

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR
ANH-TU, PHAN**

**EFFICACITÉ DES GÉNÉRATEURS DE PEROXYDE DANS LE BLANCHIMENT
DE LA PÂTE DÉSENCRÉE**

DÉCEMBRE 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 tiens à remercier sincèrement mon directeur de recherche, professeur Claude Daneault pour son support essentiel pendant mes études et mon co-directeur, le professeur Jean Paris de l'École Polytechnique de Montréal pour ses conseils et l'orientation de mes études au Canada.

Je remercie sincèrement madame Céline Leduc pour sa patience et qui m'a toujours fait confiance durant mes travaux sur ce projet.

Je tiens également à remercier les professeurs du Centre, qui m'ont apporté les connaissances fondamentales et pratiques dans le domaine de pâtes et papiers, et le personnel du Centre Intégré en Pâtes et Papiers.

Je remercie sincèrement le Conseil National de la recherche en sciences naturelles et en génie du Canada pour sa contribution financière.

Je remercie aussi mes collègues au centre et amis à l'UQTR qui m'ont aidé au niveau technique, spécialement madame Lyne Desharnais.

Finalement, je remercie ma famille pour toute son aide durant mon séjour au Canada. J'ai toujours pensé à mes amis, collègues, patrons... tous me rappelant les bons moments au Vietnam.

Résumé

Le blanchiment de la pâte recyclée comportant des vieux journaux et des vieux magazines utilise généralement en Amérique du nord comme agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène. Il montre en plus, une efficacité positive sur les propriétés optiques de la pâte. Dans un blanchiment conventionnel d'une pâte désencrée, avant d'appliquer la liqueur de blanchiment, les ions métalliques sont éliminés de la pâte par un prétraitement avec un agent chélatant tel que le DTPA. Dans la liqueur de blanchiment, du silicate de sodium et du sulfate de magnésium sont incorporés pour séquestrer les ions métalliques résiduels restant dans la pâte et pour stabiliser la liqueur. L'ajout d'hydroxyde de sodium permet de créer l'alcalinité nécessaire pour entraîner le gonflement des fibres et former avec le peroxyde, les ions perhydroxyles nécessaires au blanchiment.

Les résultats obtenus, nous montrent que l'utilisation des générateurs de peroxyde comme le perborate et le percarbonate a un effet similaire sur les propriétés optiques et physiques de la pâte. Pour une charge équivalente à 3% en peroxyde, le peroxyde (P) atteint un niveau de blancheur de 64,5% ISO, le perborate (SPB) un niveau de 64% ISO et le percarbonate de 64,8% ISO ce qui représente une augmentation du niveau de blancheur de 4 à 5 points ISO par rapport à la pâte écrue. La teinte jaune de la pâte est atténuée pour les trois agents, par contre, l'efficacité est supérieure pour le peroxyde. Avec niveau d'encre résiduelle d'environ 300 ppm, les blanchiments n'ont pas d'impact sur la valeur de ERIC.

Après les divers blanchiments, nous avons constaté une diminution de 50% du taux de matières extractibles. Les propriétés physiques de la pâte augmentent sauf pour la déchirure qui subit une diminution.

En plus de matières extractibles dissous, les blanchiments génèrent dans les effluents des matières organiques qui entraînent une augmentation de la charge rejetée. Les résultats obtenus, nous montrent une contribution de ces matières à la demande chimique en oxygène (DCO) et du carbone organique total (COT). L'augmentation est

plus élevée pour le percarbonate. Toutefois, ces paramètres sont encore bas comparativement à ceux de procédé des pâtes mécaniques.

Dans la seconde partie de notre projet, nous avons étudiés, le blanchiment de la pâte désencrée avec les trois agents en traitant par contre la pâte selon trois procédés :

- A) Prétraitement de la pâte au DTPA
- B) Hyper lavage
- C) Hyper lavage + prétraitement au DTPA

Les traitements par l'hyper lavage ou/et au DTPA démontrent une diminution remarquable de la valeur de ERIC et une augmentation significatif de la blancheur. Le niveau d'ions métalliques métaux après les traitements, nous montre que l'efficacité d'élimination de métaux par la séquestration et le lavage est excellent. La combinaison de ces deux traitements (Hyper lavage + DTPA) montre une meilleure efficacité du blanchiment quel que soit l'agent utilisé. En ce qui concerne le taux de matières extractibles, les propriétés physiques de la pâte et les paramètres environnementaux, l'hyper lavage avec un traitement avec le DTPA demeure la meilleure solution.

Mots clés

Blanchiment, pâtes désencrées, peroxyde hydrogène, perborate sodium, percarbonate sodium, alcali, DCO, COT.

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	ii
Table des matières.....	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Liste des abréviations.....	x
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 - Blanchiment	3
2.1 Blanchiment de la pâte désencrée de vieux journaux	3
2.1.1 Blanchiment par oxydation.....	3
2.1.2 Cinétique de blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène	10
2.1.3 Générateurs de peroxyde - perborate et percarbonate de sodium	11
2.2 Facteurs affectant la réponse de la pâte au blanchiment.....	13
2.2.1 Métaux de transition	14
2.2.2 Rapport d'alcalinité	14
2.2.3 Peroxyde résiduel et neutralisation.....	15
2.2.4 Encre résiduelle	16
2.2.5 Température et temps de rétention	17
2.3 Propriétés optiques.....	18
2.3.1 Degré de blancheur et méthode de mesure.....	18
2.3.2 Système de coordonnées de couleurs L* a* b*	18
2.3.3 Jaunissement de la pâte.....	20
2.3.4 ERIC (Concentration effective en encre résiduelle).....	21
2.3.5 Opacité.....	22

2.4	Lavage.....	22
2.5	Matières extractibles et leur impact sur le procédé.....	24
2.6	Effet du blanchiment sur les propriétés mécaniques	25
2.7	Effluent de blanchiment et leur impact sur l'environnement	25
	Chapitre 3 - Matériels et méthodes	28
3.1	Additifs chimiques dans un blanchiment oxydant.....	28
3.1.1	Agent chélatant (DTPA).....	28
3.1.2	Stabilisation du peroxyde	30
3.1.3	Hydroxyde de sodium.....	31
3.2	Méthodologie	31
3.2.1	Prétraitement au DTPA de la pâte	32
3.2.2	Détermination de la concentration des agents oxydants.....	32
3.2.3	Hyper lavage.....	35
3.2.4	Conditions de blanchiment	36
3.2.5	Détermination du contenu en cendres des pâtes	38
3.2.6	Détermination de la concentration en ions métalliques	38
3.2.7	Détermination du taux de matières extractibles.....	38
3.2.8	Détermination de carbone organique totale.....	38
3.2.9	Détermination des propriétés papetiers	39
3.2.10	pH de la réaction de blanchiment	40
	Chapitre 4 - Résultats et discussions.....	43
4.1	Efficacité des générateurs de peroxyde dans le blanchiment	43
4.1.1	Efficacité des générateurs de peroxyde sur les propriétés optiques.....	43
4.1.2	Efficacité des générateurs de peroxyde sur les propriétés physiques	50
4.1.3	Détermination des matières extractibles.....	53
4.1.4	Détermination du carbone organique total (COT).....	54
4.2	Partie 2 – Hyper lavage de la pâte désencrée.....	56
4.2.1	Cendres et ions métalliques	57
4.2.2	Efficacité des différents traitements sur les propriétés optiques.....	59

4.2.3 Matières extractibles et paramètres environnementaux (COT, DCO)	63
Chapitre 5 - Conclusion	69
Chapitre 6 - Références bibliographiques	72

Liste des figures

Figure 2.1	Chromophores de la lignine	4
Figure 2.2	Condensation du phénol en quinone intensifiant la coloration.....	5
Figure 2.3	Modification des chromophores entraînant la coloration	5
Figure 2.4	Transformation des leucochromophores incolores en groupements chromophores colorés	6
Figure 2.5	Dissociation du peroxyde en fonction du pH.....	7
Figure 2.6	Réaction de l'ion perhydroxyle avec les carbonyles	8
Figure 2.7	Réaction de l'ion perhydroxyle sur une liaison double avec formation d'acides carboxyliques	8
Figure 2.8	Structure moléculaire du perborate de sodium	12
Figure 2.9	Structure moléculaire du percarbonate de sodium.....	13
Figure 2.10	Petites particules d'encre incorporés dans le lumen	16
Figure 2.11	Redéposition de l'encre sur la fibre	17
Figure 2.12	Distribution de couleurs – système L* a* b*	19
Figure 3.1	Divers agents de séquestration.....	28
Figure 3.2	Structure du DTPA et de l'EDTA.....	29
Figure 3.3	Procédure expérimentale.....	31
Figure 3.4	Britt Jar modifié pour l'hyper lavage de la pâte désencrée.....	35
Figure 4.1	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur le niveau de blancheur.....	43
Figure 4.2	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur la coordonnée de couleur b*	45
Figure 4.3	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur l'opacité.....	47
Figure 4.4	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur la concentration d'encre résiduelle	48
Figure 4.5	Effet du blanchiment sur la consommation de peroxyde.....	49
Figure 4.6	Effet du blanchiment sur la longueur de rupture	51
Figure 4.7	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur l'indice de déchirure	51
Figure 4.8	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur l'indice d'éclatement	52
Figure 4.9	Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur la densité de la feuille.....	53

Figure 4.11 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur le carbone organique total	55
Figure 4.12 Niveau de blancheur après différents prétraitements.....	59
Figure 4.13 Coordonnée de couleur b* après différents prétraitements	60
Figure 4.14 ERIC après différents prétraitements.....	61
Figure 4.15 Consommation de peroxyde équivalent après les différents prétraitements.....	62
Figure 4.16 Matières extractibles après différents prétraitements	64
Figure 4.17 Carbone organique total pour les différents effluents.....	65
Figure 4.18 Demande chimique en oxygène pour les différents effluents.....	66

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Résultats de désencrage par lavage.....	24
Tableau 2.2 Exigences gouvernementales.....	27
Tableau 2.3 Charge de DBO ₅ et DCO des usines de papiers recyclés	27
Tableau 3.1 Conditions de blanchiment en un stade	36
Tableau 3.2 Conditions de blanchiment des agents oxydants	37
Tableau 3.3 pH de la suspension fibreuse avant et après la réaction de blanchiment.....	41
Tableau 3.4 pH de la suspension fibreuse traitée avant et après la réaction de blanchiment.....	41
Tableau 4.1 Taux de cendres pour les différentes pâtes non blanchies	58
Tableau 4.2 Taux de fer pour les différentes non blanchies	58

Liste des abréviations

ONP	Vieux papier journal
OMG	Vieux magazine
P	Peroxyde
SPB	Perborate de sodium
SPC	Percarbonate de sodium
DTPA	Acide pentaacétiquediéthylènetriamine
EDTA	Acide tétraacétiqueéthylènediamine
ISO	Organisation internationale de normalisation
ERIC	Concentration effective en encre résiduelle
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
ppm	Partie par million
Néq.	Normalité équivalente
CSF	Canadian standard freeness
RPM	Révolution par minute
PTM	Pâte thermomécanique
PCTM	Pâte chimico-thermomécanique
kg/adt	Kilogramme par tonne de pâte séchée à l'air
DCO	Demande chimique en oxygène
COT	Carbone organique total
DBO	Demande biochimique en oxygène
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène en 5 jours
MES	Matières en suspension
ST	Solides totaux

CT	Carbone total
PAPTAC	Association Canadienne des Pâtes et Papiers
TAPPI	Association Technique de l'Industrie des Pâtes et Papiers

Chapitre 1 - Introduction

Le perborate de sodium et le percarbonate de sodium sont comme le peroxyde d'hydrogène des espèces oxydantes efficaces dans la synthèse organique. Ils sont également couramment employés comme agent de blanchiment dans l'industrie des détergents domestiques et des dentifrices [1]. Le perborate est encore utilisé dans le lavage des textiles. Cependant, ils ne sont pas commercialement utilisés dans l'industrie de pâtes et papiers.

