biological treatment. The solid residue obtained after thickening is called secondary sludge (SS). The main organic components are microbial extracellular polymeric substances (EPS), non-biodegraded materials, and microbial cell biomass (Bitton 2005). In most mills, PS and SS are mixed to form a combined sludge. The SS:PS ratio varies across mills and within the same mill (Amberg 1984, Smook 2002).

The pulping process impacts the pulp's chemical composition, and consequently fiber properties (Clark 1985, Smook 2002). For example, the chemical composition of fibers from high-yield pulping processes, such as thermomechanical pulping (TMP), is roughly similar to that of non-processed wood. Low-yield pulping processes, such as the chemical kraft process, remove most of the lignin from the fiber cell wall. The chemical composition and properties of fibers from intermediate-yield pulping processes, such as chemico-thermomechanical pulping (CTMP), lie in between those of TMP and kraft fibers. Because sludge contains fibers, its chemical composition also varies with the pulping process (Zerhouni 2010).

Geng et al (2006) studied the effect of hot-pressing parameters on the properties of fiberboard made from paper mill sludge. Dry-formed binderless fiberboard panels were hot-pressed at different densities, temperatures, and pressing times. The optimal parameters were 1100 kg/m<sup>3</sup>, 210°C, and 8 minutes. The properties of medium density fiberboard (MDF), or particleboard made from pulp and paper sludge, have been investigated (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Taramian et al 2007). These authors concluded that the inorganic content of sludge negatively affected panel properties. Deinked sludge produced lower quality panels than combined sludge (Geng et al 2007a).

The wood industry benefited from the advent of protein glues in the early 1900s (Pizzi and Mittal 2003, Rowell 2005), but these natural adhesives were supplanted by higher performance, lower cost petroleum-based adhesives such as urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde resins. In recent years, interest in bio-based adhesives has increased due to stricter regulations for synthetic adhesives and growing environmental concerns. Bio-based adhesives are derived from natural materials such as proteins, carbohydrates, and lignin. SS contains some of these substances, and shows good bonding properties (Geng et al 2007b, Zerhouni 2010). Polar groups of proteins and carbohydrate molecules can interbond and possibly bond with the high energy surface of wood (Pizzi 1989). However, for effective adhesion, the native protein structure generally has to be denatured to expose the polar groups (Pizzi 1989). PS and SS were used as filler in phenol-formaldehyde resin formulations for plywood (Geng et al 2007b), resulting in higher shear strength than for a control resin formulation made with a commercial filler. The use of SS alone, without synthetic resin, resulted in reasonably good shear strength. This suggests that SS has bonding properties. Zerhouni (2010) formed paper handsheets using combined pulp and paper sludge and found increased bonding strength with increasing SS content.

Pulp and paper sludge could be recycled for fiberboard manufacturing because it contains wood fibers and has adhesive properties. Before attempting an industrial application, the common sources of industry-generated sludge must be evaluated. The adhesive ability of sludge has been demonstrated, but not understood. Therefore, the objectives of this study

were 1) to characterize and compare PS and SS from different pulping processes, and 2) to study the adhesive properties of SS.

## **3.4 Material and methods**

### **3.4.1 Sludge collection and refining**

Pulp and paper sludge samples were collected from three pulp mills: TMP, CTMP, and kraft. The TMP mill (White Birch Paper Stadacona Division, Québec, Canada) produces newsprint and directory-grade papers. The CTMP mill (Abitibi-Bowater Dolbeau-Mistassini, Canada) produces book-grade and supercalendered (SC-B) papers. The kraft mill (SFK Pulp Fund, Saint-Félicien, Canada) produces commercial bleached pulp. All the mills process softwood chips from commercial eastern softwood species (mainly spruce and balsam fir, and to a lesser extent, pine). PS and SS were collected from each mill and combined in three secondary-to-primary sludge (SS:PS) mass ratios of 1:9, 2:8, and 3:7 corresponding to 10%, 20%, and 30% SS content, referred to as “low SS content,” “medium SS content,” and “high SS content”. Sludge were collected in a single day and frozen within 24 hours.

Sludges were then refined using an Andritz 22-inch single disc refiner at the MDF pilot plant at FPInnovations - Forintek Division, Québec City (Québec, Canada). Material was preheated for 1.5 minutes at a steam pressure of 7.5 bars in a cooking screw (digester) and then refined at a disc plate speed of 2000 rpm. A large gap between refiner disc plates (1.5 mm) was set so as not to damage sludge fibers. The refiner energy level was 200 kWh/odt. The refined sludge was discharged through a blowline, dried by a flash tube at around 140°C dryer to 15±5% moisture content, and to 3±1% at 65°C in a rotary dryer.

### **3.4.2 Sludge characterization**

Samples were characterized for chemical composition (Table 3.1). Dry samples were ground in a Wiley mill fitted with a 35-mesh screen. Material was then placed in an airtight

container to homogenize moisture content for subsequent chemical analysis. Cellulose content was determined by Kürschner and Hoffer's nitric acid method (Browning 1967, Stevanovic 2008). Pentosans content was obtained according to TAPPI T 223 (Tappi standard 1984). Total lignin content was determined by the Klason method according to TAPPI T 222 (Tappi standard 1998) (acid insoluble lignin) and quantified by absorption spectroscopy at 205 nm according to TAPPI UM-250 (Tappi useful method 1985, Stevanovic 2008) (acid soluble lignin). Total extractives content was determined by successive extractions with an organic solvent mixture (ethanol/toluene) followed by hot water according to TAPPI T 204 (Tappi standard 1997) and T 207 (Tappi standard 1993a), respectively. Ash content was determined by combustion in a muffle furnace at 525°C according to TAPPI T 211 (Tappi standard 1993b). Nitrogen content was determined using a PerkinElmer 2410 series II nitrogen analyzer. Pulp from each mill was characterized for comparison. The number of repetitions for all tests is given in appendix 1.

Fiber length distributions were measured using an OpTest Equipment fiber quality analyzer. Bulk density was determined by sifting refined and dried sludge through a 5-mesh screen into a 3-L container and weighing (Xing et al 2006b).

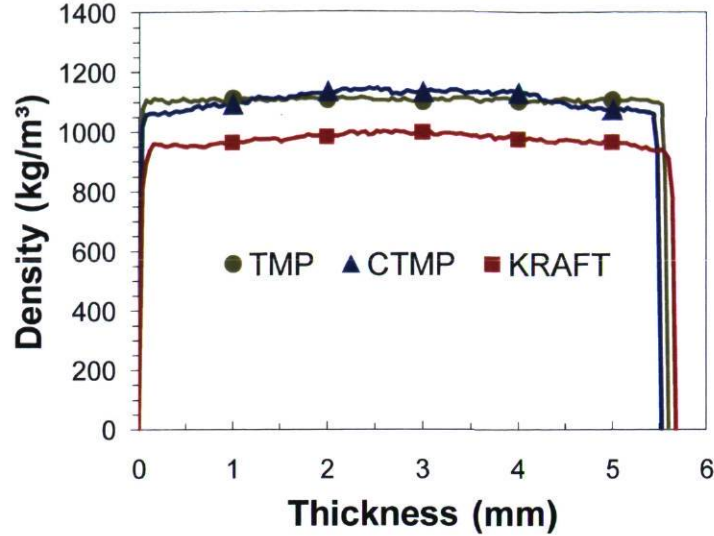
Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR-DRIFTS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were performed to obtain information on chemical reactions during hot pressing. The present study focused on three possible types of adhesion mechanisms: protein cross-linking, mechanical bonding by lignin entanglement (modification of the concentration of lignin polymer on fiber surface would be a clue), and hydrogen bonding. However, the XPS cannot give information on hydrogen bonds and the interference of water makes the analysis with FTIR difficult. DRIFTS was conducted using a Tensor 27 FT-IR system (Bruker Optics, Germany) equipped with a deuterated triglycine sulfate detector. Spectra of each sample were recorded by collecting 128 scans in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  range at 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution. Samples were mixed with KBr as a reference material at 1% by weight. XPS was performed using an Axis Ultra HSA (Kratos Analytical, UK). The X-ray source was a monochromatic Al with an 800 x 400 micron analysis area.

Pressure during analysis was in the  $10^{-8}$  torr range. Survey scans were recorded at 160eV pass energy and 1eV step size. Survey scans were used for elemental analysis and to calculate apparent element concentrations. Detailed high resolution  $C_{1s}$  spectra were recorded at 20eV pass energy and 0.025eV step size.

### 3.4.3 Panel manufacturing and testing

Sludge panels were hot-pressed (dry process) according to a  $3^2$  factorial design where the factors were mill pulping process (TMP, CTMP, kraft) and SS:PS ratio (1:9, 2:8, 3:7). Panel target density was  $1100 \text{ kg/m}^3$ , pressing temperature was  $210^\circ\text{C}$ , and pressing cycle was 8 minutes (including closing and opening time). These parameters were optimized in Geng et al (2006). High density and lengthy pressing time were selected because no binder was used, and to obtain a better response to SS content. The kraft panels would not have enough cohesiveness at a lower density. Target panel thickness was 6 mm and the pressing schedule was optimized for panels with a flat vertical density profile (Figure 3.1). The target density could not be met with the kraft sludge because of springback after pressing. Mats were manually formed in a 460 x 560 mm wood box and pressed in a Dieffenbacher hydraulic press with 1000 x 1000 mm plates.

Physical and mechanical properties of the panels were measured according to ASTM D 1037 (ASTM 1999). Before testing, panels were conditioned to constant mass at a relative humidity of 65% and at  $20^\circ\text{C}$ . Thickness swell (TS) specimens (150 x 150 mm), internal bond (IB) specimens at panel centre, and bending specimens for modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) were cut. Analyses of variance (ANOVA) with multiple comparisons (contrasts) were conducted using SAS 9.2. Panel properties were adjusted for each repetition for differences in density using Equation (3.1), where target density is  $1100 \text{ kg/m}^3$  and measured density is given in Table 3.2.



**Figure 3.1** Typical density profiles for binderless sludge panels made with the three pulping processes (examples at SS:PS = 2:8) (example curves obtained from one panel).

$$\text{Adjusted property} = \frac{\text{measured property}}{\text{measured density}} \times \text{target density} \quad \text{Equation (3.1)}$$

## 3.5 Results and discussion

### 3.5.1 Sludge chemical composition and fiber length distribution

The chemical composition of the three pulps is presented in Table 3.1. The bleached kraft pulp has the highest carbohydrate content and the lowest lignin content, in good agreement with previous reports (Clark 1985, Smook 2002). Ash content in TMP and kraft pulps are similar to those typically found in SPF wood, whereas it is higher in the CTMP sample due to the filler used in the paper formulation. Although some differences in chemical composition are attributable to wood species, the pulping processes induced much greater variation (Table 3.1).

**Table 3.1** Chemical composition of pulp, primary sludge (PS), and secondary sludge (SS) from the three pulping processes.

| Pulping process | SPF     | TMP  |      |      | CTMP |      |      | KRAFT |      |      |
|-----------------|---------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
|                 |         | Wood | Pulp | PS   | SS   | Pulp | PS   | SS    | Pulp | PS   |
| Ash test (%)    | 0.2-0.4 | 0.3  | 19.6 | 12.0 | 5.2  | 30.2 | 18.0 | 0.3   | 49.1 | 41.3 |
| Cellulose (%)   | 43-46   | 49.7 | 36.5 | 19.7 | 52.7 | 44.6 | 26.6 | 87.9  | 41.4 | 18.9 |
| Pentosans (%)   | 11-13   | 15.5 | 5.2  | 3.0  | 17.6 | 6.7  | 2.2  | 6.6   | 8.1  | 3.4  |
| Lignin (%)      | 27-30   | 25.3 | 23.6 | 50.2 | 29.9 | 22.6 | 50.0 | 0.0   | 20.3 | 36.4 |
| Extractives (%) | 5-8     | 7.3  | 15.5 | 21.5 | 4.6  | 2.9  | 1.7  | 3.4   | 0.4  | 7.9  |
| Nitrogen (%)    | -       | 0.1  | 0.5  | 7.7  | 0.1  | 0.2  | 5.4  | 0.0   | 0.1  | 1.3  |

**SPF**, maximum and minimum values for spruce, pine, and fir wood species, from Rowell (2005); **Ash test**, mass after combustion at 525°C; Number of repetitions in appendix 1; Oven-dry mass basis.

Ash content, defined as the mass remaining after combustion at 525°C, differs between PS and pulp (Table 3.1). Only a small fraction of ash originates from the wood. The majority of ash in PS originates from non-woody materials rejected in wastewaters at any stage of pulp and paper processing or inert solids rejected during the chemical recovery process (Ochoa de Alda 2008, Smook 2002). As previously reported (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Ochoa de Alda 2008), ash content is an indicator of the non-fibrous proportion of sludge, or the inorganic content. The TMP mill produces papers with lower additive content than the CTMP mill. Accordingly, the TMP sludge ash content is lower than the CTMP sludge ash content. However, the kraft sludge has the highest ash content despite that this mill produces commercial pulp only (no paper, no filler). Thus, in the present study, ash content in sludge could not be related to type of production of the mill. Assuming that ash content negatively impacts panel performance, the TMP PS is the best candidate for panel manufacturing and the kraft PS the worst.

In addition to ash, carbohydrates and lignin were found in PS (Table 3.1). As these compounds are found in wood, they provide the potential for PS as a fiber source in fiberboard manufacturing. The lignin and carbohydrate (only cellulose and pentosans measured in the present study) contents of the kraft pulp differ from those of the two other

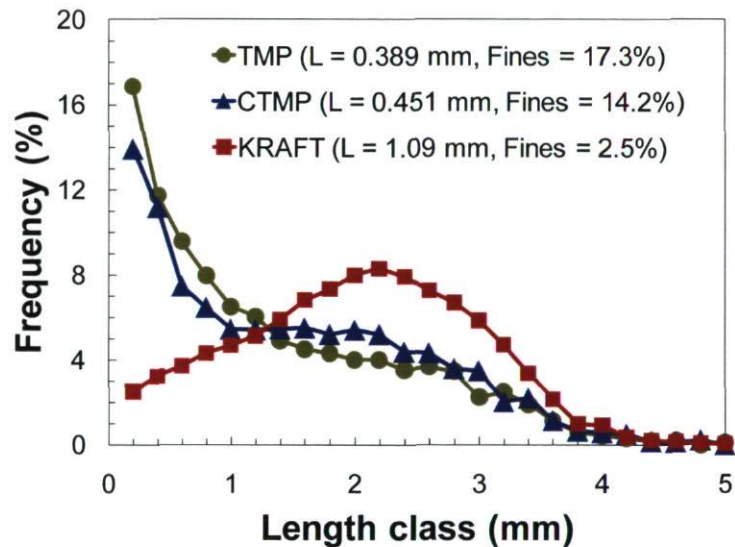
pulps. However, in the case of PS, carbohydrate and lignin contents are closer. The lignin and carbohydrates found in the PS may also originate from undefiberized chips. However, it should be noted that the characterization methods were designed for wood and pulp, not sludge. Thus the results obtained with these methods must be interpreted with caution. Neutralizing agents such as large quantities of ash reduce the efficiency of carbohydrate removal during acid extraction, and may result in an overestimated lignin content (Jackson and Line 1997). Extractive content is lower in PS than in pulp, except for the TMP. An extractive content of 6.4% was reported for chemimechanical sludge (Taramian et al 2007). The low extractive content in the kraft and CTMP pulp could be explained by the fact that these processes involve chip chemical treatments. In the kraft pulping process, the wood extractives are processed in the black liquor which is normally recovered, recycled and burned. However, there is no chemical recovery in the TMP process. The TMP mill also uses higher proportions of balsam fir wood chips (50% spruce, 50% fir) compared to the CTMP (95% spruce) and kraft (70% spruce, 30% fir and pine). Balsam fir has higher extractive content than spruce (Smook 2002). These are among the plausible explanations of the lower extractive contents of kraft and CTMP sludge samples compared to the TMP samples. Extractives are undesirable for panel manufacturing because they may evaporate during hot pressing and create delamination and also reduce resin cross linking (Maloney 1993).

SS has lower ash content than PS for the three pulping processes (Table 3.1). This suggests that some non-fibrous substances such as suspended solids were removed in the primary water treatment. In good agreement with previously reported data (Geng et al 2007b, Smook 2002), carbohydrate content is lower in SS than in PS indicating that SS contains fewer wood fibers than PS. Lignin content is higher in SS than in PS for the three pulping processes. This could be explained by the fact that the chemical tests detected lignin from the cell wall but also microbial and chemical byproducts such as polyphenols. The TMP SS has the highest extractive content and the kraft sludge the highest ash proportion (among SS). Because the kraft PS has the lowest extractive content within PS and the highest within SS, extractives in kraft SS may originate from the biological water treatment process. In good agreement with previous findings (Bitton 2005, Cetin and Erdinçler 2004), SS has



high nitrogen content, suggesting the presence of proteins. Protein-rich SS is expected to have a positive effect on IB strength, as shown by the use of proteins in wood adhesive formulations (Pizzi and Mittal 2003, Rowell 2005). Due to its higher nitrogen content, the TMP SS is the best candidate for panel manufacturing and the kraft sludge the worst.

Due to its greater average fiber length and lower fines proportion (Figure 3.2), the kraft sludge is the best candidate for MDF manufacturing. Chemical pulping produces fewer fines and longer fibers. As reported previously (Ochoa de Alda 2008), sludge has high fines proportion and short average fiber length.



**Figure 3.2** Fiber length distributions of sludge from the three pulping processes (each curve in an average for five repetitions)

### 3.5.2 Effect of the SS:PS ratio on panel properties

The IB strength of panels increases with increasing SS proportion (or SS:PS ratio) (Figure 3.2). As found by the polynomial contrast presented in Table 3.3, the IB increases partly linearly with a non-linear effect (Table 3.3). The non-linear effect is due to a leveling off above 20% SS content. For the CTMP sludge source, the maximum strength is reached at the middle SS level. For the TMP sludge source, IB strength increases up to 30% SS

content. This suggests that the optimum SS level, varies with the pulping process. IB strength increases by 90% for the CTMP source and by 34% for the TMP source with increasing SS content from 10% to 30% of the panel mass. Because no adhesive was used, this result was attributed to the adhesive properties of SS. The positive correlation between nitrogen content and panel IB (Figure 3.4.a, Table 3.4) suggests that proteins were involved in the bonding process. Lignin content also correlates positively with IB (Figure 3.4.b, Table 3.4). The pressing temperature of 210°C is within the observed range for wood welding (Ganne-Chédeville et al 2006) and well above the glass transition temperature of lignin (Rowell 2005). Thus, lignin and hemicellulose bonding by softening and cross-linking may have occurred. For the specific case of kraft lignin, this hypothesis was addressed in a previous report (Westin et al 2001). It was found that the addition of kraft lignin in wood-based panels decreased IB strength. The non-fibrous proportion of sludge may have interfered with interfiber bonding, thereby reducing bonding strength. Accordingly, a negative correlation between ash content and IB was found (Figure 3.4.c, Table 3.4). However, as shown in Figure 3.4.c, extreme kraft sludge contents strongly influenced the correlation coefficient, and therefore this result should be interpreted with caution. Adhesion due to microbial extracellular polysaccharides was also reported (Haag et al 2006).

The bending MOE and MOR are not significantly affected by SS:PS ratio (Table 3.3) because bending properties are less affected by adhesive performance than IB or TS (Maloney 1993). The TS of panels decreases by up to 92% with increasing SS content (Table 3.2, Figure 3.3). This can be partially explained by the adhesive effect of SS. Due to the strong correlation between IB and TS (Table 3.4), most significant correlations between IB and sludge chemical components are also found with TS. As in other natural adhesive (Pizzi 1989, Rowell 2005), SS adhesive bonds may not be water-resistant. However, our results show that these bonds are sufficient to increase dimensional stability.

**Table 3.2** Panel properties (standard deviation between brackets) made with primary sludge (PS) and secondary sludge (SS) from the three pulping processes.

