

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
AHMED FATEH

ÉVALUATION DU POTENTIEL DE BLANCHIMENT DU PERBORATE DE
SODIUM, DU PERCARBONATE DE SODIUM ET DU TERT-
BUTYLAMINEBORANE DANS UNE SÉQUENCE DE BLANCHIMENT

AVRIL 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Claude Daneault ainsi que mon codirecteur Sylvain Robert pour l'orientation de mon projet et leurs précieux conseils

Je tiens aussi à remercier Mme Céline Leduc et mes copains à la maîtrise et au doctorat de même le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné.

Je remercie également mademoiselle Marie-Eve Bellemare pour son aide au cours du projet.

Finalement, mes remerciements iront au Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques et Chimicomécaniques et le CRSNG pour avoir contribué financièrement au projet de recherche.

Un merci spécial à ma famille pour son soutien moral et ses encouragements.

Résumé

L'objectif primaire de cette étude est d'évaluer le potentiel de blanchiment d'agents oxydant et réducteur pour les pâtes mécaniques. Les agents étudiés ne sont pas utilisés actuellement en industrie, il s'agit du perborate de sodium, du percarbonate de sodium ainsi que du *tert*-butylamineborane. L'étude porte sur leur utilisation seul et en séquence.

Le perborate (SPB) et le percarbonate (SPC) sont des agents oxydants générateurs de peroxyde. Ces deux agents fournissent également à la liqueur de blanchiment l'alcalinité nécessaire pour produire l'anion perhydroxyle qui est responsable de la modification des groupements chromophores de la lignine.

L'agent réducteur *tert*-butylamineborane (TBAB) est un agent sélectif des groupements carbonyles et inerte envers l'oxygène comparativement à l'agent couramment utilisé dans l'industrie, l'hydrosulfite de sodium (T). L'hydrosulfite est également une source de corrosion dans les systèmes de blanchiment.

Nous avons évalué le potentiel de ces agents à l'intérieur de séquences oxydante-réductrice. Les gains de blancheur obtenus sont significatifs.

L'analyse des résultats est discutée en terme de blancheur ISO, de la coordonnée de couleur b^* (réflectance 457 nm), de la production d'acide carboxylique et aussi au niveau environnemental (DCO et COT) et de la lignine résiduelle.

L'effet de ces agents sur le jaunissement, sur les propriétés mécaniques et sur les propriétés environnementales a été évalué afin de démontrer que l'utilisation des agents oxydants et réducteurs proposés ne dégrade pas la cellulose. Au niveau environnemental le percarbonate a un effet polluant plus significatif que les autres agents

Mots Clés

Blanchiment, Pâtes mécaniques, Réducteur, Oxydant, Amineborane, Peroxyde, Hydrosulfite, Perborate, Percarbonate, Séquence, Blancheur.

Table des Matières

Remerciements	ii
Résumé.....	iii
Table des Matières.....	v
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux	xi
Liste des Équations	xii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 - Blanchiment.....	3
2.1 Blanchiment Oxydant.....	3
2.1.1 Peroxyde d'hydrogène (P)	3
2.1.2 Percarbonate de sodium (SPC).....	5
2.1.3 Perborate de sodium (SPB).....	7
2.2 Blanchiment réducteur	9
2.2.1 Hydrosulfite de sodium (T)	9
2.2.2 tert-butylamineborane (TBAB).....	11
2.3 Séquences de blanchiment.....	12
2.4 Caractéristiques des effluents issus des séquences de blanchiment.....	12
Chapitre 3 - Méthodologies expérimentales	13
3.1 Propriétés optiques	13
3.1.1 La blancheur.....	13
3.1.2 Les coordonnées de couleur	13
3.2 Propriétés physiques.....	16
3.2.1 L'indice d'égouttage (CSF)	16
3.2.2 Dimension des fibres	17

3.2.2.1	Particules fines	18
3.2.3	Rendement.....	19
3.3	Propriétés chimiques.....	19
3.3.1	Acides carboxyliques.....	19
3.3.1.1	Détermination du contenu en acides carboxyliques	20
3.3.2	Lignine résiduelle.....	22
3.3.2.1	Détermination par spectroscopie de la lignine résiduelle	23
3.3.3	Matières extractibles.....	24
3.3.4	Acides gras et résiniques.....	24
3.4	Caractéristiques environnementales de l'effluent.....	25
3.4.1	Demande chimique en oxygène (DCO).....	25
3.4.2	Carbone organique total (COT)	26
3.4.3	Matières en suspension (MES) et solides dissous (SD)	27
3.5	Détermination de la concentration des agents de blanchiment.....	27
3.5.1	Dosage de peroxyde d'hydrogène.....	27
3.5.2	Dosage de percarbonate de sodium (SPC).....	28
3.5.3	Dosage de perborate de sodium (SPB).....	29
3.5.4	Dosage de l'hydrosulfite de sodium (T)	29
3.5.5	Dosage du tert-butylamineborane (TBAB).....	30
3.6	Procédure de blanchiment pour les divers agents	31
3.6.1	Conditions de blanchiment avec le peroxyde	31
3.6.2	Conditions de blanchiment avec le percarbonate de sodium	32
3.6.3	Conditions de blanchiment avec le perborate de sodium.....	32
3.6.4	Conditions de blanchiment avec le tert- butylamineborane	33
3.6.5	Conditions de blanchiment avec l'hydrosulfite de sodium.....	33
Chapitre 4 - Résultats et discussions		35
4.1	Blanchiment en un stade.....	35

4.1.1	Niveau de blancheur des pâtes après un stade de blanchiment	35
4.1.2	Coordonnée de couleur b* après un stade de blanchiment	36
4.1.3	Consommation des agents après un stade de blanchiment	37
4.1.4	Groupements carboxyliques après un premier stade	38
4.1.5	Matières extractibles après un premier stade	39
4.1.6	Composés aromatiques et lignine résiduelle	42
4.1.7	Essais environnementaux	43
4.1.7.1	Demande chimique en oxygène	44
4.1.7.2	Carbone organique total.	45
4.1.8	Propriétés physiques après un premier stade de blanchiment	46
4.1.8.1	Indice dégouttage	46
4.1.8.2	Pourcentage de fines après un stade de blanchiment	46
4.1.8.3	Dimension des fibres après un stade de blanchiment	47
4.1.8.4	Rendement	48
4.2	Blanchiment en deux stades	49
4.2.1	Niveau de blancheur après un second stade réducteur ...	50
4.2.2	Coordonnée de couleur b*	52
4.2.3	Consommation de TBAB lors du 2 ^{ième} stage de blanchiment	53
4.2.4	Essais environnementaux après un 2 ^{ième} stage de blanchiment	53
4.2.4.1	Demande chimique en oxygène après un second stage	54
4.2.4.2	Carbone organique total après un second stage	56
4.2.5	Propriétés physiques	57
4.2.5.1	Indice d'égouttage après un second stage de blanchiment	57
4.2.5.2	Pourcentage de fines après un second stade de blanchiment	59

4.2.5.3 Dimension des fibres après un second stade de blanchiment	60
Chapitre 5 - Conclusions	62
Chapitre 6 - Références bibliographiques	64

Liste des Figures

Figure 2.1	Oxydation de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène	4
Figure 2.2	Impact du pH initial sur la blancheur finale d'une pâte PTM	5
Figure 2.3	Formule chimique du percarbonate de sodium	6
Figure 2.4	Anion de perborate de sodium	8
Figure 2.5	Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium	10
Figure 3.1	Distribution des couleurs dans le système CIE L* a* b*	14
Figure 3.2	Égouttamètre CSF	16
Figure 3.3	Courbe de titration typique d'une pâte à haut rendement	21
Figure 3.4	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau ..	23
Figure 4.1	Blancheur ISO après un blanchiment en un stade	36
Figure 4.2	Coordonnée b* après un blanchiment en un stade	37
Figure 4.3	Consommation des agents après un stade de blanchiment.	37
Figure 4.4	Groupelements carboxyliques en fonction des agents	38
Figure 4.5	Blancheur en fonction des groupelements carboxyliques	39
Figure 4.6	Matières extractibles en fonction des agents	40
Figure 4.7	Acides gras et résiniques en fonction des agents	40
Figure 4.8	Acides gras en fonction des agents	41
Figure 4.9	Acides résiniques en fonction des agents	42
Figure 4.10	Aromatiques résiduels en fonction des agents	43
Figure 4.11	Demande chimique en oxygène des effluents après le 1 ^{er} stade ..	44
Figure 4.12	Carbone organique total des effluents après le 1 ^{er} stade	45
Figure 4.13	Indice d'égouttage en fonction des agents de blanchiment	46
Figure 4.14	Pourcentage de fines en fonction des agents de blanchiment	47
Figure 4.15	Longueur des fibres en fonction des agents de blanchiment	48
Figure 4.16	Rendement des pâtes blanchies en un stade	49
Figure 4.17	Blancheur après un deuxième stade avec l'hydrosulfite	51
Figure 4.18	Blancheur après un 2 ^{ème} stade avec le tert-butylamineborane	51
Figure 4.19	Coordonnée b* après un deuxième stade avec l'hydrosulfite	52
Figure 4.20	Coordonnée b* après un deuxième stade de blanchiment avec le tert-butylamineborane	53

Figure 4.21	TBAB consommé en deuxième stade de blanchiment	54
Figure 4.22	DCO après un second stade à l'hydrosulfite.....	55
Figure 4.23	DCO après un second stade avec le tert-butylamineborane	56
Figure 4.24	COT après un second stade à l'hydrosulfite	56
Figure 4.25	COT après un second stade avec le tert-butylamineborane.....	57
Figure 4.26	Indice d'égouttage après un 2 ^{ième} stade avec l'hydrosulfite	58
Figure 4.27	Indice d'égouttage après un 2 ^{ième} stade avec le tert-butylamineborane	58
Figure 4.28	Fines après un 2 ^{ième} stade avec l'hydrosulfite	59
Figure 4.29	Fines après un 2 ^{ième} stade avec le tert-butylamineborane	60
Figure 4.30	Longueur des fibres après un 2 ^{ième} stade avec l'hydrosulfite.....	61
Figure 4.31	Longueur des fibres après un 2 ^{ième} stade avec le tert-butylamineborane	61

Liste des Tableaux

Tableau 3.1 Groupements caractéristiques des dérivés d'acide	19
Tableau 3.2 Définitions de paramètres des effluents aqueux.....	26
Tableau 3.3 Conditions pour le blanchiment au peroxyde.....	31
Tableau 3.4 Conditions pour le blanchiment au percarbonate.....	32
Tableau 3.5 Conditions pour le blanchiment au perborate	32
Tableau 3.6 Conditions pour le blanchiment avec le tert-butylamineborane	33
Tableau 3.7 Conditions pour le blanchiment à l'hydrosulfite	34

Liste des Équations

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}^-$	Équation 2.1.....	3
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Équation 2.2.....	4
$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Équation 2.3.....	4
$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Équation 2.4.....	4
$\text{Na}_2(\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8) + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na} [\text{B}(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$	Équation 2.5	8
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$	Équation 2.6	10
$2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Équation 2.7	10
$L^* = \left[116 \times \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right] - 16$	Équation 3.1.....	15
$a^* = 500 \times \left[\sqrt[3]{\frac{X}{98.041}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right]$	Équation 3.2	15
$b^* = 200 \times \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{118.103}} \right]$	Équation 3.3.....	15
$L_p = \frac{\sum_{i=1}^n W_i L_i}{W}$	Équation 3.4	17
avec	17	
$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{poids humide (g)} \times \text{siccité \%}}{\text{poids sec initial(g)}}$	Équation 3.5.....	19
$\text{SO}_3^- \text{Na}^+ + \text{HCL} \rightarrow \text{SO}_3\text{H} + \text{NaCl}$	Équation 3.6	20
$\text{COO}^- \text{Na}^+ + \text{HCL} \rightarrow \text{COOH} + \text{NaCl}$	Équation 3.7	20
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Équation 3.8	27
$Y = \frac{V_{\text{TH}} * N_{\text{TH}}}{V_{\text{AL}}} * \text{dilution} * 34/2 * 0.1$	Équation 3.9	28
$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2$	Équation 3.10	28
$\text{SPC (\%)} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} * N_{\text{KMnO}_4}}{P_{\text{SPC}}} * \frac{314}{6} * 0.1$	Équation 3.11	28
$\text{Na}_2(\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na} [\text{B}(\text{OH})_4] + 2\text{H}_2\text{O}_2$	Équation 3.12.....	29
$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2$	Équation 3.13.....	29

$$\text{SPB (\%)} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} * N_{\text{KMnO}_4}}{P_{\text{SPB}}} * \frac{99.81}{2} * 0.1 \quad \text{Équation 3.14 29}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 (\%) = \frac{(2M_aV_a - M_bV_b)}{S} * A * 174.13/4 * 0.1 \quad \text{Équation 3.15..... 30}$$

$$\text{TBAB (g/L)} = (V_{\text{KIO}_3} N_{\text{KIO}_3} - V_{\text{Thio}} N_{\text{Thio}}) * \frac{PM}{6 V_{\text{aliquot}}} \quad \text{Équation 3.16..... 30}$$

Liste des Abréviations

ATCPP	Association Technique Canadienne de Pâte et Papier
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
COT	Carbone organique total
CRPP	Centre de recherche en pâte et papier
CSF	Canadian Standard Freeness
DCO	Demande chimique en oxygène
DTPA	Diéthylènetriaminepentaacétate de sodium
ISO	International Standard Organisation
MES	Matières en suspension
P	Peroxyde d'hydrogène
PMM	pâte mécanique de meule
PTM	Pâte thermomécanique
SD	Solide dissous
SPB	Perborate de sodium
SPC	Percarbonate de sodium
T	Hydrosulfite de sodium
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TBAB	tert-butylamineborane
U.V.	Ultraviolet

Chapitre 1 - Introduction

Le blanchiment se fait généralement par l'utilisation, soit d'agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène, soit d'agents réducteurs tel l'hydrosulfite de sodium. Dans notre projet, les agents oxydants utilisés sont le perborate de sodium, le percarbonate de sodium, de même que le *tert*-butylamineborane comme agent réducteur. Afin de comparer le potentiel de blanchiment de ces agents en séquence, nous utiliserons le peroxyde et l'hydrosulfite de sodium.

Plusieurs procédés de blanchiment ou méthodes de blanchiment sont présentement utilisés pour améliorer la blancheur des pâtes mécaniques de résineux [1]. Cependant, ces pratiques ne permettent pas de blanchir les pâtes mécaniques à des hauts niveaux de blancheur nécessaire pour leur utilisation dans les papiers impression-écriture (80-85 %ISO). Plusieurs études confirment que des niveaux de blancheur de 80-82 %ISO peuvent être obtenue avec des pâtes PCTM de sapin/épinette alors que des niveaux de blancheur de 86-87 %ISO peuvent être obtenu pour des pâtes PCTM de tremble en utilisant le peroxyde dans un blanchiment en un ou deux stades, interstade ou sur les copeaux. Plusieurs séquences de blanchiment multistade utilisant le peroxyde comme agent oxydant et un autre agent de blanchiment réducteur ont été évaluées [1, 2, 3].

Ces études ont démontré qu'une séquence de blanchiment en deux stages, un stade de peroxyde suivi par un stade hydrosulfite (P-T) et qu'une séquence en trois stades hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (T-P-P) étaient les plus efficaces en terme de blancheur, de réduction de la teinte jaune et des coûts de blanchiment. La séquence en deux stades peroxyde suivi d'hydrosulfite (P-T) permet le meilleur rapport coût/bénéfices. La charge à l'effluent de l'usine augmente de façon appréciable lorsque les pâtes sont blanchies. À un niveau de blancheur donné, la charge à l'effluent est inférieure pour la séquence P-T comparative-ment aux séquences P-P et P. Une pâte PCTM blanchie selon la séquence P-P présente le plus faible niveau de matières extractibles au DCM dans le produit

final alors que les contenus en solides organiques sont les plus faibles pour la séquence de blanchiment P-T.

Caron [4] a étudié plusieurs séquences de blanchiment multistade (P-P, P-T, B-P, B-P-P, B-P-T, SB-P, SB-P-P, SB-P-T, BP-P, P-BP, BP-T, T-P-P, P-T_{Fas}, T_{Fas}-P-P). Pour les séquences de blanchiment en deux stades, lorsque des agents réducteurs (B ou SB) sont ajoutés avant une stade de blanchiment au peroxyde, la blancheur maximale augmente de 1 à 2 points comparativement au peroxyde seul; la charge de peroxyde pour atteindre une blancheur de 78 %ISO est réduite de 1 à 1.5 %ISO comparativement au peroxyde seul et la teinte jaune (b^*) est réduite de 1 à 2 points comparativement au peroxyde seul.

Pour les séquences de blanchiment en trois stades, l'addition d'un stade réducteur (B ou SB) avant un double stade P-P ou P-T permet un gain de blancheur de 1 à 2 points comparativement aux séquences P-P et P-T lorsque la charge de peroxyde est inférieure à 3 %. Un troisième stade de blanchiment est donc coûteux pour le gain en blancheur.

L'objectif du projet est d'explorer une avenue par laquelle des agents réducteurs sont utilisés en combinaison avec des agents chimiques oxydants, en séquences de blanchiment de deux stades pour atteindre des niveaux de blancheur élevés. Les agents chimiques étudiés sont l'hydrosulfite de sodium (T), le tert-butylamineborane (TBAB), le peroxyde d'hydrogène (P), le percarbonate de sodium (PC) et le perborate de sodium. Les conditions de blanchiment utilisées dans les séquences sont les conditions employées pour un stade de blanchiment.

Les séquences de blanchiment multistade étudiées sont : P-TBAB, SPB-TBAB, SPC-TBAB, P-T, SPC-T et SPB-T. Ces différents procédés de blanchiment ont été comparés en terme de niveau de blancheur maximale, de la coordonnée de couleur b^* ainsi que la demande chimique en oxygène et du carbone organique total.

Chapitre 2 - Blanchiment

2.1 Blanchiment oxydant

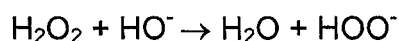
Dans le blanchiment oxydant des pâtes mécaniques, le peroxyde et l'hydrosulfite sont généralement utilisés, dépendant du niveau de blancheur à atteindre. L'agent de blanchiment oxydant le plus utilisé aujourd'hui pour obtenir des gains de blancheur supérieur à 9 points est le peroxyde d'hydrogène.

L'objectif de nos travaux vise à étudier de nouvelles séquences qui permettraient d'atteindre un niveau de blancheur supérieur tout en réduisant la teinte jaune. Les agents oxydant étudiés sont le percarbonate de sodium et le perborate de sodium que nous utiliserons en séquence avec un agent réducteur.

2.1.1 Peroxyde d'hydrogène (P)

L'objectif du blanchiment est d'atténuer la coloration. La couleur du bois provient des groupements chromophores qui absorbent la lumière visible. Dans un stade de blanchiment, l'ajout d'un agent réducteur ou oxydant transforme les groupements chromophores de la lignine. L'agent réducteur n'agit pas sur les mêmes groupements de la lignine qu'un agent oxydant. La première utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant en usine remonte à 1940 [5]. Ce liquide incolore est relativement non toxique et présente des produits de décomposition inoffensifs tel que l'eau et l'oxygène. Il a pour avantage sa facilité de manipulation, d'application et sa versatilité. Il peut être transporté et entreposé de façon sécuritaire en solution aqueuse jusqu'à des concentrations de 70 %.

Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible avec une constante de dissociation de 2.4×10^{-12} dans l'eau ($pK_a = 11.6$). Sous les conditions alcalines, il forme l'agent actif, l'anion perhydroxyle (HOO^-)



Équation 2.1

Le blanchiment au peroxyde n'est possible qu'avec la formation de l'anion perhydroxyle. Cet anion est un oxydant très puissant qui agit spécifiquement sur les quinones en brisant les cycles aromatiques de la lignine. Son instabilité se traduit par une réaction de dismutation pour former de l'oxygène et de l'eau.



Lorsque le peroxyde est utilisé pour accroître la blancheur d'une pâte mécanique, ce sont les anions perhydroxyles qui réagissent avec les groupements carbonyles de la lignine, particulièrement avec les structures carbonyles conjuguées. En milieu alcalin, l'oxydation porte presque exclusivement sur les chaînes latérales carbonylées de la lignine. La formation de quinones par oxydation des noyaux phénoliques est cependant susceptible de se produire dans des conditions habituelles de blanchiment. Ces quinones sont responsables de la coloration résiduelle de pâte. Un exemple de réaction du peroxyde avec la lignine est illustré à la Figure 2.1 [4].

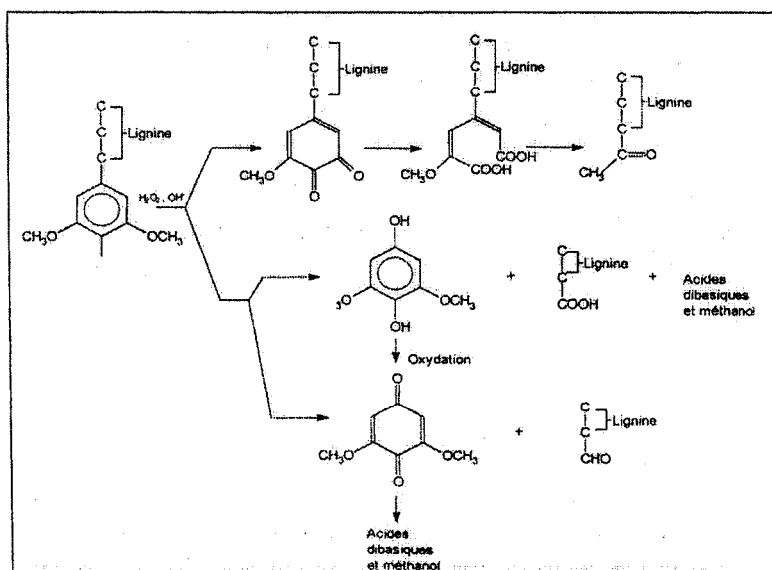


Figure 2.1 Oxydation de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène

Les travaux de Proulx [6] ont montré que l'enlèvement considérable de la lignine dans les pâtes mécaniques de résineux est nuisible à la blancheur de la pâte et à son aptitude au blanchiment. L'utilisation de l'acide peracétique pour délignifier légèrement d'une pâte thermomécanique est nuisible à l'atteinte d'une blancheur maximale [6]. La figure 2.2 illustre l'impact du pH initial sur la blancheur finale d'une pâte PTM de sapin/épinette lors d'un traitement à l'acide peracétique. Dans le cadre de nos travaux, nous avons évalué la teneur en lignine dans la liqueur résiduaire de nos divers blanchiment.