De 1994 à 2003 [2-5], plusieurs travaux de recherche ont été effectués sur le blanchiment des pâtes à haut rendement en utilisant des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène, le perborate et le percarbonate. L'efficacité du perborate et du percarbonate comme des générateurs de peroxyde dans le blanchiment des pâtes mécaniques a été démontré. Le percarbonate est comparable avec le peroxyde en terme de blancheur et des propriétés physiques [2], alors que le perborate améliore la blancheur de pâte mécanique, mais avec une efficacité moindre que le peroxyde [3]. Par contre, l'ajout de perborate à l'étape du raffinage permet d'accroître le niveau de blancheur d'une pâte mécanique, le perborate est plus puissant que le peroxyde [4].

Des travaux de recherche ayant pour but d'améliorer les propriétés optiques des pâtes désencrées ont montré que l'ajout de perborate à l'étape de remise en pâte du procédé de désencrage permet d'améliorer le niveau de blancheur de la pâte [5].

Dans les travaux mentionnés auparavant [1-5], nous avons constaté que l'utilisation des divers agents oxydants dans le blanchiment permet d'accroître les propriétés physiques de la pâte mécanique blanchie. Par contre, avec les pâtes désencrées, l'addition de peroxyde ou de perborate dans l'étape de trituration des procédés de désencrage a peu d'effet sur les propriétés physiques de la pâte comparativement au procédé de désencrage conventionnel [3, 6].

Les travaux de Ye [7] ont démontré que le blanchiment au percarbonate d'une pâte thermomécanique et d'une pâte chimico-thermomécanique produit une quantité plus

importante de solides totaux (ST) et demande biochimique en oxygène (DBO_5) dans les effluents du blanchiment.

Des exigences américaines de plus en plus sévères concernant la réduction des déchets envoyés aux sites d'ensouflement et la réduction de l'approvisionnement en fibres ont forcés les compagnies canadiennes de pâtes et papiers à utiliser de plus en plus des fibres recyclées dans leur formulation. Plus la forte demande en fibres recyclées se fera sentir, plus la qualité de la fibre recyclée diminuera. Selon cette hypothèse, la fibre désencrée devra être blanchie et accroître ces propriétés de résistances donc une plus grande consommation d'agent oxydant et une augmentation de la charge à l'effluent.

L'objectif de notre travail est de tenter d'améliorer l'efficacité du procédé de blanchiment des pâtes désencrées. Dans le cadre de ce projet, nous utilisons le perborate et le percarbonate comme les générateurs de peroxyde pour blanchir la pâte désencrée composés de vieux journaux et de vieux magazines.

Une particularité de ces deux agents qui nous a incité à regarder l'application de ces deux agents est leur pouvoir de générer le peroxyde et de fournir l'alcalinité nécessaire à la formation d'ions perhydroxyles. La formation de carbonate de sodium et de borate de sodium au cours du blanchiment permet de réduire l'apport d'hydroxyde de sodium nécessaire dans un blanchiment conventionnel au peroxyde.

Nous avons également évaluer l'efficacité de ces générateurs de peroxyde dans le blanchiment du point de vue des propriétés optiques comme la blancheur ISO, la valeur de la coordonnée de couleur b^* , la valeur de ERIC et des propriétés physiques comme la longueur de rupture, l'indice d'éclatement, l'indice de déchirure. Simultanément, nous allons évaluer l'impact environnemental de l'utilisation de ces agents.

Chapitre 2 - Blanchiment

2.1 Blanchiment de la pâte désencrée de vieux journaux

Dans le cadre du présent chapitre, nous exposerons, les mécanismes réactionnels d'un blanchiment au peroxyde en supposant que les générateurs de peroxyde agissent de la même façon qu'un blanchiment conventionnel au peroxyde sur les groupements chromophores. Nous utiliserons également les abréviations anglaises pour le perborate de sodium (SPB) et le percarbonate de sodium (SPC).

2.1.1 Blanchiment par oxydation

L'objectif du blanchiment est d'accroître le niveau de blancheur sans endommager les propriétés mécaniques de la pâte. Le procédé de blanchiment utilisé est fonction du type de pâte à blanchir. Comme la pâte désencrée de vieux journaux contient une forte proportion de pâtes mécaniques (PTM, PCTM, MM), les procédés de blanchiment utilisés sont ceux en vigueur avec les pâtes mécaniques. Le peroxyde (oxydation) et l'hydrosulfite de sodium (réduction) sont en général les deux procédés couramment utilisés. Dans le cadre de nos travaux, nous ne regarderons uniquement des procédés d'oxydation.

Le blanchiment d'une pâte mécanique par oxydation a pour but de modifier les groupements chromophores de la lignine, on utilise généralement le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. En milieu alcalin, il génère les anions perhydroxyles qui eux transforment les structures chromophores de la lignine. Ce type de blanchiment est appliqué pour les pâtes désencrées à forte teneur en fibres mécaniques. Dans un blanchiment oxydant, l'hydrolyse en milieu alcalin des hémicelluloses et d'autres composants de pâte est une source de la formation d'acide carboxylique [8] donc une source supplémentaire de pollution.

2.1.1.1 Groupements chromophores

Les groupements chromophores de la lignine comprennent les groupements fonctionnels principaux tels que les quinones, les carbonyles, noyaux phénoliques, doubles liaisons éthyléniques, ou tous les combinaisons possibles de ces groupements. Ces groupements ont été également retrouvés dans les chromophores des extractibles. La structure (figure 2.1) de ces groupements provoque une coloration lors de l'absorption de la lumière [9].

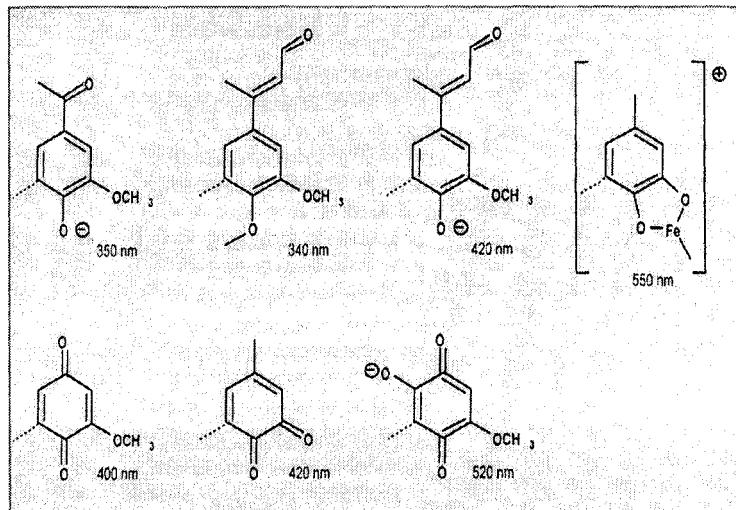


Figure 2.1 Chromophores de la lignine

En particulier, dans les conditions habituelles de blanchiment, la formation des quinones colorées peut également se produire lors de l'oxydation de noyaux phénoliques par les produits de décomposition du peroxyde.

Comme montré dans la figure 2.2 ci-dessous, le groupement phénolique absorbe la lumière [10]. Mais la conversion par condensation du phénol en quinone intensifie l'absorption ainsi que la coloration générée.

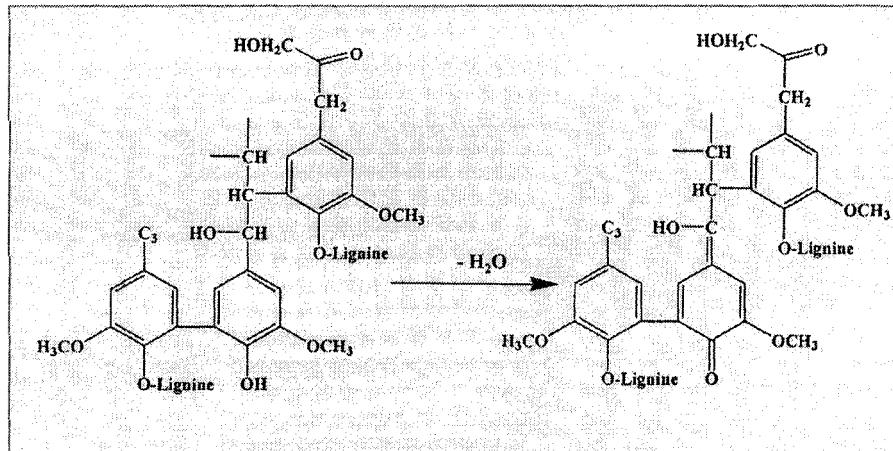


Figure 2.2 Condensation du phénol en quinone intensifiant la coloration

La figure 2.3 montre en particulier la conjugaison entre les groupements entraînant un changement de longueur d'onde d'absorption de la lumière et par conséquent l'apparition d'une coloration [11].

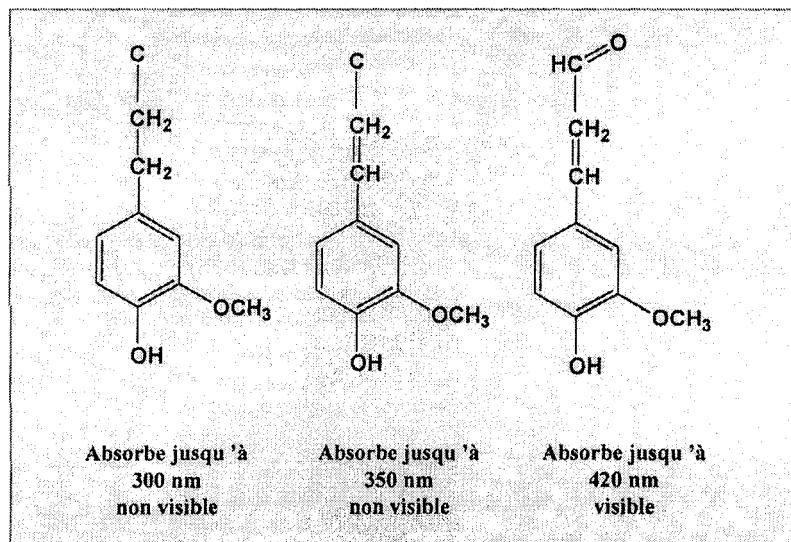


Figure 2.3 Modification des chromophores entraînant la coloration

Les chromophores potentiels (encore appelées leucochromophores) sont dérivés d'une variété de types structuraux comme les hydroquinones (IIB), les catéchols (IIIB), les phénols, les quinones en combinaison avec des systèmes insaturés de styrène, de

diphényleméthane, et de structures de butadiène. Les leucochromophores contiennent des structures, normalement incolores, qui sont prêtes à être converties en un système chromophore par l'hydratation et le déhydrogénération. Cette transformation influence significativement à la blancheur de la pâte [8]. Par exemple, des structures telles que les hydroquinones (IIB), les catéchols (IIIB) sont éliminées partiellement par l'oxydation lors du blanchiment oxydant et transforment à la structure quinonique colorée, limitant partiellement le gain de blancheur.