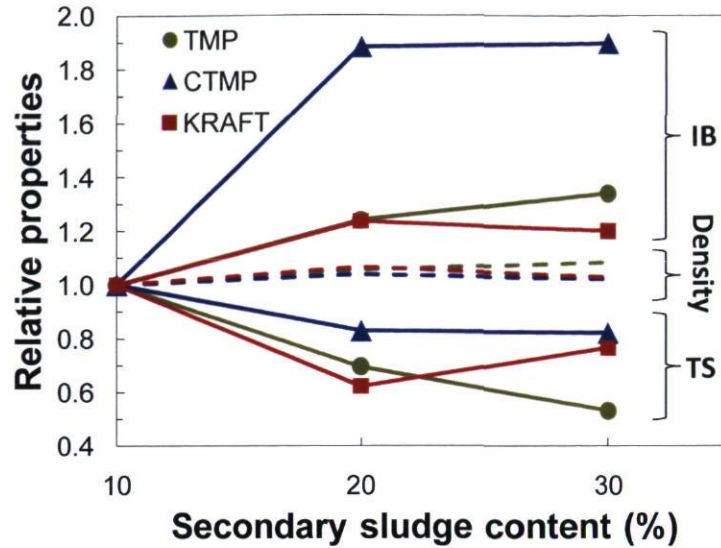
| <b>Pulping process</b> | <b>SS content (SS:PS ratio)</b> | <b>IB (MPa)</b> | <b>MOE (GPa)</b> | <b>MOR (MPa)</b> | <b>Density (kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>TS (%)</b> |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------------------------|---------------|
| <b>TMP</b>             | Low (1:9)                       | 0.96<br>(0.16)  | 2.03<br>(0.03)   | 11.4<br>(0.1)    | 1048<br>(4.4)                     | 50<br>(0.6)   |
|                        | Medium (2:8)                    | 1.19<br>(0.05)  | 1.96<br>(0.15)   | 11.6<br>(1.3)    | 1105<br>(26)                      | 34<br>(1.8)   |
|                        | High (3:7)                      | 1.29<br>(0.10)  | 2.58<br>(0.09)   | 14.4<br>(1.3)    | 1133<br>(34)                      | 26<br>(1.4)   |
| <b>CTMP</b>            | Low (1:9)                       | 0.86<br>(0.16)  | 2.57<br>(0.27)   | 15.0<br>(2.3)    | 1085<br>(37)                      | 39<br>(3.3)   |
|                        | Medium (2:8)                    | 1.61<br>(0.14)  | 2.74<br>(0.30)   | 16.0<br>(2.4)    | 1126<br>(35)                      | 32<br>(1.1)   |
|                        | High (3:7)                      | 1.63<br>(0.06)  | 2.36<br>(0.30)   | 13.4<br>(1.7)    | 1106<br>(34)                      | 32<br>(5.0)   |
| <b>KRAFT</b>           | Low (1:9)                       | 0.060<br>(0.01) | 1.10<br>(0.01)   | 6.7<br>(0.08)    | 925<br>(2.8)                      | 245<br>(1.4)  |
|                        | Medium (2:8)                    | 0.074<br>(0.01) | 0.97<br>(0.04)   | 5.6<br>(0.40)    | 985<br>(14)                       | 153<br>(7.8)  |
|                        | High (3:7)                      | 0.072<br>(0.01) | 0.60<br>(0.01)   | 4.0<br>(0.05)    | 951<br>(6.4)                      | 187<br>(4.2)  |

Number of repetitions in appendix 1; Properties adjusted according to Equation (1); **TS**, 24-hours water immersion.

**Table 3.3** ANOVA results and selected contrasts (*F* values) on sludge panel properties.

| <b>Source of variation</b> | <b>IB</b> | <b>MOE</b>       | <b>MOR</b>       | <b>TS</b>         |
|----------------------------|-----------|------------------|------------------|-------------------|
| SS content                 | 36**      | <1 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> | 279**             |
| Linear effect              | 45**      | <1 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> | 302**             |
| Residual effects           | 9.8**     | <1 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> | 255**             |
| Pulping process            | 283**     | 140**            | 73**             | 5175**            |
| TMP vs. CTMP               | 19**      | 16**             | 11**             | 2.8 <sup>NS</sup> |
| TMP vs. KRAFT              | 360**     | 162**            | 79**             | 8144**            |
| CTMP vs. KRAFT             | 522**     | 267**            | 141**            | 8413**            |
| SS content x Pulp. proc.   | 11**      | 7.8**            | 3.8*             | 117**             |

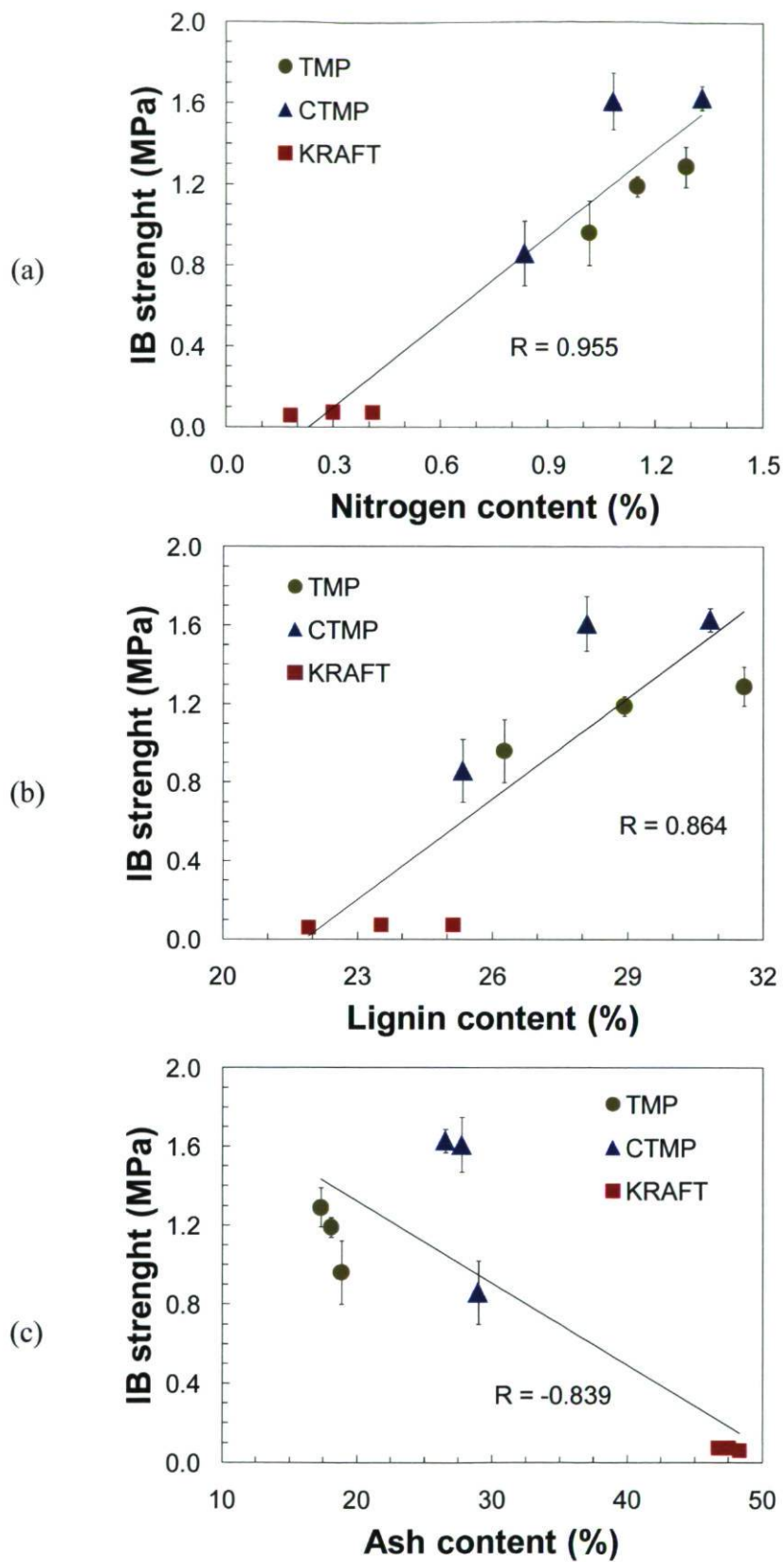
\*\* Significant at 0.01 probability level; \* Significant at 0.05 probability level; <sup>NS</sup> Not significant at 0.05 probability level.

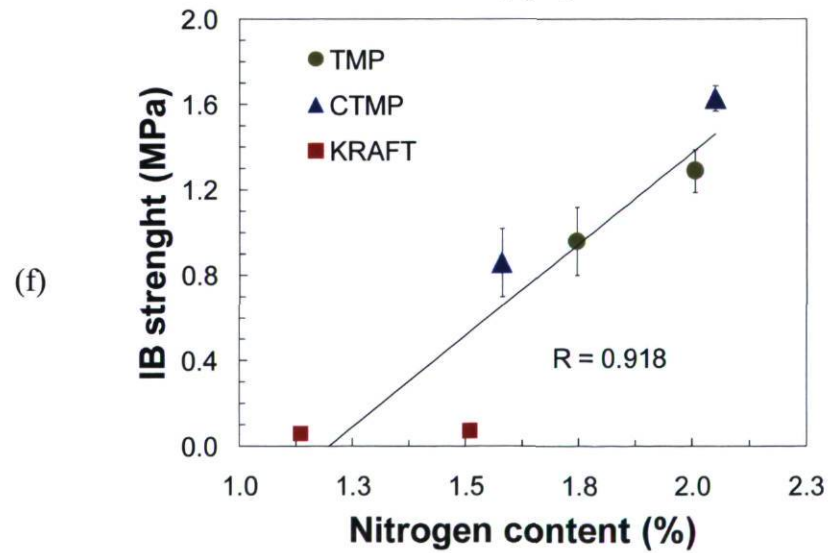
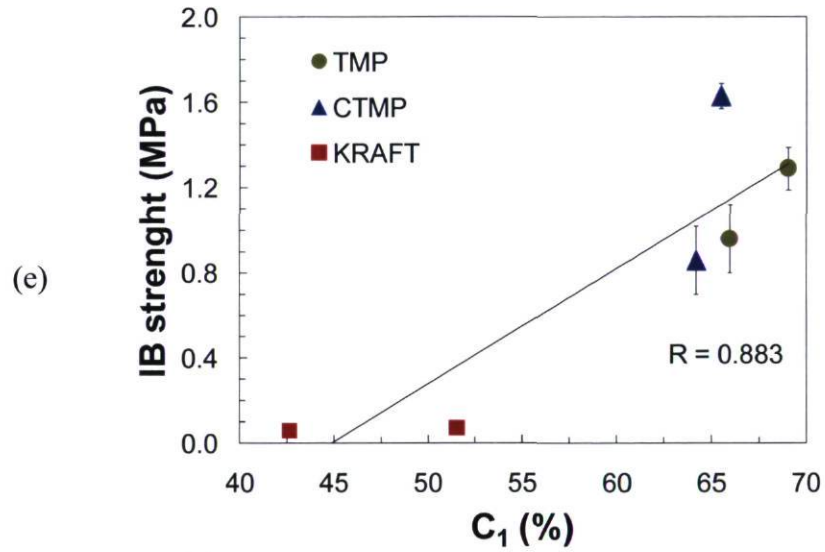
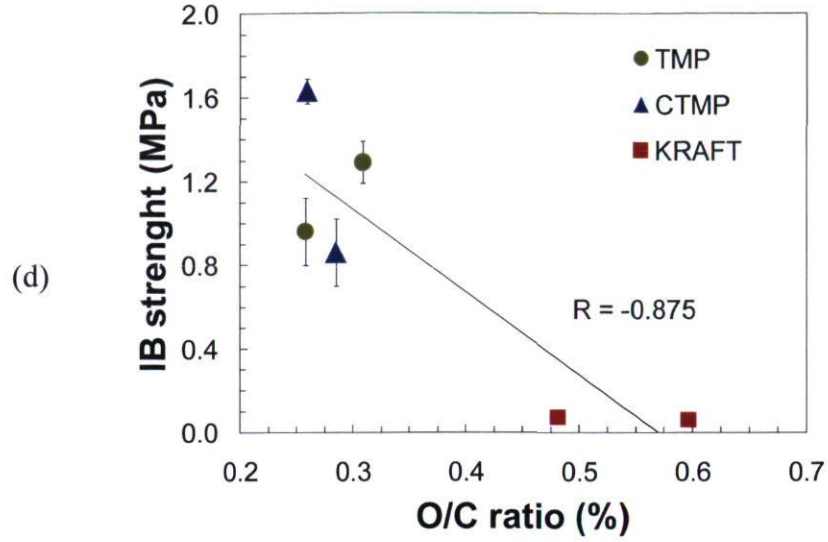


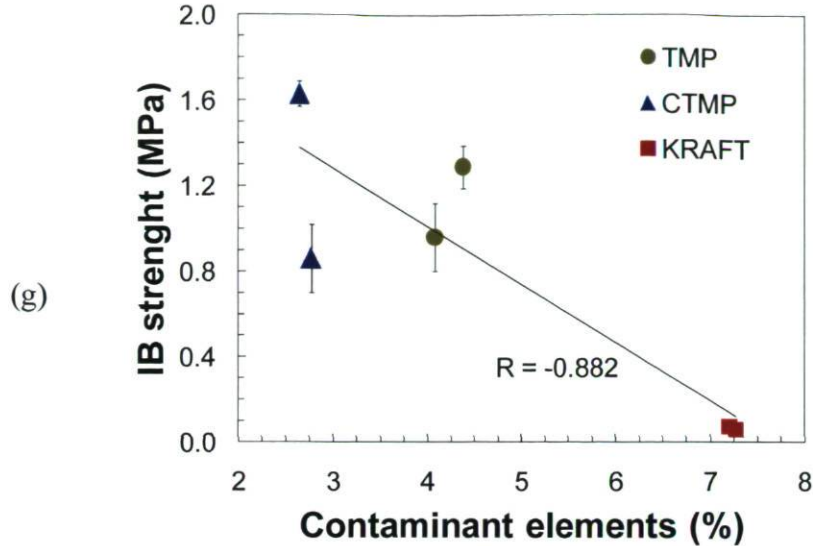
**Figure 3.3** Relative variation in internal bond strength (IB) and thickness swell (TS) of the binderless sludge panels made with the three pulping processes with increasing secondary sludge (SS) content.

### 3.5.3 Effect of the pulping process on panel properties

The pulping process significantly affects all measured properties of the panels (Table 3.3). Use of the CTMP sludge results in the highest mechanical properties, and TMP and CTMP give similar TS, whereas the kraft sludge results in the lowest properties (Table 3.2 and Table 3.3). Because no adhesive was used, these differences can be explained by the chemical composition of the sludge (Table 3.1). The kraft sludge has high ash content, which most probably affected the adhesion efficiency (Figure 3.4.c). It also contains low proportions of nitrogen and lignin, substances that correlate with IB strength. Accordingly, the highest IB strength was expected in panels made with TMP sludge, because it contains more nitrogen and lignin and less ash, although the CTMP panels are stronger (Table 3.2). The high extractive content of the TMP sludge (Table 3.1) would be one plausible explanation, but no significant correlation was found between extractives and IB (Table 3.4).







**Figure 3.4** Internal bond strength (IB) of the binderless sludge panels as a function of (a) nitrogen content from elemental analysis, (b) lignin content, (c) ash content, (d) oxygen-to-carbon (O/C) ratio from the XPS results, (e)  $C_1$  component, (f) nitrogen content from the XPS results, and (g) contaminant elements (non-organic) obtained by XPS (error bars represent  $\pm 1$  standard deviation, error bars for the kraft series are smaller than marker size).

The CTMP panels show the best bending properties, whereas the panels made with kraft again show the worst. However, the panels made with kraft sludge performed better on bending properties than on IB and TS compared to the other pulping processes. This result is explained by the greater length of kraft sludge fibers (Figure 3.2), which builds bending strength and compensates for its low adhesive properties. Accordingly, the greater MOE and MOR of the CTMP sludge over the TMP (Table 3.2, Table 3.3) can be explained by its greater average fiber length (Figure 3.2) and better cohesiveness. The significant interaction between the pulping process and the SS:PS ratio indicates that the effect of SS content varies with the pulping process. The pulping process significantly affects TS (Table 3.3). The kraft panels were unstable compared to the TMP and CTMP panels (Table 3.2). This low performance is attributed to the high hydrophilic nature and low self-bonding ability of kraft sludge, as discussed above. Based on the pulping process, the kraft sludge fibers are superior in terms of fiber quality. However, with the exception of the fiber length effect on

bending properties, the properties of the sludge panels do not increase with increasing fiber quality.

**Table 3.4** Pearson's correlation coefficients between internal bond (IB) strength and thickness swell (TS) of panels and selected chemical characteristics.

|   | <b>IB</b>            |                     | <b>TS</b>            |                      |
|---|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
|   | Sludge               | Panels              | Sludge               | Panels               |
| IB  |                      | 1                   |                      |                      |
| TS  |                      | -0.923**            |                      | 1                    |
| <b>BULK CHEMICAL COMPOSITION (SLUDGE)</b> |                      |                     |                      |                      |
| Ash                                       |                      | -0.839**            |                      | 0.932**              |
| Cellulose                                 |                      | 0.053 <sup>NS</sup> |                      | 0.036 <sup>NS</sup>  |
| Pentosans                                 |                      | -0.802**            |                      | 0.882**              |
| Lignin                                    |                      | 0.864**             |                      | -0.825**             |
| Extractives                               |                      | 0.374 <sup>NS</sup> |                      | -0.530 <sup>NS</sup> |
| Nitrogen                                  |                      | 0.955**             |                      | -0.956**             |
| <b>SURFACE CHEMISTRY (XPS)</b>            |                      |                     |                      |                      |
|   | <b>IB</b>            |                     | <b>TS</b>            |                      |
|   | Sludge               | Panels              | Sludge               | Panels               |
| O/C                                       | -0.867*              | -0.874*             | 0.979**              | 0.978**              |
| N <sub>1s</sub>                           | 0.834*               | 0.918**             | -0.924**             | -0.869*              |
| Other elements                            | -0.928**             | -0.882*             | 0.992**              | 0.925**              |
| C <sub>1</sub>                            | 0.275 <sup>NS</sup>  | 0.883*              | -0.611 <sup>NS</sup> | -0.988**             |
| C <sub>2</sub>                            | 0.028 <sup>NS</sup>  | -0.869*             | 0.335 <sup>NS</sup>  | 0.974**              |
| C <sub>3</sub>                            | -0.707 <sup>NS</sup> | -0.887*             | 0.927**              | 0.992**              |

\*\* Significant at 0.01 probability level; \* Significant at 0.05 probability level; <sup>NS</sup> Not significant at 0.05 probability level.

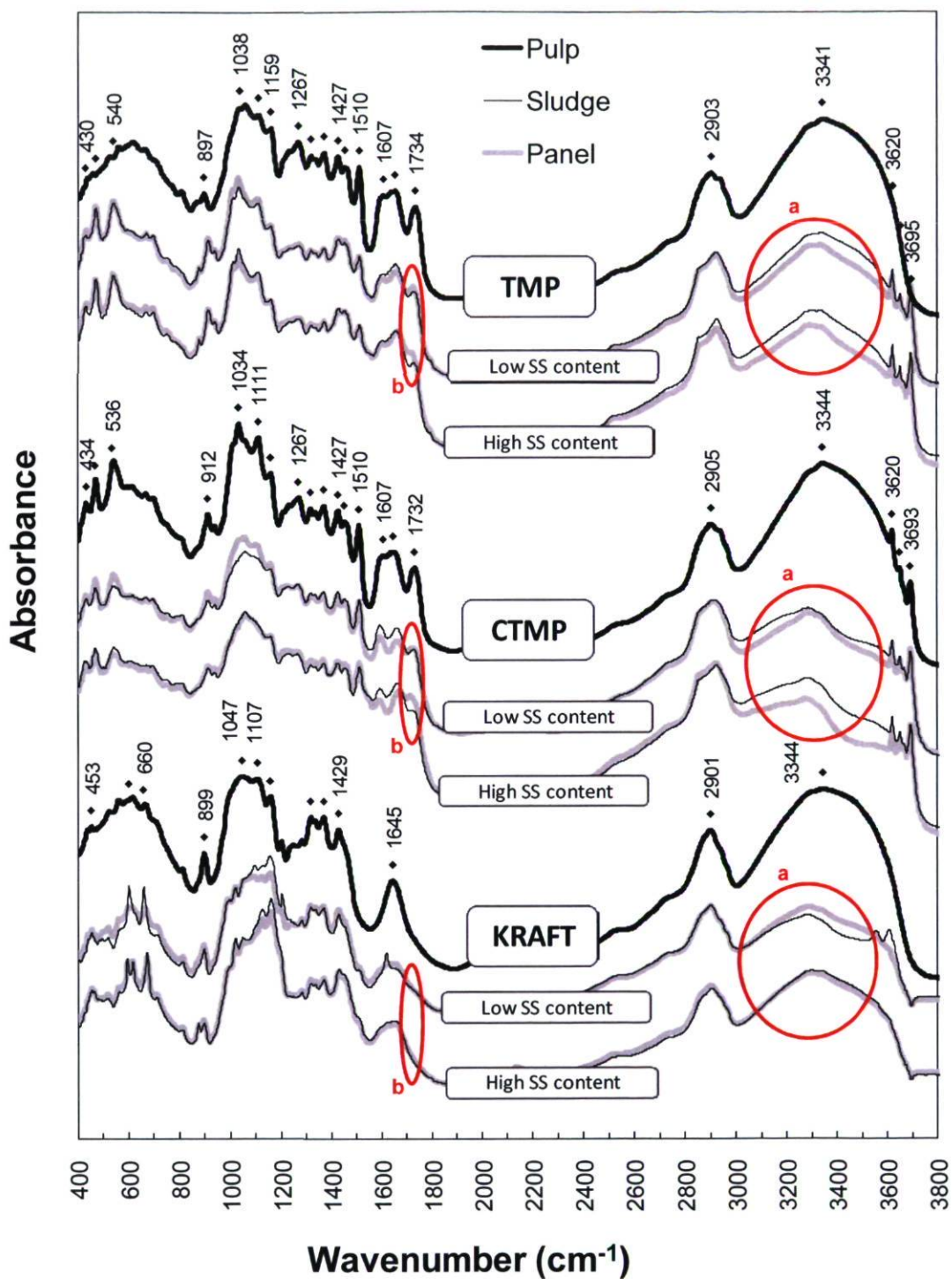
### 3.5.4 Bonding properties of sludge

FTIR and XPS analyses were performed to better understand the adhesive properties of sludge. Pulp spectra are given for comparison. Typical IR vibration bands were identified according to the literature on wood and pulp (Bouafif et al 2008, Pandey 1999, Pandey and



Theagarajan 1997). These bands are observed in all spectra (Figure 3.5). The broad band centered at  $3344\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the O-H and N-H bond-stretching vibrations. The methyl/methylene pure stretching vibration of C-H bonds appears at  $2900\text{ cm}^{-1}$ . The absorption band at  $1734\text{ cm}^{-1}$  emanates from the stretching vibration of unconjugated carbonyl groups (C=O) of wood lignin and extractives. The band at  $1510\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the aromatic skeleton vibrations in lignin and the band at  $1607\text{ cm}^{-1}$  is a contribution from both the aromatic skeleton and the C=O group vibrations in lignin. The band at  $1454\text{ cm}^{-1}$  is associated with both C-H asymmetric deformation and the aromatic skeleton vibrations in lignin. The band at  $1653\text{ cm}^{-1}$  emanates from the H-O-H bond angle vibration (Olsson and Salmén 2004). The  $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  region of the IR spectra is called the “fingerprint” (Pavia et al 1979), and bands in this region are assigned to various complex vibration modes in wood carbohydrates and lignin. In good agreement with the chemical compositions in Table 4.2, lignin peaks ( $1734, 1607, 1510, 1454, 1267\text{ cm}^{-1}$ ) are seen in the TMP pulp and CTMP paper spectra and are weak or absent in the kraft pulp spectra. However, no lignin peaks are seen in the kraft sludge spectra, although 20-36% of Klason lignin was measured. As previously reported (Jackson and Line 1997) and discussed above, acid extraction methods may overestimate lignin content in sludge.