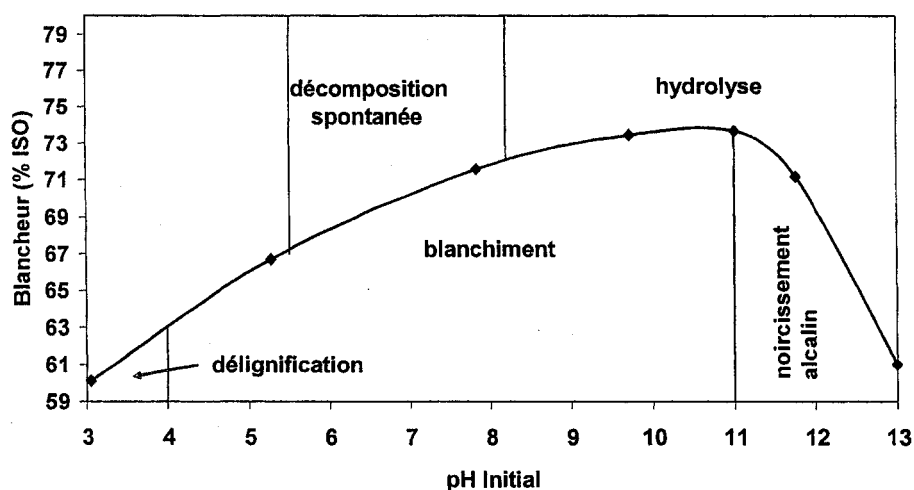


Figure 2.2 Impact du pH initial sur la blancheur finale d'une pâte PTM

Pour s'assurer de la stabilité de notre peroxyde, la pâte a été traitée au DTPA pour réduire au minimum la quantité d'ions métalliques, particulièrement les métaux tels le fer, le manganèse et le cuivre. De nombreuses études ont démontré que la liqueur de blanchiment doit être stabilisée avec du silicate de sodium et du sulfate de magnésium. Le silicate de sodium agit comme stabilisateur du peroxyde [7-9].

2.1.2 Percarbonate de sodium (SPC)

Le percarbonate de sodium est un générateur de peroxyde. Il est non seulement utilisé dans les lessives mais également pour nettoyer et blanchir les surfaces de bois. Il est considéré comme sans danger pour l'environnement puis-

qu'il libère de l'oxygène, de l'eau et du carbonate de sodium dans l'eau de lavage [10].

Une utilisation constante dans le lavage de tissus de coton n'occasionne pas de jaunissement du tissu ou de perte de propriétés physique des tissus comme dans l'utilisation d'agent chlorés.

Le percarbonate [Figure 2.3] de sodium est un véritable perhydrate $[2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \bullet 3\text{H}_2\text{O}_2]$ obtenu à partir de solution de carbonate de sodium et d'eau oxygénée, est produit soit par atomisation en lit fluidisé, soit par précipitation après refroidissement sous vide [11]. Le percarbonate contient plus d'oxygène que le perborate, l'oxygène actif est supérieur à 13 %.

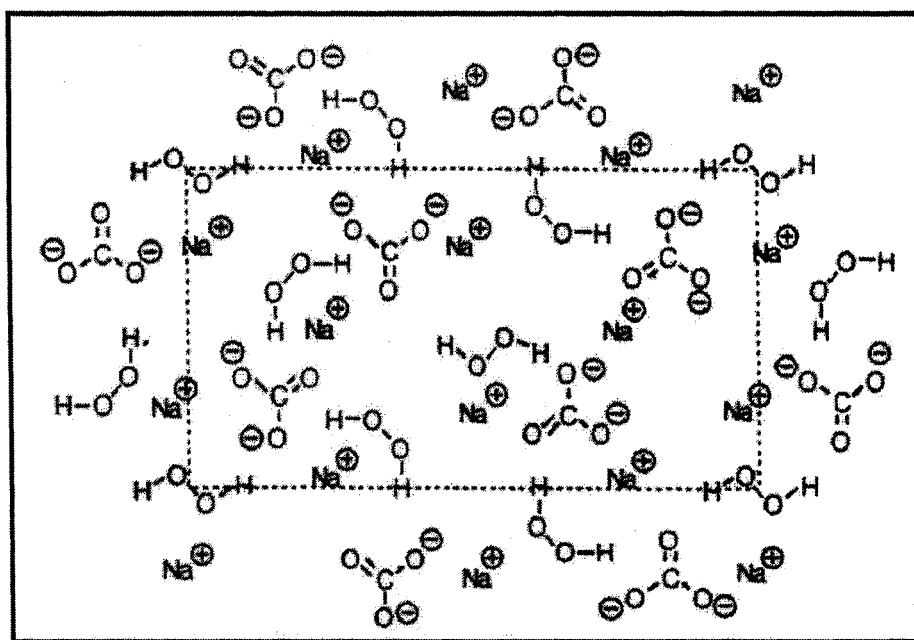


Figure 2.3 Formule chimique du percarbonate de sodium

Les solutions de percarbonate couramment utilisées dans le domaine de la lessive comprennent du percarbonate de sodium (25 %), de la soude (50 %), un surfactant non ionique (3 %) et du sulfate de sodium (22 %). Le peroxyde d'hydrogène présent dans le percarbonate de sodium est spontanément libéré dans

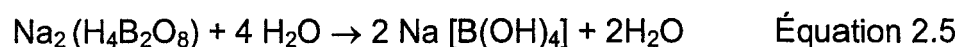
l'eau, sa solubilité dans l'eau est approximativement de 140 g/L. Le pH d'une solution aqueuse de percarbonate à 1 % est de 10.5, à ce pH, le peroxyde libéré par le percarbonate produit à son tour les ions perhydroxyles nécessaires pour le blanchiment de la pâte.

Dans le domaine des pâtes et papiers, le percarbonate a été utilisé pour prétraiter les copeaux servant à la mise en pâte chimicomécanique (CMP) et chimicothermomécanique (CTMP). Les résultats de Marton et al. [12] ont montré que l'imprégnation de 2.5% de percarbonate à 110 °C sur les copeaux permettaient d'accroître les propriétés physiques de la pâte mais le niveau de blancheur diminuait avec la concentration de percarbonate tout comme le rendement. Les travaux de Lai [13] sur de la bagasse ont montré également la même tendance du point de vue des propriétés physiques et propriétés optiques des pâtes (CMP et CTMP Bagasse).

Dans les pâtes mécaniques, Leduc et Garceau [14, 15] ont publiés des travaux concernant l'utilisation du percarbonate dans le domaine du blanchiment. Les résultats démontrent que le percarbonate est capable de blanchir une pâte mécanique et d'obtenir des gains de 16 points. L'avantage de ce produit comparativement au peroxyde d'hydrogène est qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser l'hydroxyde de sodium afin d'initier la réaction de blanchiment. L'efficacité du percarbonate est similaire à celle du peroxyde. Les résultats de la stabilité de la liqueur de blanchiment au percarbonate montrent que l'addition de sulfate de magnésium permet de retarder la décomposition du percarbonate. Par contre, le silicate de sodium est nécessaire, le DTMPA peut remplacer le silicate de sodium dans l'étape de blanchiment. Les blancheurs et les propriétés de résistance physique sont comparables à celles obtenues par le peroxyde.

2.1.3 Perborate de sodium (SPB)

Le perborate de sodium [Figure 2.4] en milieu aqueux est un générateur de peroxyde tel que décrit à l'équation suivante :



De même que dans le cas du peroxyde d'hydrogène, certains ions comme le cuivre, le manganèse ou le fer catalysent la décomposition du perborate de sodium en solution, parfois avec dégagement d'oxygène gazeux [16]. L'emploi de séquestrant est donc également conseillé pour maîtriser ce phénomène.

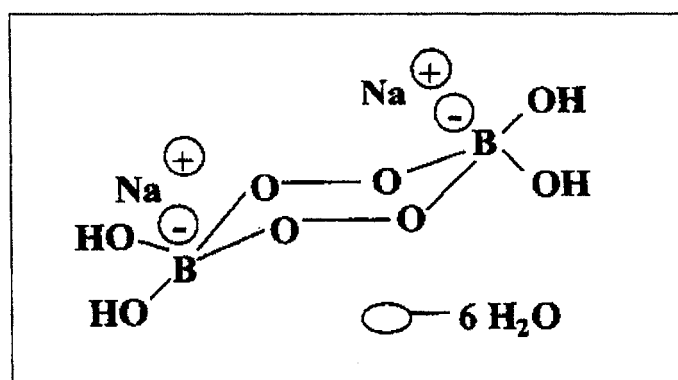


Figure 2.4 Anion de perborate de sodium

Cet agent oxydant n'est pas industriellement utilisé dans le domaine des pâtes et papier. Cependant, il est couramment employé comme agent de blanchiment dans les produits de lavage des textiles tel que mentionné [17-18]. Roussel et al [19] ont évaluées différentes alternatives de raffinage en présence d'aucun additif, avec addition de peroxyde alcalin ou de perborate et blanchiment interstade au peroxyde. Les résultats ont démontré que l'utilisation d'un procédé avec une addition de peroxyde au deuxième stade de raffinage permet d'augmenter le niveau de blancheur, des gains de blancheur de 15 à 20 points ont été réalisés.

L'utilisation du perborate permet d'obtenir des résultats comparables à ceux du peroxyde. Le blanchiment interstade donne des gains de blancheur de l'ordre de 23 points. Lanouette et al. [20] ont également étudié l'utilisation du perborate

dans la mise en pâte du pin gris, les résultats obtenus sont équivalents au peroxyde.

L'utilisation du perborate à titre d'agent de blanchiment pour les fibres textiles est connue depuis plusieurs années [21]. Liu et Argyropoulos [22] ont étudié le blanchiment d'une pâte mécanique avec une imprégnation à pH 9.5 d'une solution de perborate, ils ont constaté que le perborate offre une barrière à la réversion de blancheur, après 37 heures d'irradiation une perte de trois points de blancheur a été constaté. Sain et al. [23] ont évalué le tétraacetyléthylènediamine (TAED) comme activateur de peroxyde dans le blanchiment d'une pâte thermomécanique, le peroxyde étant généré par le perborate. Les résultats montrent que le TAED active le peroxyde et permet d'atteindre un niveau de blancheur plus rapidement avec un pH initial de 8.9 comparativement à 10.5 pour un blanchiment conventionnel au peroxyde. Le perborate a également été étudié comme agent de blanchiment dans le désencrage des vieux papiers [24].

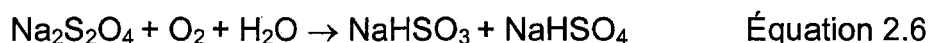
2.2 Blanchiment réducteur

Le premier produit chimique utilisé pour le blanchiment réducteur fut le bisulfite de sodium (NaHSO_3), sa première utilisation remonte au XIX^e siècle. Par la suite l'utilisation de l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) a fait son apparition, avec un pouvoir blanchissant meilleur que celui du bisulfite [25] et également le borohydrure de sodium (NaBH_4), qui est un agent réducteur très puissant, mais qui n'est que très peu utilisé et l'une des causes majeures est son coût élevé. Sa seule utilisation est sous forme d'une solution commercialisée sous le nom de «Borol» qui réagit avec une solution aqueuse de bioxyde de soufre pour produire de l'hydrosulfite [26].

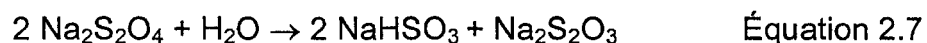
2.2.1 Hydrosulfite de sodium (T)

L'hydrosulfite est l'agent le plus répandu dans le blanchiment réducteur des pâtes mécaniques. C'est un agent très réactif envers l'oxygène, ce qui est son prin-

cipal problème [27]. L'hydrosulfite réagit avec l'oxygène pour former du bisulfite et du bisulfate de sodium :



A fin d'éviter cette réaction, la manipulation et l'entreposage de l'hydrosulfite nécessitent beaucoup de précautions. Par contre, dans des conditions anaérobiques, l'hydrosulfite se décompose pour former des thiosulfates qui sont, en milieu acide, source de corrosion des équipements en acier [28].



Les espèces réductrices qui agissent sur les chromophores de la lignine lors d'un blanchiment à l'hydrosulfite sont les ions $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et HS_2O_4^- . L'hydrosulfite attaque préférentiellement les quinones méthoxylées et les carbonyles (Figure 2.5) [29]. Ces fonctions carbonyles sont réduites en leurs fonctions alcools correspondantes par l'hydrosulfite.

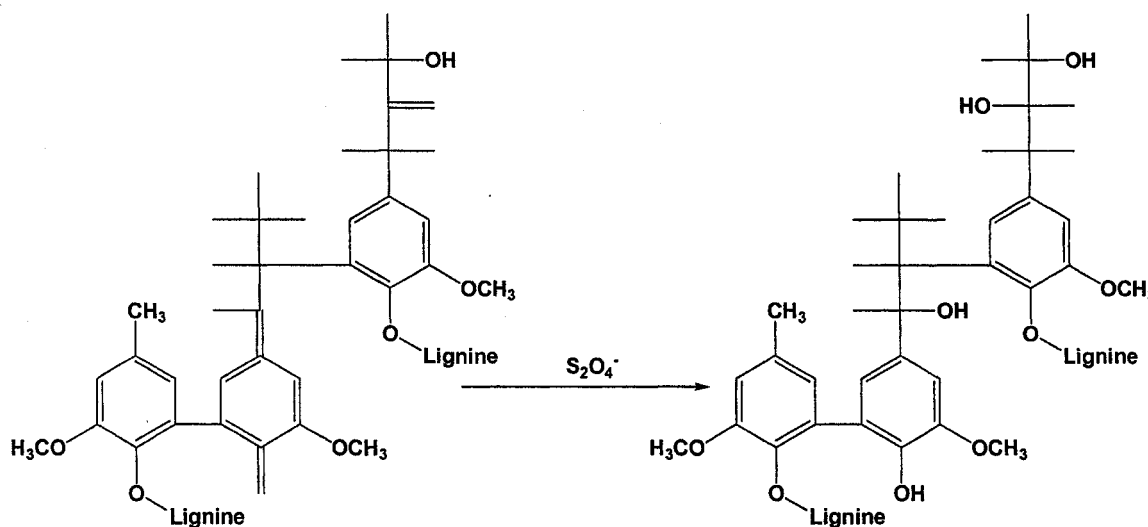


Figure 2.5 Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium

L'hydrosulfite permet d'obtenir des gains de blancheur de l'ordre de 1 à 8 points avec les pâtes mécaniques, lors d'un simple stade. Lorsque l'hydrosulfite est ajouté après un stade de peroxyde, on obtient 1 à 2 points supplémentaires.

L'hydrosulfite a été utilisé dans un blanchiment en un stade et dans une séquence en deux stades suivant un stade de blanchiment au peroxyde [30, 31]. Dans nos travaux, l'hydrosulfite a été utilisé afin d'obtenir une comparaison avec les nouvelles séquences.

2.2.2 tert-butylamineborane (TBAB)

Les amineboranes sont connus comme étant des réducteurs très sélectifs des groupements carbonyles (aldéhyde et cétones) en milieu alcalin, ils n'attaquent pas les groupements carboxyliques [32]. Il est connu que la réduction de la benzaldéhyde par les amines boranes produit du phénylméthanol (alcool benzylique) et non pas du phénol. C'est un résultat très intéressant pour le chimiste parce que les structures phénoliques sont impliquées dans le jaunissement photochimique du papier alors que les structures de type phénylméthanol ne le sont pas.

De plus cette réduction peut s'effectuer aisément et efficacement dans l'eau car les amineboranes sont hydrosolubles. Toutefois, ces composés borés n'ont jamais été utilisés en tant qu'agents de blanchiment de la pâte à papier. Les amineboranes sont de plus remarquablement stables (thermiquement et hydrolytiquement), hydrosolubles, de manipulation aisée, et totalement inertes envers l'oxygène. Le TBAB [$\text{BH}_3\text{:NH}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$], est aussi commercialement disponibles. Les travaux de Pedneault et al. [33] ont démontré que les boranamines peuvent efficacement réduire les groupements aldéhydes de la lignine. La réaction est hautement sélective et les rendements sont élevés. Les cétones aromatiques et les quinones ne sont pas attaquées par aucune des boranamines.

Plusieurs travaux ont montré que l'utilisation des amineboranes dans le blanchiment des pâtes mécaniques en un stage offrait une alternative à l'hydrosulfite [34-36]. Les meilleurs résultats étant obtenus à un pH de 4 avec une charge de 1.5% de TBAB à température de 60°C pendant 60 minutes.

2.3 Séquences de blanchiment

La simple application d'un produit chimique a un effet limité sur le blanchiment ou la délignification. L'application de plusieurs étapes (stage) d'agents de blanchiment est donc nécessaire et bénéfique pour atteindre un niveau élevé de blancheur qui ne pourrait être atteint avec un seul stage de blanchiment. L'utilisation d'une séquence de blanchiment vise également une économie en produits chimiques et en coûts de fonctionnement. À titre d'exemple, le peroxyde et l'hydrosulfite peuvent être incorporés dans une séquence en stages, l'avantage d'une séquence PT consiste en l'économie de produits chimiques qu'elle permet. Le fait de procéder en deux stages peut entraîner une telle économie allant jusqu'à 25% au premier stage, ce qui constitue une économie réelle car le peroxyde coûte plus cher que l'hydrosulfite. De plus, la séquence PT permet des gains de blancheur de 20 points, alors que la séquence inverse TP sont médiocres tel que démontré par les travaux de Kokta [31]. Dans notre travail, nous utiliserons l'agent réducteur dans en second stage. Les séquences de blanchiment multistade étudiées sont : P-TBAB, SPB-TBAB, SPC-TBAB, P-T, SPC-T et SPB-T.

2.4 Caractéristiques des effluents issus des séquences de blanchiment

Les caractéristiques des effluents des divers séquences dépendent du procédé de blanchiment utilisé, dans le cadre de nos travaux, nous avons déterminé sur nos effluents la demande chimique en oxygène, les matières en suspensions, les solides dissous et le carbone organique total afin de caractériser notre effluent.

Chapitre 3 - Méthodologies expérimentales

3.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du papier sont celles qui affectent son apparence visuelle. L'œil humain est très sensible à ces propriétés. La perception de la couleur est dépendante de la longueur d'onde de la source lumineuse. Tout comme l'ensemble du spectre électromagnétique, la lumière interagit de diverses façons avec la matière. Dans le cas du papier, la matière est formée de fibres cellulosiques. Ces fibres comportent un nombre important de groupements fonctionnels sensibles à la lumière. Les molécules composées de ce type de groupement sont dites «chromophores » et seront traitées plus en détail à la section suivante. Ces chromophores sont excités par la lumière absorbée. Toutefois, la lumière n'est pas totalement absorbée par une surface blanche mais partiellement réfléchi. C'est ce phénomène de réflexion qui est utilisé pour mesurer les propriétés optiques du papier, soit la blancheur et les coordonnées de couleur [37].

3.1.1 La blancheur

La blancheur est définie comme étant le facteur de réflectance diffuse de la lumière dans le bleu présentant une longueur d'onde dominante de 457 nm, par comparaison à un diffuseur parfait par réflexion [38]. Différentes méthodes de mesure de la blancheur sont connues actuellement. Elles varient en fonction de la nature de la surface de référence, des caractéristiques géométriques de la lumière incidente et de la mesure de la lumière réfléchi. Par conséquent, les valeurs des degrés de blancheur diffèrent légèrement selon la norme utilisée.

3.1.2 Les coordonnées de couleur

Si les mesures de réflectance ont l'avantage de donner rapidement des renseignements sur les changements optiques avant et après blanchiments, elles ne

nous donnent aucune indication sur la nature des changements. Lorsque la lumière frappe une feuille de papier, celle-ci est absorbée et en partie réfléchie par diffusion car la quantité de lumière transmise est non significative. C'est la portion de lumière absorbée qui détermine la couleur du papier. Ce sont les différences d'absorption des différentes longueurs d'onde qui donnent la sensation de couleur. Cette absorption de lumière est dépendante de la composition du papier car ce sont les différentes structures moléculaires des fibres, les chromophores dont nous parlions précédemment, qui sont responsables du degré d'absorption de la lumière. Ceci sera traité plus en détail dans la section sur la spectroscopie UV-Visible.

Le système CIE L^* , a^* , b^* établi en 1976 par la Commission International de l'Éclairage, est un système de quantification des changements de coloration du papier [39]. Ce système est tridimensionnel et peut être représenté selon des coordonnées cartésiennes comme à la figure 3.1. Les axes de la figure indiquent les variations de couleur:

Axe vertical L^* : luminosité, qui varie du noir (négatif) au blanc (positif),

Axe horizontal a^* : changements du rouge (négatif) au vert (positif),

Axe horizontal b^* : changements du bleu (négatif) au jaune (positif).