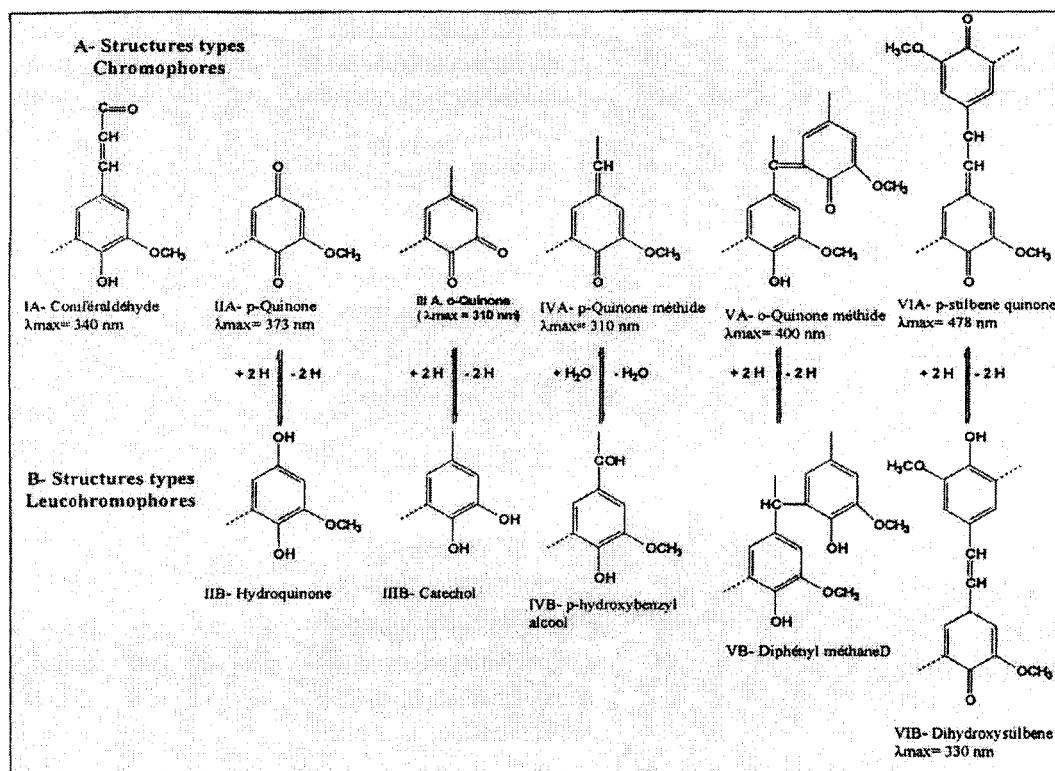


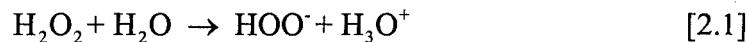
Figure 2.4 Transformation des leucochromophores incolores en groupements chromophores colorés

2.1.1.2 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (appelé si dessous le peroxyde) est un liquide incolore, non toxique, favorablement à manipuler, transporter et préserver. Il est couramment utilisé dans

les applications industrielles et domestiques comme l'agent oxydant efficace et c'est grâce à ce pourvoir d'oxydation qu'il est employé dans le blanchiment.

En solution aqueuse, le peroxyde est un acide faible, il se dissocie selon la réaction :



En milieu alcalin, le peroxyde génère des anions perhydroxyles :



Cette génération de l'anion perhydroxyle dépend du pH de la solution. Le pH appliqué pour le blanchiment est de 10 à 11,5 (figure 2.5) [12].

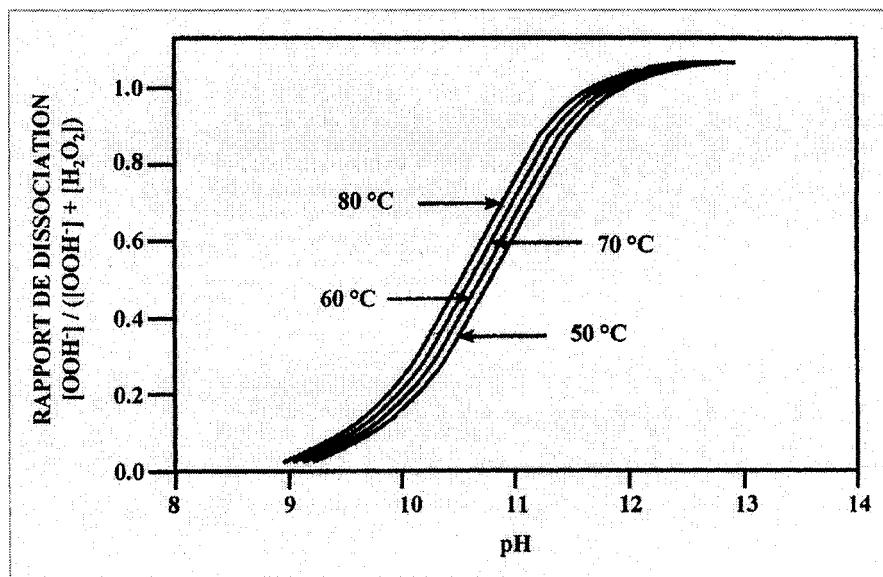


Figure 2.5 Dissociation du peroxyde en fonction du pH

C'est l'anion perhydroxyle qui est responsable de l'action blanchissante du peroxyde. De façon générale, cet anion oxyde les groupements chromophores de la lignine essentiellement sur les chaînes latérales, provoque une diminution des possibilités de conjugaison relié à la formation de couleur et donc accroît la blancheur de la pâte.

Le peroxyde ne réagit pas avec des noyaux phénoliques, par contre, il agit sur les quinones et sur les autres composés possédant des carbonyles, il brise leur structure entraînant une diminution de la couleur. Les figures 2.6 [14] et 2.7 [14] montrent divers types de réactions du peroxyde avec les carbonyles et les liaisons doubles.

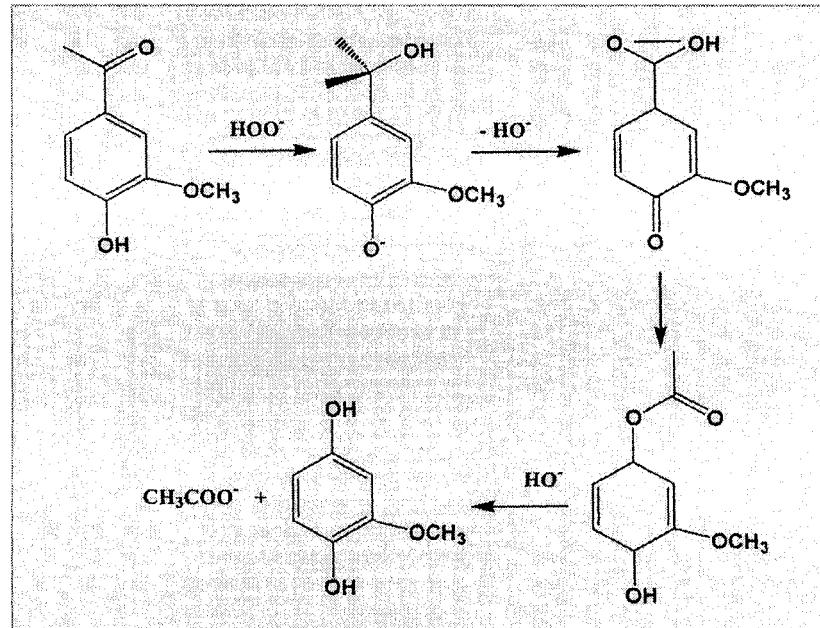


Figure 2.6 Réaction de l'ion perhydroxyle avec les carbonyles

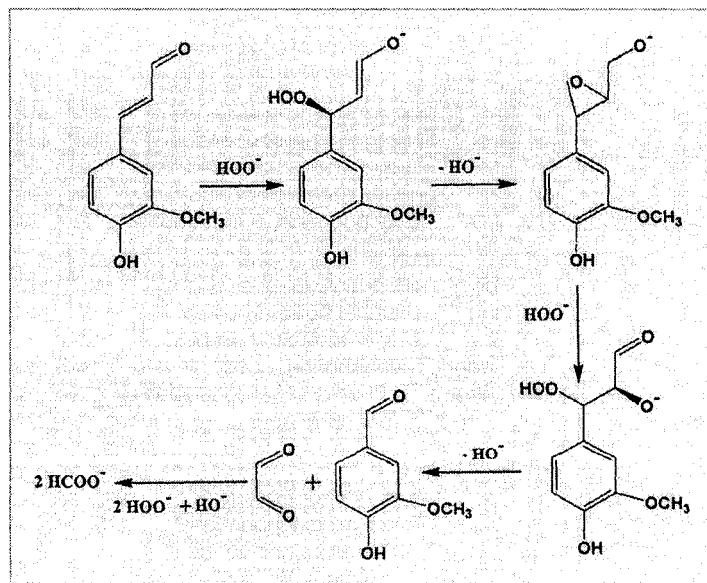
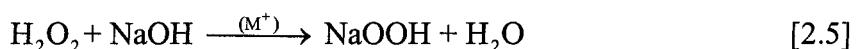


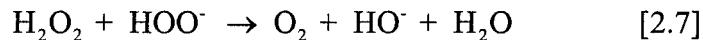
Figure 2.7 Réaction de l'ion perhydroxyle sur une liaison double avec formation d'acides carboxyliques

2.1.1.3 Décomposition du peroxyde

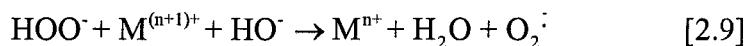
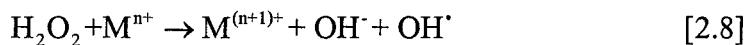
Dans le blanchiment au peroxyde, il existe une réaction compétitive avec la réaction de formation des ions perhydroxyles lorsque le peroxyde est en milieu alcali, elle se nomme «décomposition du peroxyde». Puisque le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse est instable, il se décompose avec la catalyse des cations métalliques et avec l'excès d'alcalinité (ou à un pH élevé) et produit de l'oxygène :



Cette décomposition est fréquemment décrite sous la forme suivante :



Elle est également initiée par la présence d'ions métalliques :



(M = ion métallique de transition)

L'oxygène produit par la décomposition du peroxyde initie la formation des nouveaux groupements chromophores par l'oxydation des noyaux phénoliques. Les quinones ainsi formées réagissent avec le peroxyde d'hydrogène pour former des acides carboxyliques ou des quinones hydroxylés.