The TMP and CTMP sludge spectra and the CTMP pulp spectra show six additional peaks not assigned to wood (3 peaks below  $700\text{ cm}^{-1}$  and 3 above  $3500\text{ cm}^{-1}$ ). These bands were reported for kaolinitic clay (Saikia et al 2003), a common filler in paper formulation. The low SS content kraft sludge spectra show a sharp doublet at  $660$  and  $600\text{ cm}^{-1}$  and another sharp band at  $1618\text{ cm}^{-1}$ . These bands were reported for calcium sulfate (Wightman et al 2004), a common filler in pulp and paper production. Another difference between the pulp and sludge spectra is the  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  band intensity and shape. This region of IR spectra strongly depends on sorbed water, which typically appears as a strong band centered at  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Chen et al 1998). Although SS contains proteins (Cetin and Erdinçler 2004), typical bond vibration bands for protein were not identified in the sludge spectra. The main reported bands for the protein peptide bond are  $3300, 3100, 1690\text{-}1600, 1575\text{-}1480, 1301\text{-}1229, 767\text{-}625, 800\text{-}640, 606\text{-}537,$  and  $200\text{ cm}^{-1}$  (Haris and Chapman 1994). One problem is that these absorption bands overlap with those of wood.



**Figure 3.5** FTIR-DRIFT spectra of pulp, sludge, and binderless sludge panels made with the three pulping processes and two secondary sludge (SS) contents.

The spectra of sludge (before hot-pressing) and panels (after hot-pressing) were compared to provide information on chemical changes with hot-pressing. Differences were seen in two zones: 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  (noted "a" on Figure 3.5) and 1735-1710  $\text{cm}^{-1}$  (noted "b" on Figure 3.5). These differences are seen at low SS content in TMP and CTMP samples, are greater at high SS content, and are not seen in kraft samples. In good agreement with the IB strength of panels, this result suggests that some chemical bonds were formed in low SS content TMP and CTMP panels, that more bonds were formed at high SS content, and that very few bonds were formed in kraft panels. Intensity and shape variations in the 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$  region suggest changes in water content or the hydrogen bond pattern (Chen et al 1998). However, hydrogen bond bands are always overlapped by the broad band associated with water, centered at 3400  $\text{cm}^{-1}$  (Chen et al 1998). Nevertheless, the intensity of the 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  band decreases as panel IB strength increases and TS decreases. It is suspected that hydrogen bonds were formed within the material during hot-pressing, reducing the polar groups available for water molecules to bond with. Changes at 1735-1710  $\text{cm}^{-1}$  may result from a frequency shift in the carbonyl (C=O) bond vibrations that lengthen when engaged in hydrogen bonding (Pavia et al 1979). Because the 210°C pressing temperature was above the softening point for amorphous wood polymers, changes in the 1735-1710  $\text{cm}^{-1}$  region may also be related to hemicelluloses and lignin. FTIR detected some chemical bond changes, but was unable to provide more information about the SS bonding.

FTIR provided little information, and that information was qualitative only. In contrast, most XPS values correlate with the IB and TS of panels (Table 3.4). The oxygen-to-carbon (O/C) ratio was used to compare the proportion of lignin, carbohydrates, and extractives on fiber surface. The theoretical O/C ratio of pure cellulose is 0.83 (five oxygen atoms per six carbon atoms) (Bouafif et al 2008, Rowell 2005). The O/C ratio ranges from 0.3 to 0.4 for lignin and is around 0.1 for extractives (Bouafif et al 2008, Rowell 2005). Accordingly, the lignin-free, cellulose-rich, and low-extractive content kraft pulp has the highest O/C ratio among the three pulps, at 0.71 (Table 3.1, Table 3.5). A very similar O/C ratio of 0.72 was reported for comparable pulp (Bouafif et al 2008). On the other hand, the high-lignin, high-extractive content TMP pulp has the lowest O/C ratio, at 0.30. It is slightly lower than the 0.38 reported for comparable pulp (Koljonen et al 2003). However, 0.28-0.35 was reported

for softwood particles (Bouafif et al 2008). The CTMP pulp O/C ratio is in between those of the TMP and kraft pulp, at 0.49. A similar value of 0.51 was reported (Koljonen et al 2003).

The negative correlation between O/C ratio and IB strength (Figure 3.4.d) suggests that the proportion of lignin, carbohydrates, and functional groups on the fiber surface affected bonding properties. A low O/C ratio indicates high lignin or extractives content on the fiber surface. A high O/C ratio indicates high cellulose content on the fiber surface, with many polar groups available for bonding, such as hydroxyls (OH). The negative coefficient of correlation between IB and O/C ratio indicates that this effect cannot explain the mechanism of adhesion in sludge panels. However, as discussed above, extreme values for kraft sludge influenced the correlation coefficient, and therefore this result should be interpreted with caution. The  $C_{1s}$  peak was deconvoluted into three components according to degree of oxidation:  $C_1$  refers to unoxidized carbon (i.e., C-C, C-H),  $C_2$  corresponds to carbon with one bonded oxygen (i.e., C-O), and  $C_3$  is assigned to carbon with two bonds to oxygen (i.e., O-C-O and C=O) (Bouafif et al 2008, Rowell 2005). Accordingly, the  $C_1$  component arises mainly from lignin and extractives, and  $C_2$  and  $C_3$  mainly from carbohydrates (Bouafif et al 2008, Rowell 2005). According to reported values (Bouafif et al 2008), the lignin-free, cellulose-rich kraft pulp has the lowest  $C_1$  component and the highest  $C_2$  and  $C_3$  components among the three pulps (Table 3.5). Carbon peak proportions of the TMP and CTMP pulps are similar, according to their similar carbohydrate and lignin contents (Table 3.1, Table 3.5). The  $C_1$  component, assigned to lignin and extractives, is the lowest for the kraft sludge because it has the lowest extractive content among the sludge samples (Table 3.1, Table 3.5).

**Table 3.5** Apparent concentration (atomic percent) of selected elements and carbon peak analysis (percent of peak area) obtained using XPS in pulp, sludge, and binderless sludge panels with two SS:PS ratio.

| Pulping process           | TMP       |            | CTMP      |            | KRAFT     |            |      |      |      |
|---------------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------|------|------|
|                           | Low (1:9) | High (3:7) | Low (1:9) | High (3:7) | Low (1:9) | High (3:7) |      |      |      |
| SS content (SS:PS ratio)  | Pulp      |            | Pulp      |            | Pulp      |            |      |      |      |
|                           |           |            |           |            |           |            |      |      |      |
| O/C                       | 0.30      | 0.27       | 0.25      | 0.49       | 0.31      | 0.27       | 0.71 | 0.71 | 0.50 |
|                           | sludge    | 0.26       | 0.3       | -          | 0.29      | 0.26       | -    | 0.60 | 0.48 |
|                           | panels    | -          | -         | -          | -         | -          | -    | -    | -    |
| N <sub>1s</sub> (at.%)    | 0.3       | 2.6        | 3.0       | 0.3        | 2.3       | 2.6        | 0.18 | 1.0  | 1.9  |
|                           | sludge    | 1.7        | 2.0       | -          | 1.6       | 2.1        | -    | 1.1  | 1.5  |
|                           | panels    | -          | -         | -          | -         | -          | -    | -    | -    |
| Inorganic elements (at.%) | 0.1       | 2.5        | 2.5       | 3.1        | 2.4       | 2.1        | 1.8  | 7.6  | 6.7  |
|                           | sludge    | 4.1        | 4.4       | -          | 2.8       | 2.6        | -    | 7.3  | 7.2  |
|                           | panels    | -          | -         | -          | -         | -          | -    | -    | -    |
| C <sub>1</sub> (% area)   | 40.2      | 57.0       | 51.2      | 42.7       | 51.1      | 52.8       | 9.4  | 35.4 | 46.8 |
|                           | sludge    | 66.0       | 69.1      | -          | 64.2      | 65.5       | -    | 42.7 | 51.6 |
|                           | panels    | -          | -         | -          | -         | -          | -    | -    | -    |
| C <sub>2</sub> (% area)   | 44.6      | 33.6       | 39.4      | 45.9       | 38.6      | 36.3       | 64.4 | 46.8 | 38.4 |
|                           | sludge    | 27.3       | 24.4      | -          | 28.8      | 27.6       | -    | 42.0 | 35.5 |
|                           | panels    | -          | -         | -          | -         | -          | -    | -    | -    |
| C <sub>3</sub> (% area)   | 9.9       | 6.5        | 7.1       | 8.3        | 7.2       | 7.9        | 24.7 | 14.8 | 11.9 |
|                           | sludge    | 3.9        | 4.0       | -          | 4.4       | 4.5        | -    | 12.3 | 10.6 |
|                           | panels    | -          | -         | -          | -         | -          | -    | -    | -    |

Inorganic elements, may include Si, Al, Mg, Ca, Fe, S, Na, and P; Number of repetitions in appendix 1

For all panel formulations, the  $C_1$  component increases and  $C_2$  and  $C_3$  components decrease after hot-pressing (Table 3.5). This suggests that the lignin content on the fiber surface increases after hot-pressing, whereas carbohydrate content decreases. The glass transition temperature for lignin is largely exceeded at the pressing temperature used (210°C) (Rowell 2005). Consequently, lignin passes from a glassy to a rubbery state such that it can flow and its presence on the fiber surface may increase. None of the  $C_{1s}$  components of sludge (before hot-pressing) correlates with panel IB, whereas all the components of the panels are significantly correlated (Figure 3.4.e, Table 3.4). This indicates that changes in lignin content on fiber surface during hot-pressing affected the IB and TS.

Nitrogen is the third most abundant element on most sludge and panel sample surfaces. Nitrogen is found in proteins, but not in wood, and is about ten times more abundant on the sludge surface than on the pulp surface (Table 3.5). The nitrogen levels obtained with XPS and by the nitrogen analyzer confirm that nitrogen content is higher in SS than in PS, and that TMP has the highest nitrogen level and kraft the lowest. Nitrogen content values from XPS are systematically higher, and suggest that proteins are present on the fiber surface. In good agreement with the nitrogen concentrations obtained with the nitrogen analyzer (Figure 3.4.a), nitrogen content on the fiber surface correlates positively with IB and negatively with TS (Figure 3.4.f, Table 3.4).

Non-organic elements were detected on the fiber surface (Table 3.5), suggesting surface contamination. The surface concentrations of these elements correlate with the ash content (Table 3.1, Table 3.5). The most common are Si, Al, Mg, Ca, and Fe. The concentrations of these non-organic elements correlate negatively with IB (Figure 3.4.g) and positively with TS. As for ash content, contaminants on the fiber surface interfered with interfiber bonding and reduced panel performance.

The chemical characterization of sludge and XPS provided similar clues to explain the adhesive properties of sludge: proteins played an important role, as well as increased lignin

content on the fiber surface, whereas fiber surface contamination reduced bonding efficiency. FTIR detected some chemical changes, but was less useful than XPS.

### **3.6 Conclusion**

This study presents a comparative evaluation of binderless panels made from common sludge sources generated by the pulp and paper industry. Secondary-to-primary sludge ratio (SS:PS) and pulping process (TMP, CTMP, kraft) were investigated. Increasing SS proportion positively affected the IB strength and TS of panels but did not affect bending properties. IB strength of panels increased by up to 90% and TS improved by up to 92% with increasing SS content from 10% to 30%. Significant correlation coefficients were found between nitrogen content and IB, between lignin content and IB, and between ash content and IB. TS also correlated with nitrogen, lignin, and ash contents. FTIR and XPS results suggested that bonding could be attributed to increased protein and lignin content on the sludge fiber surface, whereas sludge fiber surface contamination reduced bonding efficiency. Significant variations in panel properties were measured across pulping processes. The CTMP panels had the highest mechanical properties and kraft the lowest. The TMP and CTMP panels were not significantly different in terms of TS and kraft panels ranked last. Only the TMP panel formulation at a SS:PS ratio of 3:7 met ANSI requirement for basic hardboard. All other formulations were not dimensionally stable enough to meet the standard.

## **CHAPITRE 4**

### **Panneaux de fibres de moyenne densité produits avec des boues papetières issues de différents procédés papetiers**

#### **4.1 Résumé**

La boue issue des usines de pâtes et papiers contient des fibres et peut ainsi être recyclée pour la production de panneaux de fibre de moyenne densité (MDF). Une étude comparative fut réalisée afin d'évaluer les propriétés de panneaux MDF faits avec des fibres de bois mélangées avec de la boue provenant de différentes sources. Un plan d'expérience factoriel dans lequel les facteurs sont le procédé papetier de l'usine (PTM, PCTM, kraft) et la proportion de fibres remplacées par de la boue (0%, 25%, 50%, 75%) fut réalisé. Les fibres de bois furent produites avec des copeaux de bouleau blanc, une espèce sous utilisée. La composition chimique, la distribution de longueur, le pH et la capacité tampon des boues furent mesurés. Les propriétés physiques et mécaniques des panneaux MDF diminuent généralement de façon linéaire avec la proportion de boue. Des corrélations furent observées entre plusieurs propriétés des panneaux et la proportion de fibres dans les panneaux. Les sources PTM et PCTM ont mené à des panneaux de qualité similaire tandis que les panneaux issus de la boue kraft sont de moindre qualité. La quantité de boue qui peut être incorporée aux panneaux sans perte de qualité excessive varie selon le procédé papetier. À une teneur de 25% en boue, tous les panneaux rencontrent les normes de qualité ANSI pour les panneaux MDF à usage intérieur.

### **Medium density fiberboard produced using pulp and paper sludge from different pulping processes**

#### **4.2 Abstract**

Pulp and paper sludge can be recycled in the manufacture of medium density fiberboard (MDF) because it contains wood fibers. A comparative study was conducted to evaluate the properties of MDF made from wood fibers mixed with different pulp and paper sludge sources. A factorial design was used where factors were mill pulping process (TMP, CTMP, kraft) and percent of sludge mixed with wood fibers (0%, 25%, 50%, 75%). Wood fibers were obtained from paper birch wood, an underutilized species. Chemical composition, physical characteristics, pH, and buffer capacity of sludge were measured. MDF properties decreased mostly linearly with sludge content. Panel properties negatively correlated to the proportion of non-fibrous material, such as ash and extractives. TMP and CTMP sludge sources produced panels of similar quality and kraft sludge produced the lowest quality panels. It was concluded that the amount of sludge that can be incorporated into MDF without excessive decrease in panel quality depends on the pulping process. At



25% sludge content, all panels met ANSI's quality requirements for MDF used for interior applications.

### **4.3 Introduction**

Environmental protection is increasingly a priority for the forest products industry (AF&PA 2006, Industrie Canada 2006, UNECE/FAO 2008). Solid waste disposal costs are rising almost everywhere due to decreasing landfill space, public opposition and stricter regulatory pressure (AF&PA 2006, Amberg 1984, Mahmood and Elliott 2006). For this and other reasons, many companies have adopted strategies to develop beneficial uses for solid waste.

Sludge is the largest by-product of the pulp and paper industry (Smook 2002). It contains papermaking fibers as the principal organic component, as well as papermaking fillers, pitch, lignin by-products, inert solids rejected during chemical recovery processes and ash (Geng et al 2007a, Ochoa de Alda 2008, Smook 2002). Sludge generated by the European pulp and paper industry accounts for about 4.3% of final mill production (Ochoa de Alda 2008). Similarly, in the province of Québec, Canada, sludge production accounted for about 4.8% of mill production in 2006 (MDDEP 2007, MRNFQ 2007). Given the size of the pulp and paper industry, large amounts of sludge are generated.

Between 1995 and 2007, global production of medium density fiberboard (MDF) increased by 18% per year on average (FAO 2010). Due to its increasing production capacity and decreasing forest resources, the MDF industry needs new and more cost efficient fiber supplies (Industrie Canada 2006, UNECE/FAO 2008, Xing et al 2007, 2006a, 2006b). Pulp and paper sludge contains wood fibers and could therefore be recycled for MDF manufacturing. However, variation in fiber sources affects MDF processing and properties (Xing et al 2007, 2006a, 2006b).

Recent studies have proposed recycling pulp and paper sludge in wood-based panels (Davis et al 2003, Geng et al 2006, 2007a, 2007b, Taramian et al 2007). Geng et al (2007a) manufactured MDF with different sludge-to-wood fiber mass ratios. Two sludge sources were compared: deinking sludge and combined sludge (mixed primary and secondary sludge) from a mill that used a thermomechanical pulping process. Panel mechanical properties decreased with increasing sludge proportion. At the same sludge proportion, better panel mechanical properties were produced with combined sludge than deinking sludge. The addition of deinking sludge positively impacted panel dimensional stability. These results were attributed to differences in fiber length, ash content and acidity characteristics of the sludge. Taramian et al (2007) compared properties of particleboard made with different sludge-to-wood fiber mass ratios. Sludge was collected from a mill using chemimechanical and neutral sulphite semichemical pulping processes. They found that sludge proportion had a negative impact on mechanical properties, and in some circumstances a positive impact on dimensional stability. Davis et al (2003) investigated the properties of MDF with added deinking pulp and paper sludge. They evaluated the effect of three sludge components on the mechanical and physical properties of panels: fine content, kaolin coating clay content and calcium carbonate content. Coating clay content was the primary factor affecting mechanical properties and water immersion performance, exhibiting a negative linear effect.

The pulping process has an important impact on pulp chemical composition, and therefore fiber properties (Clark 1985, Smook 2002). For example, the chemical composition of fibers from high-yield pulping processes, such as thermomechanical pulping (TMP), is roughly similar to that of non-processed wood. Low-yield pulping processes, such as the chemical kraft process, remove most of the lignin from the cell wall. This produces high quality cellulose-rich fibers used in high quality and high resistance papers. The quality of fibers from intermediate yield pulping processes, such as chemico-thermomechanical pulping (CTMP), lies in between those of TMP and kraft fibers in terms of chemical composition and properties.

Previous studies on the recycling of pulp and paper sludge for MDF were conducted on deinking sludge and/or sludge from a single mill (Davis et al 2003, Geng et al 2007a). Differences in the pulping processes are expected to have a substantial influence on sludge chemical composition. To better evaluate available sludge sources in the pulp and paper industry, the effect of specific pulping processes must be considered. In this study, the properties of MDF made from wood fibers mixed with different contents of sludge from three pulping processes (TMP, CTMP, kraft) are compared. The overall objective is to evaluate the effect of pulping process on MDF properties and to better understand the relationship between sludge characteristics and panel properties.