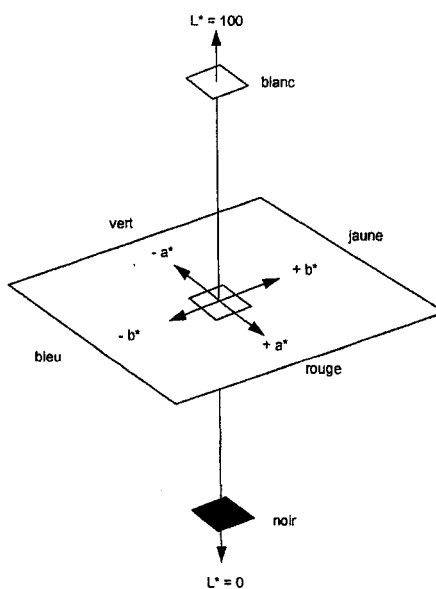


Figure 3.1 Distribution des couleurs dans le système CIE L^* a^* b^*

Les coordonnées de couleur sont calculées à partir des équations suivantes. Ces équations utilisent des valeurs de réflectance X, Y, Z qui sont mesurées avec les trois filtres d'un colorimètre. Le colorimètre possède un filtre rouge (595 nm), un filtre vert (557 nm) et un filtre bleu (445 nm) qui donnent respectivement les réflectance R_x , R_y et R_z .

$$L^* = \left[116 \times \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right] - 16 \quad \text{Équation 3.1}$$

où $Y = R_y$

$$a^* = 500 \times \left[\sqrt[3]{\frac{X}{98.041}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right] \quad \text{Équation 3.2}$$

où $X = (0.783R_x + 0.198R_z)$

$$b^* = 200 \times \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{118.103}} \right] \quad \text{Équation 3.3}$$

où $Z = 1.182R_z$

À partir des changements dans les coordonnées de couleur, avant et après blanchiment, il est possible de déterminer les variations des différentes teintes du papier. Il est tout de même important de noter qu'un des buts du blanchiment est de diminuer la coordonnée b^* qui représente la teinte jaune du papier.

Les mesures de blancheur, de coordonnées de couleur $L^*a^*b^*$ et d'opacité ont été effectuées selon les méthodes d'essai normalisées E.1, E.5 et E.2 de l'ATCPP. Les coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière sont décrits dans la méthode standard Tappi T425 om-86.

3.2 Propriétés physiques

3.2.1 L'indice d'égouttage (CSF)

L'indice d'égouttage est la résistance opposée par les fibres à l'écoulement de l'eau au travers du matelas fibreux [40]. On détermine généralement cette propriétés en Amérique du nord au moyen de l'appareil canadien normalisé de mesure d'égouttage, le Canadian Standard Freeness tester (CSF) tel qu'illustré à la Figure 3.2. L'indice CSF d'égouttage de la pâte est le nombre de millilitres d'eau qui passent à travers l'orifice latéral de l'appareil quand la préparation de la suspension, diluée à 0.3 % de consistance, à 20°C, s'égoutte sur une plaque perforée [41].

L'indice d'égouttage (CSF) dépend des conditions de surface des fibres; cet indice est utile pour vérifier le traitement mécanique effectué sur la pâte.

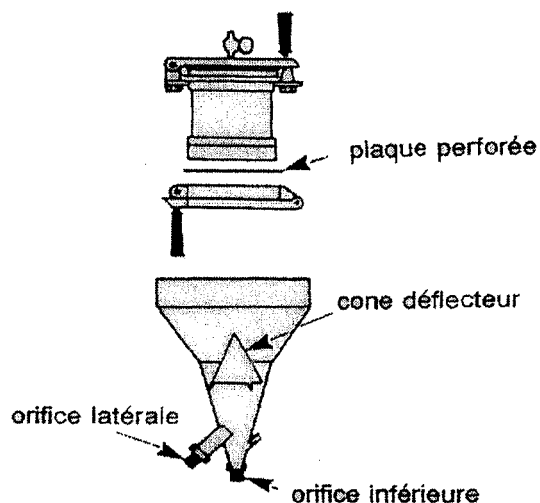


Figure 3.2 Égouttamètre CSF

Le CSF ne renseigne pas exactement sur l'état des fibres car la mesure englobe l'ensemble de tous les changements des fibres: raccourcissement, fibrillation externe et gonflement en plus de la formation du matelas fibreux au travers duquel l'eau s'écoule. Par exemple, on sait qu'un haut pourcentage de fines dans une pâte cause une réduction rapide du CSF, cela se produit habituelle-

ment en dessous des valeurs de 100 mL. Il faut donc interpréter les résultats du CSF en regardant simultanément la distribution de la longueur des fibres et particulièrement les particules fines (fraction d'une pâte qui passe au travers des fentes de la toile 200 mailles par pouce d'un classeur de fibres Bauer-McNett ou P200).

Nous avons donc déterminé le CSF pour nos pâtes blanchies pour connaître si l'application d'agents oxydants ou réducteurs initiait des chargements sur la fibre, compte tenu de l'influence des fines nous avons également déterminé ce paramètre.

3.2.2 Dimension des fibres

La longueur des fibres est un facteur important car plusieurs propriétés physiques des papiers en dépendent, c'est le cas notamment pour l'indice de déchirure [42]. La classification "Bauer-McNett" se fait sur 10,0 g de fibres qui sont séparées en cinq catégories. Cet appareil est constitué de cinq bassins possédant chacun un tamis de 335 cm sur une de ces faces et un agitateur. La pâte est placée dans le bassin du haut qui possède le tamis le plus grossier, et la pâte circule en cascade vers le bas où se trouvent des tamis le plus en plus fins. Chaque fraction retenue par un tamis est filtrée et pesée. Puisque la masse des fibres représente une propriété fondamentale de la pâte et du papier le calcul de la longueur moyenne des fibres pondérées par le poids est généralement la plus utilisé. La longueur pondérée en poids est définie par l'équation suivante :

$$L_p = \frac{\sum_{i=1}^n W_i L_i}{W} \quad \text{Équation 3.4}$$

avec

- L_p : Longueur pondérée en poids (mm)
- W_i : poids sec de chaque fraction (g)
- W : poids sec total de l'échantillon
- L_i : longueur moyenne de chaque fraction

La longueur des fibres nous indique si le travail mécanique sur les fibres a été trop sévère. En effet, si le raffinage est trop intense, les fibres sont coupées et leur longueur diminue. La longueur des fibres est un renseignement précieux mais ce n'est pas seulement cette longueur qui compte. L'état de la surface est une caractéristique tout aussi importante. Cet état est mesuré indirectement par l'indice d'égouttage.

3.2.2.1 Particules fines

Les fines sont définies comme les particules qui passent au travers le tamis P200 du classificateur Bauer-McNett [43]. Ces particules sont d'une dimension inférieure à 200 μm . Les plus petites particules sont des fragments de fibrilles de dimensions 0.02 à 0.5 μm , dont la dimension la plus élevée est 20 μm . Les fines de pâtes mécaniques sont différentes des fines de pâtes chimiques.

Les fines primaires sont celles que l'on retrouve dans le bois où la pâte avant le raffinage, tel que les cellules de parenchyme, les rayons, etc. Les fines primaires sont la cause principale du peluchage ou du poussierage des papiers. Les fines secondaires sont celles créées lors du raffinage et comporte des débris de la paroi cellulaires S_1 et S_2 [44]. Les fines secondaires améliorent les propriétés optiques et mécaniques des papiers.

Les pâtes mécaniques contiennent une quantité appréciable de fines (20-35 % en poids). Ces fines confèrent de l'opacité et des propriétés de résistance aux papiers. Les fines ont une haute surface spécifique de (10 à 50 m^2/g alors que les fibres ont une surface de 1 m^2/g ce qui favorise une meilleure consolidation de la feuille au cours du séchage en augmentant les forces de compressions sous l'effet de la tension de surface. De plus, les fines augmentent la surface de contact en remplissant les cavités ou pores. Elles dissipent les concentrations de stress aux liens fibre à fibre en redistribuant la charge sur toute la surface de la feuille. Les fines provenant de différentes pâtes mécanique (PM, PTM, etc.) ont différents potentiels à améliorer les liens inter-fibres.

3.2.3 Rendement

Un échantillon de 4 g sec de notre pâte blanchie est prélevé pour déterminer le rendement de notre pâte après blanchiment. Après avoir déterminé le poids humide de notre pâte blanchie, on calcule la siccité de chaque échantillon afin de déterminer le rendement [Équation 3.2].

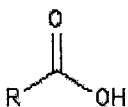
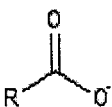
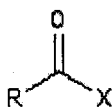
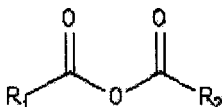
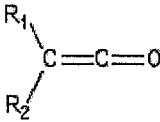
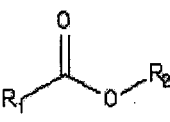
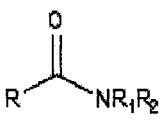
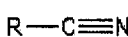
$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{poids humide (g)} \times \text{siccité \%}}{\text{poids sec initial (g)}} \quad \text{Équation 3.5}$$

3.3 Propriétés chimiques

3.3.1 Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques forment une classe de composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel **carboxyle** COOH . Le nom de ce groupement caractéristique rappelle qu'il est constitué d'un groupe carbonyle C=O et d'un groupe hydroxyle OH . Cependant l'interaction entre ces deux groupes est telle qu'on ne peut pas les considérer individuellement [45]. Plusieurs composés sont considérés comme des dérivés d'acides. Les groupes caractéristiques de ces fonctions dérivées sont présentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Groupements caractéristiques des dérivés d'acide

			
Acide	Ion carboxylate	Halogénure d'acyle	Anhydride d'acide
			
Cétène	Ester	Amide	Nitrile

Même si le lien de parenté avec les acides carboxyliques est très proche, leurs propriétés chimiques sont différentes de celles des acides. Dans nos travaux nous avons déterminé le contenu en acides carboxyliques afin d'évaluer l'efficacité de nos agents oxydants.

3.3.1.1 Détermination du contenu en acides carboxyliques

Le dosage des acides carboxyliques a été utilisé dans le but d'évaluer l'efficacité des agents de blanchiment oxydant à former des acides. Dans une séquence de blanchiment, l'utilisation des agents oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, le perborate de sodium ou le percarbonate de sodium permet d'oxyder les groupements carbonyles et quinones de la lignine en acides carboxyliques [46]. Il est donc possible, en dosant la quantité d'acides carboxyliques présents avant et après le blanchiment, d'évaluer les effets obtenus. La quantité d'acides carboxyliques retrouvée sur la pâte est obtenue à l'aide d'une titration conductimétrique en présence d'un sel neutre.

L'absence de ce sel peut amener une distribution inégale des ions mobiles entre l'intérieur de la paroi des fibres et la solution externe provoquant ainsi des fluctuations de potentiel [46]. Avant de procéder à la titration, la pâte est trempée dans de l'acide chlorhydrique pour enlever les minéraux pouvant se trouver (par adsorption) sur la cellulose et pour acidifier les groupements sulfoniques et carboxylique [47] :



Par la suite, la pâte est lavée pour évacuer les minéraux (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , ...) extraits lors du traitement avec l'acide chlorhydrique. La pâte peut maintenant être utilisée pour la titration. La Figure 3.3 montre une courbe de titration typique d'une pâte à haut rendement.

La courbe de titration présente trois distinctes soit :

1. Neutralisation avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) des ions hydrogène dissociés de l'acide le plus fort soit le SO_3H .
2. Après le premier point d'équivalence, l'acide le plus faible (COOH) se dissocie et est neutralisé par le NaOH.
3. Après le second point d'équivalence, la conductivité augmente proportionnellement à l'excès de NaOH ajouté.

Les deux points d'équivalence sont localisés par extrapolation par une régression linéaire.

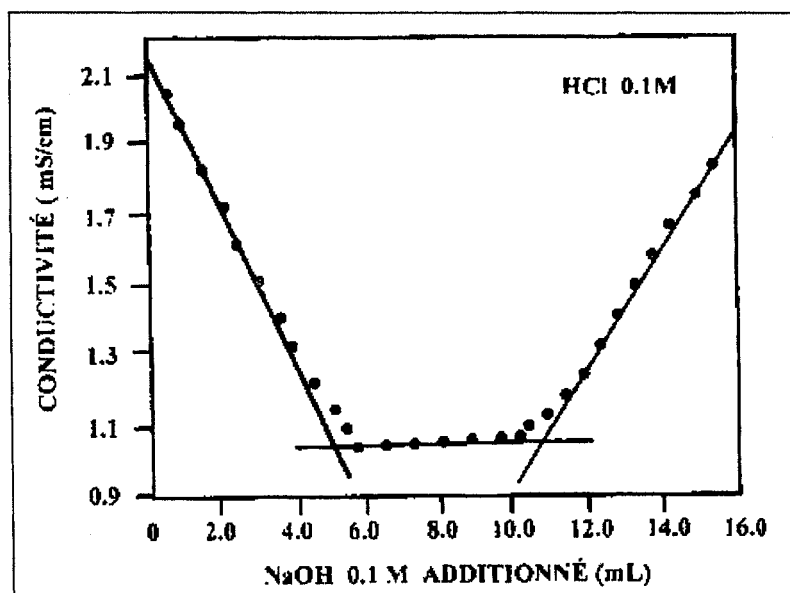


Figure 3.3 Courbe de titration typique d'une pâte à haut rendement

Le dosage de COOH contenus dans la pâte se fait donc en deux étapes soit le trempage de la pâte et le dosage proprement dit. Le trempage est nécessaire pour enlever les minéraux adsorbés sur les fibres. Un échantillon d'environ 6 g de pâte est placé dans un bêcher auquel on ajoute 100 mL d'acide chlorhydri-

que à 0.1 N. Après 45 minutes, la pâte est lavée et filtrée avec deux portions de 200 mL d'eau déminéralisée. Cette procédure est répétée deux autres fois en effectuant un lavage supplémentaire à la toute fin.

La quantification des acides carboxyliques se fait par un dosage potentiométrique à l'aide d'un titrateur automatique. Un échantillon d'environ 3 g de pâte lavée est déposée dans un bêcher de 600 mL contenant 450 mL d'une solution de NaCl à 0.001 M. Cette suspension fibreuse est titrée avec une solution de NaOH à exactement 0.1 M à l'aide d'une pipette automatique. Juste avant le dosage, il faut augmenter la conductivité de la solution en ajoutant 5 mL de HCl à 0.1 M exactement et couvrir le bêcher d'une pellicule plastique pour permettre d'effectuer la titration sous atmosphère d'azote. À la fin de la titration, la suspension fibreuse est filtrée et séchée pour en déterminer le poids exact. À l'aide des données obtenues du titrateur, un traitement informatique simple permet de déterminer le contenu en acides carboxyliques.

3.3.2 Lignine résiduelle

La spectroscopie UV-Visible est une méthode efficace pour évaluer les changements aux groupements fonctionnels survenus lors du blanchiment. Les structures chromophores majeures contenues dans la lignine absorbent la lumière entre 300 et 500 nm [48].

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue (figure 3.4) [49].

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible. On utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre.

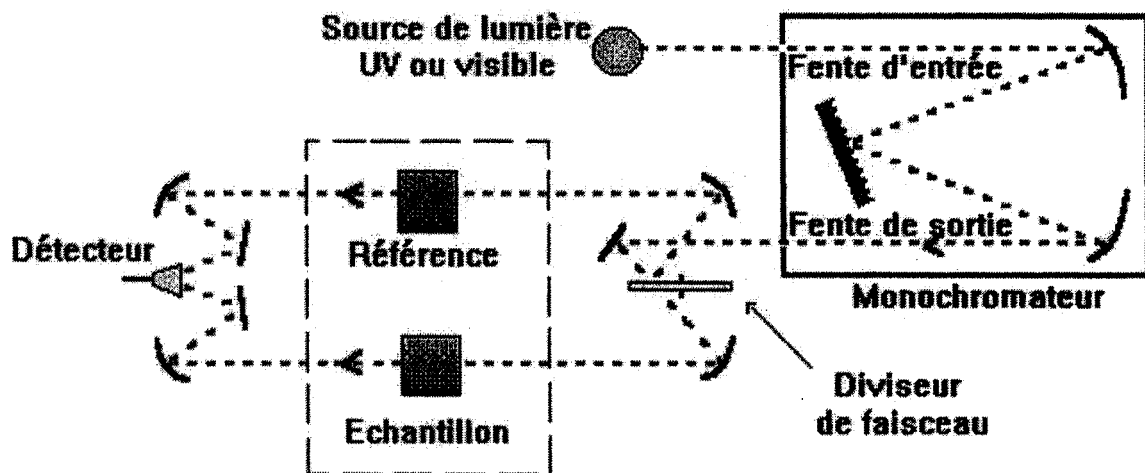


Figure 3.4 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration. On utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

3.3.2.1 Détermination par spectroscopie de la lignine résiduelle

La lignine est le principal constituant du bois, elle absorbe fortement la lumière dans la région ultraviolette du spectre puisque c'est un composé aromatique contrairement aux polysaccharides. Nous pouvons déterminer la lignine du bois qualitativement et quantitativement en mesurant sous des conditions appropriées les bandes d'absorption UV d'un échantillon de lignine contenant des polysaccharides [50].

3.3.3 Matières extractibles

Ce sont des constituants organiques de faibles poids moléculaires tel que les résines, les cires, les tannins, les matières grasses etc. Ils sont extractibles avec de l'eau ou des solvants organiques. Leur présence dans les bois et les pâtes peut avoir des répercussions sur les cuissons, la coloration et l'état de propreté des pâtes, l'aptitude au blanchiment, etc. Elles sont présentes en proportions très variables selon les essences, les provenances, l'âge des arbres, les zones de prélèvement dans le bois (bois de cœur, bois d'aubier, tronc, branches).

En règle générale, il y a d'avantage d'extraits à l'eau dans les bois feuillus (tannins < 10 % en moyenne) et une plus grande quantité d'extraits par les solvants organiques dans les bois résineux (résines, cires < 10 %). Les constituant mineurs des parois représente de faibles quantités (< 1 %) et sont regroupés sous les appellations de substances protéinique et pectique. Parmi ces extraits [51], signalons :

- Résines, acides gras
- Tannins, cires
- Huiles essentielles
- Matières colorantes
- Divers produits phénoliques

La méthode utilisée pour déterminer la quantité de matières extractibles de la pâte blanchie et non blanchie est la méthode ACPPP G.13.

3.3.4 Acides gras et résiniques

Les huiles et les graisses végétales sont constituées principalement d'acides gras. Ces derniers sont sous forme de triglycérides et de phospholipides [51]. Les triglycérides sont des esters d'acides gras et de glycérol. Ils ont essentiellement un rôle énergétique. Les phospholipides, quant à eux, ont un rôle physiologique au niveau des membranes cellulaires.

Les résines et graisses sont une combinaison d'acides résiniques et gras respectivement. Les acides gras sont présents sous forme d'ester avec des alcools tels que le glycérol. Ils se retrouvent de façon prédominante dans l'aubier. D'autre part, les acides résiniques, ayant de l'acide carboxylique libre, sont plus abondants dans le bois de cœur [51].

Une grande partie des acides gras se retrouvant dans le bois sont sous forme d'esters combinés avec la glycérine. De ces acides gras, les acides insaturés tel que l'acide oléique $C_{17}H_{33}COOH$, l'acide linoléique $C_{17}H_{31}COOH$ et les acides saturés, tel que l'acide palmitique $C_{15}H_{31}COOH$ sont détectés [51]. La détermination des acides gras et résiniques a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec le BSTFA. La norme utilisée est MENVIQ. 88.01/414.

3.4 Caractéristiques environnementales de l'effluent

Les industries des pâtes et papiers rejettent des effluents principalement caractérisés par un contenu varié en matières organiques provenant de la dégradation de la matière ligneuse. Les constituants présents sont fortement biodégradables mais certains composés, moins abondants, le sont beaucoup plus difficilement et sont responsables de la toxicité des effluents à l'égard des organismes aquatiques [52].

3.4.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la mesure des matières organiques qui sont susceptibles d'être oxydées par le bichromate de potassium durant les deux heures de l'essai. Cette oxydation se fait dans des conditions de reflux et de chauffage en présence d'un excès de bichromate dans un milieu fortement acide (acide sulfurique). La mesure s'effectue ensuite par méthode de colorimétrie. La valeur de DCO est exprimée en mg d'oxygène consommé par litre d'échantillon. Le principe est basé sur le fait que les composés organiques oxydables réagissent en réduisant les ions bichromates $Cr_2O_7^{2-}$ en ions chromiques

Cr^{3+} . Ce sont ces ions chroniques qui sont mesurés par colorimétrie. Le dosage de la matière organique chimiquement oxydable a été réalisé selon la méthode d'essai normalisée H.3 de la section technique ATCPP. Les mesures ont été réalisées par un spectrophotomètre proviennent de la compagnie Hache.

3.4.2 Carbone organique total (COT)

La mesure du carbone organique total permet de donner une indication directe de la charge organique d'une eau [53]. Les composés organiques [Tableau 3.2] sont d'une part les protéines, les lipides, les glucides et les substances humiques et, d'autre part, les substances organiques carbonées élaborées ou utilisées par l'industrie chimique, pâte et papier, pharmaceutique, pétrolière etc.

La corrélation entre le COT et la DCO est difficile à réaliser mais pour une industrie donnée le rapport $\frac{\text{COT}}{\text{DCO}}$ est constant.

La mesure du COT est très utilisée en eau destinée à la consommation humaine, et en contrôle de qualité d'eau ultra pure [54]. Le Carbone Organique Total a été déterminé par l'appareil Total Organic Carbon Analyser DC-190 de la compagnie Folio Instruments Inc. disponible au laboratoire du CRPP.