D'autre part, la décomposition du peroxyde peut produire des radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont des oxydants puissants, ils s'attaquent aux hydrates de carbone, les dégradent et amènent une perte de rendement de la pâte [12].

2.1.2 Cinétique de blanchiment avec le peroxyde d'hydrogène

Dans le blanchiment au peroxyde d'hydrogène alcalin, la capacité de destruction des groupements chromophores par l'anion perhydroxyle peut être décrit par l'équation suivante [12] :

$$-\frac{dN_{\text{chrom}}}{dt} = D * K_0 * e^{-\frac{E_a}{RT}} * [\text{HOO}^-] * N_{\text{chrom}} \quad [2.12]$$

Où

- N_{chrom} : concentration de chromophore à moment donné
- D : coefficient de transfert de la phase liquide à la phase de la pâte
- K_0 : constante de taux de destruction
- E_a : énergie d'activation
- R : constante de gaz
- T : température absolue

D'après cette équation, l'augmentation du gain de blancheur est obtenue avec l'accroissement de température de la réaction ou avec la concentration plus élevée d'anion perhydroxyle (HOO^-).

Selon l'équation 2.2, l'augmentation de la charge de peroxyde génère plus de la charge d'anion perhydroxyle, et ceci correspond à un accroissement de la consommation du peroxyde. Lors de l'augmentation de la charge de peroxyde, la charge d'alcali est également montée, suivant la corrélation entre le pH de la solution de blanchiment et le taux de formation de l'anion perhydroxyle étant exprimée par l'équation :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HOO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad [2.13]$$

Où $\text{pK}_a = 11.6$ pour la formation d'anion perhydroxyle à 25°C.

À titre d'exemple :

- * À un pH de 10,6 : peroxyde n'est dissocié qu'à 10% ($[\text{HOO}^-] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$).
- * Lorsque $\text{pH} = \text{pK}_a = 11,6$; $[\text{HOO}^-] = [\text{H}_2\text{O}_2]$: peroxyde est dissocié jusqu'à 50%.

Alors, plus le pH monte, plus la charge d'anion perhydroxyle générée augmente. Cependant, cette charge d'alcali doit augmenter de façon suffisante pour maintenir la génération du peroxyde, évitant le jaunissement que l'on aborde dans les sections suivantes. Pour le ratio total alcali, il existe une relation entre l'hydroxyde, le silicate et la charge de peroxyde appliquée [15].

Avec la charge de NaOH appliquée, le silicate de sodium (3%) ajoutée à la liqueur de blanchiment va tamponner le pH de la solution.

2.1.3 Générateurs de peroxyde - perborate et percarbonate de sodium

Le perborate de sodium (SPB) et le percarbonate de sodium (SPC) sont des composés peroxygènes. Dans l'eau ou dans un solvant, ils fonctionnent comme des sources de peroxyde d'hydrogène légèrement alcalins [16].

Le perborate est décrit comme ayant la formule d'un sel hydraté : $\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1-4$ ou $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La structure moléculaire du perborate (figure 2.8) montre une structure cristalline correspondant à un bianion hétérocyclique à six atomes [17].

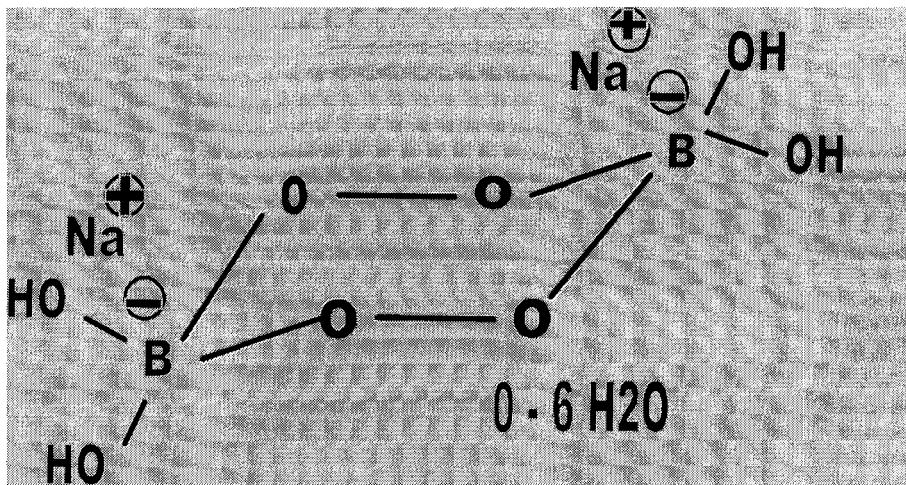
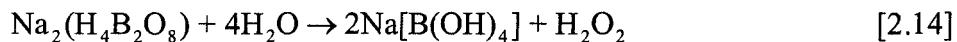


Figure 2.8 Structure moléculaire du perborate de sodium

Ce produit a été un agent de blanchiment commercial important pendant plusieurs années. Le perborate commercial est une poudre blanche, cristalline ayant une teneur d'oxygène actif d'au minimum 10%. Il fond à 60°C, si on empêche la déshydratation. Au contraire, il va se transférer en anhydre de perborate [18].

La toxicité du perborate dans la solution est équivalente à celle dans le borate de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

Le perborate est une source de H_2O_2 avantageuse, et le borate sert à tamponner et à stabiliser contre la décomposition qui se produit à un pH élevé :



Ses applications sont dans l'industrie des détergents domestiques, des nettoyeurs dentaux. Cependant, le perborate n'est pas utilisé dans l'industrie des pâtes et papiers.

Le percarbonate (SPC) (figure 2.9) est un peroxygène hydraté, $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Ce produit commercial est une poudre blanche, contient au minimum 13% d'oxygène actif et jusqu'à 15% de carbonate de sodium anhydre. Sa solubilité dans l'eau est approximativement de 150g/L à 20°C [17-18].

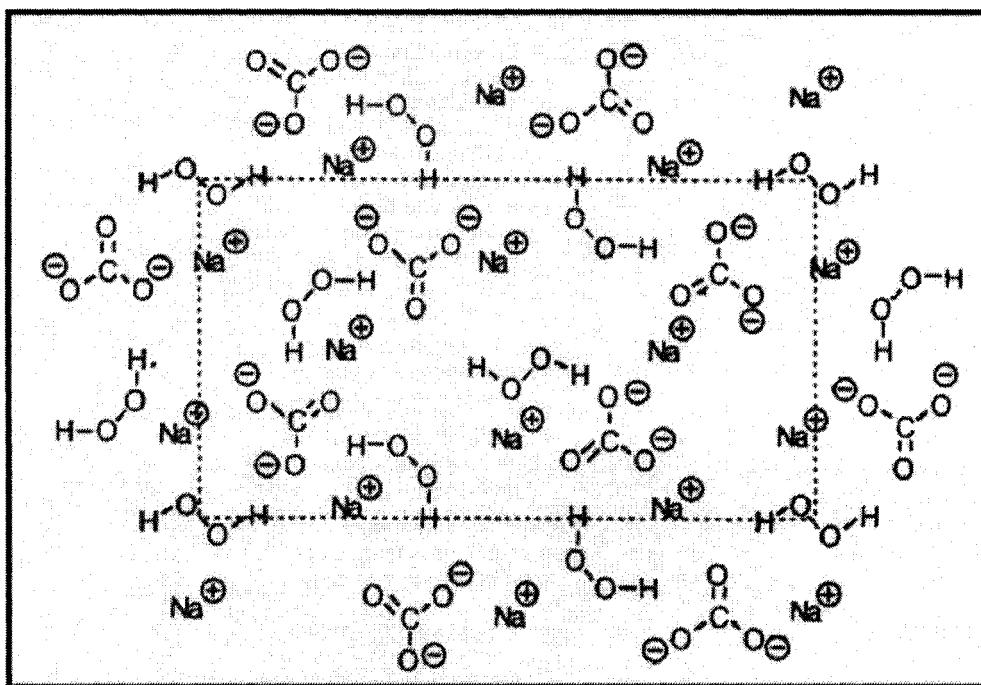
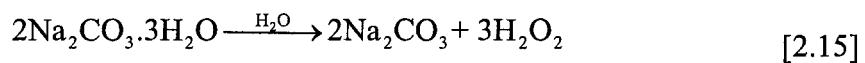


Figure 2.9 Structure moléculaire du percarbonate de sodium.

Son usage principal est dans l'industrie des détergents domestiques et du lavage. Il est aussi employé dans l'industrie comme l'agent de blanchiment du textile et dans les nettoyeurs dentaires [1]. Dans le commerce, il est disponible sous forme des granules, à bas prix, facile à transporter, traiter, et stable à température ambiante.

Le percarbonate est légèrement plus alcalin que le perborate [1].



2.2 Facteurs affectant la réponse de la pâte au blanchiment

En plus des facteurs conventionnels (température, composition fibreuse, métaux, type de papiers etc) influençant le niveau de blancheur de la pâte désencrée, la concentration d'encre résiduelle effective et la concentration de contaminants sont également des facteurs qui doivent être pris en considération pour le gain de blancheur maximal [19-20].

2.2.1 Métaux de transition

Les ions métalliques (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) de transition présent dans la pâte désencrée proviennent des procédés de mise en pâte, de l'eau fraîche, l'eau blanche de l'usine papetière ainsi que de la pâte [20].

Les pigments d'encre peuvent contenir également des métaux de transition qui peuvent nuire à l'action du peroxyde d'hydrogène [21]. Spécialement, le fer qui possède une forte affinité envers des fines de pâte quoique ces derniers sont enlevés pendant le lavage [20].

Pour limiter le plus possible cette décomposition, un agent chélatant tel que le DTPA est employé et ajouté dans la suspension de pâte pour former des complexes organométalliques solubles inhibant l'activité de ces ions dans le rôle de la catalyse.

De plus, l'utilisation des stabilisateurs ($MgSO_4$, $NaSiO_3$) dans l'étape de blanchiment permet de séquestrer encore une fois les ions métalliques libres.

2.2.2 Rapport d'alcalinité

Dans un blanchiment oxydant, le développement de blancheur dépend de la génération d'ion perhydroxyle laquelle nécessite une alcalinité optimale. Un manque d'alcalinité engendre un niveau de blancheur plus faible, par contre, une alcalinité trop élevée provoque le jaunissement de la pâte.

De plus, une alcalinité excessive favorise encore les réactions de décomposition du peroxyde [12]. De façon générale, l'alcalinité initiale de la liqueur de blanchiment doit créer un pH entre 10,5 et 11,0.