## **4.4 Material and methods**

### **4.4.1 Material collection and refining**

Pulp and paper sludge was collected from three mills that use different pulping processes: thermomechanical pulping (TMP), chemico-thermomechanical pulping (CTMP) and kraft pulping. Material was collected as described in chapter 3 (Migneault et al 2011). Primary and secondary sludge are generally combined in the dewatering process (Smook 2002), and the secondary-to-primary ratio varies across and within mills. For better comparison, all sludge sources were combined to a constant secondary-to-primary sludge mass ratio of 1:9. Thus, the sludges used in this study are made of 10% secondary sludge and 90% primary sludge. High primary sludge content was selected because secondary sludge contains very few fibers (Smook 2002). All three mills use softwood chips from similar species (mainly spruce and/or balsam fir and/or pine). Paper birch chips were collected for use as wood fibers. Paper birch (*betula papyrifera*) was selected because it is currently one of the most available and underutilized species in Québec's public forests (CEGFPQ 2004, MRNFQ 2007). Because of its availability, it is considered by the wood industry to be an important species for years to come.

The pH of raw sludge varies between 5.5 and 7.5, with the exception of kraft sludge, which has a pH over 12. Because urea-formaldehyde resin used in MDF manufacturing may not polymerize adequately in this very alkaline environment (Rowell 2005), kraft sludge was neutralized using sulphuric acid. The pH was lowered to a level similar to that of other sludge sources, with about 200 mL of 20% volume sulphuric acid solution per kg of wet sludge (at about 30% consistency).

The sludge was then refined and dried in a MDF pilot plant as described in chapter 3 (Migneault et al 2011). The mechanical refining process separates these clumps into individual fibers (Geng et al 2007a). Then resin can be applied evenly on sludge particles. The refining also transforms wood chips contained in primary sludge into individual fibers. More important, TMP refiner is available in all MDF plants. Refined sludge was then discharged through a blowline and dried by a flash tube dryer at 150°C for 8 seconds to a moisture content of about 15±5%. Refined sludge was then further dried in a rotary dryer at 70°C for 15 minutes to a moisture content of 3±1%. White birch chips were processed using the same methods to those for sludge, but using a smaller gap between refiner disc plates (0.5 mm instead of 1.5 mm).

#### **4.4.2 Sludge and fiber characterization**

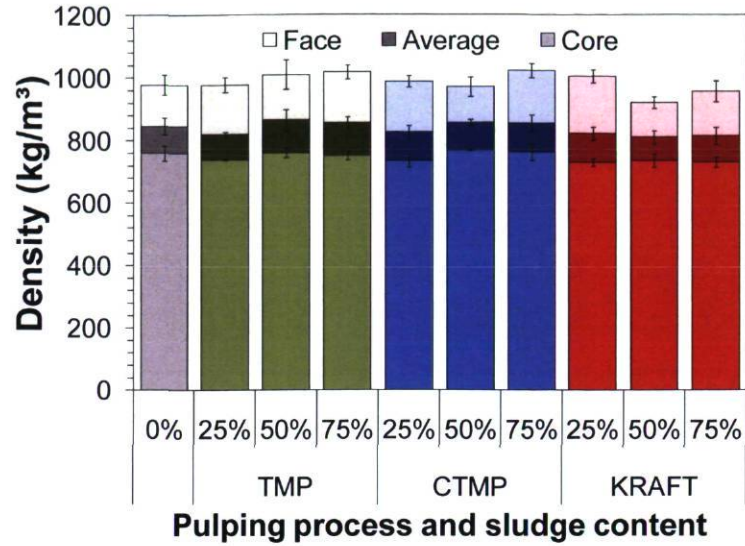
Samples were characterized for chemical composition and fiber length as described in Migneault et al (2011) (chapter 3). Buffering capacity and pH were measured as described in Xing et al (2006b). An aqueous extract was prepared by refluxing 6.25 g of dry furnish in 125 mL distilled water for 20 minutes. Extract solution was then passed through a filter paper using a vacuum, cooled at room temperature and diluted to 250 mL. Two extract solutions were prepared for each furnish type. Fifty mL of extract was then titrated to a pH of 3 using 0.025 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for alkaline buffering capacity or to a pH of 8 using 0.025 N NaOH solution for acid buffering capacity. The number of repetitions for all tests is given in appendix 1.

### 4.4.3 Panel manufacturing and testing

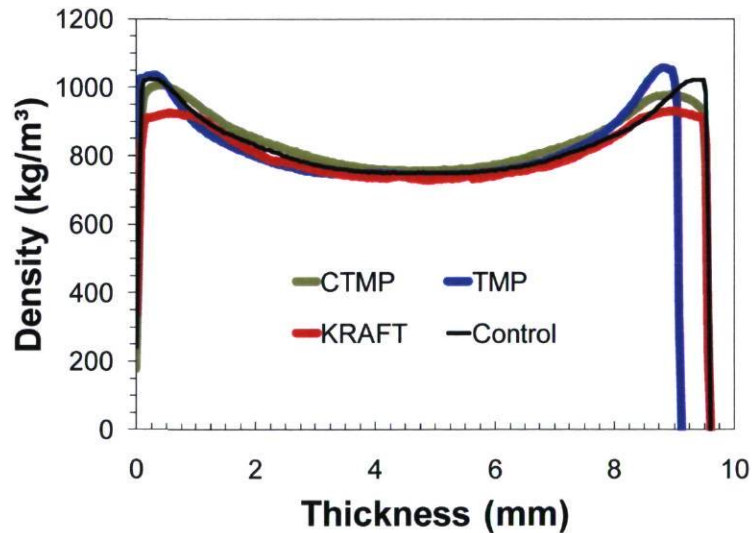
MDF panels were processed according to a 3<sup>2</sup> factorial design where factors were mill pulping process (TMP, CTMP, kraft) and dry mass percent of sludge mixed with wood fibers (0%, 25%, 50%, 75%). Processing conditions are shown in Table 4.1. The pressing schedule was optimized to obtain similar density profiles for all panels (Figure 4.1, Figure 4.2). Density profiles, with higher face than core density, are similar to those of many commercial MDF products. Resin, emulsion wax, and catalyst, were mixed and diluted to 50% consistency to reduce viscosity. The mixture was then applied to dry sludge and fibers mixtures in a conventional rotary drum blender mounted with a spray nozzle. Total furnish moisture content was 11%. Mats pressed in a Dieffenbacher hydraulic press having 1000 x 1000 mm plates.

**Table 4.1** Processing conditions for MDF

|                        |   |
|------------------------|---|
| Density                | 800 kg/m <sup>3</sup>   |
| Resin                  | Urea-formaldehyde (UF)<br>UL 232 from Arclin Canada, Sainte-Thérèse<br>12% (resin/fiber and sludge, dry-based mass) |
| Emulsion wax           | EW58A, Hexion Canada, Lévis<br>0.5% (wax/fiber and sludge, dry-based mass)  |
| Catalyst               | 0.25% NH <sub>4</sub> CL (catalyst/resin, dry-based mass)   |
| Panel size             | Mats formed in a 460 x 560 mm wood box  |
| Panel target thickness | Pressed to 10 mm, sanded to 9.5 mm  |
| Pressing temperature   | 180°C   |
| Pressing time          | 5.5 minutes, including closing and opening steps  |
| Number of repetitions  | 3   |



**Figure 4.1** Average, core and face density of MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes.



**Figure 4.2** Examples of density profiles of MDF made from wood fibers mixed with 50% of pulp and paper sludge from three pulping processes (each curve is an average for 12 samples from the same panel).

Physical and mechanical properties of panels were measured according to ASTM D 1037 (ASTM 1999). Before testing, panels were conditioned to constant mass at a relative

humidity of 65% and at 20°C. Thickness swell (TS) specimens (150 x 150 mm), internal bond (IB) specimens at panel centre, specimens for bending modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE), and linear expansion (LE) specimens (152 x 76 mm) were cut. Finally, an analysis of variance (ANOVA) with multiple comparisons (contrasts) was conducted using SAS 9.2. To include the control panel in the statistical analysis, a Waller-Duncan multiple comparison test (5% significance level) was conducted.

## **4.5 Results and discussion**

### **4.5.1 Sludge and fiber chemical composition**

Chemical composition of sludge samples are presented in Table 4.2. Chemical composition of white birch is also presented. Typical values for softwoods are given for comparison with sludge (sludge are from softwood mills) (no softwood fibers were used in panel formulations). Cellulose, pentosans (part of the hemicelluloses) and lignin contents are roughly similar for the three pulping processes. Higher cellulose and lower lignin contents were expected from kraft sludge because the kraft process removes most of the lignin from the cell wall (Clark 1985). This result could be explained by the fact that sludge contains many undefibrated fibers such as small chips. It may also contain lignin by-products. It should be noted that these methods were designed for wood substance, not sludge, and therefore results may have been interfered with by other phenol-like molecules not found in wood, resulting in a total material slightly higher than 100% in the case of kraft sludge (Table 4.2). In all cases, ash content is much higher than typical values found in softwoods. For CTMP and kraft sludge samples, extractives content is lower than typical values found in softwoods, and the TMP sludge sample contains a very high extractives proportion. These values (ash and/or extractives) show that all sludge samples contain large proportion of non-fibrous material. Assuming that these non-fibrous materials would have a negative impact on panel properties, TMP and CTMP sludges would be better candidates for panel manufacturing than kraft sludge. Cellulose, pentosans, and lignin contents are slightly

lower than typical softwood values because sludge contains large proportion of non-fibrous material. The greatest difference between softwood and sludge is ash content.

**Table 4.2** Chemical composition, physical characteristics, and pH characteristics of the different materials.

|  | Birch fibers <sup>a</sup> | Softwood fibers <sup>b</sup> | Sludge from |      |       |
|--|---------------------------|------------------------------|-------------|------|-------|
|  |                           |                              | TMP         | CTMP | KRAFT |
| <b>CHEMICAL COMPOSITION</b>  |                           |                              |             |      |       |
| Cellulose (%)  | 45 <sup>a</sup>           | 44.4±1.5 <sup>d</sup>        | 34.8        | 42.8 | 39.2  |
| Pentosans (%)  | 23 <sup>a</sup>           | 12.3±1.0 <sup>d</sup>        | 5.0         | 6.3  | 7.6   |
| Lignin (%)   | 18 <sup>a</sup>           | 28.5±1.5 <sup>d</sup>        | 26.3        | 25.3 | 21.9  |
| Extractives (%)  | 5.0 <sup>a</sup>          | 6.3±1.5 <sup>d</sup>         | 16.1        | 2.78 | 1.15  |
| Ash test <sup>c</sup> (%)  | 0.3 <sup>a</sup>          | 0.3±0.1 <sup>d</sup>         | 18.8        | 29.0 | 48.3  |
| <b>PHYSICAL CHARACTERISTICS</b>  |                           |                              |             |      |       |
| Bulk density ( $kg/m^3$ )  | 30.2                      | 25.5 <sup>e</sup>            | 44.6        | 29.2 | 25.1  |
| Average fiber length (mm)  | 1.19                      | -                            | 0.39        | 0.45 | 1.09  |
| Fines percent ( $length < 200 \mu m$ )                                   | 2.0                       | -                            | 17.3        | 14.2 | 2.5   |
| <b>pH CHARACTERISTICS</b>  |                           |                              |             |      |       |
| pH   | 3.86                      | 3.86 <sup>e</sup>            | 5.83        | 4.90 | 5.30  |
| Alkaline buffering capacity<br>( $mmol H_2SO_4/100 g$ oven-dried sample) | 1.94                      | 1.62 <sup>e</sup>            | 5.94        | 3.88 | 2.44  |
| Acid buffering capacity<br>( $mmol NaOH/100 g$ oven-dried sample)        | 3.94                      | 4.51 <sup>e</sup>            | 2.06        | 2.85 | 1.75  |

<sup>a</sup> paper birch wood, from Rowell (2005); <sup>b</sup> for comparison only (not used in panel formulations); <sup>c</sup> mass after combustion at 525°C; <sup>d</sup> averages (wood): spruce-pine-fir, from Rowell (2005); <sup>e</sup> averages (fibers): spruce and pine, from Xing et al (2006b); Number of repetitions in appendix 1; Oven-dry mass basis.



### **4.5.2 Sludge and fiber physical characteristics**

Physical characteristics of the different sludge samples are presented in Table 4.2. In terms of fiber length, the kraft sludge is the best candidate for MDF manufacturing because it has the highest average fiber length and the lowest fines proportion. This was expected, because chemical defibration produces fewer fines and longer fibers than mechanical defibration (Clark 1985). The average kraft sludge fiber length is acceptable, since it is similar to that of birch fibers used as virgin fibers in panel formulations. Sludge bulk density varies with pulping process (Table 4.2). Differences in bulk densities may be explained by pulp yield, fiber length and non-fibrous proportion. Bulk density decreases with decreasing pulp yield because part of the fiber cell wall is dissolved in chemical cooking (Clark 1985). Bulk density also decreases with increasing fiber length and decreasing fine percent because long fibers increase void volume, whereas fines have the opposite effect. The substantial differences in bulk densities demonstrate the influence of the pulping process on the physical characteristics of sludge. It also illustrates the large physical differences between the three sludge sources. Increased bulk density with increasing non-fibrous proportion (mainly ash) would be expected, but was not observed. Apparently, the effects of pulping process and fiber length were greater. Bulk density has practical implications for MDF processing in terms of mat thickness, and it also impacts MDF properties (Xing et al 2006b).

### **4.5.3 Sludge and fiber pH characteristics**

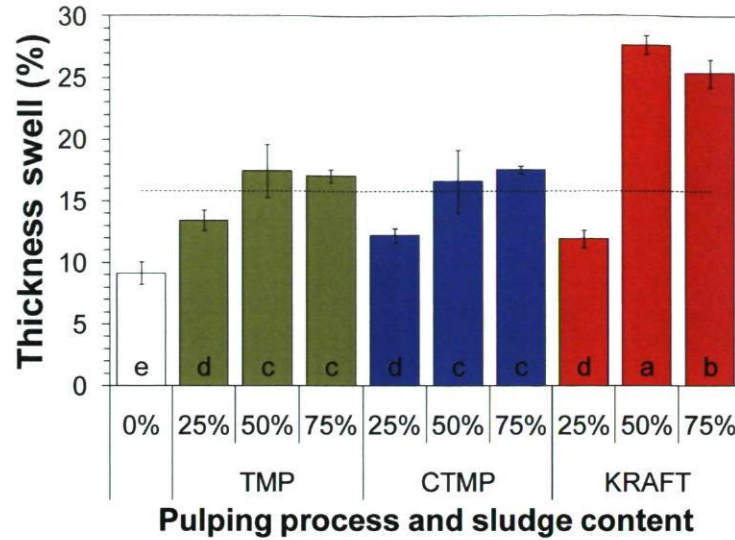
The pH characteristics of the different samples are presented in Table 4.2. An acid furnish is required for the UF resin to polymerize and build a strong cross-linked network (Rowell 2005). A pH value of about 4 to 5 or lower is recommended to obtain a reasonable pressing time (Maloney 1993, Rowell 2005). Birch fiber pH level is acceptable. Sludge pHs are higher than softwood fibers and are in the high end or higher than recommended values. Of the sludge sources, CTMP sludge is the best candidate in terms of pH for panel manufacturing, and TMP is the worst. The use of resin catalyst (such as ammonium chloride) is required with sludge due to its unfavourable pH. In this case, a low alkaline

buffering capacity is preferable. A high alkaline buffering capacity would not allow the catalyst to decrease the furnish pH. In terms of buffering capacity, the kraft sludge is the best candidate for panel manufacturing and the TMP is the worst. All sludges showed inferior pH characteristics compared to softwood fibers. The effect of the unfavourable pH characteristics of sludge on UF performance might be reduced by mixing them with wood fibers.

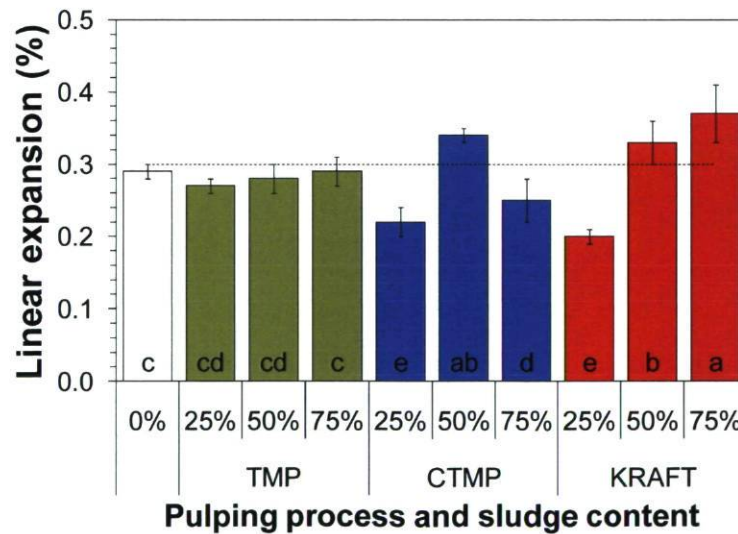
#### **4.5.4 Effect of sludge content on MDF physical properties**

TS (Figure 4.3) and LE (Figure 4.4) increase mainly linearly with increasing sludge content, with some higher order effects (Table 4.3). Increasing sludge content has a negative impact on TS for the three pulping processes. Comparing the effect of sludge content on TS with previous reports is difficult, given the diverging and conflicting results (positive effect, negative effect and no effect) (Geng et al 2007a, Taramian et al 2007). Statistical interactions between pulping process and sludge content reveal that the effect of sludge content varies with pulping process. Thus, the amount of wood fibers that can be replaced by sludge with acceptable TS or LE increase varies with the pulping process. TS increases from 0% to 50% sludge content, but little variation is observed with further sludge content increase.

Because the only difference between panel formulations is the type of sludge and fibers used, significant differences in physical properties must be explained by differences in sludge and fiber characteristics. The greater difference between the sludge sources in terms of chemical composition is proportional to the non-fibrous materials content (ash and/or extractives) (Table 4.2). Ash content significantly correlates with TS, showing a positive correlation coefficient of 0.78 (Table 4.4, Figure 4.5). LE correlates with fiber extractives content but not with ash content (Table 4.4).



**Figure 4.3** Thickness swell after 24 hours of soaking of MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted line represents ANSI requirement (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).



**Figure 4.4** Linear expansion (from 50% to 80% relative humidity) of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted line represents ANSI requirement (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).

**Table 4.3** ANOVA results and selected contrasts (*F* values) in MDF properties.

| Source of variation      | TS               | LE                | IB                | MOE              | MOR              |
|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Pulping process          | 74**             | 4.5*              | 268**             | 13**             | 18**             |
| TMP vs. CTMP             | <1 <sup>NS</sup> | 1.3 <sup>NS</sup> | 42**              | <1 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> |
| TMP vs. KRAFT            | 93**             | 3.3 <sup>NS</sup> | 506**             | 18**             | 28**             |
| CTMP vs. KRAFT           | 118**            | 8.7**             | 258**             | 20**             | 26**             |
| Sludge content           | 123**            | 47**              | 39**              | 66**             | 114**            |
| Linear effect            | 171**            | 60**              | 74**              | 132**            | 227**            |
| Residual effects         | 68**             | 35**              | 3.2 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> |
| Pulp. proc. x S. content | 25**             | 19**              | 15**              | 16**             | 9.3**            |

\*\* significant at 0.01 probability level; \* significant at 0.05 probability level; <sup>NS</sup> not significant at 0.05 probability level.

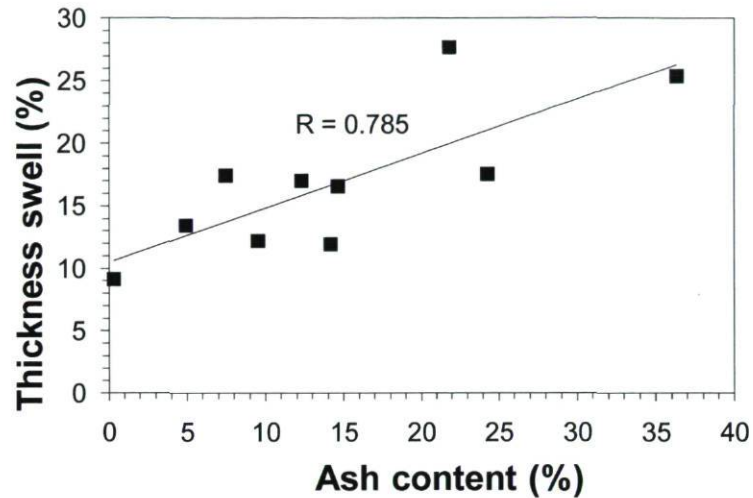
**Table 4.4** Pearson's correlation coefficients between MDF properties and fiber and sludge chemical composition.

|             | TS                   | LE                   | IB                   | MOE                  | MOR                  |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Cellulose   | 0.099 <sup>NS</sup>  | 0.520 <sup>NS</sup>  | 0.158 <sup>NS</sup>  | 0.526 <sup>NS</sup>  | 0.561 <sup>NS</sup>  |
| Pentosans   | -0.516 <sup>NS</sup> | -0.004 <sup>NS</sup> | 0.419 <sup>NS</sup>  | 0.769**              | 0.841**              |
| Lignin      | 0.285 <sup>NS</sup>  | -0.190 <sup>NS</sup> | -0.031 <sup>NS</sup> | -0.486 <sup>NS</sup> | -0.573 <sup>NS</sup> |
| Extractives | -0.627 <sup>NS</sup> | -0.817**             | 0.560 <sup>NS</sup>  | 0.159 <sup>NS</sup>  | 0.126 <sup>NS</sup>  |
| Ash test    | 0.784**              | 0.457 <sup>NS</sup>  | -0.916**             | -0.902**             | -0.919**             |

\*\* Significant at 0.01 probability level; \* Significant at 0.05 probability level; <sup>NS</sup> Not significant at 0.05 probability level. **Note:** Chemical compositions were obtained from mass weighted sums of white birch and sludge chemical compositions from Table 4.2.