Tableau 3.2 Définitions de paramètres des effluents aqueux

Paramètres mesurés	Effets sur l'environnement	Secteurs d'activité concernés
MES	• réduction de la production photosynthétique • colmatage du lit de la rivière et des frayères • colmatage des branchies des poissons	agro-alimentaire, bois/papier, textile, industrie extractive
DCO	• diminution de la photosynthèse • consommation d'oxygène dissout au détriment de la faune et de la flore	agro-alimentaire, bois/papier, textile, chimie, traitement des déchets
COT	• diminution de la photosynthèse • consommation d'oxygène dissout au détriment de la faune et de la flore	agro-alimentaire, bois/papier, textile, chimie, traitement des

3.4.3 Matières en suspension (MES) et solides dissous (SD)

Les matières en suspension (MES) contenues dans les effluents des procédés de fabrication des pâtes mécaniques sont généralement constituées par de courtes fibres provenant des étapes de fabrication et d'épuration des pâtes. Dans notre cas, nous avons évalué l'effluent à la sortie de notre séquence de blanchiment. Les matières en suspension et la quantité de solides totaux sont déterminées par filtration, séchage à l'étuve et pesées. La détermination des solides dissous s'effectue selon l'équation suivante :

$$ST = MES + SD$$

Où ST= Solides totaux (mg/L)
MES= Matières en suspension (mg/L)
SD= Solides dissous (mg/L)

3.5 Détermination de la concentration des agents de blanchiment

3.5.1 Dosage de peroxyde d'hydrogène

À l'aide d'un dosage idométrique, on détermine la concentration de la solution commerciale de peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante :



L'iode moléculaire (I_2) formé est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium à 0.1 N. Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène se fait à partir d'une solution commerciale d'environ 40 %. Cette solution est tout d'abord diluée par un facteur de 100. De cette solution, un aliquot de 10,0 mL est pipeté dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau. Un volume de 5 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 4 N est ajouté dans l'erlenmeyer ainsi que 5 mL d'iodure de potassium (KI) 100 g/L et 2 mL de molybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) 30g /L.

Cette solution est titrée avec du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.1 N jusqu'à ce que la couleur passe de l'orangé au jaune. À ce point, environ 1 mL d'ami-

don est ajouté et la solution est titrée jusqu'à la disparition complète de la couleur bleue. La concentration (Y) du peroxyde d'hydrogène est calculée comme suit :

$$Y = \frac{V_{TH} * N_{TH}}{V_{AL}} * \text{dilution} * 34/2 * 0.1 \quad \text{Équation 3.9}$$

Où V_{TH} : Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé pour le dosage
 N_{TH} : Normalité du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé pour le dosage
 V_{AL} : Volume de l'échantillon de H_2O_2
 $34/2$: Poids équivalent de H_2O_2

3.5.2 Dosage de percarbonate de sodium (SPC)

Pour le percarbonate de sodium [$2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \bullet 3\text{H}_2\text{O}_2$], sa pureté est déterminée par un dosage avec le permanganate de potassium (KMnO_4) de 0.1 N. Un échantillon d'environ 0.25 g est pesé et mis en solution dans 80 mL d'eau déminéralisé à laquelle il faut ajouté 5 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 6 N. Il faut complètement dissoudre le solide avant de procéder à la titration. Après la dissolution du percarbonate, la solution est dosée avec une solution de (KMnO_4) 1.0 N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose.

Le percarbonate de sodium en solution a queuse libère spontanément du peroxyde d'hydrogène, et c'est cette molécule qui est dosée selon la réaction suivante :



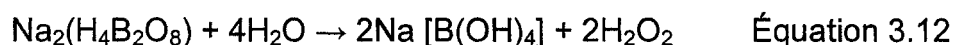
La pureté de SPC Calculé comme suit :

$$\text{SPC} (\%) = \frac{V_{\text{KMnO}_4} * N_{\text{KMnO}_4}}{P_{\text{SPC}}} * \frac{314}{6} * 0.1 \quad \text{Équation 3.11}$$

Où V_{KMnO_4} : Volume de KMnO_4 utilisé pour le dosage
 N_{KMnO_4} : Normalité du KMnO_4 utilisé pour le dosage
 P_{SPC} : Poids de SPC dosé
 $314/6$: Poids équivalent de SPC
 0.1 : Facteur de conversion

3.5.3 Dosage de perborate de sodium (SPB)

La pureté de perborate de sodium $[\text{Na}_2(\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8)]$ est déterminée par dosage avec le permanganate de potassium (KMnO_4) 0.1 N. Un échantillon d'environ 0.25 g est pesé et mis solution dans 80 mL d'eau déminéralisée à laquelle il faut ajouter 5 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 6 N. Il faut complètement dissoudre le solide avant de procéder à la titration. Après la dissolution complète du perborate, la solution est dosée avec une solution de KMnO_4 à 1 N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose. Le perborate se décompose rapidement en solution aqueuse pour libérer du peroxyde d'hydrogène d'après la réaction suivante :



Le peroxyde libéré est dosé selon la réaction suivante :



La pureté de SPB Calculé comme suit

$$\text{SPB (\%)} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} * N_{\text{KMnO}_4}}{P_{\text{SPB}}} * \frac{99.81}{2} * 0.1 \quad \text{Équation 3.14}$$

Où V_{KMnO_4} : Volume de KMnO_4 utilisé pour le dosage
 N_{KMnO_4} : Normalité du KMnO_4 utilisé pour le dosage
 P_{SPB} : Poids de SPC dosé
 99.81/2 : Poids équivalent de SPC
 0.1 : Facteur de conversion.

3.5.4 Dosage de l'hydrosulfite de sodium (T)

La pureté de l'hydrosulfite de sodium $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ est déterminée par un dosage avec le thiosulfate. Un échantillon d'environ de 7 à 9 g est pesé et mis dans une solution déjà préparé contenant 35 mL de formaldéhyde et 50 mL d'eau chaude refroidie. Le contenu est ajusté à un pH d'environ 8 à 9 avec le carbonate de sodium (Na_2CO_3). Notre solution avec l'échantillon est versée dans un ballon où il est ajusté à 500 mL dans un erlenmeyer on ajoute un aliquot de 10 mL avec

50 mL K_2I_2 et 5 mL d'acide acétique glacial. La solution est dosée avec une solution de thiosulfate à 0.1 N. La pureté de l'hydrosulfite est calculé comme suit :

$$Na_2S_2O_4 (\%) = \frac{(2MaVa - MbVb) * A * 174.13/4 * 0.1}{S} \quad \text{Équation 3.15}$$

Où

- Ma : molarité de la solution d'iode
- Mb : molarité de la solution de thiosulfate de sodium
- Va : volume de la solution d'iode en (mL)
- Vb : volume de la solution de thiosulfate de sodium versé en (mL)
- A : aliquot ratio = $\frac{\text{volume du ballon jaugé en mL}}{\text{volume de l'aliquot en mL}}$
- S : Poids de l'hydrosulfite dosé (g)
- 174.13/4 : Poids équivalent de l'hydrosulfite en (g)
- 0.1 : facteur de conversion

3.5.5 Dosage du tert-butylamineborane (TBAB)

La pureté du tert-butylamineborane $[BH_3:NH_2(C(CH_3)_3)]$ est déterminé par un dosage avec le thiosulfate. Un échantillon d'environ 0.2 g est pesé et mis en solution dans 100 mL d'eau déminéralisé il faut complètement dissoudre le solide avant de procéder à la titration. Dans un erlenmeyer, on ajoute un aliquot de 2 mL de notre échantillon avec 10 mL de KIO_3 de 0.25 N et 10 mL de KI à 10 %, de même que 3.3 mL de H_2SO_4 à 6 N La solution est dosée avec une solution de thiosulfate a 0.1 N jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune pâle. On ajoute 3 gouttes d'amidon et on titre jusqu'à la disparition de la teinte bleue (durée de la disparition d'au moins 2 minutes). La concentration de TBAB est calculée comme suit :

$$TBAB (g/L) = (V_{KIO_3} N_{KIO_3} - V_{Thio} N_{Thio}) * \frac{PM}{6 V_{aliquot}} \quad \text{Équation 3.16}$$

Où

- PM/6 : Le poids équivalent de TBAB (87.06/6)
- $V_{aliquot}$: Volume de l'aliquot (2 mL)
- V_{KIO_3} : Volume de KIO_3 en mL
- N_{KIO_3} : Normalité de KIO_3
- V_{Thio} : Volume de thiosulfate versé en mL
- N_{Thio} : Normalité de thiosulfate

3.6 Procédure de blanchiment pour les divers agents

3.6.1 Conditions de blanchiment avec le peroxyde

La liqueur de blanchiment est préparée avec les produits chimiques suivants [Tableau 3.3] [15] :

Tableau 3.3 Conditions pour le blanchiment au peroxyde

% en fonction pâte sec	Peroxyde (P)	
Sulfate de magnésium, %	0.05	
Silicate de sodium, %	3.00	
Peroxyde d'hydrogène, %	2.00	4.00
Hydroxyde de sodium, %	1.66	3.02
Ratio alcali total	1.00	0.84
Température, °C	70	
Temps de rétention, min.	90	
Consistance, %	12	

La consistance de la pâte lors de tous les blanchiments oxydants était de 12 %, avec un temps de rétention de 90 minutes et une température 70°C.

La liqueur est incorporée à la pâte dans un sac de polyéthylène. Le mélange est trituré pendant 2 minutes, après quoi le pH initial est mesuré. Le sac est scellé après en avoir extrait l'air, puis il est immergé dans un bain thermostaté. À la fin du temps de rétention, la pâte est pressée pour extraire un aliquot de liqueur résiduelle, laquelle servira à mesurer le pH final et faire les tests de spectrophotométrie pour la détection de la lignine. La pâte est diluée à une consistance de 1 % avec de l'eau déminéralisée. Cette suspension fibreuse est ensuite neutralisée à un pH = 5.5 avec une solution de métabisulfite de sodium à 20 %. Lorsque la pâte est neutralisée, elle est filtrée et pesée.

3.6.2 Conditions de blanchiment avec le percarbonate de sodium

La méthodologie utilisée dans le blanchiment au peroxyde est la même pour le percarbonate [Tableau 3.4] [15].

Tableau 3.4 Conditions pour le blanchiment au percarbonate

% en fonction pâte sec	Percarbonate (SPB)	
Sulfate de magnésium, %	0.05	
Silicate de sodium, %	3.00	
Percarbonate de sodium, %	6.16 (2% H ₂ O ₂)	12.3 (4% H ₂ O ₂)
Température, °C	70	
Temps de rétention, min.	90	
Consistance, %	12	

3.6.3 Conditions de blanchiment avec le perborate de sodium

Le blanchiment au perborate de sodium diffère peu de celui au peroxyde, la seule différence se situe au niveau de la composition de la liqueur de blanchiment [Tableau 3.5] [19].

Tableau 3.5 Conditions pour le blanchiment au perborate

% en fonction pâte sec	Perborate (SPB)	
Sulfate de magnésium, %	0.05	
Silicate de sodium, %	3.00	
Perborate de sodium, %	5.87 (2% H ₂ O ₂)	11.7 (4% H ₂ O ₂)
Température, °C	70	
Temps de rétention, min.	90	
Consistance, %	12	

Le reste de blanchiment est identique en tous points à la méthodologie du blanchiment au peroxyde.

3.6.4 Conditions de blanchiment avec le tert-butylamineborane

La consistance de blanchiments avec le tert-butylamineborane est de 5 % pour des temps de retentions de 60 minutes et une température de 60°C.

La même procédure est utilisée dans le blanchiment à l'hydrosulfite, à une différence près. Lorsque la pâte est dans le sac de polyéthylène, le mélange est trituré sans présence de l'azote pendant 2 minutes. D'autre part, après avoir diluée à une consistance de 1 % la suspension fibreuse est neutralisée à un $\text{pH}_{\text{initial}} = 4.9$. Le reste du blanchiment est identique en tous points à la méthodologie du blanchiment à l'hydrosulfite [Tableau 3.6] [15].

Tableau 3.6 Conditions pour le blanchiment avec le tert-butylamineborane

Charge du tert-butylamineborane	1.50 %
pH initial	4.9
Température, °C	60
Temps de rétention, minutes	60
Consistance, %	5

3.6.5 Conditions de blanchiment avec l'hydrosulfite de sodium

La liqueur de blanchiment est préparée seulement avec la charge de l'hydrosulfite [Tableau 3.7] [31]. La consistance du blanchiment avec l'hydrosulfite est de 5 % pour des temps de rétention de 60 minutes et une température de 60°C.

La liqueur est incorporée à la pâte dans un sac de polyéthylène. Le mélange est trituré dans un milieu azoté pendant 2 minutes car l'hydrosulfite est très réactif avec l'oxygène. L'azote permet d'éviter l'oxydation et aussi d'éviter la for-

mation de thiosulfate. Après quoi, le pH initial est mesuré. Le sac est scellé après en avoir extrait l'air, puis il est immergé dans un bain thermostaté. À la fin du temps de rétention, la pâte est filtrée pour recueillir la liqueur résiduelle laquelle servira à mesurer le pH final et à déterminer la présence de la lignine.

Tableau 3.7 Conditions pour le blanchiment à l'hydrosulfite

Charge d'hydrosulfite, %	1.00 %
pH initial	5.5
Température, °C	60
Temps de rétention, minutes	60
Consistance, %	5

Chapitre 4 - Résultats et discussions

4.1 Blanchiment en un stade

Les objectifs de notre projet de recherche visent à comparer les divers agents de blanchiment oxydant ou réducteur en un stade de blanchiment et deux stades de blanchiment. Les agents oxydants utilisés dans le cadre de ces travaux sont le peroxyde d'hydrogène, le perborate de sodium et le percarbonate de sodium tandis que les deux agents réducteurs sont l'hydrosulfite de sodium et le *ter*-butylamineborane. Avant d'effectuer le blanchiment en un stade, la pâte thermomécanique provenant de l'usine Kruger (75 % d'épinette noir et 25 % de sapin baumier) a été prétraitée au DTPA afin d'éliminer les ions métalliques tel que la manganèse, le fer et le cuivre. La concentration de la pâte originale en manganèse, en fer et en cuivre étaient respectivement 12.9, 18.5 et 1.7 mg/kg de pâte.

4.1.1 Niveau de blancheur des pâtes après un stade de blanchiment

La pâte écrue que nous avons utilisé possédait un niveau de blancheur de 58.9 ± 0.1 %ISO. La figure 4.1 présente les niveaux de blancheur après un premier stade de blanchiment oxydant ou réducteur. L'emploi du perborate a une concentration équivalente en peroxyde à 2% permet d'atteindre un niveau de blancheur ISO similaire (69.6% - 69.4%). Lorsque l'on utilise une concentration équivalente à 4% en peroxyde, le niveau de blancheur obtenue avec le perborate s'accroît légèrement (72.1% - 72.9%). Pour une utilisation équivalente à 2 ou 4% en peroxyde, le percarbonate accroît le niveau de blancheur de un point ISO pour chacune des charges.

L'utilisation des agents réducteurs en un stade tel que l'hydrosulfite et le TBAB permet d'accroître le niveau de blancheur de 5 points ISO pour les deux agents.

Comme dans notre revue de la littérature, le gain de blancheur obtenu avec les agents réducteurs est inférieur à ceux obtenus avec les agents oxydants.

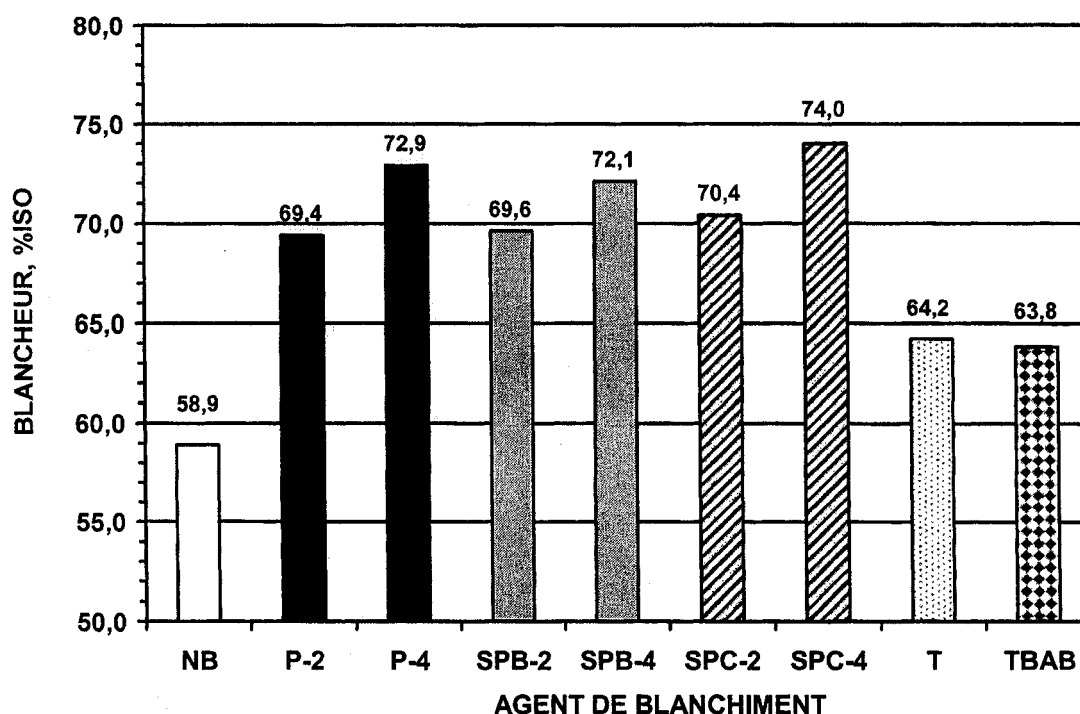


Figure 4.1 Blancheur ISO après un blanchiment en un stade

4.1.2 Coordonnée de couleur b* après un stade de blanchiment

Les résultats de la coordonnée de couleur b* présentés à la Figure 4.2, montrent que l'augmentation de la charge en peroxyde de 2 à 4% atténue la teinte jaune de la pâte. Cette constatation vaut pour les trois agents oxydants (peroxyde, perborate, percarbonate).

L'utilisation du TBAB comparativement à l'hydrosulfite permet une plus grande réduction de la teinte jaune de la pâte. Le TBAB et le percarbonate (4% H₂O₂) sont les agents qui permettent la plus grande diminution de la teinte jaune.

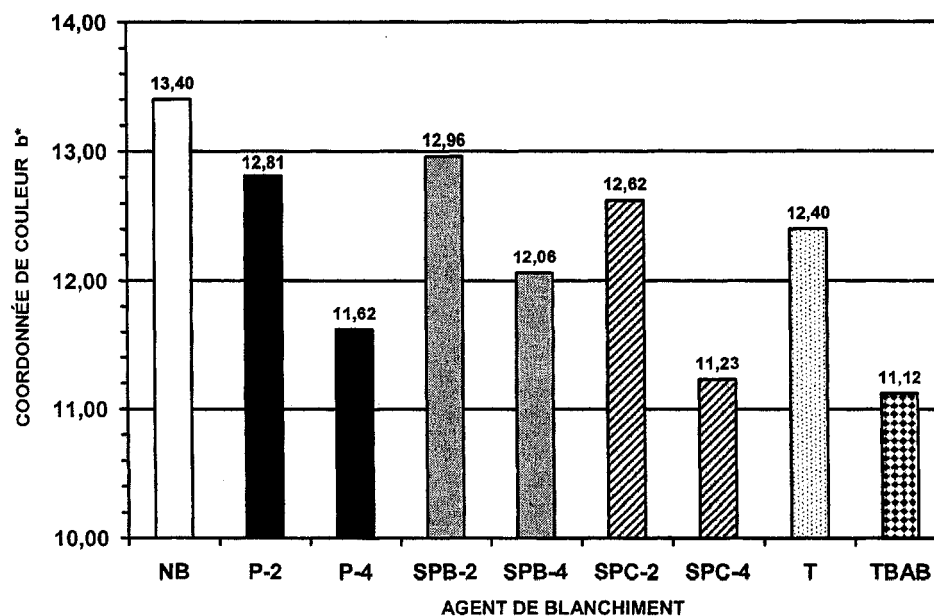


Figure 4.2 Coordonnée b* après un blanchiment en un stade

4.1.3 Consommation des agents après un stade de blanchiment

La figure 4.3 représente la quantité d'agent oxydant consommé, elle montre une augmentation de la consommation en fonction de la charge appliquée.

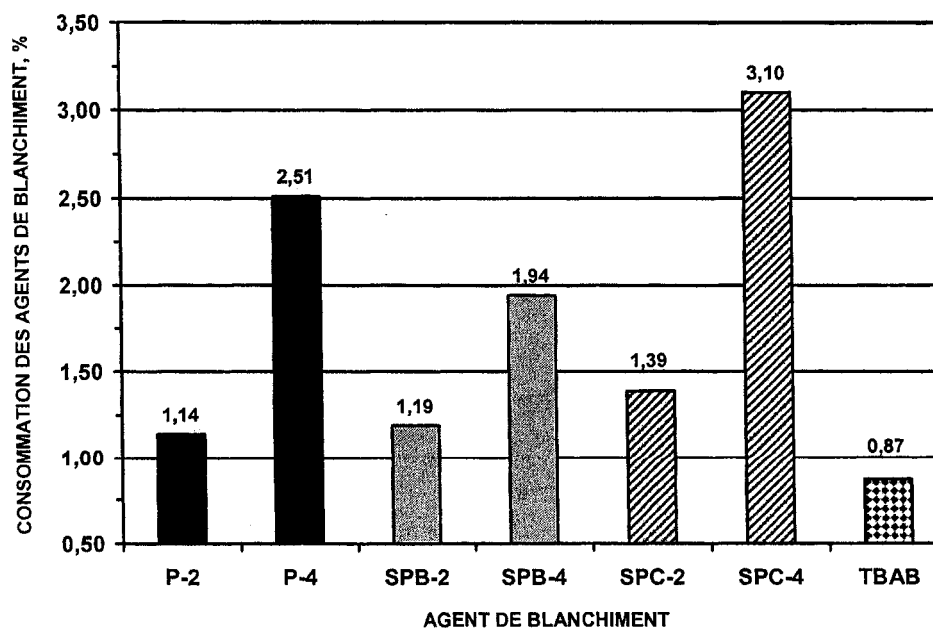


Figure 4.3 Consommation des agents après un stade de blanchiment

Le peroxyde consommé (1.14 %) correspond à la charge initiale de 2% peroxyde appliquée à notre système. Si l'on compare nos résultats de blancheur (figure 4.1) avec la consommation de nos agents, nous pouvons constater qu'avec l'augmentation de la blancheur la consommation des agents croît. Cette tendance est vraie pour tous nos agents oxydants étudiés, c'est également ce qui est rapporté dans la littérature. En ce qui concerne la coordonnée b^* , la diminution de celle-ci est fonction du % d'agent oxydant appliqué.