L'alcalinité (également appelé l'alcali total) est procurée de la somme de toutes les sources d'alcali dans la liqueur de blanchiment oxydant, exprimée comme la concentration d'hydroxyde de sodium dont le silicate de sodium (à 41° Baumé de mésasilicate de sodium) contribue 11.5% d'équivalent de charge de l'hydroxyde. L'alcali total est déterminé comme suit :

$$\text{Rapport d'alcali total} = \frac{\% \text{NaOH} + (0,115 * \% \text{Na}_2\text{SiO}_3)}{\% \text{H}_2\text{O}_2} \quad [2.16]$$

2.2.3 Peroxyde résiduel et neutralisation

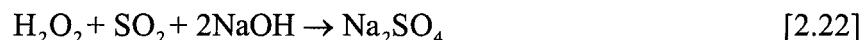
Un traitement au métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) est utilisé pour neutraliser la pâte jusqu'à un pH 5,5 après le blanchiment. Les principales réactions sont les suivantes :



Enfin, la neutralisation d'alcalinité s'effectue par la réaction entre l'acide sulfurique formé et l'hydroxyde de sodium résiduel :



Une solution de bioxyde de soufre peut être également utilisé pour détruire le peroxyde résiduel :



Un pH à 5,5 après la neutralisation facilite également la fabrication du papier car généralement le pH des suspensions fibreuses sur les machines se situe à 5,5.

2.2.4 Encre résiduelle

L'encre résiduelle est une caractéristique inhérente des pâtes recyclées. L'existence d'encre résiduelle dans la pâte désencrée à une concentration élevée influence le niveau de blancheur de la pâte.

L'encre résiduelle a été identifiée et divisée en deux types. L'encre libre (« Free ink ») sont les particules d'encre libérées des fibres par l'action mécanique et/ou l'action chimique. Alors que l'encre liée (« Bound ink ») sont des particules d'encre encore attachées aux fibres ou/et redéposées de façon irréversible sur les fibres longues [22]. L'encre liée qui se trouve à l'extérieur de surface des fibres est difficile à détacher. Normalement, les particules d'encre liées proviennent d'une encre offset âgée ou d'encre flexographique. L'encre liée se retrouve à l'intérieur du lumen (figure 2.10) ou une redéposition (figure 2.11) de très petites particules d'encre à la surface de la fibre [23].

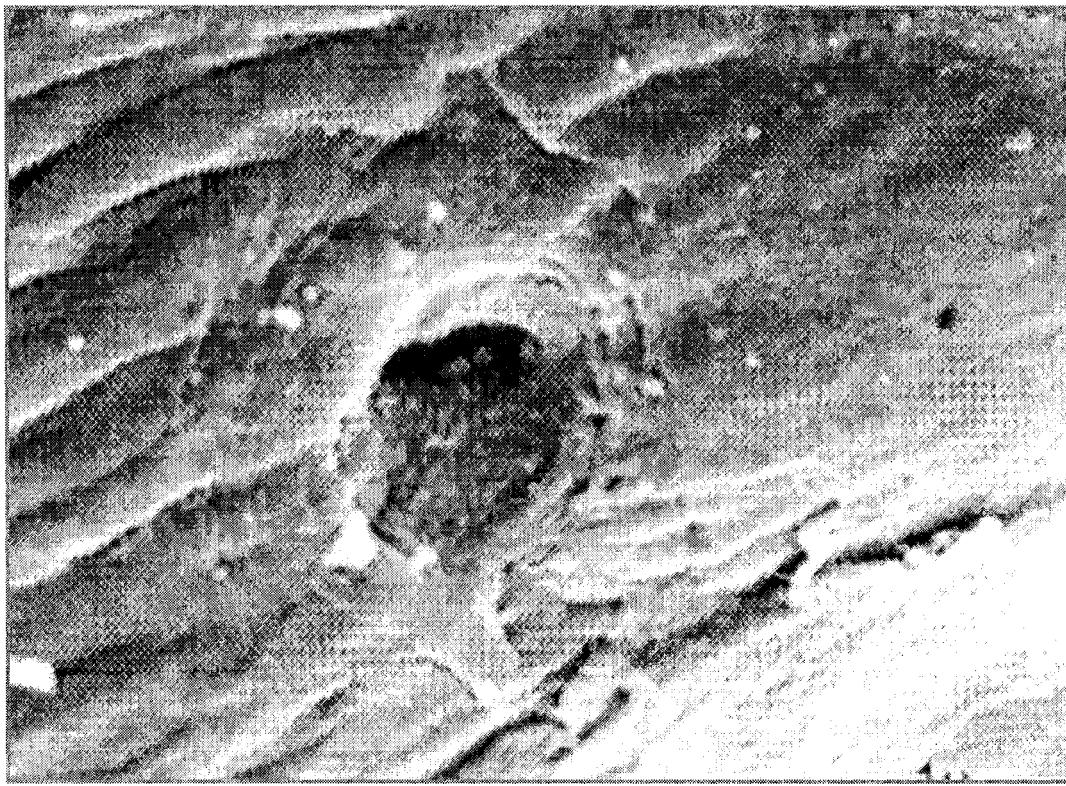


Figure 2.10 Petites particules d'encre incorporés dans le lumen



Figure 2.11 Redéposition de l'encre sur la fibre

Le procédé de désencrage de la pâte recyclée comprend le détachement et l'enlèvement de particules d'encre résiduel. La flottation ayant été préférée lors du désencrage de vieux journaux aide à enlever les particules d'encre libres ayant la taille de l'ordre de 10-100 micromètres en consommant moins d'eau et tout en conservant le maximum de fines et de charges à l'intérieur de la pâte [21].

Alors qu'un traitement par «hyper lavage», on utilise un grand volume d'eau pour enlever les particules d'encre libres inférieurs à 130 micromètres ou encore redéposées sur les fibres, le processus d'hyper lavage est par contre accompagné d'une perte de fines et de charges [24]. Les particules d'encre attachées encore à la surface de fibre longue ou dans la lumen sont considérés comme étant impossible à être enlevées par les traitements mentionnés.

2.2.5 Température et temps de rétention

Il existe une relation entre la température et le temps de rétention. Lorsque le blanchiment est conduit à une température élevée, on diminue le temps de rétention pour atteindre un certain niveau de blancheur. Lorsque le blanchiment est produit à une température

inférieure à 60°C, le temps de rétention doit être augmenté pour obtenir un même niveau de blancheur. D'ailleurs, à haute température (95°C), la formation de d'ion perhydroxyle et la décomposition du peroxyde se compétitionnent [15].

Un temps de rétention élevé résulte en une réversion de blancheur de la pâte en milieu alcalin. Habituellement, la température de blanchiment est d'environ 70°C, la temps de rétention requis pour un développement suffisant de la blancheur est de deux heures ou plus [15].

Pour une pâte désencrée avec une forte teneur en fibres mécaniques, le blanchiment ne nécessite pas une température élevée à cause du niveau de blancheur désiré pour le produit final [25].

2.3 Propriétés optiques

2.3.1 Degré de blancheur et méthode de mesure

La blancheur est décrite comme le rapport en pourcentage du rayonnement réfléchi par le papier par rapport l'oxyde de magnésium (100% blanc). Plus précisément, la blancheur exprime la réflectance de la lumière visible observé d'échantillon opaque illuminé par une onde lumineuse de 457 nanomètres de longueur.

2.3.2 Système de coordonnées de couleurs L* a* b*

Les coordonnées CIE L* a* b* (Commission Internationale de l'Éclairage) sont dérivées des composantes trichromatiques X, Y, Z (figure 2.12) au moyen des équations suivantes :

$$L^* = 116 Y^{1/3} - 16 = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad [2.24]$$

$$a^* = 500 [(1,02X)^{1/3} - Y^{1/3}] = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad [2.25]$$

$$b^* = 200 [Y^{1/3} - (0,847Z)^{1/3}] = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - (Z - Z_n)^{1/3} \right] \quad [2.26]$$

Les valeurs X_n , Y_n , Z_n sont les valeurs données. Les composants trichromatiques X , Y , Z sont réduits à la forme Y , x , y par des formules comme suivantes :

$$Y = Y \quad [2.27]$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad [2.28]$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad [2.29]$$

La blancheur et la teinte sont ensuite calculés par :

$$\text{Blancheur} = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y) \quad [2.30]$$

$$\text{Teinte} = 1000(x_n - x) - 650(y_n - y) \quad [2.31]$$

Où les valeurs x_n et y_n sont aussi données.

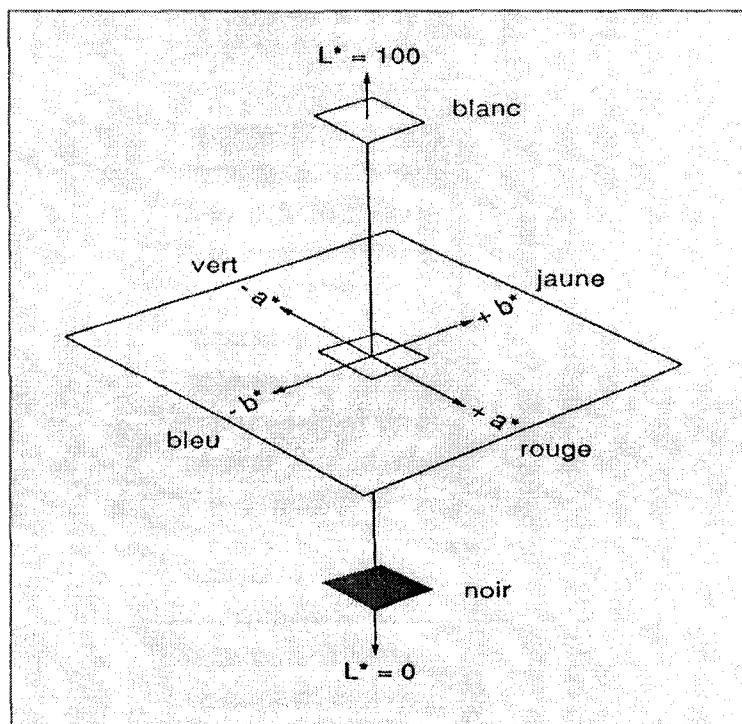


Figure 2.12 Distribution de couleurs – système $L^* a^* b^*$

La coordonnée L* est la mesure de blancheur de la pâte et en fait elle est peu utilisée en pratique. La feuille est plus blanche lors la mesure L* rapproche à 100, noir lors L* égale 0, alors la valeur L* rapproche 100 est meilleur. Comme la blancheur, la mesure L* est influencé par la teinte jaune b* de la pâte.

La coordonnée a* est peu utilisée pour évaluer la décoloration de la pâte lors du blanchiment. Une valeur de a* positive correspond à la couleur rouge alors que la valeur négatif correspond la couleur verte.

La coordonnée b* est importante pour les pâtes mécaniques. Une valeur élevée de b* indique une pâte plus jaune. Lorsque la mesure est négative, la pâte est présent dans la teinte bleue. La valeur de b* doit être vers 0, si la blancheur est appropriée. Une particularité que l'on constate pour les papiers à base de pâte mécanique comme les papiers journaux et les magazines est que la coordonnée b* est inversement proportionnelle à la quantité d'encre [26-27].

2.3.3 Jaunissement de la pâte

Le jaunissement par les alcalis résulte de l'alcalinité élevée appliquée sur les pâtes à haute teneur en pâtes mécaniques. Le noircissement (ou la perte de blancheur) est occasionné par l'oxydation des noyaux phénoliques en groupements quinoniques colorés. Le jaunissement en présence de l'air ou de la lumière (appelé encore la réversion de blancheur) est dû à l'attaque radicalaire de la chaîne aliphatique contenant des chromophores qui s'intensifient en milieu alcalin, formant des structures quinoniques colorés [28]. La réversion est également dû à la formation de certaines complexes colorés entre des cations métalliques (ion ferreux et ferriques sont particulièrement réactif) et des composés phénoliques, ou dû à l'existence des composés aromatiques de chromophore des matières extractibles [28]. Toutes les sources causant le jaunissement peut contribuer à l'accroissement de la teinte jaune de la pâte. Cependant, on parle souvent du jaunissement par les alcalis et du phénomène de noircissement.