The non-fibrous part of sludge may affect TS by two mechanisms: mechanical interference with UF bonds between fibers and chemical affinity of ash and polar extractives with water molecules. Ash contains atoms having strong affinity with water, such as Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Mg<sup>2+</sup> (Davis et al 2003). Sludge also has unfavourable pH and buffering capacity compared to wood fibers, which may reduce the quality of the UF resin cross-linking network, thereby decreasing dimensional stability. Cellulose and pentosans contents show a

moderate and negative correlation with TS (Table 4.4). In fact, most of the furnish characteristics show low correlation with MDF properties. One explanation for this result is that sludge and wood fibers have similar chemical composition, and only the ash and extractives differ greatly (Table 4.2). Thus, panel chemical composition varies greatly only in terms of ash and extractives contents.

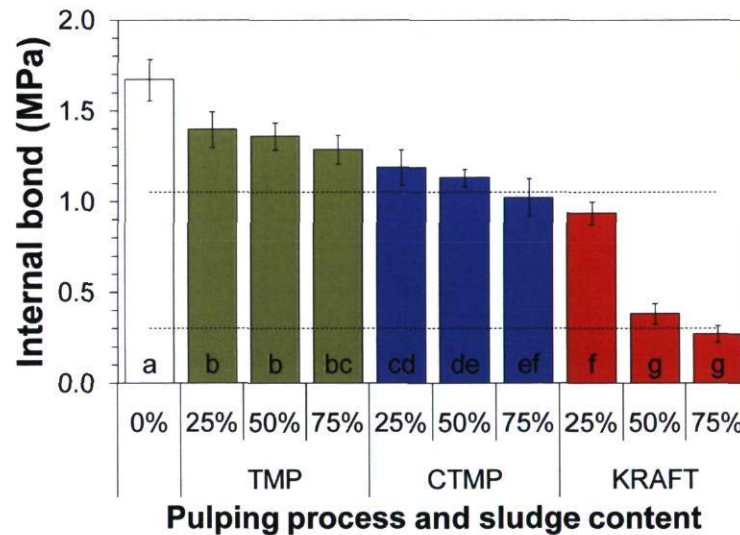


**Figure 4.5** Correlation between the 24 hours thickness swell of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes and sludge ash content

#### 4.5.5 Effect of sludge content on MDF mechanical properties

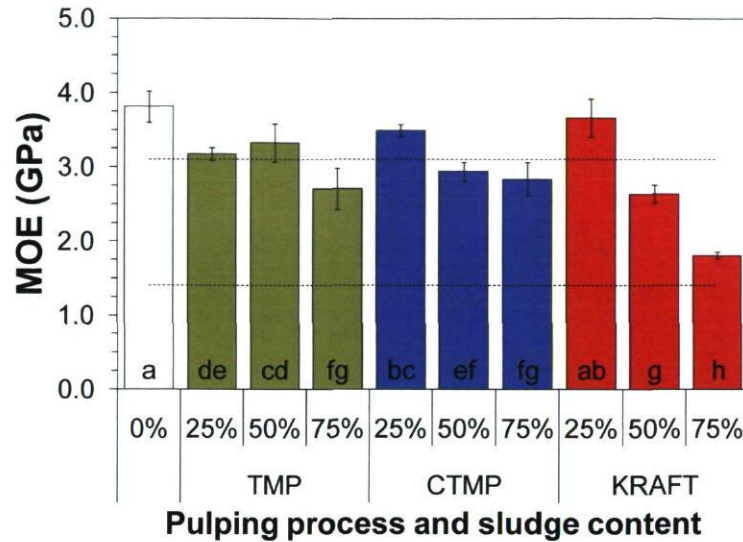
MDF mechanical properties (IB, MOR, MOE) decrease linearly with increasing sludge content (Table 4.3), as previously reported (Geng et al 2007a, Taramian et al 2007). Statistical interactions between pulping process and sludge content reveal that the effect of sludge content varies with the pulping process (Table 4.3). Thus, the amount of wood fibers that can be replaced by sludge with acceptable mechanical properties reduction varies with the pulping process.

IB strength values are presented in Figure 4.6. In good agreement with previous reports (Geng et al 2007a, Taramian et al 2007, Davis et al 2003), replacing fibers by sludge adversely affects IB strength. For TMP and CTMP panels, IB reduction is abrupt from 0 to 25% sludge content, and then relatively low and progressive with further sludge content increase. For kraft panels only, IB strength dramatically decreases from 25% to 50% sludge content. Variations in bending MOE and MOR with sludge origin and content are shown in Figure 4.7, Figure 4.8. The effect of sludge content on bending properties is lower than for other properties. In fact, panel flexural properties are known to be less dependent on adhesive performance than IB and dimensional properties. The MOE of the 25% kraft sludge panel and the MOR of the 25% CTMP sludge panel are not significantly different to that of the control panel (Table 4.3). For TMP and CTMP sludge, bending strength reduction is relatively low and progressive. However, high kraft sludge content has a stronger effect on MOE and MOR.



**Figure 4.6** Internal bond strength of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).

Since the only difference between panel formulations is the type and proportion of sludge, significant differences in mechanical properties are mainly explained by differences in sludge and fiber characteristics. Ash content strongly correlates with panel mechanical properties, showing correlation coefficients up to -0.92 (Table 4.4, Figure 4.9, Figure 4.10).

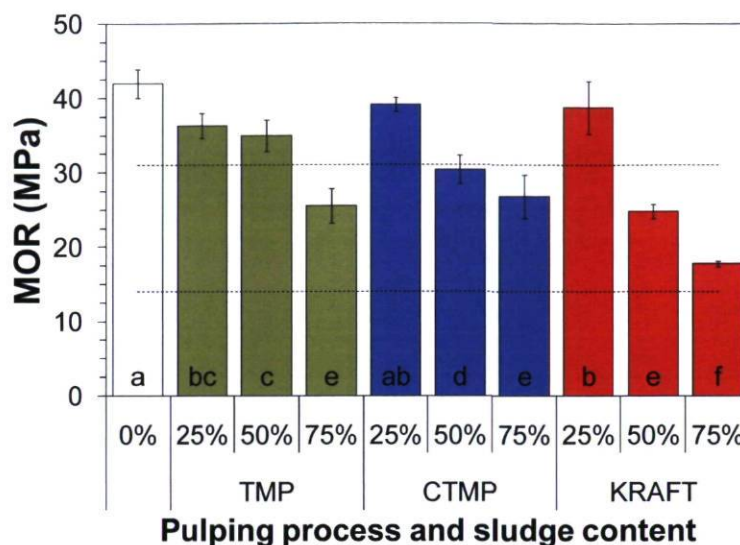


**Figure 4.7** Modulus of elasticity (MOE) in bending of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level)

As discussed previously, non-fibrous materials in sludge and their unfavourable acidity characteristics have negative impacts on UF resin cross-linking and bonding. Ash content strongly correlates with most panel properties (Table 4.4). In good agreement with previous reports (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Taramian et al 2007), this result suggests that non-fibrous content is the main factor affecting MDF properties.

Figure 4.11 presents variation of selected relative properties (defined as panel property divided by control panel property) as a function of total fiber content. As expected, increasing fiber content has a positive effect on panel properties. This can be explained

because total wood surface for bonding increases with increasing fiber content. Inorganic material mechanically interferes with the UF bonds between fibers. Non fibrous matter can also be found in the form of very small particles, creating concentrated stress zones.



**Figure 4.8** Modulus of rupture (MOR) in bending of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level)

#### 4.5.6 Effect of pulping process on MDF physical properties

Pulping process has a highly significant effect on TS and a significant effect on LE (Table 4.3). Significant interactions between pulping process and sludge content reveal that the effect of pulping process varies with sludge content (Table 4.3).

In terms of TS (Figure 4.3), TMP and CTMP panels are similar (Table 4.3) and kraft panels have the lowest performance. In terms of LE, TMP and CTMP panels show similar performance and kraft panels are less stable (Table 4.3, Figure 4.4). These differences are explained by differences in sludge and fiber characteristics. As discussed previously, the



main differences in sludge characteristics are ash and extractives contents (Table 4.2). In contrast to a previous report (Geng et al 2007a), the highest ash content sludge has the highest TS. Kraft sludge may be more hydrophilic, affecting panel TS, because kraft defibration and the bleaching process remove most of the less hydrophilic cell wall component (lignin) and increase the proportion of more hydrophilic components (cellulose and hemicellulose) (Clark 1985, Rowell 2005).

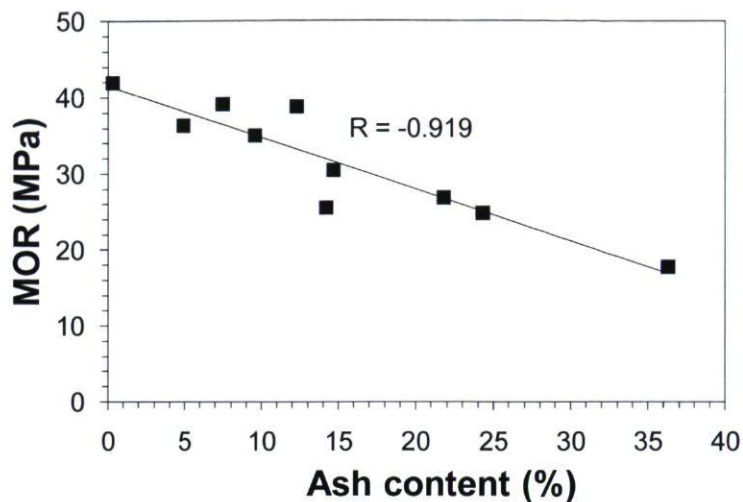
#### **4.5.7 Effect of pulping process on MDF mechanical properties**

The pulping process significantly affects panel mechanical properties (Table 4.3). Statistical interactions between pulping process and sludge content reveal that the effect of pulping process varies with sludge content (Table 4.3).

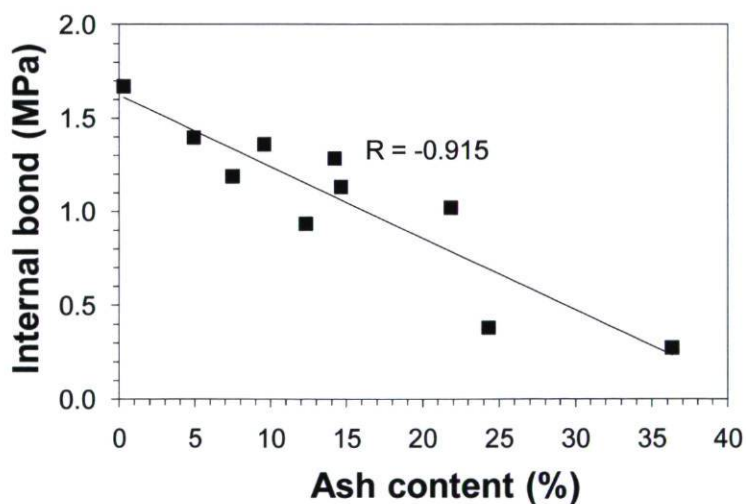
TMP sludge presence in boards results in the highest IB strength and kraft sludge presence in boards produces the lowest (Figure 4.6). In this study, IB does not vary according to the pH characteristics of sludge. For example, TMP sludge has the highest pH and buffering capacity (sum of alkaline and acid), but its presence in panels results in the highest IB, whereas the opposite trend would be expected. The high ash content of kraft sludge strongly affects IB by mechanically interfering with the UF bonds between fibers. IB shows good correlation with ash content (Figure 4.10). In terms of bending properties, panels made with TMP and CTMP sludges are similar (Table 4.3) and panels made with kraft sludge are the weakest. However, differences in MOE and MOR between panels are very low at 25% sludge content. The effect of pulping process is lower on bending properties than on IB strength. This might be explained by the greater fiber length of kraft sludge, which helps develop bending strength (Suchsland and Woodson 1990).

Based on the pulping process, kraft sludge fibers are superior in terms of fiber quality. Kraft pulp produces stronger papers than mechanical pulps. However, it can be concluded

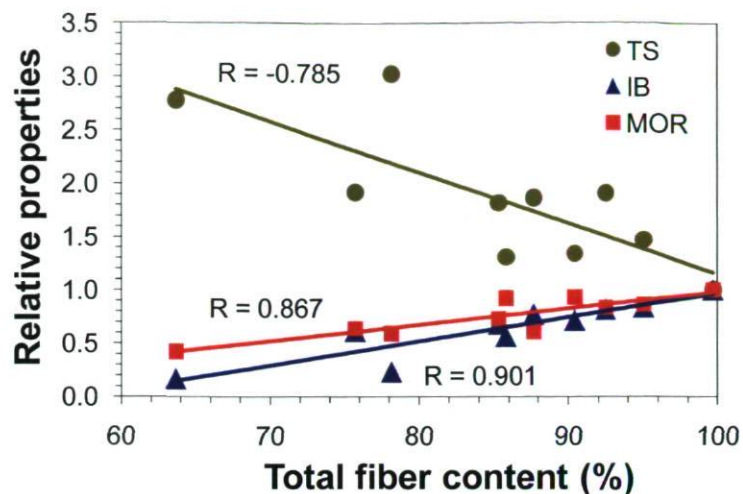
that the properties of MDF made with sludge do not vary with fiber quality (or pulp yield), but rather with non-fibrous content (ash and extractives).



**Figure 4.9** Correlation between the modulus of rupture of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes and sludge ash content



**Figure 4.10** Correlation between the internal bond strength of the MDF made from wood fibers mixed with different contents of pulp and paper sludge from three pulping processes and sludge ash content



**Figure 4.11** Variation of selected MDF relative properties as a function of total fiber content (Total fiber content = 100 – % ash, relative property = panel property / control panel property).

#### 4.5.8 ANSI grading

The MDF produced in this study were graded according to the American national standard for medium density fiberboard for interior applications (ANSI 2002) based on selected properties (TS, LE, MOE, MOR, IB). According to average density (Figure 4.1), panels are expected to meet the requirement for the highest ANSI grades, such as 150 or 160. As expected, control panels classify for grade 160. At 25% sludge content, TMP and CTMP panels also classify for grade 160, and kraft panels classify for grade 150. At 50% sludge content, none of the panels meets ANSI's requirements, due to insufficient dimensional stability performance (TS and LE). In terms of mechanical properties alone, only the 75% kraft sludge panel does not meet the minimum ANSI requirement (grade 110). These results show that pulp and paper sludge could be recycled in MDF, replacing up to 25% of wood fibers. The main limitation to further sludge proportion increases is dimensional stability. This issue needs to be explored in future research.

#### **4.5.9 Practical implications**

This study showed that recycling pulp and paper sludge as furnish for MDF manufacturing is feasible. At pilot-laboratory scale, sludge could be used for MDF in a similar way to that of fibers without noticeable problem. Although increasing sludge proportion led to a consistent negative impact on all MDF physical and mechanical properties, the latter still meet most ANSI specifications. MDF panels with satisfactory physical and mechanical properties could be produced with up to 25% sludge content. In an industrial process, ash content and acidity of sludge should be monitored for quality control purpose. Taking into account that sludge is rich in ash and inorganic matters, higher proportions of sludge might not be suitable for MDF manufacturing. Indeed, inorganic matters in MDF might cause premature wear of cutting and sanding tools. Thus, limiting sludge content up to 25% in the MDF furnish will be an acceptable alternative since all studied properties met ANSI standards and the total inorganic content in the fiberboard is lower than 8%.

Other than physical and mechanical performance of fiberboards made with sludge, there are other practical aspects worthy of discussion. These include, sludge color, odor and smoothness of the final product. Sludge MDF panels have a smooth and uniform texture, especially those with high sludge content. This may be attributed to their small particle size compared to conventional MDF fibers.

Sludge is known to have a bad odor mainly due to the production of volatile organic sulfur compounds (Wilson et al 2006). High temperature treatment of sludge is known to be effective to control odor in biosolids such as sludge (Wilson et al 2006). In the present study, sludge was dried at high temperature (up to 150°C) and fiberboards were pressed at 180°C. As a result, the produced fiberboards appear odorless.

## 4.6 Conclusion

To evaluate the potential of various pulp and paper sludge sources available in the industry for recycling in MDF manufacturing, properties of medium density fiberboard (MDF) made from wood fibers mixed with three different pulp and paper sludge sources were compared. MDF were produced according to a factorial design where factors were pulping process (TMP, CTMP, kraft) and sludge content mixed with wood fibers (0%, 25%, 50%, 75%). MDF properties (TS, LE, IB, MOE, MOR) decreased mostly linearly with sludge content. Panel properties strongly correlated with the proportion of non-fibrous material such as ash and extractives. TMP and CTMP sludge sources produced panels of similar quality and kraft sludge produced the lowest quality panels. It can be concluded that the amount of sludge that can be incorporated into MDF without an excessive decrease in panel quality depends on the pulping process. At 25% sludge content, all panels met ANSI's quality requirements for MDF for interior applications.

## **CHAPITRE 5**

### **Potentiel de la boue secondaire comme agent liant et capteur de formaldéhyde dans des panneaux de fibres de moyenne densité**

#### **5.1 Résumé**

Les résidus des usines de pâtes et papiers peuvent être recyclés pour la production de panneaux de fibre de moyenne densité (MDF) parce que la boue primaire (BP) contient des fibres et la boue secondaire (BS) a des propriétés adhésives. La BS contient des protéines qui pourraient réagir avec le formaldéhyde (HCHO) dans l'adhésif urée-formaldéhyde (UF). Ainsi, la BS pourrait être utilisée pour produire des panneaux MDF avec une teneur réduite en adhésif UF et de faibles émissions de HCHO. L'objectif général de l'étude était d'évaluer le potentiel des BS comme agent réducteur de résine et capteur de HCHO dans les panneaux MDF. Des BS et BP furent échantillonnées et caractérisées en termes de composition chimique, de longueur de fibres, de pH et de capacité tampon. Des panneaux furent préparés selon un dispositif expérimental dans lequel la teneur en résine UF fut réduite (de 12% à 8%) et remplacée par de la BS (de 5% à 15%). Les mesures de temps de gel suggèrent que la BS réagit avec la résine UF. L'utilisation de boue dans les panneaux a réduit les émissions de HCHO jusqu'à 68% en comparaison avec le panneau témoin (sans boue). L'effet liant de la BS fut plus faible qu'escompté, possiblement à cause de leur manque d'acidité qui nuit à la performance (réticulation) du liant UF. L'utilisation de boue dans les panneaux a réduit les propriétés mécaniques et augmenté le gonflement en épaisseur. La stabilité dimensionnelle est le plus grand inconvénient de l'utilisation des boues dans les panneaux.

### **Pulp and paper sludge potential as a resin content reducing agent and formaldehyde scavenger in medium density fiberboard**

#### **5.2 Abstract**

Pulp and paper mill sludge is valuable in medium-density fiberboard (MDF) manufacturing because primary sludge (PS) contains fibers and secondary sludge (SS) has natural adhesive properties. SS contains proteins that may react with formaldehyde (HCHO) in adhesives. It can therefore be used as additive to produce reduced urea-formaldehyde (UF) resin content and low-HCHO-emission MDF products. We evaluated the potential of SS as a resin reducing agent and HCHO scavenger for MDF. PS and SS were collected from two mills and characterized for chemical composition, fiber length distribution, pH, and buffering capacity. MDF samples were processed according to an experimental design in which UF

resin content was reduced (from 12% to 8%) and replaced by SS (from 5% to 15%). Gel time measurement showed high SS reactivity with UF resin. The use of SS reduced HCHO emissions by up to 68% compared to control panels, without compromising IB strength. The bonding effect of SS was lower than expected due to the high pH and buffering capacity that reduced UF performance (cross-linking). The use of sludge reduced bending performance. Dimensional stability was the greatest downside of sludge panels.