4.1.4 Groupements carboxyliques après un premier stade

La figure 4.4 montre que l'utilisation des agents oxydants augmente la présence de groupements carboxyles sur la pâte. Pour une charge de 2% en peroxyde appliqué, les groupements carboxyliques passent de 158 à 178 mmol de carboxyles par kg de pâte, la pâte originale non blanchie ayant 103 mmol/kg de pâte. À une charge équivalente à 4%, le peroxyde et le percarbonate produisent plus de 200 mmol/kg de pâte.

L'utilisation des agents réducteurs ne produit pas de groupements carboxyliques sur la pâte.

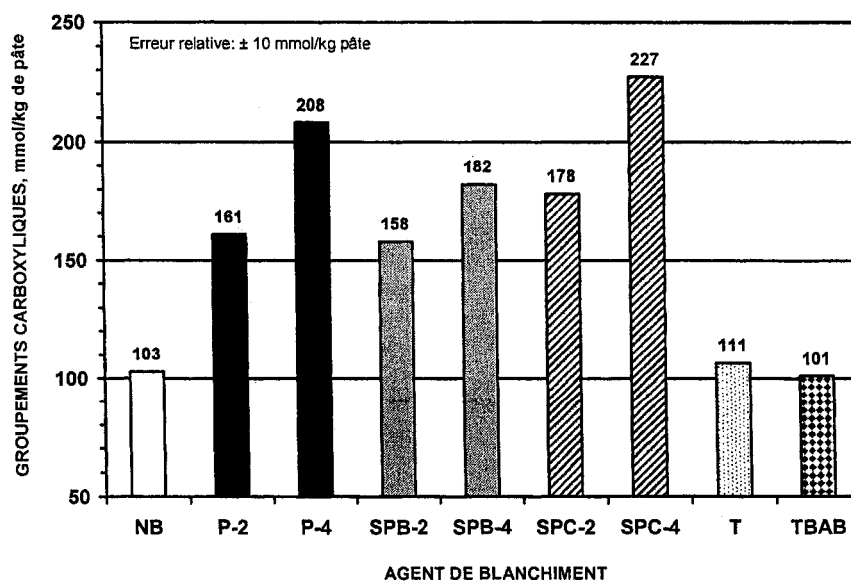


Figure 4.4 Groupements carboxyliques en fonction des agents

La figure 4.5 montre que le niveau de blancheur s'accroît avec la présence de groupements carboxyles.

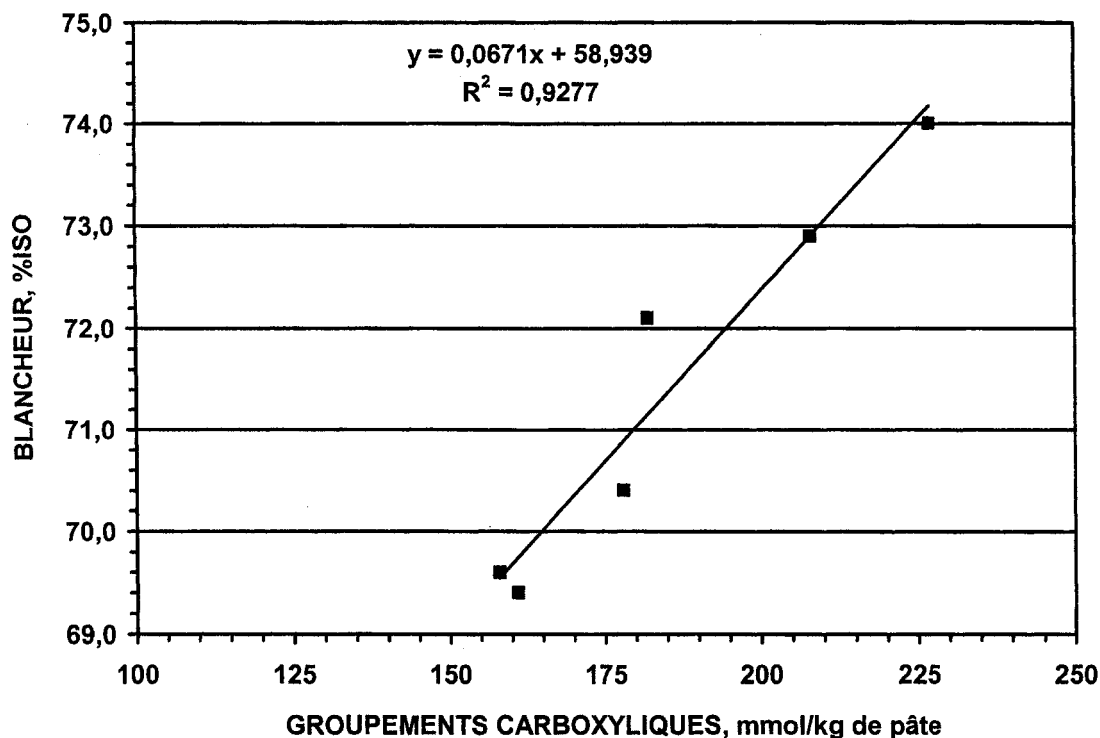


Figure 4.5 Blancheur en fonction des groupements carboxyliques

4.1.5 Matières extractibles après un premier stade

La figure 4.6 montre que l'application des agents oxydants sur la pâte provoque une réduction du contenu en matières extractibles sur celle-ci. La réduction moyenne des matières extractibles suivant la charge de peroxyde appliquée est de 42% (2% H₂O₂) et 52% (4% H₂O₂).

L'utilisation de l'hydrosulfite n'engendre pas de diminution (0.72% versus 0.79% pour la pâte écrue) du contenu en matières extractibles, par contre, l'utilisation du TBAB diminue le contenu en matières extractibles au même niveau que les agents oxydants.

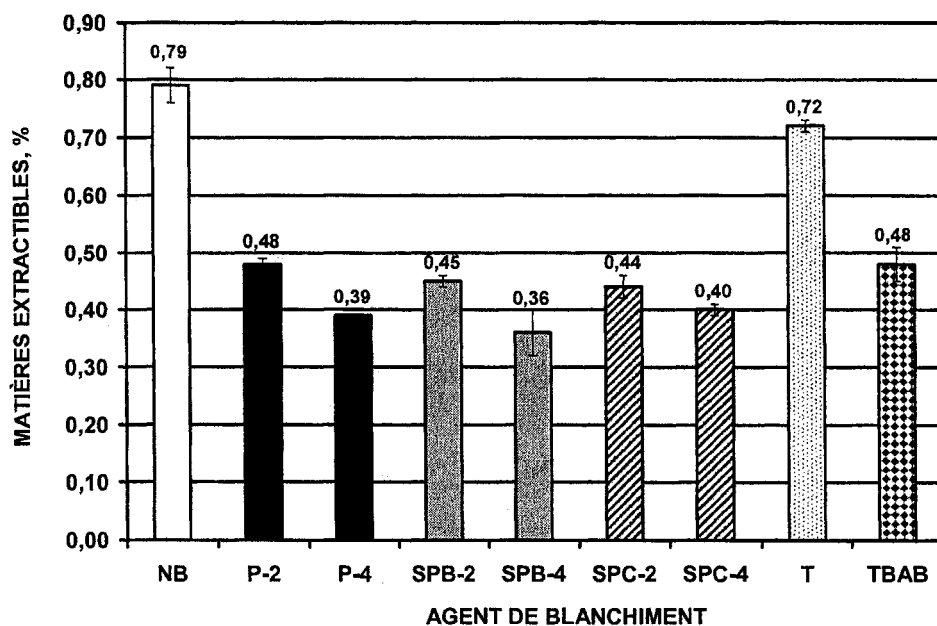


Figure 4.6 Matières extractibles en fonction des agents

La figure 4.7 présente les résultats concernant la réduction du contenu en acides gras et résiniques de la pâte après un blanchiment en un stade.

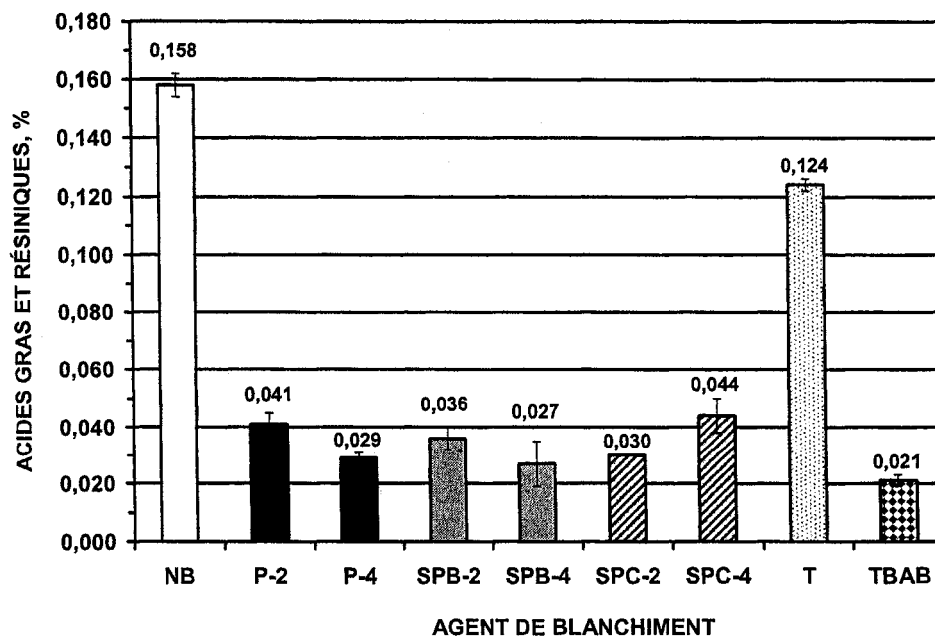


Figure 4.7 Acides gras et résiniques en fonction des agents

Nous pouvons constater une forte réduction du contenu en acides gras et résiniques, une application de 2% en peroxyde sur la pâte conduit à une diminution de 0.158% pour la écrue à 0.036% pour une pâte blanchie. L'utilisation de TBAB montre également une diminution similaire aux agents oxydants soit de 0.158% à 0.021%. L'utilisation de l'hydrosulfite ne réduit que légèrement le contenu en acides gras et résiniques (0.158% à 0.124%).

Les figures 4.8 et 4.9 représentent respectivement les résultats concernant les acides gras et les acides résiniques. La pâte écrue contient 73% d'acides résiniques et 27% d'acides gras. Après un stade de blanchiment le peroxyde ou le perborate ou le percarbonate ou le TBAB, la quantité résiduelle des acides gras et résiniques est similaire.

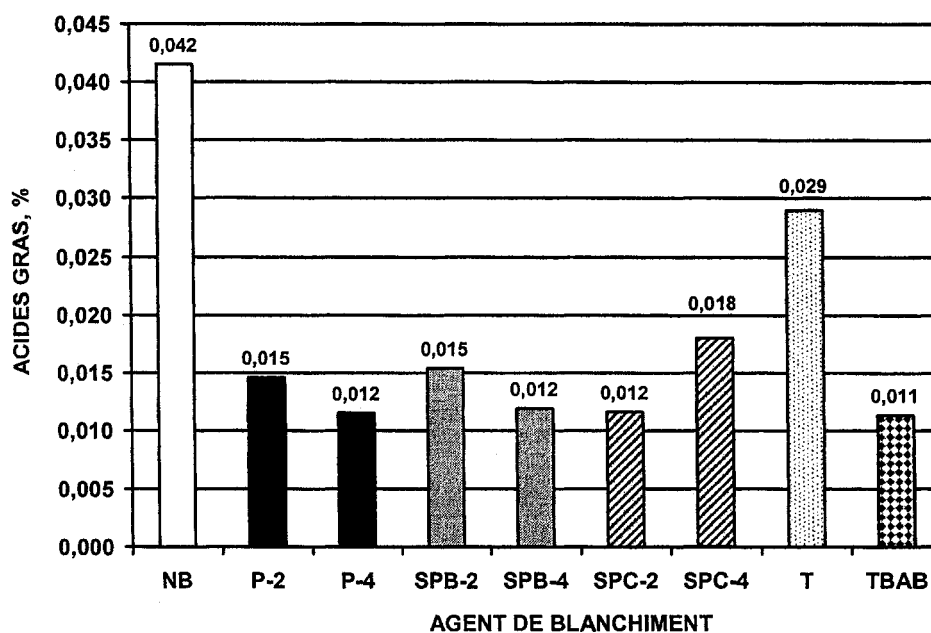


Figure 4.8 Acides gras en fonction des agents

Pour la pâte écrue, la présence des acides par ordre d'importance est l'acide abiétique (acide résinique), l'acide linoléique (acide gras), l'acide déhydroabiétique (acide résinique) et les autres. Dans la pâte blanchie avec les agents oxydants ainsi qu'avec le TBAB, l'ordre d'importance devient l'acide déhydroabiétique.

que, l'acide linoléique, l'acide oléique (acide gras), l'acide abiétique et les autres.

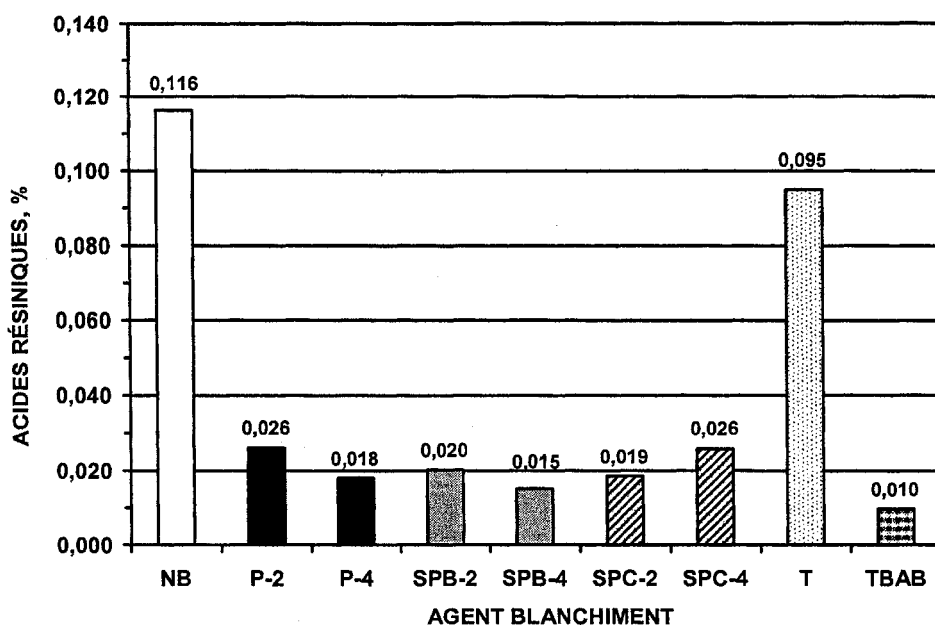


Figure 4.9 Acides résiniques en fonction des agents

Les résultats de réduction obtenus avec le TBAB comparativement à l'hydrosulfite peuvent s'expliquer par le fait que les conditions optimales que nous avons utilisé pour le TBAB demandait une charge de 1,5% comparativement à 1,0% et le pH réactionnel était de 4,9 en comparaison de 5,5 pour l'hydrosulfite.

4.1.6 Composés aromatiques et lignine résiduelle

Contrairement aux polysaccharides qui n'absorbent pas dans le visible et l'ultra-violet, la lignine et les composés aromatiques absorbent fortement dans la région du spectre ultra-violet. Dépendant du procédé d'extraction, le niveau d'absorption de la lignine et des composés aromatiques dans cette région du spectre variera, la longueur d'onde maximum se situera également entre 205 et 300 nm.

Dans notre projet, nous n'avons pas évalué quantitativement l'extraction qui se produit lorsque l'on applique la liqueur de blanchiment sur la pâte thermomécanique. Nous avons évalué par spectroscopie UV en fonction de l'absorbance uniquement la présence de composés aromatiques et de lignine dans la liqueur résiduaire de blanchiment. Les résultats sont présentés à la figure 4.10 en terme d'absorbance versus l'agent utilisé dans la liqueur de blanchiment.

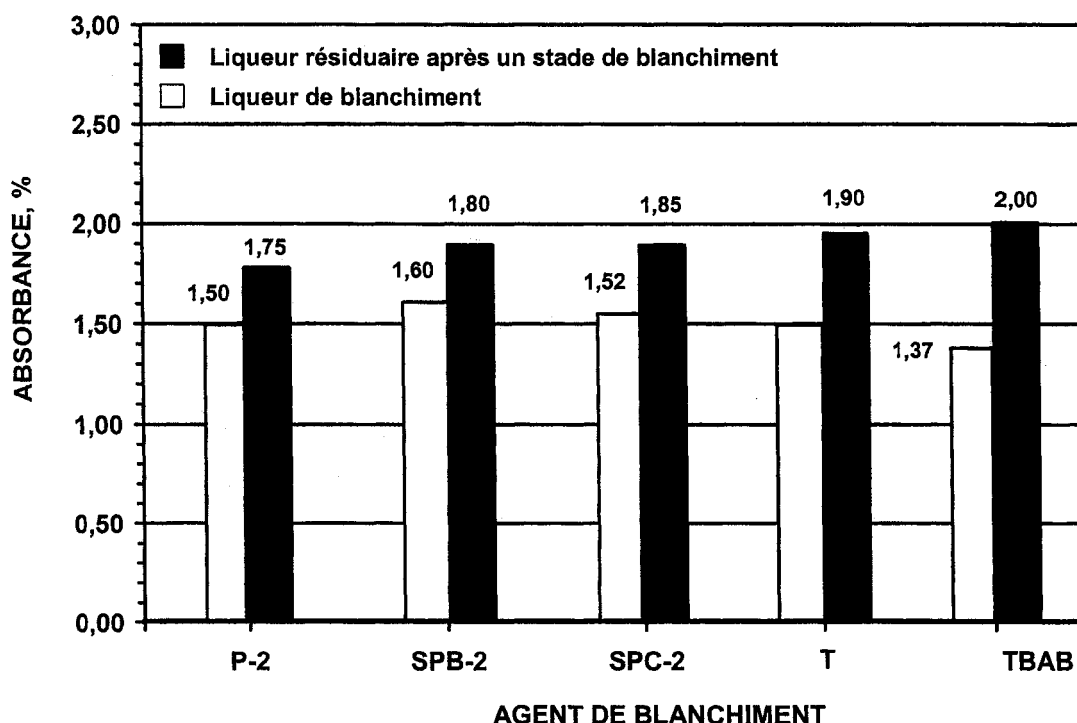


Figure 4.10 Aromatiques résiduels en fonction des agents

Nos résultats de comparaison ont été effectués pour les oxydants uniquement en utilisant une charge équivalente à 2% en peroxyde. Nous pouvons constater une augmentation de l'absorbance de 0,25 à 0,40%, ce qui nous indique une extraction de composés à caractère aromatique.

4.1.7 Essais environnementaux

La suspension fibreuse blanchie a été filtrée et l'effluent récupéré pour déterminer la demande chimique en oxygène, le carbone total et la lignine.

4.1.7.1 Demande chimique en oxygène

Les résultats obtenus (figure 4.11) nous montrent que l'augmentation de la charge en peroxyde ou en percarbonate se traduit par une élévation de la demande chimique en oxygène. Pour un blanchiment en un stade au peroxyde la demande en oxygène augmente de 41.1 à 66.0 kg/ton de pâte lorsque la concentration en peroxyde passe de 2 à 4%. Pour un équivalent en peroxyde, le blanchiment avec le percarbonate produit de 91.6 à 136.1 kg/ton de pâte selon la charge appliquée. Les résultats obtenus nous indiquent également que l'augmentation de la concentration de perborate n'influence pas la demande chimique.

Les résultats obtenus avec le percarbonate sont plus élevés que les autres agents oxydants, nous supposons que ces résultats sont dus à l'utilisation du métabisulfite de sodium lors de la neutralisation, contrairement aux autres oxydants, la quantité utilisée pour la neutralisation était beaucoup plus élevée.

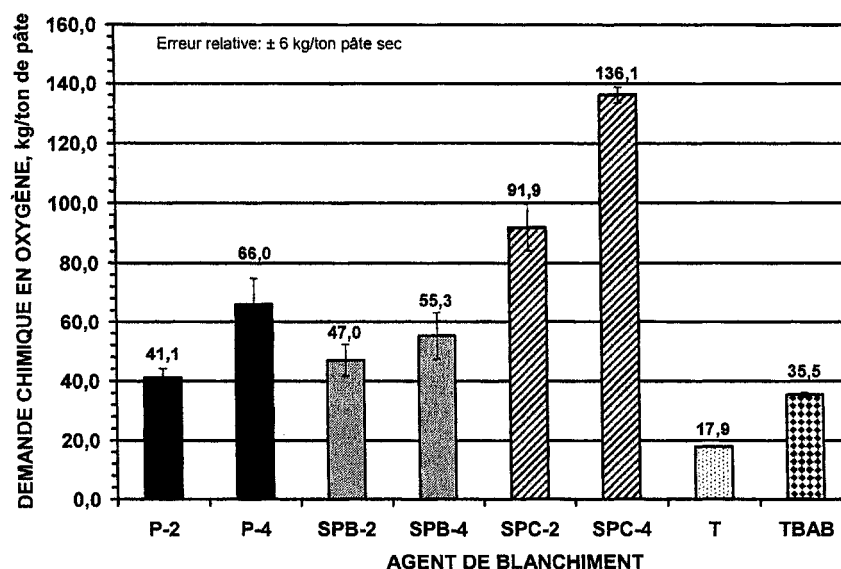


Figure 4.11 Demande chimique en oxygène des effluents après le 1^{er} stade

L'utilisation du TBAB génère une plus grande demande en oxygène que l'hydrosulfite (35.5 vs 17.9 kg/ton de pâte).