2.3.4 ERIC (Concentration effective en encre résiduelle)

Les pâtes désencrées contiennent des contaminants d'encre dont leur quantité et leur fractionnement influencent la blancheur.

La méthode de ERIC est utilisée pour déterminer la concentration d'encre résiduelle car elle mesure la réflectance dans la région infrarouge du spectre où la coefficient d'absorption d'encre est à une longueur d'ondes plus grande que la coefficient d'absorption de la fibre et des autres composées (lignine, colorants), cette mesure est prise à 950 nanomètres. La mesure de ERIC est obtenue avec un dispositif s'appelle ERIC 950 Technibritte de Technidyne [29].

La valeur de ERIC est le rapport entre le coefficient d'absorption de la pâte ou le papier contenant de l'encre et le coefficient d'absorption de l'encre elle-même à 950 nanomètres. L'unité de ERIC est exprimée en partie par million (ppm). La coefficient d'absorption (k) de l'échantillon à 950 nm peut être calculé par :

$$k = \frac{s(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad [2.32]$$

Où R_{∞} est exprimé comme un décimal.

$$\text{ERIC} = \frac{k_{\text{feuille}}}{k_{\text{encre}}} \times 10^6 \quad [2.33]$$

L'encre noire a un coefficient d'absorption d'environ $10.000 \text{ m}^2/\text{kg}$. Donc, a été considéré comme la valeur par défaut pour cette méthode.

Cette valeur n'est pas seulement une fonction de quantité d'encre, mais aussi de niveau de fractionnement. Les quantités égales d'encre peuvent donner les valeurs de ERIC différentes si la taille des particules est différente. C'est pour quoi, cette concentration d'encre est appelée « effective ».

2.3.5 Opacité

L'opacité est la quantité de lumière qui est transmise. Lorsque aucune lumière n'est transmise, l'opacité est évaluée à 100 et elle possède la valeur zéro quand la lumière est transmise entièrement. L'opacité est décrit comme le rapport entre la quantité de lumière réfléchie par une feuille de papier déposée sur un fond noir (R_o), et celle de lumière réfléchie par la même feuille déposée sur une pile de feuilles du même papier (R_∞).

$$\text{Opacité d'impression} = \frac{R_o}{R_\infty} \quad [2.34]$$

2.4 Lavage

Les techniques de désencrage développées industriellement sont le lavage et la flottation. Les deux méthodes se distinguent essentiellement par le mode d'élimination de l'encre. Les particules d'encre restant dans la pâte influencent deux propriétés optiques :

- a) l'aptitude à réfléchir la lumière visible, généralement mesurée objectivement comme le degré de blancheur
- b) l'aspect taché ou irrégulier (poivrage), évalué par le niveau d'encre résiduel (ERIC)

Le procédé de lavage consiste à diluer la pâte et à l'épaissir sur des matériels appropriés, les fibres étant retenues, les charges et l'encre étant entraînées avec l'eau. Théoriquement, si les particules d'encre sont très petites, la quantité d'encre enlevée est proportionnelle à la quantité d'eau. L'efficacité du lavage dépend au moins théoriquement de la relation entre les concentrations d'entrée et de sortie de la pâte dans l'épaisseur [39, 40].

Les aspects positifs du lavage sont :

- 1) la possibilité d'éliminer la majeure partie des charges minérales (ce qui rend ce procédé particulièrement bien adapté à la fabrication de papiers à usages sanitaires et domestiques).

- 2) L'obtention de pâtes de meilleure qualité suite à l'élimination des charges
- 3) Une meilleure stabilité de fonctionnement, pratiquement indépendante de la nature des papiers à traiter, ce qui permet d'utiliser des matières premières plus hétérogènes.

En contrepartie, les inconvénients sont :

- 1) des rendements faibles (60 à 70% pour certains magazines couchés, 85% pour le journal)
- 2) des consommations d'eau élevées, conduisant à des volumes importants d'effluents à traiter.
- 3) Les eaux de lavage, fortement colorées par les nombreuses particules d'encre très fines, sont difficiles à épurer.

Un système par lavage peut comporter généralement deux ou trois stades, les eaux étant recyclées à contre-courant, mais certaines installations peuvent ne comporter qu'un seul stade. L'effluent chargé en particules d'encre est clarifié, et l'encre est concentrée en vue de son traitement.

Si les particules d'encre se comportaient comme une matière colloïdale ou véritablement dissoute, elles seraient retirées de la suspension en une proportion correspondant à celle du filtrat par rapport à la quantité initiale de suspension. On pourrait ainsi calculer pour les épaississeurs (exemple : concentration d'entrée 4%, concentration de sortie 30%) une efficacité de l'ordre de 99,9% pour un lavage en trois stades avec dilution intermédiaire. Cependant, cela n'est vrai que si la taille des particules est suffisamment faible, et qu'elles ne sont pas retenues par la nappe fibreuse.

L'effet de séparation élevé du lavage n'est pas limité aux particules d'encre dispersées, mais il agit aussi sur les fines et les charges contenues dans la pâte de vieux papiers, ce qui explique les rendements nettement plus faibles du lavage par rapport à la flottation. Cet appauvrissement en fines et en charges n'est généralement souhaité que si la pâte désencrée doit être utilisée dans la fabrication de *papiers tissue*.

Les travaux de Linck et al. [44] ont montré que le lavage d'une pâte provenant d'un mélange 70% journaux, 30% magazines permettait d'augmenter le niveau de blancheur et de réduire le taux de cendres (tableau 2.1).

Tableau 2.1 Résultats de désencrage par lavage

	Entrée	Lavage 1 ^{er} stade	Lavage 2 ^{ième} stade
Degré de blancheur, (%ISO)	46,1	54	59,2
Taux de cendres (%)	16,5	5,1	3,1
Rendement (%)		67,6	60,2
Indice d'égouttement (°SR)	65	34	25

Dans le cadre de nos travaux, nous effectuerons un hyper lavage sur de la pâte désencrée par flottation pour éliminer l'encre résiduelle et les charges résiduelles pour évaluer le blanchiment de celle-ci avec les trois agents oxydants en vue d'une utilisation de la pâte blanchie dans un papier tissue.

2.5 Matières extractibles et leur impact sur le procédé

Les matières extractibles font partie intégrante du bois et sont solubles soient dans l'eau, dans des solvants organiques ou encore dissoutes en milieu alcalin. Quoiqu'ils soient à un faible pourcentage en poids dans le bois, les extractibles peuvent causer une perte en productivité, les problèmes de poix (pitch) influencent la qualité de produit [28]. C'est pourquoi, le comportement des extractibles pendant le blanchiment et le lavage n'est pas négligeable.

L'enlèvement des matières extractibles par lavage est souvent fonction de leur distribution dans la fibre et du pH où le lavage est effectué. Les matières extractibles solubilisées se dispersent en partie dans l'eau du procédé ou se redéposent à la surface des fibres ou à l'intérieur des cellules parenchymes.

Le lavage d'une pâte écrue permet d'extraire les matières extractibles colloïdales, ce qui permettra éventuellement de réduire partiellement les dépôts de poix (pitch). Le milieu alcalin du blanchiment permet d'extraire également une bonne partie des matières extractibles [28]. Lors du blanchiment au peroxyde, les extractibles sont oxydés et extraient partiellement, la diminution du taux de matières extractibles permet, en autre, d'accroître l'efficacité de la machine (moins de poix), d'accroître certaines propriétés mécaniques mais, par contre, l'effluent à traiter est plus chargé.

2.6 Effet du blanchiment sur les propriétés mécaniques

À un pH initial supérieur à 11, le blanchiment au peroxyde d'une pâte PTM permet d'augmenter les propriétés mécaniques tels que la longueur de rupture, l'indice de déchirure et l'allongement.

En d'autres termes, le blanchiment à un pH élevé ($\text{pH} > 12$) crée une plus grande quantité de groupements carboxyles, ces groupements ont une influencent positives sur les liaisons interfibres et par conséquent sur la résistance de papier [28].

Les travaux de Pan et al. [22], ont montré que l'enlèvement des matières hydrophobes tels que les matières extractibles rendent la pâte plus hydrophile, accroît la possibilité des liaisons hydrogène interfibres.

Les travaux de Bhardwaj et Nguyen [30] ont démontrés que le blanchiment oxydant d'une pâte désencrée crée de nouveaux groupements de carboxyles ce qui entraîne une augmentation de la charge de surface des fibres et par le fait même le caractère hydrophile de la fibre. Ces changements à la surface permettent d'accroître les liaisons interfibres.

2.7 Effluent de blanchiment et leur impact sur l'environnement

Comme tous les procédés papetiers, le blanchiment de la pâte recyclée rejette dans les effluents des composés ayant des impacts environnementaux. Ces rejets aqueux comprennent principalement des composés provenant, entre autres, des produits chimiques utilisés lors du blanchiment (peroxyde, alcali, DTPA, métabisulfite, stabilisateurs,

surfactants etc.) ainsi que des substances organiques extraites pendant le blanchiment. Ces substances organiques dissoutes doivent être traitées avant leur rejet dans l'environnement.

L'utilisation de pâtes recyclées permet de réduire l'apport des matières extractibles dans le traitement des effluents, par contre, on retrouve dans cette pâte des composés organiques tels que colle, latex etc.

Les paramètres traditionnels utilisés dans l'évaluation d'un effluent sont la demande biochimique en oxygène (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), le carbone organique total (COT), les matières en suspensions (MES) et les solides totaux (ST). Leur concentration est exprimée en charge relative (kg/tonne de pâte), lequel est plus utile car la concentration respectivement au débit l'eau ne permet pas une comparaison entre les procédés qui consomment des quantités d'eau différentes.

La DBO_5 est donc la consommation en cinq jours d'oxygène par des microorganismes lors de la dégradation biochimique d'une matière organique dans l'effluent. Le niveau de DBO_5 d'un effluent d'une unité de blanchiment est très souvent fonction du niveau de lavage de la pâte entre les différents stades de blanchiment. De plus, le niveau de DBO_5 est relié directement à l'alcalinité appliquée [31].

La DCO représente l'oxydation de tous les composés organiques et inorganiques oxydables présents dans l'effluent ainsi que certains sels minéraux [32]. Le COT est la mesure de tous les composés organiques présents dans l'effluent.

Le tableau 2.2 présente les normes gouvernementales sur les rejets aqueux ainsi que les rejets solides qui s'appliquent aux usines de désencrage.

Dans le cadre de notre étude compte tenu de la relation entre la DBO_5 et la DCO, nous avons déterminé uniquement le demande chimique en oxygène.

Le tableau 2.3 nous montre que, les charges DBO_5 et DCO sont plus élevée pour une pâte désencrée ayant une proportion de veilles revues (OMG) plus élevées, ces charges sont par contre encore inférieur que ceux provenant de pâte vierge.