### **5.3 Introduction**

Increasing demand for environmentally friendly products and severe legal restrictions on formaldehyde (HCHO) emissions from wood composites, such as the CARB rule, have renewed interest in bio-based wood adhesives (Pizzi 2006, SWJ 2008, Yang et al 2006). The bonded wood industry expanded benefited from the advent of protein glues in the early 1900s, but these natural adhesives were supplanted by higher performance, lower cost petroleum-based adhesives in the early 1960s (Pizzi and Mittal 2003, Rowell 2005, Wescott et al 2006). Urea-formaldehyde (UF) is the major resin system used for interior particleboard and fiberboard production (Rowell 2005). UF resin is cheap and easy to process. It also allows a short pressing schedule time, and produces high quality products (Rowell 2005). Because of brief pot lives, poor biological stability, low solids content, slow pressing times, and poor water resistance, it will be difficult for natural-based adhesives to displace UF technology (Pizzi and Mittal 2003, Wescott et al 2006). Water treatment processes in pulp and paper mills generate solid residues called pulp and paper sludge. Given the size of the pulp and paper industry, large amounts of sludge are generated. Currently, the most common sludge disposal methods are landfilling, incineration for power production, and land application for soil amendment (Amberg 1984, Mahmood and Elliott 2006, Ochoa de Alda 2008, Smook 2002). Current disposal alternatives are affected by shrinking space, public opposition, stricter regulatory pressures, and above all, poor economics (Amberg 1984, Mahmood and Elliott 2006). A typical paper mill water treatment process includes a primary treatment followed by a secondary treatment (Smook 2002). The primary treatment removes suspended solids from wastewaters. The solid residue obtained after thickening is called primary sludge (PS). Wastewaters from primary treatment go to secondary treatment, also called biological treatment. The solid residue

obtained after thickening is called secondary sludge (SS). Its main organic components are microbial extracellular polymeric substances (EPS), non-biodegraded materials, and microbial cell biomass (Bitton 2005). EPS is a natural polymer composed mainly of proteins, carbohydrates, lipids, humic acids, and nucleic acids (Bitton 2005, Cetin and Erdinçler 2004).

Bio-based adhesives are derived from natural materials such as proteins and carbohydrates. SS contains these substances, and has shown good bonding properties (Geng et al 2007b, Migneault et al 2011 (chapter 3), Zerhouni 2010). Polar protein and carbohydrate groups can form bonds with each other and possibly with the high energy surface of wood (Pizzi and Mittal 2003). PS and SS were used as filler in phenol-formaldehyde resin formulations for plywood (Geng et al 2007b) and obtained better shear strength than a control made with commercial filler, while the use of SS alone without synthetic resin obtained reasonably good bond strength. Zerhouni (2010) formed paper handsheets using combined PS and SS and found that bonding strength increased with increasing SS content. Migneault et al (2011) (chapter 3) produced binderless fiberboard made of combined PS and SS. The internal bond strength of panels increased by up to 90% and dimensional stability by up to 92% with increasing SS content. The last three studies demonstrated the bonding properties of SS. Other studies have proposed recycling pulp and paper sludge as a fiber source in wood-based panels (Davis et al 2003, Geng et al 2006, 2007a, Migneault et al 2010a (chapter 4), Taramian et al 2007). Most of these studies showed that panels with large amounts of sludge meet industry quality standards, but that the addition of sludge consistently results in reduced quality.

SS has adhesive properties (Geng et al 2007b, Migneault et al 2011 (chapter 3), Zherouni et al 2009). SS contains proteins (Bitton 2005, Cetin and Erdinçler 2004) that may form bonds with the wood surface, with other proteins, and with HCHO. A previous study (Migneault et al 2010a) (chapter 4) evaluated the potential of PS as a fiber source in MDF



manufacturing. The present study evaluated the potential of SS to reduce resin content and to scavenge HCHO.

## **5.4 Material and methods**

### **5.4.1 Material collection and refining**

Pulp and paper sludge was collected from two mills, as described in chapter 3 (Migneault et al 2011). The Mill 1 produces newsprint and directory paper grades from thermomechanical pulp (TMP). The Mill 2 produces book and supercalendered (SC-B) paper grades from chemico-thermomechanical pulp (CTMP). Primary and secondary sludge are generally combined in the dewatering process (Smook 2002). Therefore, sludge was combined in two secondary-to-primary sludge (SS:PS) mass ratios of 1:9 and 3:7 corresponding to 10% and 30% SS content, referred to as “low SS content” and “high SS content”. Both mills use softwood chips from commercial eastern softwood species (mainly spruce and balsam fir, and to a lesser extent, pine). Fibers from paper birch wood chips were used in panel formulations. Paper birch (*betula papyrifera*) was selected because it is currently one of the most available and underutilized species in Québec’s public forests (CEGFPQ 2004, MRNFQ 2007). Sludge was refined using a disc refiner and dried using a flash tube dryer in a MDF pilot plant, as described in Migneault et al (2011) (chapter 3). White birch chips were processed using the same methods as those for sludge, as described in chapter 4 (Migneault et al 2010a).

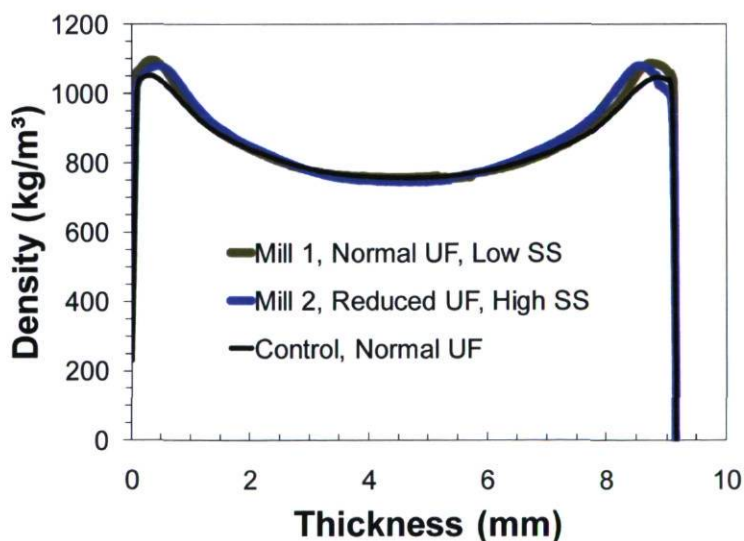
### **5.4.2 Sludge and fiber characterization**

Fiber and sludge samples were characterized for chemical composition and fiber length as described in Migneault et al (2011) (chapter 3). Buffering capacity and pH were measured as described in Migneault et al 2010a (chapter 4). Gel time of UF resin and UF resin mixed with sludge or fiber was measured with a Sunshine Gel Time Meter (Fisher, USA) at 100°C, with 0.3 g of oven-dried furnish mixed with 6.5 g of liquid UF resin (UL 232,

Arclin Canada, Sainte Thérèse) and 0.3% of  $\text{NH}_4\text{CL}$  as catalyst (catalyst/resin, dry-based mass). The number of repetitions for all tests is given in appendix 1.

### 5.4.3 Panel manufacturing and testing

The effect of sludge content in MDF and pulping process (TMP, CTMP, kraft) were studied in chapter 4 (Migneault et al 2010a). Only the TMP and CTMP sludge were selected for the present chapter. The kraft sludge was rejected because it produced significantly lower quality panels. Chapter 4 (Migneault et al 2010a) focused on PS as a potential fiber source, whereas the present chapter focused on SS as additive to reduce resin content and HCHO emissions. Increased SS content in panels is expected to increase performance. Panels were processed according to an experimental design where UF resin content was reduced and replaced by SS as a resin reducing agent and HCHO scavenger (Table 5.1). A constant fiber-to-sludge ratio was used and panels were processed as described in chapter 4 (Table 4.1) (Migneault et al 2010a). Typical density profiles are shown in Figure 5.1.



**Figure 5.1** Typical density profiles for MDF made with wood fiber, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (each curve is an average for 12 samples from the same panel).

**Table 5.1** Medium density fiberboard (MDF) formulations made with birch wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, secondary sludge (SS), and primary sludge (PS) from the two pulp and paper mills.

| Mill  | UF<br>% <sup>b</sup> | SS<br>----- | PS<br>% <sup>c</sup> ----- | Birch fibers |
|---|----------------------|-------------|----------------------------|--------------|
| <b>NORMAL UF CONTENT &amp; LOW SS CONTENT</b>   |                      |             |                            |              |
| Control   | 12                   | 0           | 0                          | 100          |
| 1 (TMP)   | 12                   | 5           | 45                         | 50           |
| 2 (CTMP)  | 12                   | 5           | 45                         | 50           |
| <b>REDUCED UF CONTENT &amp; HIGH SS CONTENT</b> |                      |             |                            |              |
| Control   | 8                    | 0           | 0                          | 100          |
| 1 (TMP)   | 8                    | 15          | 35                         | 50           |
| 2 (CTMP)  | 8                    | 15          | 35                         | 50           |

**Mill 1**, thermomechanical pulping process (TMP); **Mill 2**, chemi-thermomechanical pulping process (CTMP); <sup>b</sup> ( [resin mass]/[fibers + sludge mass], dry-based) x 100; <sup>c</sup> dry-based percent of total fiber and sludge mass

Thickness swell (TS), internal bond (IB) strength, bending modulus of rupture (MOR), and modulus of elasticity (MOE) were measured according to ASTM D 1037 (ASTM 1999), as described in chapter 4 (Migneault et al 2010a). Formaldehyde emission level was measured using the dessicator method according to ASTM D 5582 (ASTM 2000) with the following modifications: six samples of 50 x 150 mm were used and no wax was applied to sample edges. Analysis of variance (ANOVA) with multiple comparisons (contrasts) and the Waller-Duncan multiple comparison test (5% significance level) were conducted using SAS 9.2.

## 5.5 Results and discussion

### 5.5.1 Sludge and fiber characteristics

The chemical composition of PS from the two mills is presented in Table 5.2. The chemical composition of pulp or paper is given as reference. Ash content differs greatly between PS and pulp. TMP pulp contains less than 0.5% ash and CTMP paper contains about 5% ash due to fillers in the paper formulation. Ash content is much higher in PS, accounting for up to 30%. This additional ash comes from non-woody materials rejected in wastewaters at any stage of pulp and paper processing, such as dirt from chips cleaning, papermaking chemicals, papermaking fillers, or rejected inert solids (Ochoa de Alda 2008, Smook 2002). Ash content is an indicator of the non-fibrous proportion of sludge, or inorganic content. Assuming that non-fibrous materials negatively impact panel performance, Mill 1 (TMP) PS would be a better candidate than Mill 2 (CTMP) PS for panel manufacturing. Significant amounts of carbohydrates and lignin were found in PS. As these compounds are found in wood, they provide the potential for PS reuse as a fiber source in fiberboard manufacturing. Note that these methods were designed for wood and pulp, not sludge. Neutralizing agents such as large quantities of ash reduce the efficiency of carbohydrates removal during extraction with sulphuric acid and may result in overestimating lignin content (Jackson and Line 1997). Extractives content in PS is sometimes higher than in pulp (Mill 1 (TMP)) and sometimes lower (Mill 2 (CTMP)).

For both mills, SS has lower ash content than PS (Table 5.2). This suggests that some non-fibrous substances such as suspended solids were removed in the primary water treatment. Carbohydrates content is lower in SS than in PS. Thus, as previously reported (Geng et al 2007b, Smook 2002), SS contains fewer wood fibers than PS. Lignin content is higher in SS than in PS for both mills. This could be explained by the fact that lignin is found not only in fiber cell walls but also in other byproducts such as polyphenols. In good agreement with previous findings (Bitton 2005, Cetin and Erdinçler 2004), SS has high nitrogen content, suggesting the presence of proteins. Protein-rich SS is expected to have a

beneficial effect on HCHO emissions, because protein molecules contain many functional groups that react with HCHO, such as amines and amides (Dutkiewitz 1984, Lorenz et al 1999, Wescott et al 2006). Protein-rich SS is also expected to have a positive effect on IB strength, as shown by the use of proteins in wood adhesive formulations (Pizzi and Mittal 2003, Rowell 2005). Due to its higher nitrogen content, Mill 1 (TMP) SS is the best candidate for use as a resin reducing agent and HCHO scavenger.

**Table 5.2** Chemical composition and pH of primary sludge (PS), secondary sludge (SS), and pulp or paper from the two mills.

|                            | Mill 1 (TMP) |      |      | Mill 2 (CTMP) |      |      | Softwood <sup>a</sup> |
|----------------------------|--------------|------|------|---------------|------|------|-----------------------|
|                            | Pulp         | PS   | SS   | Paper         | PS   | SS   |                       |
| Ash test <sup>b</sup> (%)  | 0.3          | 19.6 | 12.0 | 5.2           | 30.2 | 18.0 | 0.2□0.4               |
| Cellulose (%)              | 49.7         | 36.5 | 19.7 | 52.7          | 44.6 | 26.6 | 43□46                 |
| Pentosans <sup>c</sup> (%) | 15.5         | 5.2  | 3.0  | 17.6          | 6.7  | 2.2  | 11□13                 |
| Lignin (%)                 | 25.3         | 23.6 | 50.2 | 29.9          | 22.6 | 50.0 | 27□30                 |
| Extractives (%)            | 7.3          | 15.5 | 21.5 | 4.6           | 2.9  | 1.7  | 5□8                   |
| Nitrogen (%)               | 0.1          | 0.5  | 7.7  | 0.1           | 0.2  | 5.4  | -                     |
| pH                         | -            | 6.9  | 5.6  | -             | 7.1  | 7.7  | -                     |

<sup>a</sup> maximum and minimum values for balsam fir, jack pine, black, red, and white spruce wood, from Rowell (2005); <sup>b</sup> mass after combustion at 525°C; <sup>c</sup> component of hemicelluloses; Number of repetitions in appendix 1; Oven-dry mass basis

Fiber size is presented in Table 5.3. Due to its greater average fiber length and lower fines proportion, Mill 2 (CTMP) sludge is a better candidate for MDF manufacturing than Mill 1 (TMP) sludge. Chemical treatment at the CTMP mill produced fewer fines and greater average fiber length. As reported previously (Ochoa de Alda 2008), sludge has high fines proportion and short average fiber length. A high proportion of short fiber is undesirable in MDF manufacturing because short fibers have higher specific area and tend to absorb more resin (Xing et al 2004b). Moreover, because long fibers are required to build bending strength (Suchsland and Woodson 1990), a high fines proportion is undesirable.

**Table 5.3** Fiber length and pH characteristics of the different materials used in panel formulations.

| SS content (SS:PS ratio)                 | Mill 1 (TMP) |            | Mill 2 (CTMP) |            | Birch fibers | Softwood fibers <sup>a</sup> |
|--|--------------|------------|---------------|------------|--------------|------------------------------|
|  | Low (1:9)    | High (3:7) | Low (1:9)     | High (3:7) |              |                              |
| <b>FIBER LENGTH</b>                      |              |            |               |            |              |                              |
| Average fiber length (mm)                | 0.389        | 0.392      | 0.451         | 0.460      | 1.19         | -                            |
| Fines percent (<200 μm)                  | 17           | 17         | 14            | 14         | 2.0          | -                            |
| <b>PH CHARACTERISTICS</b>                |              |            |               |            |              |                              |
| pH                                       | 5.83         | 5.78       | 4.90          | 5.18       | 3.86         | 3.86                         |
| Alkaline buffering capacity <sup>b</sup> | 5.94         | 8.88       | 3.88          | 5.36       | 1.94         | 1.62                         |
| Acid buffering capacity <sup>b</sup>     | 2.06         | 3.36       | 2.85          | 4.76       | 3.94         | 4.51                         |

<sup>a</sup> average values for spruce and pine, from Xing et al (2006); <sup>b</sup> mmol NaOH (acid) or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (alkaline) per 100 g oven-dry sample; Number of repetitions in appendix 1.

Buffering capacity and pH of the different materials used in panel formulations are presented in Table 5.3. Acidity from the furnish is required for UF resin to polymerize and build a strong cross-linked network (Rowell 2005). A pH of about 4 to 5 or lower is recommended to obtain a reasonable pressing time (Maloney 1993, Rowell 2005). Birch fiber pH falls within this acceptable range. Sludge pHs are in the high end, or higher than this recommended range. This result is explained because wastewaters are neutralized before being discharged into nature. Therefore, Mill 1 (TMP) sludge is a better candidate than Mill 2 (CTMP) sludge for panel manufacturing because it has a lower pH. The use of an acid catalyst is required with sludge due to its high pH. In this case, low alkaline buffering capacity is preferable. High alkaline buffering capacity would prevent the catalyst from decreasing the furnish pH. Mill 1 (TMP) sludge offers a better alkaline buffering capacity at low SS content, whereas Mill 2 (CTMP) sludge is better at high SS content. In both cases, alkaline buffering capacity increases with increasing SS content and reaches much higher values than that of MDF fiber. The inferior pH characteristics of sludge may impact UF performance, but this effect can be reduced by mixing sludge with more acidic fibers.

Gel time was reduced when sludge or fibers were mixed with UF resin (Figure 5.2). Acidity from these materials promotes the polymerization process of the acid curing UF resin (Rowell 2005, Xing et al 2004a). The use of birch fibers resulted in shorter gel time than the use of PS due to the higher pH and buffering capacity of PS (Table 5.3). Despite unfavourable pH characteristics, SS resulted in the shortest gel time. As discussed above, the high nitrogen content of SS suggests protein content. This result is therefore explained by the high reactivity of functional protein groups, such as amines and amides, with HCHO (Dutkiewicz 1984, Lorenz et al 1999, Pizzi and Mittal 2003, Wescott et al 2006).

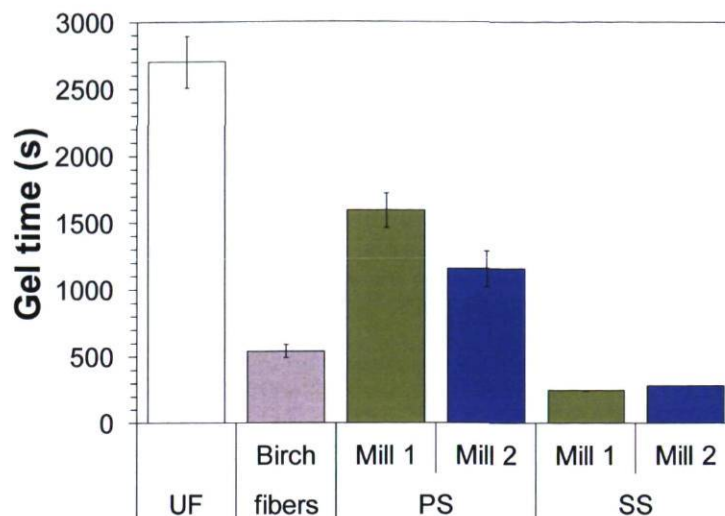
### 5.5.2 MDF properties

HCHO emissions from panels are shown in Figure 5.3. Emissions from the normal UF content control panel is similar to comparable reported value (Yang et al 2006). The reduced UF content control shows statistically significantly lower emissions than the normal UF content control, although the difference is small. Sludge panels show significantly lower HCHO emissions than control panels (Table 5.4). Emissions were reduced by up to 68% compared to control panels. This result has important practical implications. SS could be used as an additive to reduce HCHO emissions from UF-bonded MDF. This result suggests that reactive functional protein groups in SS, such as amines and amides, captured free HCHO emitted from the panels. Mill source had a non-significant effect on emitted HCHO (Table 5.4).

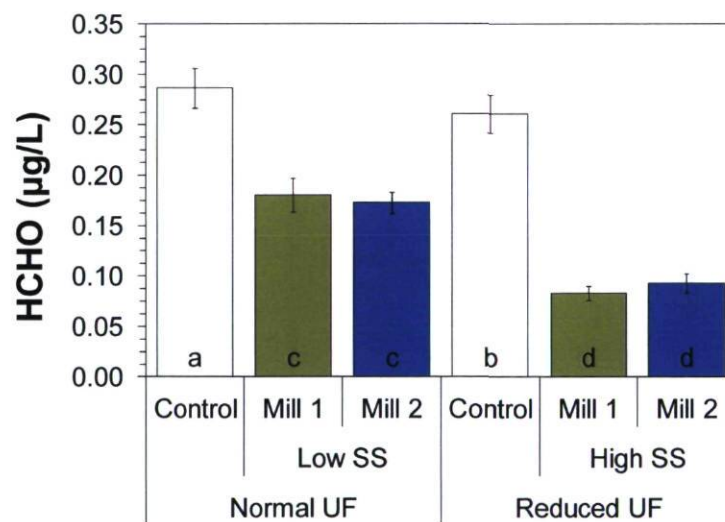
**Table 5.4** ANOVA results and selected contrasts ( $F$  values) in MDF properties.

| Source of variation            | HCHO             | IB                | TS                | MOR              | MOE               |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Model                          | 96**             | 49**              | 52**              | 54**             | 13**              |
| Control vs. Sludge panels      | 368**            | 23**              | 154**             | 217**            | 58**              |
| Normal UF vs. Reduced UF       | 53**             | 186**             | 86**              | 19 <sup>NS</sup> | 1.5 <sup>NS</sup> |
| Mill 1 (TMP) vs. Mill 2 (CTMP) | <1 <sup>NS</sup> | 1.4 <sup>NS</sup> | 2.2 <sup>NS</sup> | <1 <sup>NS</sup> | 1.5 <sup>NS</sup> |

\*\* significant at 0.01 probability level; \* significant at 0.05 probability level; <sup>NS</sup> not significant at 0.05 probability level.