4.1.7.2 Carbone organique total

La figure 4.12 présente les résultats du carbone organique total présent dans les effluents après un premier stade de blanchiment. Nous pouvons constater que l'augmentation de la concentration en agent oxydant se traduit par une élévation du carbone organique dans les effluents. Pour une concentration équivalente en peroxyde (2% H_2O_2), le peroxyde, le perborate et le percarbonate génèrent en carbone organique total respectivement 19.0, 21.2 et 23.4 kg/ton de pâte. L'emploi des générateurs de peroxyde accroît donc légèrement la quantité de carbone organique dans leur effluent de blanchiment. L'utilisation de l'agent réducteur TBAB génère une plus grande quantité de carbone organique dans l'effluent que notre référence l'hydrosulfite (15.8 vs 6.0 kg/ton de pâte).

L'analyse des résultats nous montre que le percarbonate génère une plus grande demande chimique en oxygène et une plus grande quantité de carbone organique. Le blanchiment au percarbonate demandant une plus grande quantité de métabisulfite de sodium pour neutraliser la pâte, nous supposons que demande est la principale cause de l'augmentation de la demande chimique en oxygène.

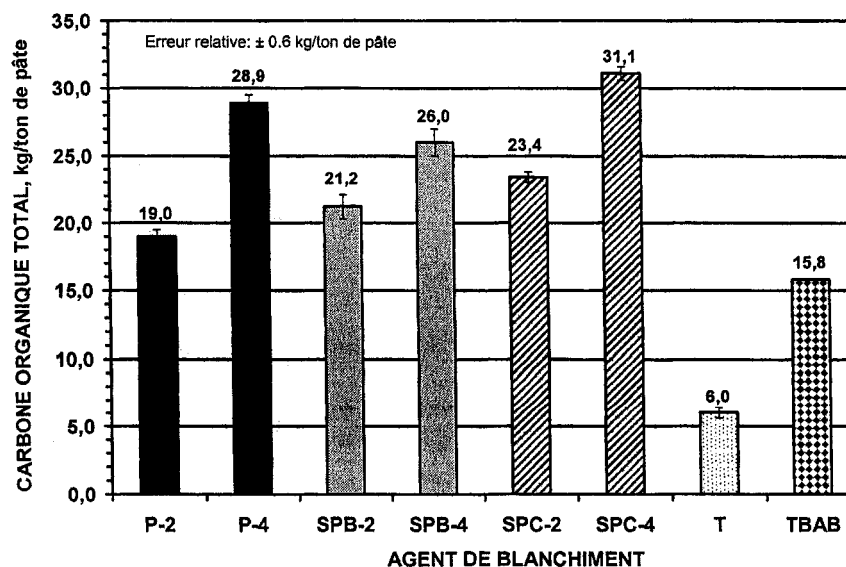


Figure 4.12 Carbone organique total des effluents après le 1^{er} stade

4.1.8 Propriétés physiques après un premier stade de blanchiment

4.1.8.1 Indice égouttage

L'indice d'égouttage est un processus stationnaire qui dépend, dans une forte proportion de la quantité de débris se trouvant dans la pâte; le degré d'hydratation des fibres n'y joue qu'un rôle secondaire. La figure 4.13 présente les résultats de l'indice d'égouttage en fonction des agents de blanchiment. Un premier stade de blanchiment n'influence pas l'indice d'égouttage, donc la surface spécifique des fibres demeure sensiblement la même [55].

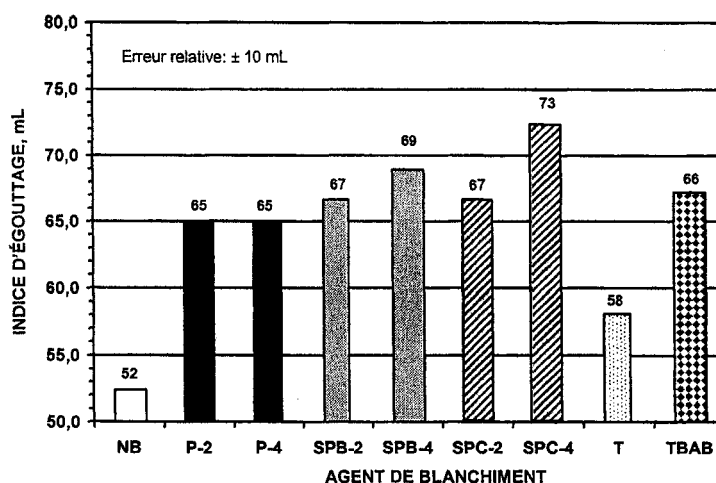


Figure 4.13 Indice d'égouttage en fonction des agents de blanchiment

4.1.8.2 Pourcentage de fines après un stade de blanchiment

Il a été démontré que la variation du pourcentage de fines présent dans une pâte mécanique pouvait expliquer 60% des variations de l'indice d'égouttage [56]. Nous avons évalué la formation de fines en fonction de nos divers agents de blanchiment, les résultats obtenus (figure 4.14), nous montrent que la formation de fines augmente que très légèrement avec l'application d'agent chimique de blanchiment sur la pâte.

Les résultats concernant le pourcentage de fines confirment ceux obtenus pour l'indice d'égouttage.

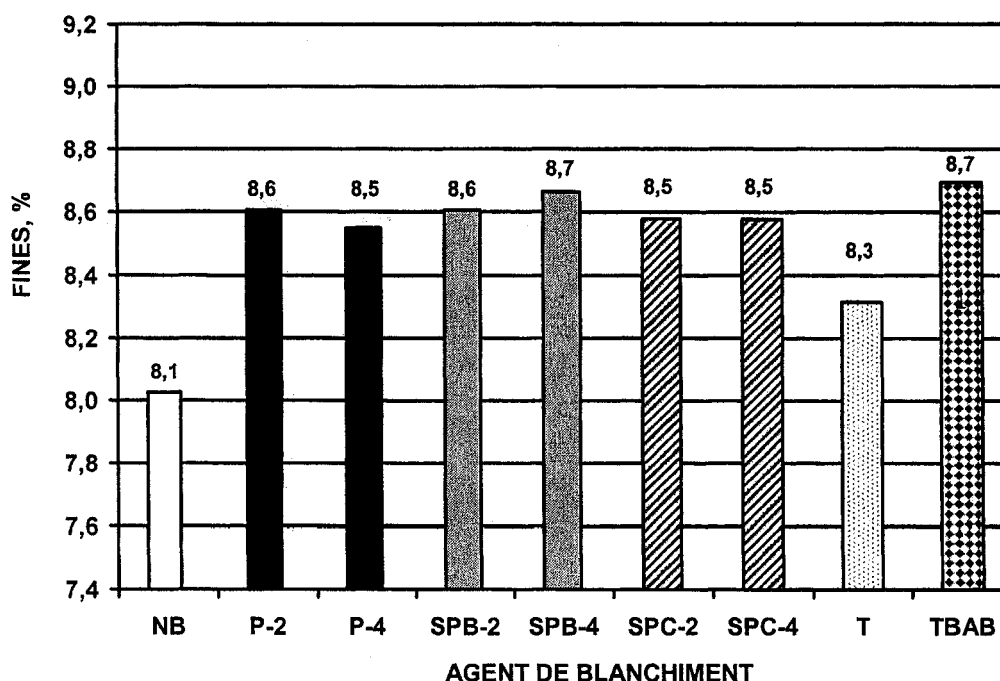


Figure 4.14 Pourcentage de fines en fonction des agents de blanchiment

4.1.8.3 Dimension des fibres après un stade de blanchiment

La longueur des fibres constitue l'une des plus importantes caractéristiques influant sur les résistances mécaniques du papier telles que la longueur de rupture et l'indice de déchirure. Les débris rigides et peu fibrillés contribuent peu à la résistance mécanique, mais ils ont une influence positive sur le coefficient de diffusion de la lumière. La présence de matières fines contribue à améliorer les propriétés mécaniques du papier mais entraîne une chute de la diffusion de la lumière. Dans cette section, nous avons donc regardé l'influence des agents chimiques sur la longueur des fibres.

Les résultats présentés à la figure 4.15, nous montrent que l'application de produits chimiques sur la pâte réduit légèrement la longueur des fibres, cette faible diminution n'aura pas de conséquence sur les propriétés optiques et mécaniques.

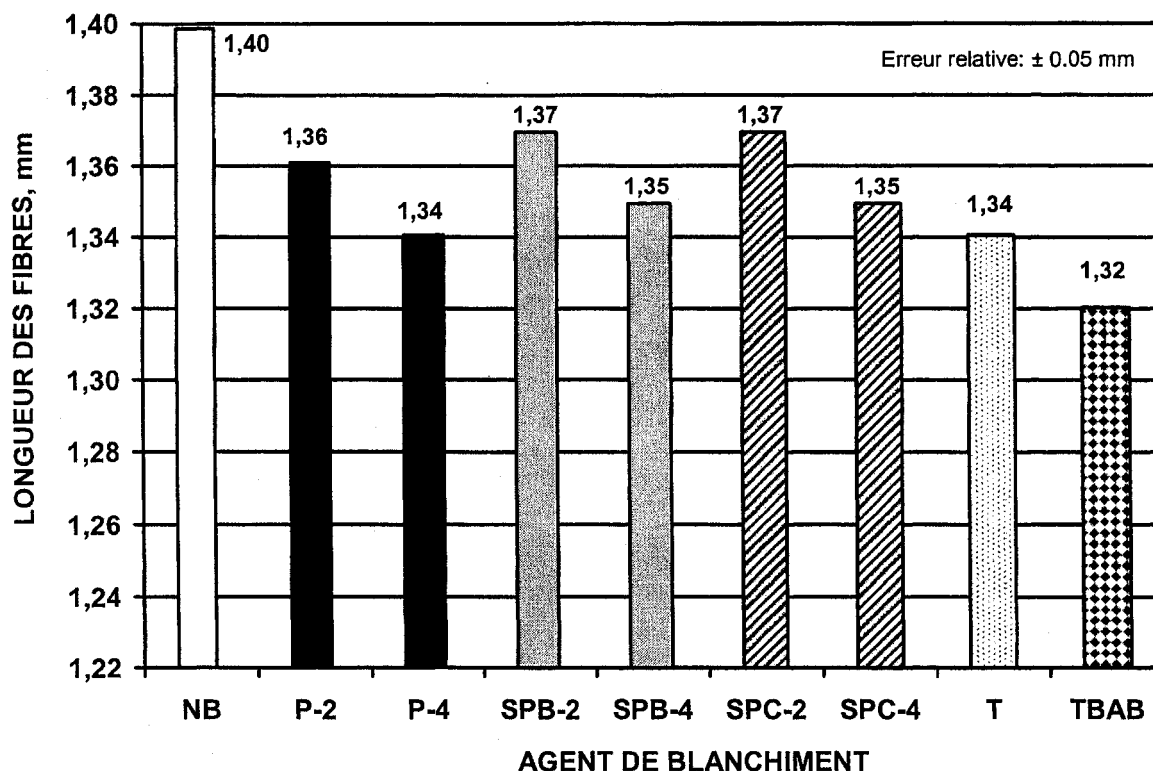


Figure 4.15 Longueur des fibres en fonction des agents de blanchiment

4.1.8.4 Rendement

La figure 4.16 représente les pertes de matières au cours du blanchiment des pâtes avec les divers agents. Les pertes sont occasionnées par l'extraction de matières extractibles ou de sucres libres. On peut constater que le milieu alcalin des agents oxydants extrait une plus grande quantité de composés. Les concentrations de 4% peroxyde équivalent sont les plus efficaces pour l'extraction ce qui correspond aux résultats obtenus pour les matières extractibles (figure 4.6).

Les résultats obtenus avec un blanchiment avec le TBAB nous montrent un taux d'extraction plus élevé que le blanchiment avec l'hydrosulfite.

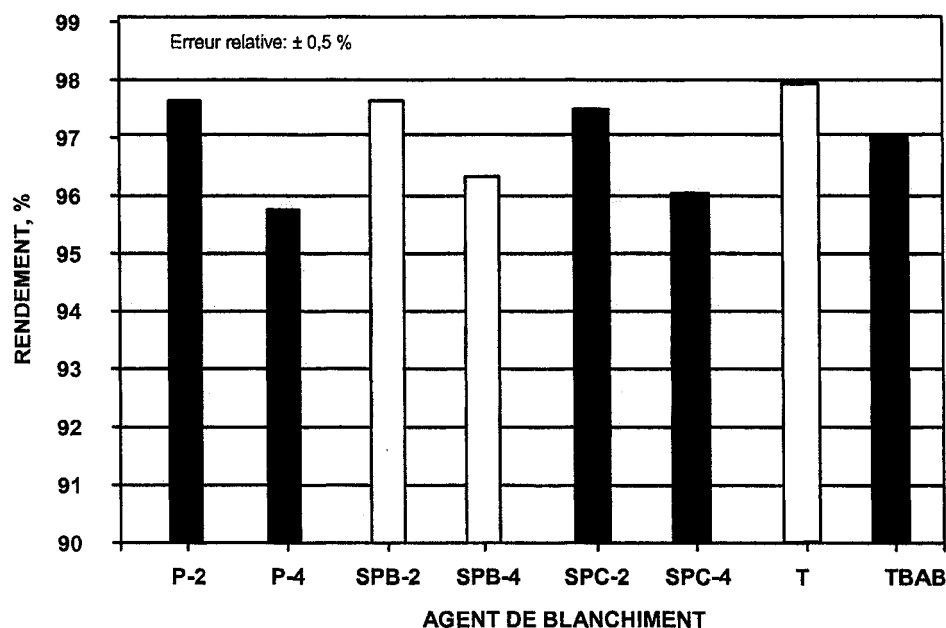


Figure 4.16 Rendement des pâtes blanchies en un stade

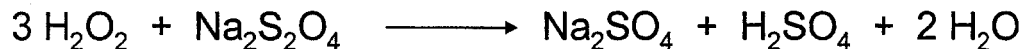
4.2 Blanchiment en deux stades

Dans le but d'évaluer le potentiel de blanchiment du *tert*-butylamineborane en séquence, nous avons étudié son utilisation après une étape avec le peroxyde d'hydrogène, le perborate de sodium et le percarbonate de sodium. Les séquences que nous avons étudiées sont:

- P/TBAB
- SPB/TBAB
- SPC/TBAB
- P/T
- SPC/T
- SPB/T

Les blanchiments oxydants ont été effectués dans les mêmes conditions de température, de temps de rétention et de consistance. Le peroxyde et l'hydrosulfite sont les deux composants utilisés comme séquence de référence. On applique en premier lieu le peroxyde; vient ensuite l'étape de neutralisation avec une solution aqueuse de métabisulfite de sodium qui détruit le peroxyde

résiduel contenu dans la liqueur de blanchiment. Sans cette neutralisation, le peroxyde en présence de l'hydrosulfite pourrait réagir selon la réaction suivante :



Après neutralisation de la pâte, la pâte est lavée et filtrée, par la suite, le traitement à l'hydrosulfite est effectué. Dans une séquence PT, les conditions de fonctionnement de chaque étape de traitement demeurent les mêmes que celles que l'on retrouve lorsque chaque stage fonctionne séparément.

Dans toutes les séquences de blanchiment, nous avons procédé à un lavage interstage.

4.2.1 Niveau de blancheur après un second stade réducteur

La Figure 4.17 présente les niveaux de blancheur qui ont été obtenus dans le deuxième stade de blanchiment avec l'hydrosulfite. On constate une augmentation de 1,0 à 1,2 points de blancheur selon la charge d'agent oxydant utilisé au premier stade.

L'ajout de métabisulfite de sodium comme agent neutralisant a pour fonction de réagir avec le peroxyde résiduel, donc de l'éliminer et de diminuer le pH (à environ 5,5). Les réactions lors de l'ajout de métabisulfite comportent entre autre, la transformation de celui-ci en hydrosulfite de sodium qui réagit par la suite avec la fibre. Nous n'avons pas évalué l'apport du métabisulfite au niveau de blancheur aux résultats obtenus.

Les résultats obtenus pour un second stage à l'hydrosulfite sont inférieurs (2 à 3 points) à ceux cités dans la littérature pour le même type de pâte thermomécanique [4, 31, 57].

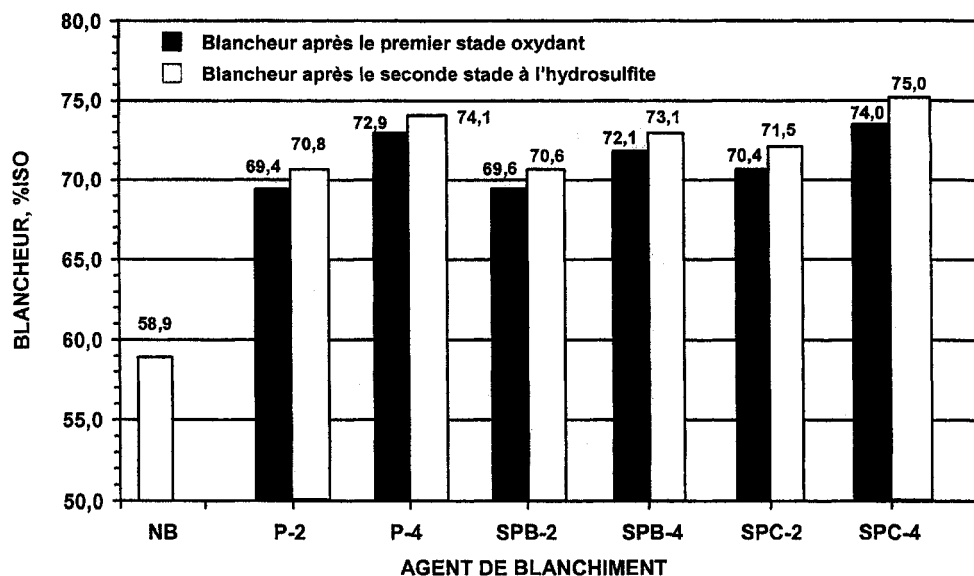


Figure 4.17 Blancheur après un deuxième stade avec l'hydrosulfite

On peut constater sur la Figure 4.18 que l'utilisation de l'agent réducteur TBAB dans le deuxième stade permet d'obtenir dans tous les cas une blancheur supérieure à celle obtenue avec l'hydrosulfite.

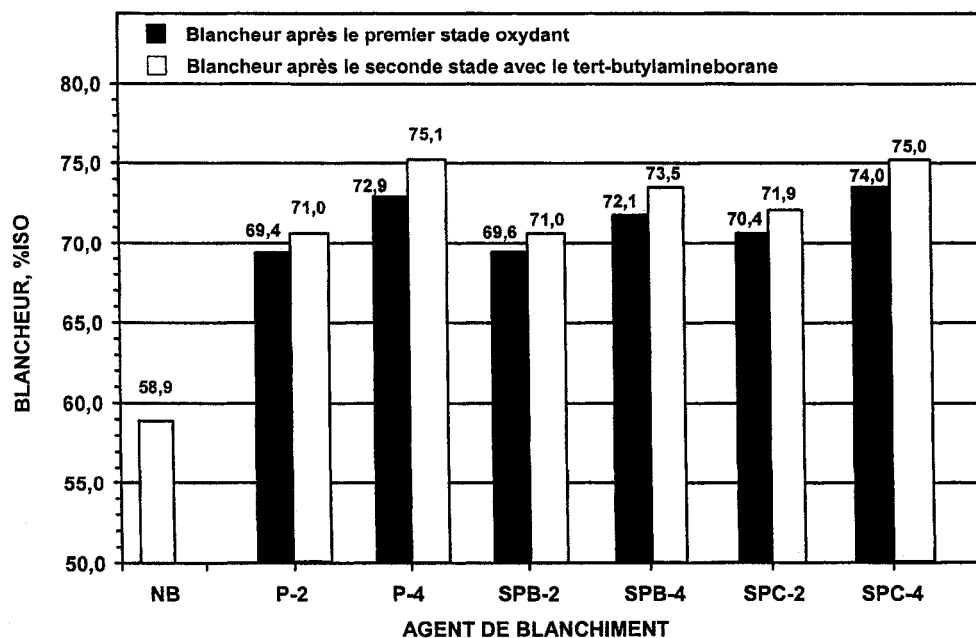


Figure 4.18 Blancheur après un 2^{ième} stade avec le tert-butylamineborane

Selon l'agent oxydant utilisé des gains de blancheur de 1 à 3 points peuvent être obtenus. Il devient donc possible d'atteindre un niveau de blancheur de 75 %ISO avec une séquence P-TBAB ou SPC-TBAB.

4.2.2 Coordonnée de couleur b^*

L'addition d'hydrosulfite dans le blanchiment en deuxième stade permet d'atténuer la teinte jaune de la pâte PTM. En observant les données de la figure 4.18, nous pouvons constater en comparant les résultats de la Figure 4.19, que lorsque le niveau de blancheur est élevé, la coordonnée de couleur b^* diminue.

Les séquences P (4%)-T et SPC (4%)-T permettent de diminuer le niveau de la coordonnée b^* à 10,50. Les résultats sont inférieurs à ceux obtenus par Caron [4] pour des séquences PT, BP et BPT, la coordonnée b^* étant inférieure à 8.