Tableau 2.2 Exigences gouvernementales

Caractéristiques des effluents	Exigences	
	Provincial règlement Q-2 r 12.1	Fédéral règlement DORS/92-269
MES	< 8 kg/t (moyenne mensuelle)	< 11,25 kg/t (moyenne mensuelle)
DBO ₅	< 5kg/t (moyenne mensuelle)	< 7,5kg/t (moyenne mensuelle)
Toxicité aiguë	100% V/V	100% V/V
pH	6,0 < pH < 9,5	-----
Hydrocarbures (H+G)	< 2 mg/L	-----
Température	< 65°C	-----
BPC	< 3 µg/L	-----

Tableau 2.3 Charge de DBO₅ et DCO des usines de papiers recyclés

Usines avec type de papiers recyclés	DBO₅ (kg/t)	DCO (kg/t)
	Moyenne (Min-Max)	Moyenne (Min-Max)
Pâte désencrée (100% OMG)	22 (12-30)	45 (35-50)
Pâte désencrée (70/30-ONP/OMG)	08 (06-12)	17 (12-30)
Papier journal	07 (03-20)	15(07-40)
Papier tissu	12 (08-20)	25 (15-50)
Cartons	04 (02-06)	07 (03-10)

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Additifs chimiques dans un blanchiment oxydant

3.1.1 Agent chélatant (DTPA)

L'activité du peroxyde comme agent de blanchiment repose sur son pouvoir oxydant. L'action blanchissante du peroxyde est attribuée à l'ion perhydroxyle. Quoique la dissociation du peroxyde augmente avec la température, la concentration de l'ion perhydroxyle dépend grandement du pH de la solution. Le blanchiment dans des conditions alcalines permet de tirer avantage du faible écart de pH où l'ion perhydroxyle est présent et stable. Par contre, une trop grande alcalinité entraîne sa décomposition en oxygène ce qui peut entraîner un noircissement de la pâte. La présence d'ions métalliques active également la décomposition du peroxyde, les principaux ions métalliques qui catalysent la décomposition du peroxyde sont les ions du fer, du manganèse et du cuivre. L'utilisation d'un agent chélatant permet d'éliminer ces cations. L'agent chélatant (agent séquestrant) le plus couramment utilisé est un sel pentasodique de l'acide pentaacétique diéthylénetriamine (DTPA), qui est actif en milieu neutre ou alcalin (figure 3.1) [34].

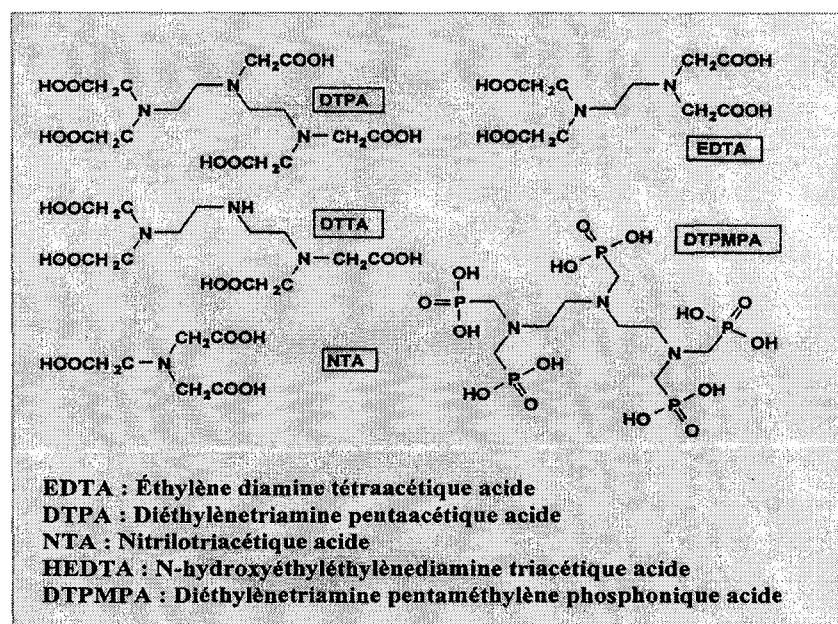
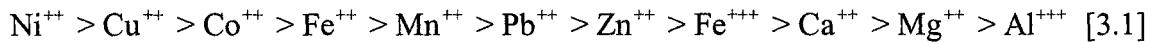


Figure 3.1 Divers agents de séquestration

Ce sel forme des complexes solubles avec les ions cuivre, fer, manganèse. La formation de ces complexes inhibe l'activation de cation métallique dans la décomposition du peroxyde, empêche l'oxydation conduisant la réversion de la pâte et diminue la consommation du peroxyde.

Le DTPA réagit préférentiellement avec les ions métalliques selon la séquence suivante :



Dans l'industrie, l'acide tétraacétique éthylénediamine (EDTA) est également utilisé (figure 3.2), contrairement au DTPA, il est en effet plus actif en milieu acide. Le niveau de séquestration du DTPA est supérieur à celui de l'EDTA, le DTPA constitue structure à « cinq branches » tandis que l'EDTA possède une structure à « quatre branches » [30].

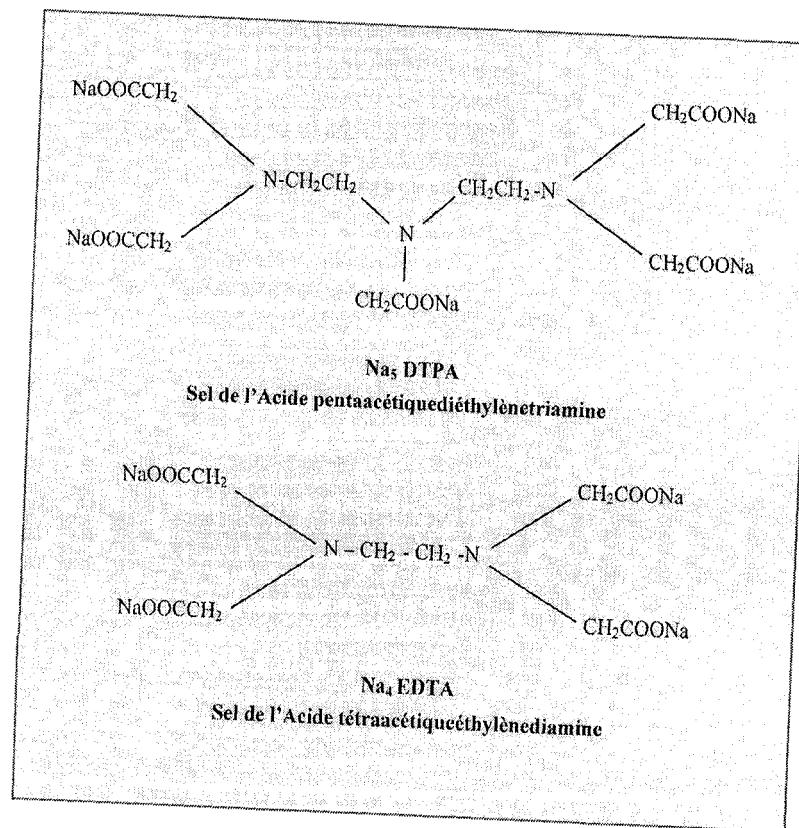
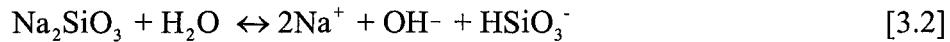


Figure 3.2 Structure du DTPA et de l'EDTA

La quantité de chélatant nécessaire à utiliser est dépendante de la quantité d'ions métalliques présents dans l'eau et dans la pâte. Le prétraitement de la pâte avec DTPA est utilisé industriellement, avec une concentration de 0.2% et à un pH 4-5.

3.1.2 Stabilisation du peroxyde

Le silicate de sodium (Na_2SiO_3) utilisé dans l'industrie papetière est une solution à 41 degré Baumé de métasilicate de sodium. Il donne une alcalinité équivalente à 11% de NaOH [30]. Cette source d'alcalinité est dérivée de groupes hydroxyles libres :

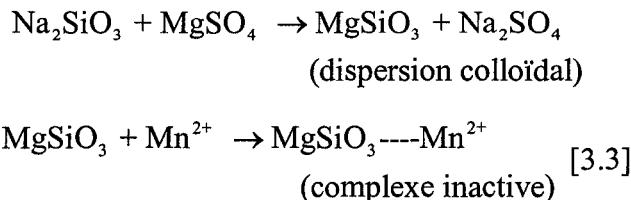


Le silicate de sodium est encore l'agent de tamponner de pH fonctionné à un pH d'environ 11,3. L'augmentation de charge de silicate va augmenter le pH.

Le silicate de sodium a été également utilisé dans la formule chimique de désencrage. Il aide à disperser d'encre, empêche l'encre de redéposer sur la surface de fibre. À cause de la déposition du Na_2SiO_3 sur l'équipement et sur la fibre, l'utilisation de Na_2SiO_3 peut inhiber la corrosion [35].

Le sulfate de magnésium (MgSO_4) est couramment connu comme des sels de epsom ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Le sulfate de magnésium ne fonctionnerait pas en présence de fer et cuivre. Il va catalyser la réaction de décomposition du peroxyde en présence de manganèse.

Le MgSO_4 forme avec Na_2SiO_3 une dispersion colloïdale (MgSiO_3) qui absorbe sur les métaux sous la forme d'un complexe séquestrant des ions métalliques d'être réactif :



3.1.3 Hydroxyde de sodium

Le blanchiment au peroxyde nécessite un contrôle strict du taux d'alcalinité. Comme mentionné dans les sections précédentes, la liqueur de blanchiment doit être suffisamment alcaline pour permettre le maintien d'une concentration adéquate en ions perhydroxyles, sans qu'elle soit trop alcaline, car le peroxyde se décompose. L'alcalinité de la solution de blanchiment est obtenue par l'emploi, en premier lieu, de silicate de sodium, on règle ensuite le taux d'alcalinité par l'ajout de l'hydroxyde de sodium.

Plus la charge en peroxyde est forte, plus il faut augmenter la quantité de NaOH à ajouter. L'alcalinité recherchée pour un système à blanchir est un pH de 10.5 à 11.0.