**Figure 5.2** Gel time at 100°C for urea-formaldehyde (UF) resin and UF resin mixed with wood fibers, primary sludge (PS), or secondary sludge (SS) from the two mills.



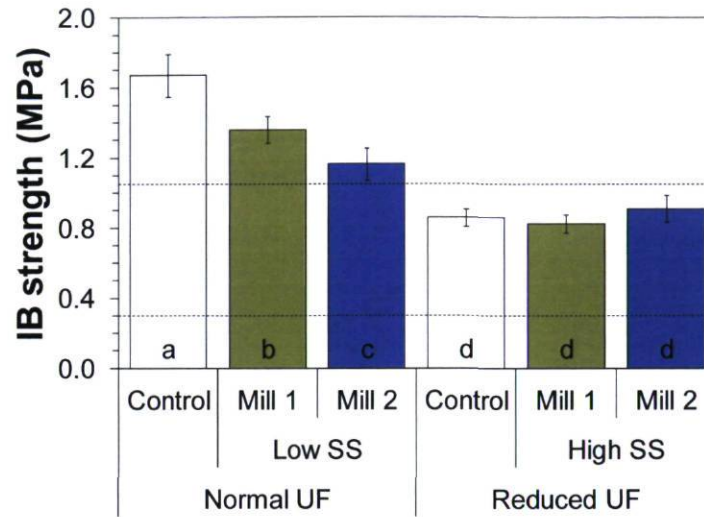
**Figure 5.3** Formaldehyde (HCHO) emission level for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).



IB strength of panels is shown in Figure 5.4. The normal UF content formulations met the highest ANSI grade requirements (ANSI 2002, grade 160) for MDF for interior applications and reduced UF content formulations met grade 140. At reduced UF content, control and sludge panel IB did not differ significantly (Figure 5.4). This promising result shows that 50% of fibers could be replaced by sludge without compromising IB strength. Based on previous studies, the addition of sludge to panels has consistently resulted in lower IB strength (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Migneault et al 2010a (chapter 4), Taramian et al 2007). This result could be explained by sludge characteristics (Tables 5.3, Table 5.3). As discussed above, SS contains protein molecules that may cross-link with HCHO, bond with other protein molecules, or form hydrogen bonds with the high energy surface of wood fibers. Polysaccharides from microbial EPS can also form bonds with the wood surface, and have been used in wood adhesive formulations (Haag et al 2006). The data obtained in the present study cannot be used to determine whether the bonding effect is attributable to protein or carbohydrates, because SS contains both of these substances. Although the adhesion mechanisms of sludge were studied in chapter 3, a better understanding of SS adhesion mechanisms would be necessary to explain this result.

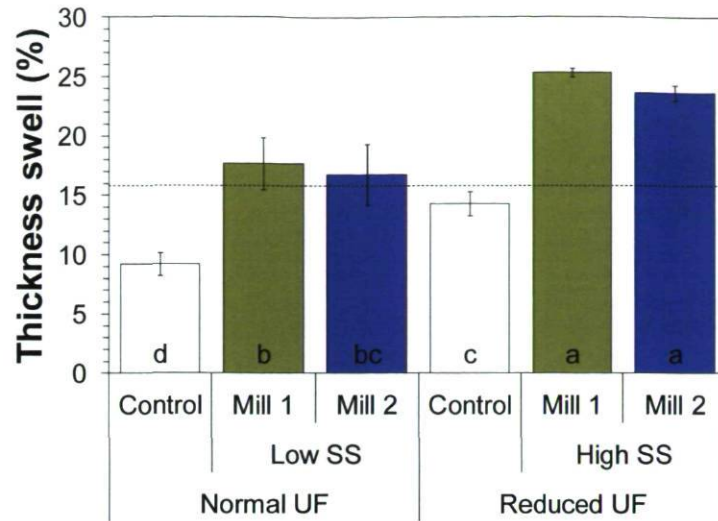
At normal UF content, sludge panels (low SS content) had significantly lower IB strength than control panels. This result is again explained by sludge characteristics. Without the bonding contribution from SS, ash content in sludge is responsible for this undesirable effect (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Migneault et al 2010a (chapter 4), Taramian et al 2007). Contamination proportional to ash content mechanically interfered between UF and fibers. In addition, the small particles in sludge (Table 5.3) absorb more resin per unit mass than fibers, which may have resulted in uneven resin distribution (Xing et al 2004b), and consequently bond strength reduction. As discussed above, all sludge samples have unfavourable pH characteristics (Table 5.3) that reduce UF polymerization and cross-linking, and therefore performance. More specifically, all sludge samples have low acidity (high pH) and high alkaline buffering capacity. Alkaline buffering capacity increases with increasing SS content (Table 5.3). Based on the adhesive properties of SS reported in previous studies (Geng et al 2007b, Migneault et al 2011 (chapter 3), Zherouni et al 2009),

we expected a higher response of SS content to IB strength. In the present study, UF content was decreased and replaced by SS. The adhesive effect of SS was not strong enough to replace the resin, but was able to offset the reduction of panel properties due to sludge ash content. Mill source had a non-significant effect on IB strength (Table 5.4).



**Figure 5.4** Internal bond (IB) strength of MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).

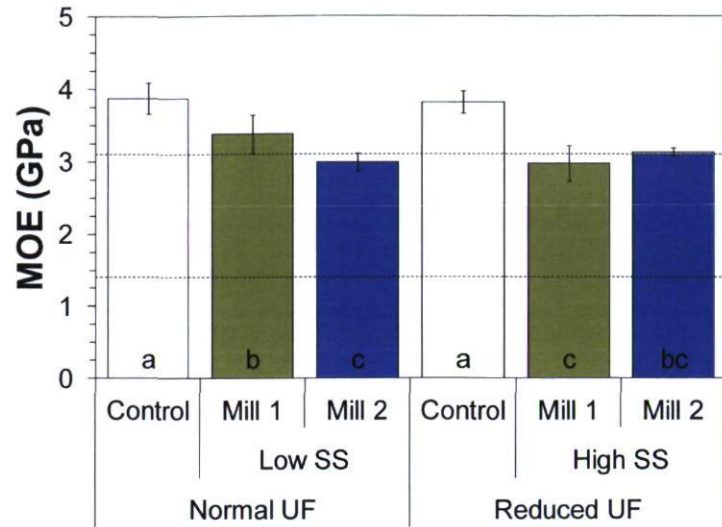
Twenty-four-hour TS values are presented in Figure 5.5. Both controls met ANSI (2002) requirements for MDF for interior applications, but none of the sludge panels did, although some came close. The literature contains contradictory results on the effect of sludge addition on TS (sometimes positive, sometimes negative, and sometimes no effects) (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Migneault et al 2010a (chapter 4), Taramian et al 2007). An easy way to lower TS would be to reduce the sludge proportion. The difference between controls and sludge panels is significant (Table 5.4). As expected, the effect of UF content is also significant (Table 5.4). In contrast to chapter 3 (Migneault et al 2011), SS content negatively affected TS. In fact, TS was the greatest downside of sludge panels in the present study. This result can be explained by sludge characteristics (Table 5.2, Table 5.3).



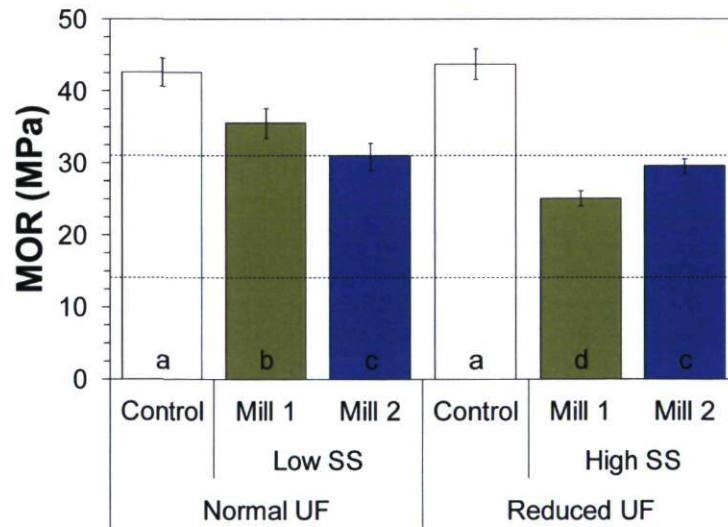
**Figure 5.5** Twenty-four-hour thickness swell for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted line represents ANSI requirement (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).

As discussed above, the ash content and unfavourable pH characteristics of sludge reduced UF performance and consequently dimensional stability. Sludge also contains many polar functional groups, such as hydroxyl, amide and amine protein groups, and hydroxyl in carbohydrates, which may adsorb water molecules. Ash also contains minerals having strong affinity with water, such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  (Davis et al 2003). Finally, mill source had a non-significant effect on the TS of MDF (Table 5.4).

Bending properties (flexural MOE and MOR) are shown in Figure 5.6 and Figure 5.7, respectively. All panel formulations qualified for the best or second-best ANSI grades (grade 150 or 160). Control panels showed significantly higher bending performance than sludge panels (Table 5.4), but the two control panels are not significantly different (Figure 5.6, Figure 5.7). These results show that resin content is not the major parameter for bending properties. The lower bending performance of sludge panels is explained by lower average fiber length and lower fiber content (Table 5.3). As previously reported (Davis et al 2003, Geng et al 2007a, Migneault et al 2010a (chapter 4),



**Figure 5.6** Modulus of elasticity (MOE) in bending for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).



**Figure 5.7** Modulus of rupture (MOR) in bending for MDF made with wood fibers, urea-formaldehyde (UF) resin, primary sludge, and secondary sludge (SS) from the two mills (dotted lines represent highest and lowest ANSI grades (ANSI 2002); means with the same letter are not significantly different at 5% probability level).

Taramian et al 2007), the inorganic content of sludge negatively affects panel properties. It is also generally accepted that fiber length affects bending performance (Suchsland and Woodson 1990). Mill source and UF content had a non-significant effect on bending performance (Table 5.4).

### **5.5.3 Practical implications**

This study showed that PS and SS could be used for MDF similarly to fiber. Resin and wood supply are the two major costs in MDF manufacturing, accounting for 29% and 26% of production costs in Canadian mills in 1998 (Walker 2006). In recent years, resin cost has increased with increasing oil prices. Therefore, replacing a portion of resin with SS in MDF would reduce MDF production costs. The use of sludge in panels also significantly reduced toxic emissions. This could mean environmental, health, and economic gains for MDF producers. However, the SS:PS ratio, sludge content and pressing parameters should be optimized to reduce the negative impact of SS on dimensional stability. Moreover, inorganic materials in sludge might cause premature wear of cutting and sanding tools. Therefore, limiting sludge content in MDF furnish would be an acceptable alternative.

## **5.6 Conclusion**

To evaluate the potential of pulp and paper sludge as a formaldehyde (HCHO) scavenger and resin reducing agent, medium-density fiberboards (MDF) were produced using urea-formaldehyde (UF) resin and fibers mixed with primary sludge (PS) and secondary sludge (SS) from two mills. MDF samples were processed according to an experimental design where UF resin content was reduced (from 12% to 8%) and replaced by SS (from 5% to 15%). Sludge characterization revealed higher ash content in PS than in wood, but PS remains a valuable fiber source for MDF manufacturing. Because SS contains proteins (measured with nitrogen scores), it can be used as an HCHO scavenger but its resin reducing agent efficiency was lower than expected. Sludge has higher pH than MDF fiber, and SS has very high buffering capacity. These unfavourable pH characteristics make use

in combination with UF resin, which polymerizes under acid conditions, inadvisable. Despite its pH characteristics, SS resulted in shorter gel time than PS and MDF fiber when mixed with UF resin. This result confirms the high reactivity of SS to UF resin, attributed to reactive protein functional groups. The use of sludge in panels reduced HCHO emissions by up to 68% compared to control panels, without compromising IB strength. Protein molecules contain many potentially reactive functional groups that capture HCHO. The bonding effect of SS was lower than expected due to its unfavourable pH characteristics that reduced UF polymerization and cross-linking performance. However, the bonding effect of SS offset the reduction of panel properties generally obtained when incorporating sludge into MDF. Sludge also had a negative effect on bending performance due to its short fiber length and high non-fibrous content. SS negatively affected dimensional stability. Mill source had a non-significant effect on all measured panel properties. MDF made with sludge met the highest MDF ANSI grade requirements for interior applications in terms of mechanical properties, but no MDF met the thickness swell requirement.

# CHAPITRE 6

## Conclusions, recommandations et pistes de recherche

### Conclusions

Le premier objectif de l'étude était d'évaluer les caractéristiques des BP et BS issues des différents procédés papetiers (PTM, PCTM, kraft). Cet objectif fut atteint et les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les caractéristiques des boues varient selon le procédé papetier. La boue kraft a la plus haute teneur en cendre (test de cendre) et la boue PTM la plus faible. Ainsi, la boue kraft est la plus contaminée et donc la moins intéressante pour la production de panneaux MDF.
- Les caractéristiques des boues varient selon le type de boue (BP ou BS). La BP est riche en cellulose tandis que la BS est riche en protéines (indice d'azote) et démontre des propriétés adhésives. Ainsi, la BP est une source de fibres tandis que la BS pourrait être utilisée comme agent liant pour la production de panneaux MDF.
- Les propriétés adhésives des boues furent évaluées à l'aide de panneaux de boues sans résine ni fibres. La CI des panneaux a augmenté jusqu'à 90% et le GE a diminué jusqu'à 92% avec l'augmentation de la proportion de BS de 10% à 30% de la masse du panneau.
- Les analyses spectrales XPS suggèrent que les protéines sont responsables de l'effet adhésif de la BS et que la lignine aurait aussi joué un rôle dans la consolidation des panneaux lors du pressage à chaud.

L'hypothèse 1, qui stipulait que les caractéristiques des boues varient selon le type et le procédé papetier, est donc confirmée.

Le second objectif de l'étude était d'évaluer la faisabilité de produire des panneaux MDF avec les différentes boues combinées à des fibres de bois et de la résine UF. Cet objectif fut atteint et les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Presque toutes les propriétés mesurées des panneaux MDF furent négativement affectées par l'ajout de BP (peu de BS). Les propriétés mécaniques diminuent de façon linéaire avec la proportion de boue. Les propriétés physiques diminuent de façon non linéaire. La propriété la plus négativement affectée est le GE.
- Il fut possible de remplacer jusqu'à 25% des fibres par de la boue dans les panneaux MDF tout en rencontrant les normes de qualité minimales ANSI pour applications intérieures. Au-delà de 25%, les propriétés mécaniques demeurent acceptables mais tous les panneaux dépassent la valeur seuil de GE.
- Toutes les propriétés des panneaux diminuent proportionnellement à la teneur en cendre dans les boues (panneaux avec ou sans adhésif UF).
- La CI et le GE des panneaux sans résine sont positivement affectés par le teneur en azote (protéines).

L'hypothèse 1, qui stipulait que les caractéristiques des panneaux varient selon le type et le procédé papetier, est donc confirmée.

Le troisième objectif de l'étude était de produire des panneaux à faible teneur en résine UF à l'aide des propriétés adhésives de la BS. Cet objectif fut partiellement atteint et les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'ajout des boues dans les panneaux MDF eut un seul effet positif : une réduction jusqu'à 68% des émissions de HCHO par rapport au panneau témoins (sans boue). Ceci est le résultat le plus prometteur de l'étude puisque les normes visant la réduction des émissions de HCHO pour les produits MDF sont de plus en plus sévères.
- L'effet adhésif de la BS ne fut pas suffisant pour permettre de produire des panneaux MDF à faible teneur en résine. C'est-à-dire de remplacer le tiers de la résine UF par la



BS sans diminution de qualité du panneau. Toutefois, l'effet fut suffisant pour annuler la perte de CI généralement observée lors de l'ajout de boue dans les panneaux MDF.

- Le pH et la capacité tampon élevés des boues ont possiblement nui à la performance (réticulation) de la résine UF.

L'hypothèse 2, qui stipulait qu'il est possible de fabriquer des panneaux MDF avec une teneur en adhésif et des émissions de HCHO réduites en utilisant les propriétés adhésives de la BS, est donc partiellement confirmée.

## Recommandations

À la lumière des résultats obtenus, les recommandations suivantes peuvent être formulées :

- Puisque la qualité des panneaux produits varie grandement en fonction du procédé papetier et du type de boue (BP, BS), le choix de l'usine source est une étape déterminante dans le processus de recyclage des boues papetières pour la production de panneaux MDF. La démarche suivante permet une sélection préliminaire d'une usine source :
  1. Sélectionner les usines à proximité qui utilisent un procédé de mise en pâte mécanique. Éviter les procédés chimiques.
  2. Mesurer les indices chimiques suivants : teneur en cendre (BP et BS) et indice d'azote (BS).
  3. Conserver les sources avec la plus faible teneur en cendre et la plus haute teneur en azote.
- Il n'est pas suggéré de remplacer plus de 25% de la masse de fibres par de la boue. Au delà de cette proportion l'effet sur le GE est très prononcé, malgré que les propriétés mécaniques soient moins affectées.
- La BS pourrait être utilisée comme agent de réduction des émissions de HCHO.
- Il est possible d'utiliser la BS comme agent liant permettant d'atténuer la perte de CI généralement observée lors de l'ajout des boues dans les panneaux. Toutefois, la BS a un effet négatif sur le GE.

## **Pistes de recherche**

Les résultats des travaux présentés dans cette thèse ont permis de répondre aux objectifs fixés. Toutefois, plusieurs questions liées au recyclage des résidus papetiers pour la production de panneaux MDF demeurent sans réponse. Ainsi, nous proposons les pistes de recherche suivantes :

### Réduction du gonflement en épaisseur des panneaux

Les boues affectent grandement le GE des panneaux MDF. Cette problématique demande plus d'efforts de recherche. Trois approches sont proposées : développer une meilleure compréhension du résidu et de ses propriétés hydriques et développer un prétraitement du résidu permettant de réduire le GE.

### Production de panneaux à faible teneur en adhésif synthétique

Les résultats obtenus ont démontrés les propriétés adhésives de la BS dans les panneaux sans résine UF ni fibres. Toutefois, l'effet liant fut faible dans les panneaux collés avec l'UF. Afin de produire des panneaux performants à faible teneur en résine, il est nécessaire de comprendre l'interaction entre la BS et la résine UF. Il serait aussi intéressant d'explorer d'autres adhésifs moins sensibles à la faible acidité des boues (ex. phénol-formaldéhyde) ou encore d'évaluer des traitements d'acidification des boues. Afin de mieux comprendre le phénomène adhésif de la BS, il serait utile d'obtenir une mesure plus précise de la teneur en protéines. L'indice d'azote fut utilisé parce qu'il est très difficile d'extraire les protéines des boues avec les méthodes usuelles.

### Odeur des boues

Bien que l'odeur semble disparaître après raffinage et pressage du panneau, il serait important de mieux comprendre et contrôler le problème et de le réduire au maximum.

### Humidité des boues

La teneur matières solides des boues mélangées est d'environ 30-45% après essorage mécanique à l'usine. Cette humidité augmente les coûts de transport et de séchage. Il serait important de mieux comprendre les propriétés hydriques des boues et de développer des méthodes qui permettent de réduire la teneur en humidité (traitements chimiques ou mécaniques par exemple).

### Analyse des cendres

Il fut conclu dans la présente étude que la teneur en cendre (test de cendre) est une caractéristique dominante de la boue et affecte de manière importante le comportement des panneaux. Ainsi, il serait pertinent de déterminer la composition chimique des cendres afin de comprendre et de limiter l'effet néfaste des cendres sur la qualité des panneaux MDF.

### Variabilité de résidu

Dans la présente étude, les boues furent échantillonnées dans une même journée. Ainsi, la variabilité dans le temps des boues ne fut pas considérée. Aussi, le type de production (pâte, papier couché, papier mécanique, etc.) ne fut pas considéré.

### Autres aspects : économiques, environnementaux, sanitaires

Plusieurs autres aspects devraient être étudiés avant de recycler les boues papetières dans les panneaux MDF. Il faudrait faire une étude économique en incluant les bienfaits environnementaux. Il faudrait aussi évaluer les risques potentiels sur la santé reliés à l'utilisation des boues dans les panneaux.