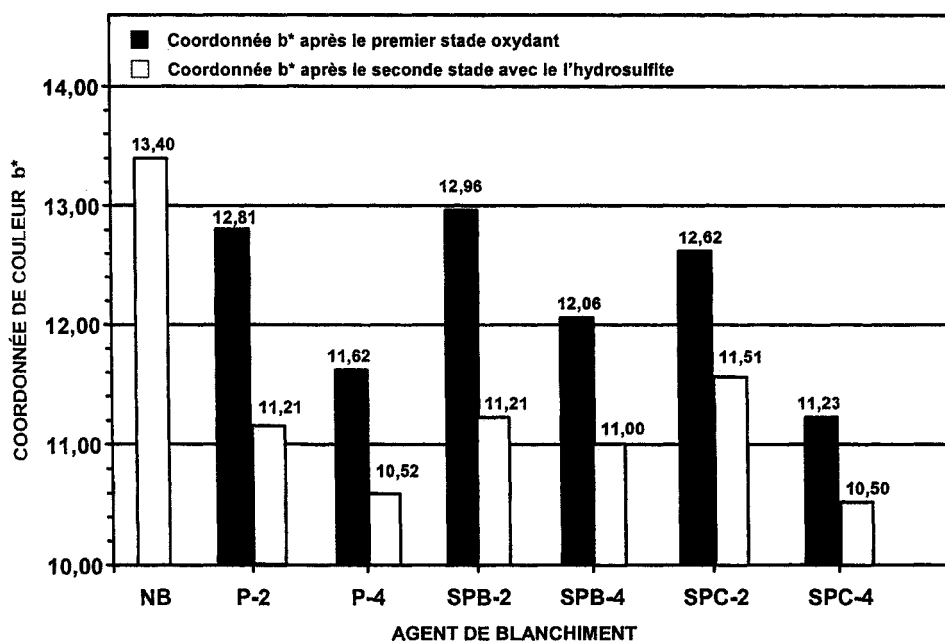


Figure 4.19 Coordonnée b^* après un deuxième stade avec l'hydrosulfite

La figure 4.20 représente la coordonnée b^* après un second stade de blanchiment avec le *tert*-butylamineborane.

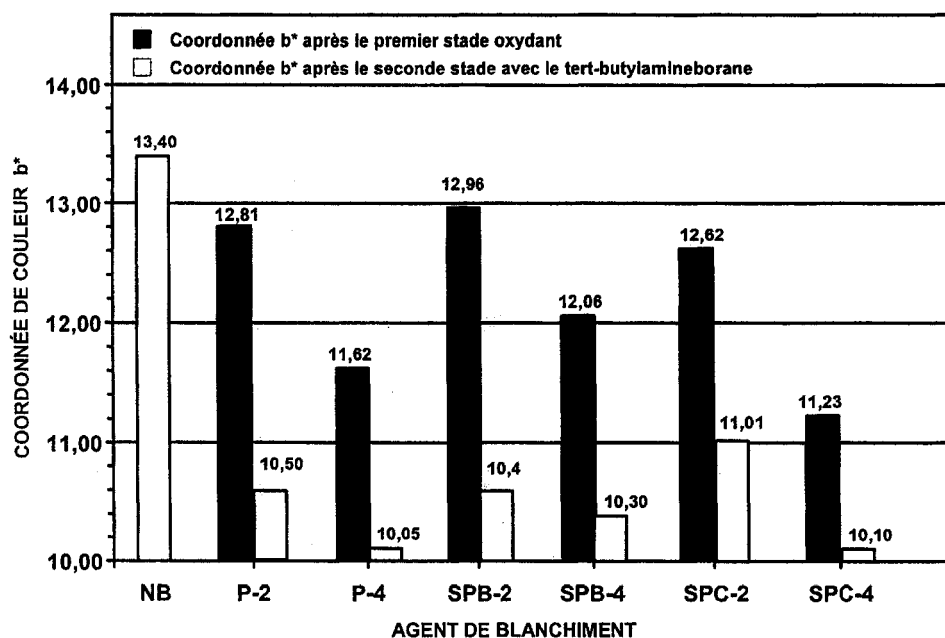


Figure 4.20 Coordonnée b* après un deuxième stade de blanchiment avec le tert-butylamineborane

Dans tous les blanchiments, comparativement à l'hydrosulfite, la teinte jaune est plus faible lorsque le TBAB est utilisé en second stade. Les séquences P (4%)-TBABT et SPC (4%)-TBAB sont les séquences les plus efficaces mais demeurent inférieurs aux résultats obtenus par Caron [4].

4.2.3 Consommation de TBAB lors du 2^{ième} stage de blanchiment

La figure 4.21 montre les résultats de consommation du TBAB dans une séquence. Dans tous les blanchiments, la consommation de TBAB est supérieure lorsque celui-ci est utilisé après une séquence oxydante. Cet accroissement de la consommation de TBAB peut s'expliquer par l'accessibilité d'autres groupes chromophores de la lignine inaccessible au réducteur avant le traitement oxydant.

4.2.4 Essais environnementaux après un 2^{ième} stage de blanchiment

Lorsque le premier stade est complété, la pâte est diluée à 4% avec de l'eau déminéralisée, neutralisée avec du métabisulfite de sodium jusqu'à pH 5,5.

après une période de 15 minutes, la pâte est filtrée. La procédure pour le blanchiment à l'hydrosulfite ou avec le tert-butylamineborane est tel que décrite aux sections 3.6.4 et 3.6.5.

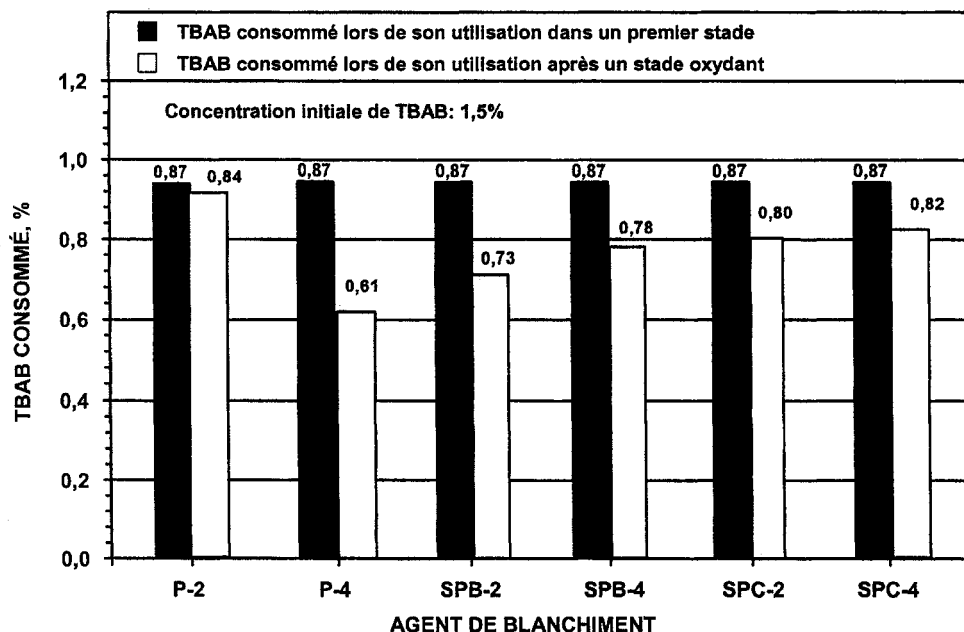


Figure 4.21 TBAB consommé en deuxième stade de blanchiment

4.2.4.1 Demande chimique en oxygène après un second stage

De nombreux composés dérivés du bois sont susceptibles de se retrouver dans les effluents. Des sucres de bas poids moléculaires, des fragments de lignine et surtout des matières extractibles (acides gras, résiniques, esters d'acides gras, composés phénoliques etc.) créent la pollution, la DCO englobe toutes les matières organiques dissoutes. Une étude sur la fabrication d'une pâte chimico-thermomécanique a montré que les principaux contributeurs aux charges de DCO étaient issus de 10 à 15% des polysaccharides, de 35 à 40% des acides organiques et de 30 à 40% des lignines [58]. La figure 4.22 représente la demande chimique en oxygène issue des deux stades de blanchiment (oxydant/réducteur).

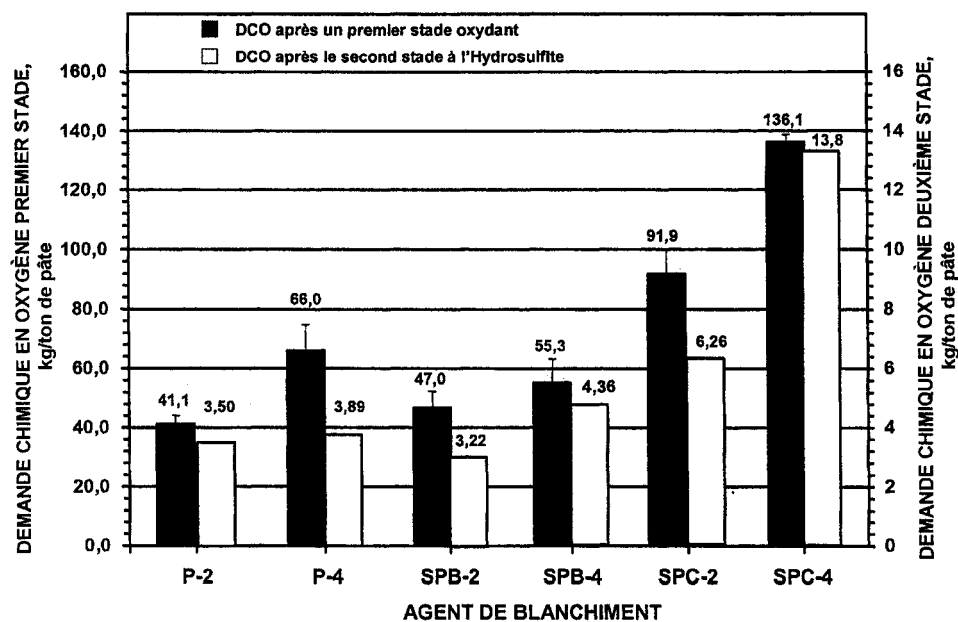


Figure 4.22 DCO après un second stade à l'hydrosulfite

Dans nos essais, compte tenu, que nous avons effectué un lavage interstade, la DCO issue du stade à l'hydrosulfite est moindre que pour le stade oxydant. Nous pouvons également remarquer que les séquences SPC-T sont les plus polluantes.

La figure 4.23 montre les résultats de DCO obtenus après un second stade avec le tert-butylamineborane. On peut constater que la DCO obtenue suite au stade tert-butylamineborane est plus élevée que la DCO avec l'hydrosulfite.

Nous présumons que cette augmentation est due à une extraction supplémentaire de matières issues du bois ou le tert-butylamineborane n'a pas été entièrement consommé. La DCO d'un premier stade avec le tert-butylamineborane est également le double d'un stade à l'hydrosulfite (TBAB : 35,5 kg/ton; T: 17,9 kg/ton).

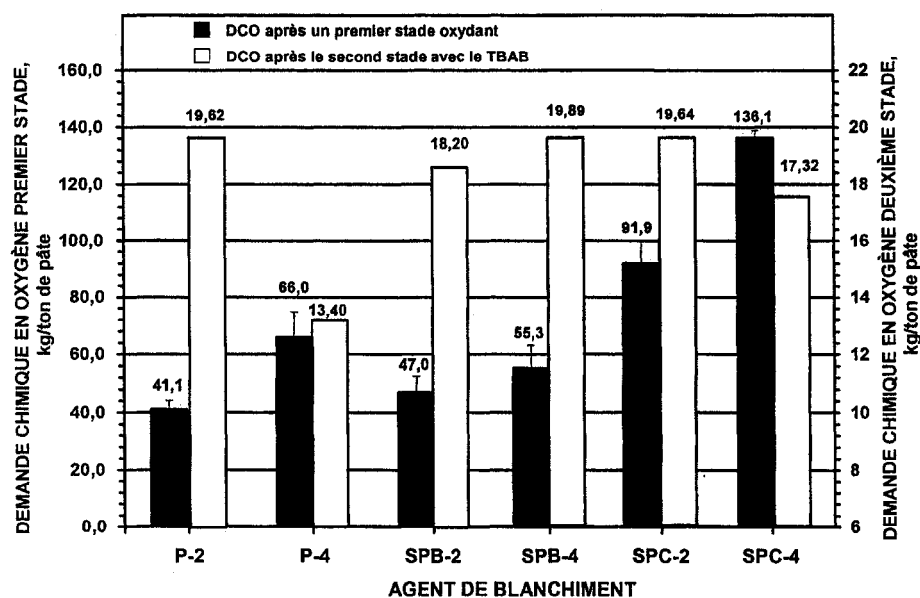


Figure 4.23 DCO après un second stade avec le tert-butylamineborane

4.2.4.2 Carbone organique total après un second stage

La figure 4.24 montre le carbone organique total obtenu dans les effluents suite au stade réducteur avec l'hydrosulfite.

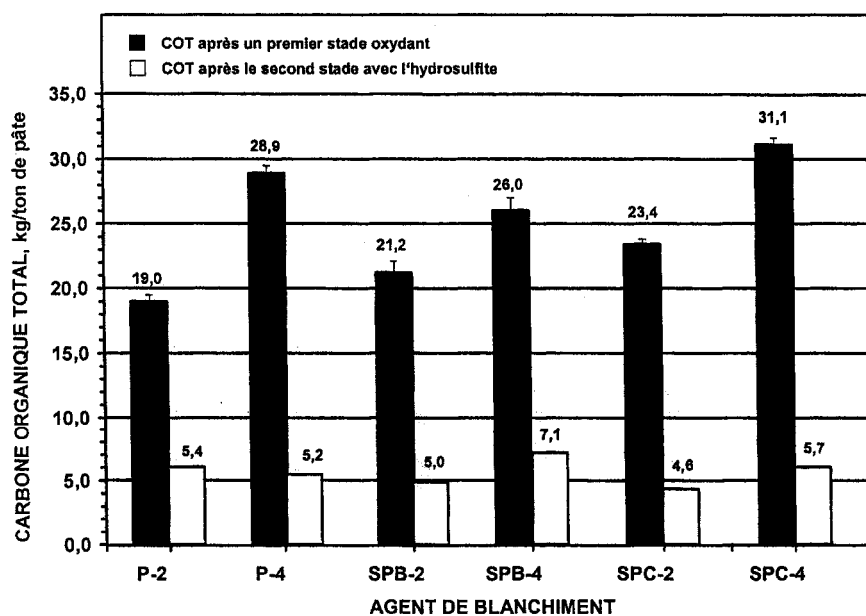


Figure 4.24 COT après un second stade à l'hydrosulfite

Compte tenu de notre lavage interstade, le COT est généralement inférieur à 6 kg/ton de pâte. Les résultats obtenus sont comparables aux résultats présentés par Lavallée [59].

La figure 4.25 montre les résultats de TOC obtenus après un second stade avec le tert-butylamineborane. Comme pour la DCO, nous pouvons constater que le COT de l'effluent issu du second stade avec le tert-butylamineborane est plus élevé qu'avec l'hydrosulfite.

Les séquences avec le percarbonate sont celles qui rejettent le plus charge (DCO + COT) à l'effluent.

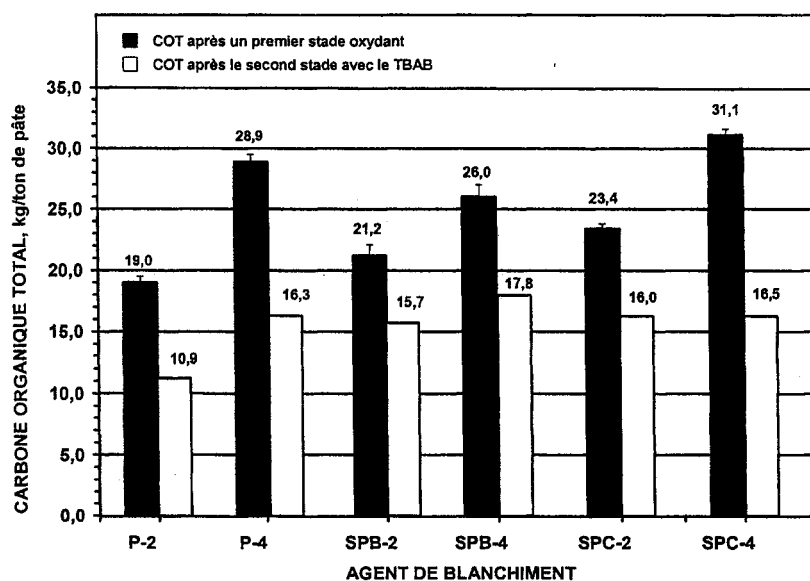


Figure 4.25 COT après un second stade avec le tert-butylamineborane

4.2.5 Propriétés physiques

4.2.5.1 Indice d'égouttage après un second stage de blanchiment

Les figures 4.26 et 4.27 illustrent l'indice d'égouttage après un second stade de blanchiment avec l'hydrosulfite ou le tert-butylamineborane.

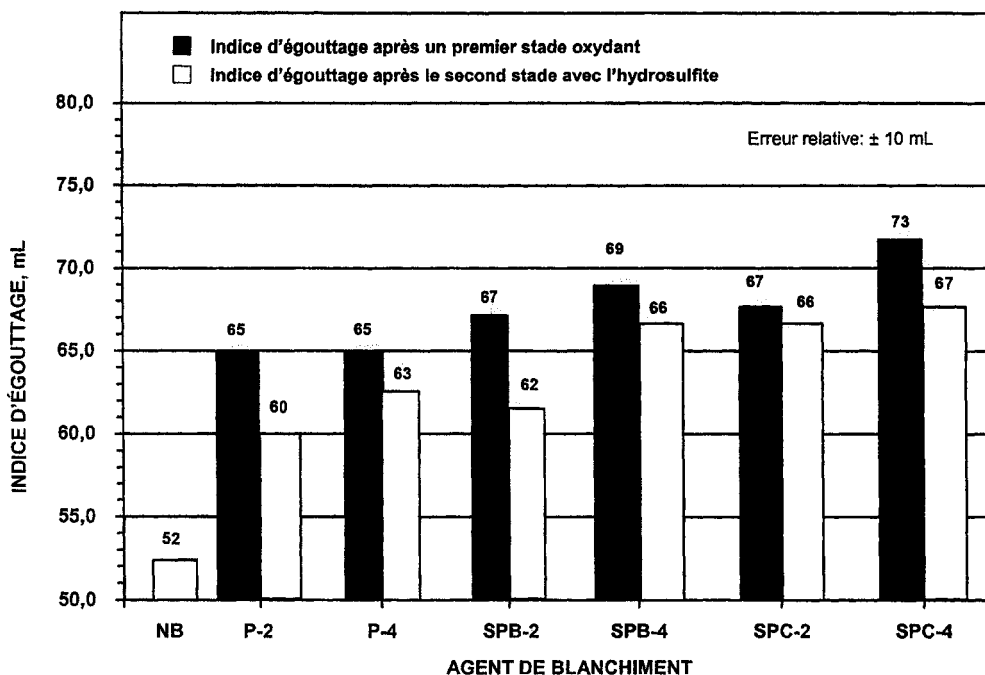


Figure 4.26 Indice d'égouttage après un 2^{ème} stade avec l'hydrosulfite

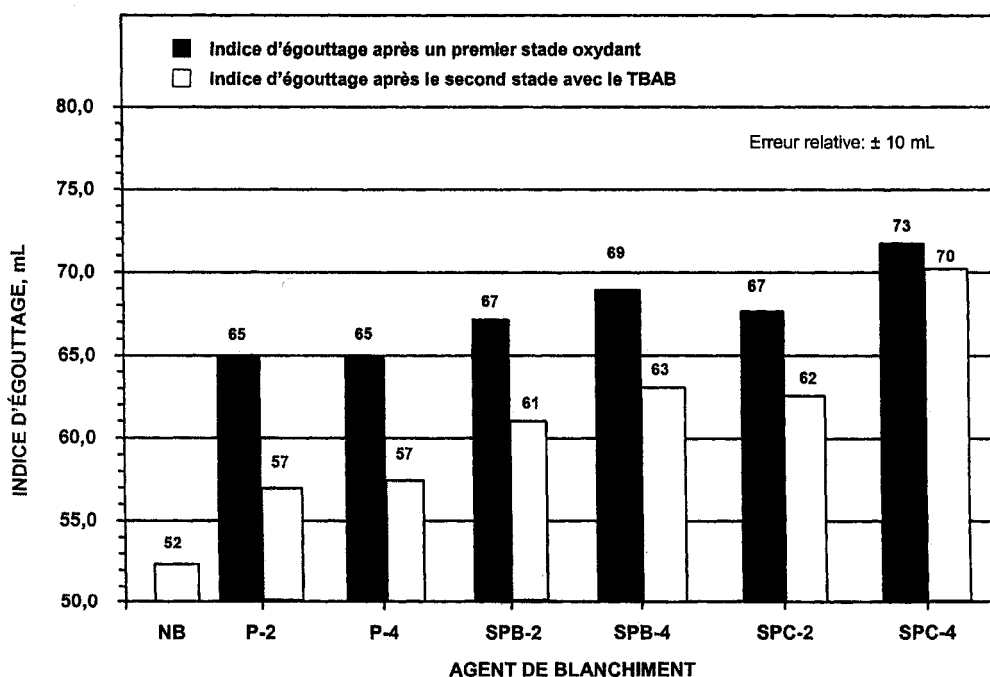


Figure 4.27 Indice d'égouttage après un 2^{ème} stade avec le tert-butylamineborane

Les résultats obtenus après les diverses séquences sont tous similaires, l'indice a augmenté légèrement après les traitements, nous supposons avoir perdu des fines lors de nos lavages interstades.

4.2.5.2 Pourcentage de fines après un second stade de blanchiment

Les figures 4.28 et 4.29 illustrent le pourcentage de fines après un second stade de blanchiment avec l'hydrosulfite ou le tert-butylamineborane. Les résultats montrent que tous les stades oxydant augmentent que très légèrement la présence de fines dans la suspension comparativement à la pâte écrue. L'application d'un second stade de blanchiment réducteur, nous montrent un taux de fines inférieurs à la pâte écrue ce qui nous indique qu'avec notre lavage interstage nous perdons des particules fines.

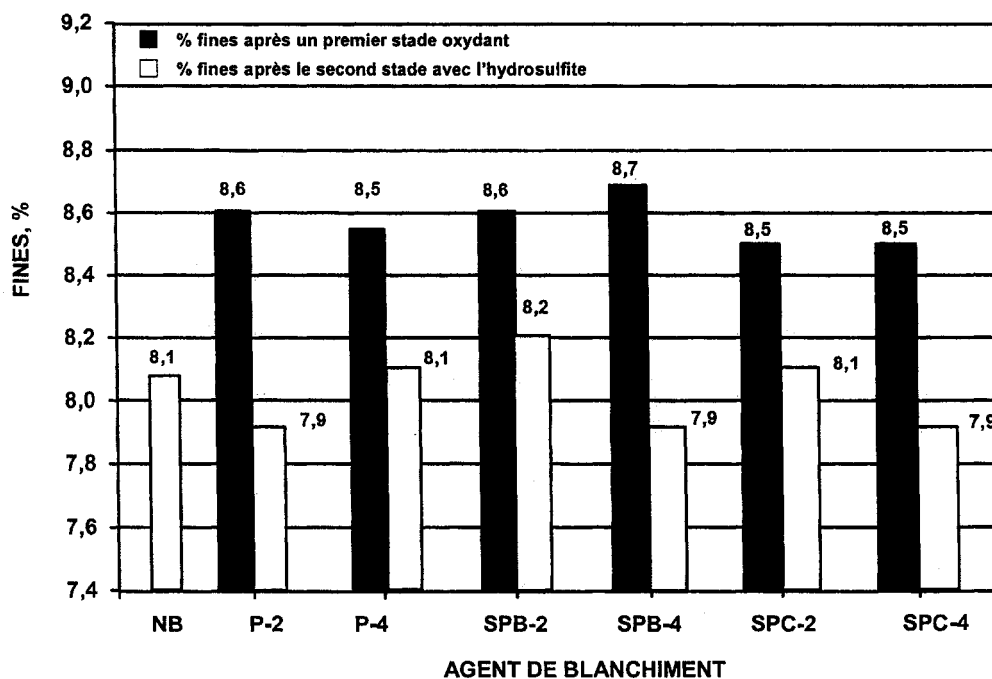


Figure 4.28 Fines après un 2^{ème} stade avec l'hydrosulfite

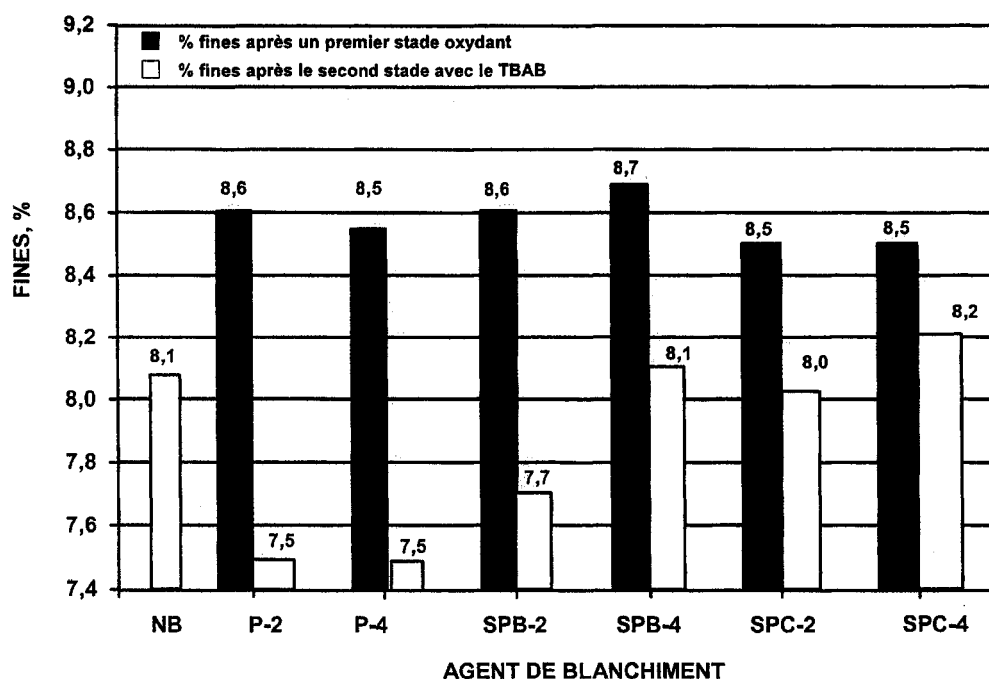


Figure 4.29 Fines après un 2^{ème} stade avec le tert-butylamineborane

4.2.5.3 Dimension des fibres après un second stade de blanchiment

Les figures 4.30 et 4.31 montrent que la longueur des fibres ne subit qu'une très légère modification lors des traitements de blanchiment, les résultats obtenus ne peuvent être interprétés que comme une tendance compte tenu de l'erreur relative de la mesure.

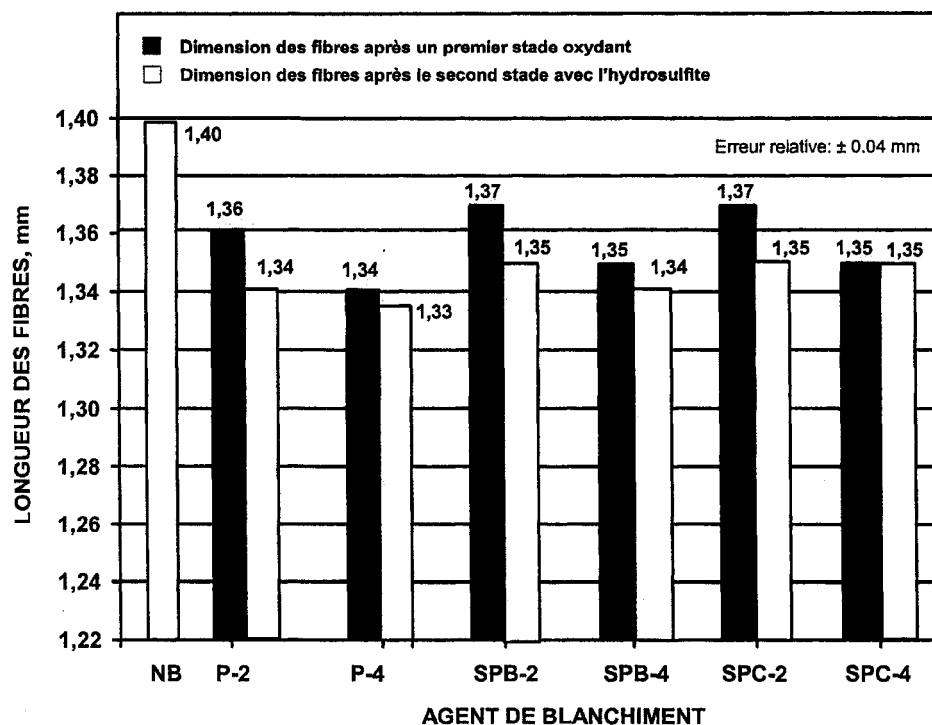


Figure 4.30 Longueur des fibres après un 2^{ème} stade avec l'hydrosulfite

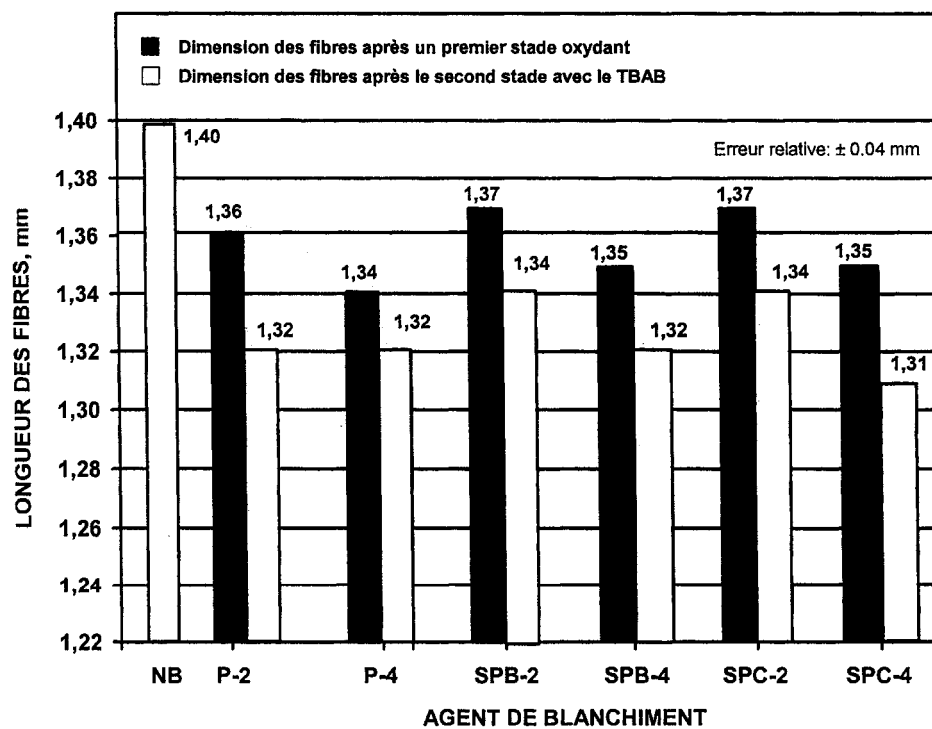


Figure 4.31 Longueur des fibres après un 2^{ème} stade avec le tert-butylamineborane

Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif de ce projet concernait l'évaluation du perborate de sodium ou du percarbonate de sodium en séquence de blanchiment avec des agents réducteurs tel que l'hydrosulfite de sodium ou le tert-butylamineborane. Dans la seconde partie de notre étude, nous avons également évalué les aspects environnementaux de l'utilisation de ces agents. Les résultats ont démontrés que:

- L'utilisation du perborate de sodium et du percarbonate permet l'obtention de propriétés optiques similaires à celles du peroxyde et ce, sans ajout de soude caustique;
- L'utilisation d'agents oxydants accroît le taux de groupements carboxyles. L'augmentation de ces groupements favorise l'augmentation du niveau de blancheur;
- L'utilisation du peroxyde, du perborate, du percarbonate et du TBAB réduit le contenu en matières extractibles;
- L'utilisation du peroxyde, du perborate, du percarbonate et du TBAB réduit le contenu en acides gras et résiniques;
- L'augmentation de la concentration du peroxyde ou du percarbonate a un impact sur la demande chimique en oxygène.
- La liqueur résiduaire de blanchiment du percarbonate montre la DCO et le COT les plus élevés, ce qui est dû à la forte concentration de métabi-sulfite utilisé pour la neutralisation;
- L'augmentation de la concentration des agents oxydants a un impact sur le carbone organique total;

- L'utilisation du *tert*-butylamineborane ou de l'hydrosulfite dans un second stade permet d'accroître le niveau de blancheur de 1 à 3 points selon la concentration de l'agent oxydant employé en premier stade
- Les plus faibles valeurs de coordonnée b^* ont été obtenu lors du blanchiment multistade avec le *tert*-butylamineborane;
- La DCO et le COT après un second stade réducteur sont plus élevés lorsque le percarbonate est utilisé en premier stade

En définitive, le perborate de sodium et le percarbonate de sodium sont d'intéressants agents oxydants qui peuvent être utilisés dans une séquence de blanchiment. Il en va de même pour l'agent réducteur *tert*-butylamineborane, qui lui peut remplacer adéquatement l'hydrosulfite de sodium.

Chapitre 6 - Références bibliographiques

- 1 Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M. C., Leduc, C., Daneault, C., «Bleaching processes for the production of mechanical and chemi-mechanical pulps of high brightness», *Pulp Paper can.* 95 (7): 18-26 (1994).
- 2 Gagné, C., Barbe, M. C., Daneault, C., «Comparison of bleaching processes for mechanical and chemi-mechanical pulps», *Tappi J.*, 71 (11): 89-98 (1988).
- 3 Leduc, C., Gagné, C., Barbe, M. C., Daneault, C., «Bleaching of chemi-mechanical pulps: a comparison of oxidizing and reducing multistage sequences», *Preprints Tappi Pulping Conf.*, Oct. 24-28, Seattle (1989).
- 4 Caron, D., «Nouvelles séquences de blanchiment pour une pâte thermomécanique de sapin/épinette», *Mémoire de maîtrise*, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1998).
- 5 Andrews D.H., Singh R.P., «The Bleaching of Pulp», 3e edition, TAPPI PRESS, Atlanta, É-U., pp.211-253 (1979).
- 6 Proulx, L., «Effet de l'acide peracétique sur la pâte thermomécanique», *Mémoire de maîtrise*, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières.
- 7 Pero, R., Dence, C., «The role of transition metals on the formation of colour from methoxyhydroquinone, an intermediate in the peroxide bleaching of TMP», *J. Pulp Paper Sci.*, 12 (6): J192-J197 (1986).
- 8 Burton, J. T., «An investigation into roles of sodium silicate and Epson salt in hydrogen bleaching», *J. Pulp Paper Sci.*, 12 (4): J95-99 (1986).
- 9 Ali, T., «The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp; 1. The effects of alkalinity, pH, pre-treatment with chelating agent and consistency», *J. Pulp Paper Sci.*, 12 (11): J166-J171 (1986).
- 10 Toninelli, G., «Sodium Percarbonate as Bleaching Agent in Detergent Powder», *Tenside Detergents* 15 (5): 252-258 (1978).
- 11 Muzart, J., «Sodium Perborate and Sodium Percarbonate in Organic Synthesis», *Synthesis* 11 (11): 1325-1347 (1995).
- 12 Marton, R., Czerkies, A., Granzow, S. G., «Percarbonate chemimechanical pulping of some hardwoods», *Tappi J.* 69 (8): 98-101 (1986).

- 13 Lai, Y-Z., Situ, W. Guo, X-P., «Effects of chemical on ultra high yield pulping. VIII: Bagasse», *Appita* 45 (5): 341-343 (1992).
- 14 Garceau, M., Leduc, C., Daneault, C., «Percarbonate dans la domaine du blanchiment-Une option», *Congrès Francophone du Papier*, Québec, préti-rés, p. 1-5 (2001).
- 15 Leduc, C., Garceau, M., Daneault, C., Robert, S., «Bleaching of a mechanical pulp with sodium percarbonate and amineborane-Bleaching response and brightness stability», *J. Pulp Paper Sci.* 28 (5): 171-175 (2002).
- 16 Delattre, M.G., Decamps, A.R., «Le perborate de sodium et les produits modernes de lavage», *Parfums, Cosmétiques, Savons*, 2 (10): 425-437 (1972).
- 17 Heller, G., Pawel, A., *Tenside, Surfactants, Detergents*, 23, p.73 (1986).
- 18 Gilbert, A. H., «Effective bleaching with sodium perborate», *Detergent Age* 1967, presented at the 40th Annual soap and Detergent Association Meeting, New York, January 27, p.18-21 (1967).
- 19 Roussel, M., Leduc, C., Daneault, C., Lanouette, R., «Utilisation d'agents oxydants au raffineur pour le blanchiment de pâtes de feuillus», *Conférence technologique estivale*, Québec, préti-rés, p. 57-61 (2000).
- 20 Lanouette, R., Bergeron, F., Daneault, C., «Characterisation of jack pine-Spruce mistures», *Tappi Pulping Conf.*, Seattle, pp. 13-18 (2001).
- 21 Opitz, R., Schreiber, K.-D, Kaufmann, D., Walther, D., Dinjus, E., Dinjus, U., Kreisel, G., Heyn, B. Schreer, H., «Bleaching Agent», *Ger. Pat.* 3,002,271, july (1981).
- 22 Liu, Z., Argyropoulos, D. S., «Maintaining the brightness of mechanical pulps with solid-state perborate bleaching», *Holzforschung* 52 (3): 319-324 (1998).
- 23 Sain, M., Daneault, C., Parenteau, M., «Bleach activation of thermomechanical pulp», *Can. J. Chem. Eng.* 75 (1): 62-69 (1997).
- 24 Leduc, C., Launois, A. M., Chabot, B., Daneault, C., «Use of oxidizing agents in the deinking of old newspaper : Activated peroxide, perborate-efficiency and impact on environment», *Progr. Pap. Recyl.* 12 (4): 10-15 (2003).
- 25 Dence, C.W., Reeve, D.W., «Pulp Bleaching: Principles and Practice», 1^{ère} éd., Tappi Press, Atlanta, USA, p.459 (1996).

- 26 Baton, R., Tredway, C., Ellis, M., Sullivan, E., «Pulp and paper Manufacture», 3^e éd., vol.2, Joint Textbook committee of the paper industry, Montréal, Canada, chapitre19, p.228 (1987).
- 27 Devaney, A.M., Guess, R.G., «Sodium Thiosulphate in Hydrosulphite Bleaching», Pulp Paper Can., Transaction, pp.TR60-TR64 (1982).
- 28 Daneault, C, Robert, S., Dionne, P.-Y., «Groundwood Post-refining Hydrosulfite Bleaching», Pulp Paper Can., 95 (7): 31-35 (1994).
- 29 Fluet, A., «The brightening of mechanical pulps with sodium hydrosulfite», Tech'94-Mechanical Pulping, pp-1-3 (1994).
- 30 Daneault, C., Leduc, C., Valade, J. L., «Peroxide and sodium hydrosulfite bleaching of birch-hardwood and birch-softwood mistuxes», Appita 46 (6): 429-434 (1993).
- 31 Kokta, B. V., Daneault, C., «Brightening ultra-high-yield hardwood pulps with hydrogen peroxide and sodium hydrosulfite», Tappi J. 69 (9): 130-133 (1986).
- 32 Hutchins, R.O., Learn, K., Nazer, B., Pytlewski, D., «Amine boranes as selective reducing and hydroborating agents. A review», *Org. Prep. and Proced. Intl.*, 16 (5), 335 (1984).
- 33 Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., «Blanchiment par de nouveaux agents réducteurs – Remplacement de l'hydrosulfite», Conférence technologique estivale, Québec, prétrérés, p. 9-15 (1996).
- 34 Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., «Bleaching with new reductive chemicals: Replacement of hydrosulphite», Pulp Paper Can, 98 (3): 51 (1997).
- 35 Pedneault, C., Pellerin, C., Robert, S., «Amine boranes as new reductive bleaching chemicals on softwood pulp single stage and multistage processes», Tappi J., 82 (2): 110 (1999).
- 36 Pellerin, C., Pedneault, C. Robert, S., «Bleaching Chemistry of Amine Boranes with Lignin Model Compounds», *J. Pulp Paper Sci.*, 26 (12): 436 (2000).
- 37 Jordan, B., O'Neill, M., «The case for switching to CIE L* a* b* color description of paper», Pulp Paper Can., 88 (10); T382 (1987).
- 38 Gullichsen, J., Paulapuro, H., «Printing», Papermaking Science and Technology, Chapter 3- Color and color images, Book 13, ed. Finnish Paper Engineers' Association, p. 74-77 (1998).

- 39 Biermann, C. J., «Handbook of Pulp and Papermaking », Chapter 24 – Optical properties of paper, ed. Academic Press, p. 498-500 (1996).
- 40 Levlin, J. E., Soderbjelm, L., «Pulp and Paper Testing», Papermaking Science and Technology, Chapter 3- Papermaking properties of pulp, Book 17, ed. Finnish Paper Engineers' Association, p. 44-47 (1999).
- 41 Smook, Gary A, «Manuel du technicien et de la technicienne en pâte et papiers», Montréal, CCDMD, 2^e édition (1992).
- 42 Levlin, J. E., Soderbjelm, L., «Pulp and Paper Testing», Papermaking Science and Technology, Chapter 2- Single fiber properties, Book 17, ed. Finnish Paper Engineers' Association, p. 20-24 (1999).
- 43 Levlin, J. E., Soderbjelm, L., «Pulp and Paper Testing», Papermaking Science and Technology, Chapter 3- Papermaking properties of pulp, Book 17, ed. Finnish Paper Engineers' Association, p. 47-48 (1999).
- 44 Levlin, J. E., Soderbjelm, L., «Pulp and Paper Testing», Papermaking Science and Technology, Chapter 2- Single fiber properties, Book 17, ed. Finnish Paper Engineers' Association, p. 22-24 (1999).
- 45 Dupuis, G., «Cours de chimie organique-acides carboxyliques», <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/acides.htm>
- 46 Bailey, C. W., Dence, C. W., «Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-groundwood lignin and spruce groundwood», Tappi J. 52 (3): 491 (1969).
- 47 Katz, S., Beatson, R. P., Scallan, A. M, «The Determination of Strong and Weak Acidic Group in sulfite Pulps», Svensk Papperstidning, 89 (6): R48-R53 (1984).
- 48 Schmidt, J.A., Heitner, C., «The use of UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibres: A review», Miscellaneous Reports MR235, Paprican, Pointe-Claire (1992).
- 49 UV/Visible, domaine de l'ultraviolet et du visible, <http://www.chez.com/dalmeyda/cours/spectro/UV-spectro.htm>.
- 50 Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H., « Lignins », Chapitre 6 - Ultraviolet Spectra, ed John Wiley, p. 241-263 (1971).
- 51 Stenius, P., «Forest Products Chemistry», Papermaking Science and Technology, Chapter 1- Structure and chemical composition of wood, Book 3, ed. Finnish Paper Engineers' Association, p. 43-52 (2000).

- 52 McCubbin, N., « Techniques de base de l'industrie des pâtes et papiers et ses pratiques de protection environnementale », Service de la protection de l'environnement du Canada, p.140-160 (1984).
- 53 Améliorer la qualité des eaux, <http://www.sivoa.fr/ameliorer/quali.3htm>.
- 54 Autres paramètres de l'eau, <http://perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/chimie4.htm>.
- 55 Forgacs, O. L., «The characterization of mechanical pulps», Pulp Paper Mag. Can., 64-C, pp. T89-T118 (1963).
- 56 Law, K. N., Garceau, J. J., «Relations between freeness and fiber fractions of groundwood pulps», Appita 29 (6): 437-440 (1976).
- 57 Gagné, C., «Blanchiment des pâtes mécaniques et chimicothermomécaniques», Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1988).
- 58 Pichon, M., De Choudens, C., Meyer, F., François, E., «Anerobic treatment of CTMP wastewater», Eucepa Symp., Proceediing, Helsinki, pp. 131-139 (1986).
- 59 Lavallée, H. C., Gagnon, D., «Caractérisation et quantification des rejets environnementaux et de la toxicité issus de la mise en pâte thermomécanique de bois d'épinette, de bouleau et ou de pin» Rapport présenté au Ministère des ressources naturelles du Québec en mai (2003).