## Bibliographie

- AF&PA (2006). Forest products industry technology roadmap. Agenda 2020 technology alliance, American forest & paper association. <http://www.agenda2020.org> (16 October 2009).
- Amberg HR (1984). Sludge dewatering and disposal in the pulp and paper industry. *J Water Pollut Control Fed* 56(8):962-969.
- ANSI (2002). Medium density fiberboard (MDF) for interior applications. Standard A208.2. American national standards institute, Composite Panel Association, Gaithersburg MD, USA. 15 pp.
- ANSI (2004). Basic hardboard. Standard A135.4. American national standards Institute, Composite Panel Association, Gaithersburg MD, USA. 12 pp.
- ASTM (1999). Standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials. Standard ASTM D 1037. American society for testing and materials, West Conshohocken PA, USA. 30 pp.
- ASTM (2000). Standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator. Standard ASTM D 5582. American society for testing and materials, West Conshohocken PA, USA. 7 pp.
- Bitton G (2005). Wastewater microbiology, 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley & sons, Hoboken NJ, USA. 746 pp.
- Bouafif H, Koubaa A, Perré P, Cloutier A, Riedl B (2008). Analysis of among-species variability in wood fiber surface using DRIFTS and XPS: effects on esterification efficiency. *J Wood Chem Technol* 28:296-315.
- Bowyer JL, Shmulsky R, Haygreen JG (2007). Forest products & wood science, an introduction, 5<sup>th</sup> edition. Blackwell publishing, Ames IA, USA. 558 pp.
- Browning BL (1967). Methods of wood chemistry, volume 2. Interscience publishers, New York NY, USA. 882 pp.
- Cai Z, Muehl JH, Winandy JE (2006). Effects of panel density and mat moisture content on processing medium density fiberboard. *Forest Prof J* 56(10):20-25.
- CEGFPQ (2004). Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise, rapport, décembre 2004. Bibliothèque nationale du Québec, Canada. 307 pp.

- Cetin S, Erdinçler A (2004). The role of carbohydrate and protein parts of extracellular polymeric substances on the dewaterability of biological sludges. *Water Sci Technol* 50(9):49-56.
- Chen C, Gao J, Yan Y (1998). Observation of the type of hydrogen bonds in coal by FTIR. *Energy Fuels* 12:446-449.
- Chen LC, Chien CY, Chu CP, Lee DJ, Hsieh KH, Lee CH, Liu JC (2002). Conditioning and dewatering of pulp and paper sludge. *Dry Technol* 20(4&5):967-988.
- Clark JdA (1985). *Pulp technology and treatment for paper*, 2<sup>nd</sup> edition. Miller-Freeman publications, San Francisco CA, USA. 878 pp.
- CPA (2007). *Buyers & specifiers guide, to north American composite panels*. Composite Panel Association, Gaithersburg MD, USA. 16 pp.
- Cyr P-L, Riedl B, Wang X-M (2008). Investigation of urea-melamine-formaldehyde (UMF) resin penetration in medium-density fiberboard (MDF) by high resolution confocal laser scanning microscopy. *Holz Roh Werkst* 66:129-134.
- Davis E, Shaler SM, Goodell B (2003). The incorporation of paper deinking sludge into fiberboard. *Forest Prod J* 53(11/12):46-54.
- Dutkiewitz J (1984). Preparation of cured urea-formaldehyde resins of low formaldehyde emission. *J Appl Polym Sci* 29:45-55.
- Edalatmanesh M, Sain M, Liss SN (2010). Cellular biopolymers and molecular structure of a secondary pulp and paper mill sludge verified by spectroscopy and chemical extraction techniques. *Water Science & Technology* 62(12):2846-2853.
- FAO (2010). *Statistical databases (FAOSTAT)*. Food and agriculture organization of the United Nations. <http://apps.fao.org> (16 octobre 2010).
- Ganne-Chédeville C, Properzi M, Pizzi A, Leban J-M, Pichelin F (2006). Parameters of wood welding: a study with infrared thermography. *Holzforschung* 60:434-438.
- Geng X, Deng J, Zhang SY (2006). Effects of hot-pressing parameters and wax content on the properties on fiberboard made from pulp and paper sludge. *Wood Fiber Sci* 38(4):736-741.
- Geng X, Deng J, Zhang SY (2007a). Characteristics of pulp and paper sludge and its utilization for the manufacture of medium density fiberboard. *Wood Fiber Sci* 39(2):345-351.
- Geng X, Deng J, Zhang SY (2007b). Pulp and paper sludge as a component of wood adhesive formulation. *Holzforschung* 61(6):688-692.

- Haag AP, Geesely GG, Mittleman MW (2006). Bacterially derived wood adhesive. *Int J Adhes Adhes* 26:177-183.
- Haris PI, Chapman D (1994). Chapter 14: Analysis of polypeptide and protein structures using Fourier transform infrared spectroscopy. Pages 183-202 in Jones C, Mulloy B, Thomas AH, eds. *Methods molecular biology vol. 22: Microscopy, optical spectroscopy, and macroscopic techniques*. Humana Press, Totowa NJ, USA.
- Industrie Canada (2006). Carte routière technologique : Panneaux dérivés du bois. <http://www.ic.gc.ca> (16 octobre 2009).
- Jackson MJ, Line MA (1997). Organic composition of a pulp and paper mill sludge determined by FTIR <sup>13</sup>C CP MAS NMR and chemical extraction techniques. *J Agric Food Chem* 45:2354-2358.
- Koljonen K, Österberg M, Johansson L-S, Stenius P (2003). Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM. *Colloids Surf A* 228:143-158.
- Krigstin S, Sain M (2006). Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge. *Pulp Pap-Canada* 107(5):29-32.
- Lorenz LF, Conner AH, Christiansen AW (1999). The effect of soy protein additions on the reactivity and formaldehyde emissions of urea-formaldehyde adhesive resin. *Forest Prod J* 49(3):73-78.
- Mabee WE (2001). Study of woody fibre in papermill sludge. Thesis, University of Toronto. 190 pp.
- Mahmood T, Elliott A (2006). A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. *Water Res* 40:2093-2112.
- Maloney TM (1993). *Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing*. Miller-Freeman publications, San Francisco CA, USA. 672 pp.
- MDDEP (2007). Bilan annuel de conformité environnementale, secteur pâte et papiers, 2006. Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Canada. 221 pp.
- Méndez A, Fidalgo JM, Guerrero F, Gascó G (2009). Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials.
- Migneault S, Koubaa A, Riedl B, Nadji H, Deng J, Zhang T (2011). Binderless fiberboard made from primary and secondary paper mill sludge. *Wood Fiber Sci* 43(2):180-193.

- Migneault S, Koubaa A, Nadji H, Riedl B, Zhang T, Deng J (2010a). Medium-density fiberboard produced using pulp and paper sludge from different pulping processes *Wood Fiber Sci* 43(3):292-303.
- Migneault S, Koubaa A, Riedl B, Nadji H, Deng J, Zhang T (2010b). Pulp and paper sludge potential as a resin content reducing agent. *Holzforchung*, DOI:10.1515/HF.2011.039.
- Moslemi AA (1974). Particleboard, volume 1 : Materials. Southern Illinois University press, Carbondale IL, USA. 256 pp.
- MRNQ (1999). Guide du coraffinage de feuillus et de résineux. Ministère des ressources naturelles du Québec, Canada. 23 pp.
- MRNFQ (2007). Ressources et industries forestières, portrait statistique, édition 2007. Ministère des ressources naturelles et de la faune du Québec, Canada. 513 pp.
- Ochoa de Alda JAG (2008). Feasibility of recycling pulp and pulp and paper sludge in the paper and board industries. *Resour Conserv Recycl* 52:965-972.
- Olsson AM, Salmén L (2004). The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydr Res* 339:813-818.
- Pandey KK (1999). A Study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 71:1969-1975.
- Pandey KK, Theagarajan KS (1997). Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz Roh Werkst* 55:383-390.
- Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS (1979). Introduction to spectroscopy. Saunders college publishing, Philadelphia PA, USA. 350 pp.
- Pizzi A (1989). Wood adhesives: Chemistry and technology, volume 2. Marcel Dekker, New-York NY, USA. 416 pp.
- Pizzi A (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: Opportunities and issues. *J Adhesion Sci Technol* 20(8):829-846.
- Pizzi A, Mittal KL (2003). Handbook of adhesive technology, 2<sup>nd</sup> edition. Marcel Dekker, New York NY USA. 672 pp.
- Pokhrel D, Viraraghavan T (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review. *Sci Total Environ* 333:37-58.
- Rowell RM (2005). Handbook of chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Raton FL, USA. 446 pp.

- Saikia NJ, Bharali DJ, Sengupta P, Bordoloi D, Goswamee RL, Saikia PC, Borthakur PC (2003). Characterization beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Appl Clay Sci* 24:93-103.
- Shi JL, Zhang SY, Riedl B (2006). Multivariate modeling of MDF panel properties in relation to wood fiber characteristics. *Holzforschung* 60:285-293.
- Smook GA (2002). Handbook for pulp & paper technologists, 3<sup>rd</sup> edition. Angus Wilde publications, Vancouver BC, Canada. 419 pp.
- Stevanovic T (2008). Protocoles du cours Chimie du bois CHM-22170 session hiver 2008. Université Laval, Département des sciences du bois et de la forêt. 20 pp (voir annexe 2).
- Suchsland O, Woodson GE (1990). Fiberboard manufacturing practices in the United States. Forest products research society, Madison WI, USA. 263 pp.
- SWJ (2008). Resins for changes. Speciality wood journal, December 2008. CLB media, Aurora ON, Canada.
- Tappi standard (1984). Pentosans in wood and pulp. Standard T 223 Cm-84. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta GA, USA. 4 pp.
- Tappi standard (1993a). Water solubility of wood and pulp. Standard T 207 Om-93. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta GA, USA. 3 pp.
- Tappi standard (1993b). Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Standard T 211 Om-93. Technical association of the pulp and paper industry : Atlanta GA, USA. 4 pp.
- Tappi standard (1997). Solvent extractives of wood and pulp. Standard T 204 Cm-97. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta GA, USA. 4 pp.
- Tappi standard (1998). Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Standard T 222 Om-98. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta GA, USA. 5 pp.
- Tappi useful method (1985). Acid soluble lignin in wood and pulp. Standard UM 250. Technical association of the pulp and paper industry : Atlanta GA, USA.
- Taramian A, Doosthoseini K, Mirshokraii SA, Faezipour M (2007). Particleboard manufacturing: An innovative way to recycle paper sludge. *Waste Manage* 27:1739-1746.
- UNECE/FAO (2008). Forest products, annual market review, 2007-2008. United Nations economic commission for Europe / Food and agriculture organization of the United Nations, timber Section, Geneva, Switzerland. 174 pp.



- Walker JCF (2006). Primary wood processing, principles and practice, 2<sup>nd</sup> edition. Springer, Dordrecht, The Netherlands. 640 pp.
- Wang S, Winistorfer PM, Young TM (2004). Fundamentals of vertical density profile formation in wood composites. Part III. MDF density formation during hot pressing. *Wood Fiber Sci* 36(1):17-25.
- Wescott JM, Frihart CR, Traska AE (2006). High-soy-containing water-durable adhesives. *J. Adhesion Sci Technol* 20(8):859-873.
- Westin W, Simonson R, Ostman B (2001). Kraft lignin wood fiberboards - the effect of kraft lignin addition to wood chips or board pulp prior to fiberboard production. *Holz Roh Werkst* 58:393-400.
- Weimer PJ, Conner AH, Lorenz LF (2003). Solid residues from Ruminococcus cellulose fermentations as components of wood adhesive formulations. *Appl Microbiol Biotechnol* 63:29-34.
- Wightman SD, Murray A, Shurvell HF (2004). The identification of pigments in paper coatings by infrared spectroscopy. *Internet J Vib Spect* 3(3). <http://www.ijvs.com> (12 juin 2010).
- Wilson CA, Murphy SM, Fang Y, Novak J (2006). The effect of digester temperature on the production of volatile organic sulfur compounds associated with thermophilic anaerobic biosolids. In proceedings of the Water environment federation, WEFTEC 2006. pp 6830-6847.
- Xing C, Deng J, Zhang SY (2007). Effect of thermo-mechanical refining on properties of MDF made from black spruce bark. *Wood Sci Technol* 41:329-338.
- Xing C, Deng J, Zhang SY, Riedl B, Cloutier A (2006a). Properties of MDF from black spruce tops as affected by thermomechanical refining conditions. *Holz Roh Werkst* 64:507-512.
- Xing C, Riedl B, Cloutier A (2004b). Measurement of urea-formaldehyde resin distribution as a function of MDF fiber size by laser scanning microscopy. *Wood Sci Technol* 37:495-507.
- Xing C, Zhang SY, Deng J (2004a). Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel time. *Holzforschung* (58):408-412.
- Xing C, Zhang SY, Deng J, Riedl B, Cloutier A (2006b). Medium-density fiberboard performance as affected by wood fiber acidity, bulk density, and size distribution. *Wood Sci Technol* 40:637-646.

Yang I, Kuo M, Myers DJ, Pu A (2006). Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. *J Wood Sci* 52:503-508.

Zerhouni A (2010). Caractérisation des propriétés physico-chimiques des boues issues des principaux procédés papetiers. Mémoire, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. 109 pp.

# ANNEXE 1

## Nombre de répétitions et d'échantillons

**Tableau A** Nombre de répétitions pour chaque type de mesure et nombre d'échantillons par répétition.

| Propriétés mesurées  | Nombre de répétitions | Nombre d'échantillons par répétition |
|--|-----------------------|--------------------------------------|
| Nombre de panneaux pressés, chapitres 3, 4, 5                                      | 3                     | -                                    |
| Composition chimique (cellulose, pentosane, lignine, extractibles, test de cendre) | 2                     | 1                                    |
| Azote (nitrogen analyser)  | 2                     | 2                                    |
| pH et capacité tampon  | 2                     | 2                                    |
| Longueur des fibres  | 5                     | 5 000 fibres                         |
| Densité  | 3                     | 20                                   |
| GE   | 3                     | 2                                    |
| Émission de HCHO   | 3                     | 3                                    |
| Flexion  | 3                     | 4                                    |
| CI   | 3                     | 12                                   |
| FTIR   | 2                     | 2                                    |
| XPS  | 2                     | 1                                    |

## ANNEXE 2

### Méthodes de mesure des indices chimiques (Stevanovic 2008)

#### Détermination de la cellulose par la méthode de Kurschner et Hoffner

##### Principe :

La sciure de bois est soumise à l'attaque d'un mélange d'acide nitrique et d'éthanol. La lignine est transformée en produits nitrophénoliques solubles dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont en grande partie hydrolysées, dégradées et passent en solution. La cellulose subit également une dégradation, mais moins importante, l'éthanol jouant un rôle de protecteur vis à vis de cette dernière. La cellulose obtenue est impure et dégradée (couleur légèrement crème), mais la méthode est rapide et conduit à un indice de même ordre de grandeur que la cellulose de Cross et Bévan ou Sieber et Walter (attaque par  $\text{Cl}_2$ , voir cours).

##### Matériel :

$\text{HNO}_3$

Éthanol à 95 %

Erlenmeyer à col rodé de 250 ml avec réfrigérant à reflux

Bécher de 100 ml

Pipette de 25 ml gradué en ml

Éprouvette graduée de 100 ml

Bain-marie à 80 °C

Creuset filtrant de porosité C et dispositif de filtration sous vide

##### Méthode :

Peser avec précision (à 0,1 mg près), dans l'erenmeyer de 250 ml, environ 1 g de sciure de bois pour les feuillus et 0,5 g pour les résineux. Verser dans le bécher de 100 ml, 15 ml de  $\text{HNO}_3$  puis rapidement 60 ml d'alcool, préalablement mesuré dans l'éprouvette graduée. Verser rapidement le mélange dans l'erenmeyer à col rodé contenant la sciure de bois. Disposer le dans le bain-marie

avec le réfrigérant à reflux. Porter le mélange à ébullition. De temps à autre, plus fréquemment au début, remuer doucement le ballon.

Précautions :

*L'attaque par le mélange acide nitrique, alcool peut parfois provoquer des explosions. Il est nécessaire d'opérer sous la hotte, dont la porte sera la plupart du temps maintenue fermée.*

Disposer sur la fiole à vide un creuset de porosité C qui aura été préalablement taré. Après une heure d'ébullition sortir le ballon et décanter au dessus du creuset le liquide surnageant. Éviter de faire passer une quantité importante de sciure dans le creuset ; à l'inverse il peut rester un peu de liquide dans le ballon. Introduire dans le ballon 50 ml d'un mélange frais d'alcool et d'acide (10 ml  $\text{HNO}_3$  - 40 ml EtOH) : il faut préparer chaque fois 50 ml de mélange alcool-  $\text{HNO}_3$  au dernier moment. Reporter au bain-marie pendant 1 heure.

L'opération est répétée une troisième fois et après la troisième heure d'ébullition, faire passer la totalité de la sciure restante sur le creuset filtrant en rinçant convenablement le ballon. Filtrer sous vide et laver soigneusement le résidu d'abord à l'éthanol, puis à l'eau froide et enfin à l'eau chaude (environ 1 litre). Après séchage à l'étuve à 102 °C pendant 24 heures, peser et déterminer le taux de cellulose par rapport au bois sec. Faire la moyenne de deux essais.

Précautions :

*Respecter les étapes de lavage du résidu car l'acide nitrique est un acide fort et il y a des risques de projection si l'eau chaude est versée directement.*

## Détermination de la lignine

### Principe :

L'hydrolyse complète (saccharification) des polysides du bois par de l'acide sulfurique à 72 % en poids, conduit par définition à l'obtention d'un résidu : l'insoluble dans l'acide sulfurique à 72 % en poids, ou encore la lignine Klason. Cette lignine est très fortement dégradée par rapport à la lignine *in situ* du bois. La méthode est normalisée : ACNOR G-8, TAPPI T 13m-54, ASTM D-1106.

En fait, la méthode employée ici est une variante non normalisée, dite lignine Klason modifiée à l'autoclave afin de déterminer la lignine insoluble à l'acide sulfurique. La lignine soluble à l'acide est mesurée par spectrophotométrie sur le filtrat.

### Lignine Klason modifiée (autoclave)

### Matériel :

- Autoclave
- Bain à température contrôlée
- Pompe à vide
- Éprouvettes 16 x 100 mm
- Erlenmeyer de 50 et 500 ml
- Pipette de 3 ml
- Creuset de porosité F
- Acide sulfurique 72 %

Procédure :

Peser avec précision, dans une éprouvette de 16 x 100mm, 225 à 250 mg de sciure extraite. Recouvrir la sciure avec 3 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 % et imprégner cette dernière à l'aide d'une tige de verre.

Disposer l'éprouvette dans un bain à température contrôlée à une température de 30°C, en mélangeant de temps en temps, pour une durée de 1 heure.

Transférer le contenu de l'éprouvette dans un erlenmeyer de 500 ml en utilisant 84 ml d'eau déminéralisée. La concentration est donc de 3 %. Recouvrir l'erlenmeyer de 500 ml à l'aide de l'erlenmeyer de 50 ml.

Transférer l'erlenmeyer de 500 ml dans l'autoclave. Après 1 heure à 125°C, sortir les échantillons et les laisser refroidir.

Filtrer la lignine sur un creuset et conserver le filtrat. La lignine est lavée à l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La lignine est séchée à l'étuve à 103°C jusqu'à constance de poids.

Calcul :

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{\text{Masse de lignine}}{\text{Masse anhydre de sciure}} \times 100$$

Lignine soluble à l'acide (méthode spectrophotométrique)Matériel :

Spectrophotomètre U-V

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 %

Éprouvette 16 x 150 mm

Pipette de 1 et 25 ml

Procédure :

Introduire à la pipette 1 ml du filtrat concentré dans une éprouvette de 16 x 150 mm et ajouter 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 %. Cette dernière dilution est bonne pour les feuillus. Pour les résineux, il faut introduire 5 ml du filtrat et ajouter 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 %.

Mesurer l'absorbance de la solution à 205nm. La solution de référence est le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 3 %. Utiliser une cuvette en quartz.

Calcul :

La formule suivante permet de déterminer la concentration de la lignine :

Filtrat non-diluée :

$$\text{Lignine (g/l)}^c = \frac{A}{110}$$

où A = Absorbance

Filtrat dilué :

$$\text{Lignine (g/l)}^c = \frac{A}{110} \cdot D$$

où D =  $\frac{V \text{ final}}{V \text{ initial}}$

En tenant compte du volume de filtrat et de la masse sèche de la sciure analysée :

$$L \text{ a.s.} = \frac{C.V. 100}{1000(M_0) ((100/(100-e)))}$$

où L a.s. = concentration de la lignine soluble dans l'acide de la sciure sèche non-extraite, %

C = concentration de la lignine dans le filtrat, g/l

V = volume total du filtrat (87 ml), ml

M<sub>0</sub> = masse anhydre de la sciure extraite, g

e = pourcentage d'extraits contenus dans la sciure, %