3.2 Méthodologie

La figure 3.3 présente la procédure expérimentale que nous avons utilisée dans le cadre de notre projet :

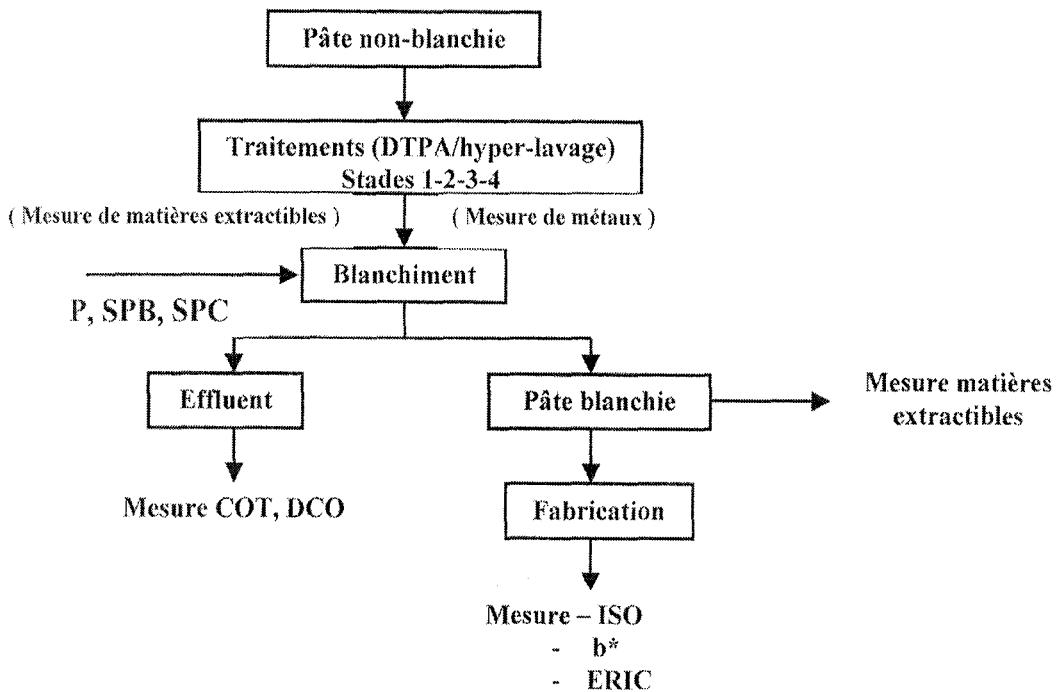


Figure 3.3 Procédure expérimentale

3.2.1 Prétraitement au DTPA de la pâte

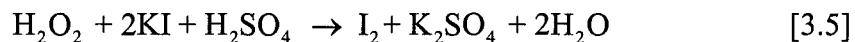
La pâte utilisée pour nos travaux de recherche est une pâte désencrée de vieux journaux de l'usine Kruger Bromptonville, contenant 70% de ONP (old newsprint) et 30% de OMG (old magazine).

Pour éliminer la plupart des ions métalliques existant dans la pâte, la pâte a été prétraitée au DTPA. Le prétraitement de la pâte a été effectué dans de l'eau déminéralisée à 60°C avec une charge de DTPA de 0,2% (sur une base sèche) à une pâte de consistance de 3%. La durée du prétraitement a été de 15 minutes. La pâte est ensuite filtrée et pressée jusqu'à une consistance de 49%.

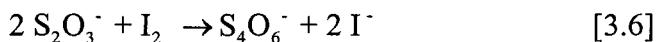
3.2.2 Détermination de la concentration des agents oxydants

3.2.2.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène a été déterminé par un titrage iodométrique [36].



L'iode moléculaire formé est titré avec une solution de thiosulfate de sodium 0.1N



Le peroxyde d'hydrogène est dilué par un facteur de 100, ensuite, un aliquot de 10 mL de ce peroxyde dilué est pipeté dans un erlenmeyer de 200 mL contenant l'eau déminéralisée. Une solution de 5 mL d'acide sulfurique 4N est ajoutée dans l'erlenmeyer, ainsi que 5 mL d'iodure de potassium 100 g/L. Une solution de 2 mL de molybdate d'ammonium 30 g/L est ajoutée en dernier

Cette solution est titrée avec du thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la solution change de couleur, passe du rouge au jaune pâle.

$$\text{Con.H}_2\text{O}_2 \text{ (g/L)} = \frac{\text{Vol.(Thio.)}}{\text{Vol.}(\text{H}_2\text{O}_2)} * \text{N(Thio)} * \frac{0.017}{1\text{m}\acute{\text{e}}\text{q}} * \frac{1000}{10} * \frac{1000}{1\text{L}} \quad [3.7]$$

Dont Vol. (Thio) : volume de la solution de thiosulfate utilisé dans le titrage

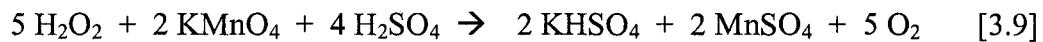
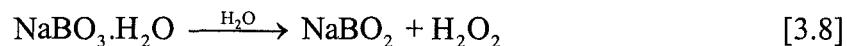
N (Thio) : normalité du thiosulfate utilisé dans la titrage

1000/10 : facteur de dilution

1000/L : facteur de conversion

3.2.2.2 Dosage du perborate de sodium

La pureté du perborate de sodium a été déterminée par titrage avec une solution de permanganate de potassium [4]. Les granules de perborate (SPB) sont dissoutes dans l'eau déminéralisée pour générer le peroxyde d'hydrogène qui est ensuite dosé avec le permanganate de potassium 0,1006N dans milieu acidifié :



La pureté de SPB est déterminée par l'équation suivante :

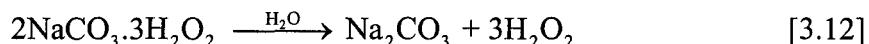
$$\text{Pureté, \% (SPB)} = \frac{Z \text{ (g)}}{\text{poids (SPB)}} * 100\% \quad [3.10]$$

$$Z(g) = \frac{\text{Néq} * (\frac{100}{2})g}{1\text{éq}} \quad [3.11]$$

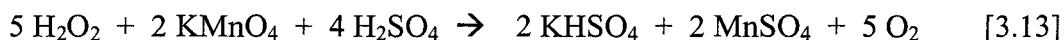
Où N éq: normalité de la solution de permanganate de potassium pour le titrage
 Z(g) : poids de perborate réagit, calculé
 100/2 : poids d'équivalent de SPB
 Poids (SPB) : poids de perborate mesuré

3.2.2.3 Dosage du percarbonate de sodium

Le dosage du percarbonate s'effectue comme le perborate par une titration utilisant le permanganate de potassium [36]. Le SPC sous la forme de granule est dissout dans de l'eau déminéralisée. Dans un milieu aqueux, le SPC génère du peroxyde d'hydrogène et un sel alcalin Na_2CO_3 :



Le peroxyde généré est titré à l'aide de la solution de permanganate de potassium 0.1006N



La pureté du SPC est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Pureté, \% (SPC)} = \frac{Z(\text{g})}{\text{poids (SPC)}} * 100\% \quad [3.14]$$

$$Z(\text{g}) = \frac{\text{Néq} * (\frac{314}{6})\text{g}}{1\text{éq}} \quad [3.15]$$

Où N éq: normalité de la solution de permanganate de potassium pour le titrage
 Z(g) : poids de percarbonate réagit, calculé
 314/6 : poids d'équivalent de SPC
 poids (SPC) : poids de percarbonate mesuré

3.2.3 Hyper lavage

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un appareil «Britt Jar» modifié pour nous permettre d'effectuer un hyper lavage.

3.2.3.1 Principe et appareil

Les épaississeurs classiques, le matelas fibreux agit comme filtre, retenant beaucoup d'encre et réduisant l'efficacité d'élimination. Pour nos travaux, nous avons employé un «Britt Jar» modifié (figure 3.4), la pâte est filtrée sur un tamis tout en agitant la suspension pour éviter qu'un matelas fibreux se forme. L'hyper lavage consiste à appliquer un grande volume d'eau pour diluer la suspension. Ce volume sert à enlever de la suspension de pâte les encres d'impression qui ne sont pas encore attachés aux fibres, avec la taille inférieur de 130 micromètres [5, 24].

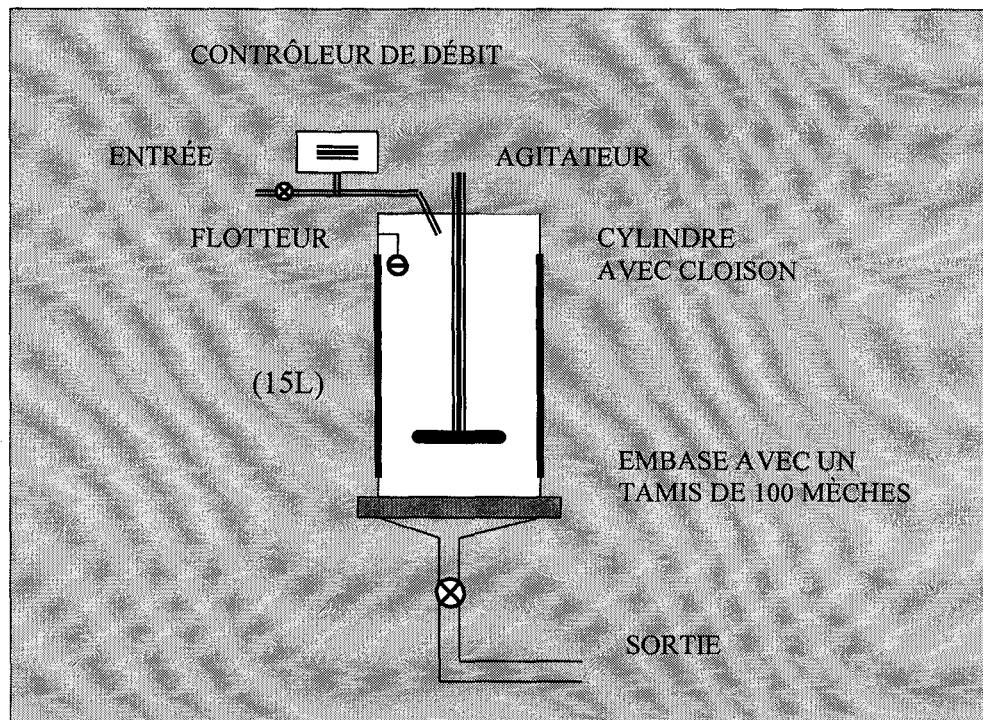


Figure 3.4 Britt Jar modifié pour l'hyper lavage de la pâte désencrée

3.2.3.2 Procédure

L'appareil DDJ (Dynamic Draining Jar ou le Britt Jar modifié) est un cylindre en plexiglas muni d'un tamis de 100 mesh à sa base.

Le lavage s'est effectué avec 0,86 g pâte sèche préparée et 3,6 litres de l'eau. Cette suspension est dispersée par un agitateur à une vitesse de 1000 RPM pendant 30 secondes. Un égouttage est exécuté à la fin le lavage et la pâte lavée est récupérée.

3.2.4 Conditions de blanchiment

La pâte traitée ou non traitée est pressée jusqu'à une consistance de 49%, prête au blanchiment. Le blanchiment oxydant est conduit aux conditions :

- Consistance de la pâte : 12%
- Température : 70°C
- Temps de rétention : 3 heures

Tableau 3.1 Conditions de blanchiment en un stade

Conditions	Peroxyde (P)	Perborate (SPB)	Percarbonate (SPC)
Na ₂ SiO ₃ , %	3	3	3
MgSO ₄ , %	0,05	0,05	0,05
NaOH, %	1,66 – 3,66	-	-
H ₂ O ₂	1 - 5%	-	-
SPB	-	2,94 - 14,7%	-
SPC	-	-	3,08 - 15,4%
Rapport d'alcali total	2 – 0,8	-	-

La liqueur de blanchiment est un mélange du silicate de sodium (3%), de sulfate de magnésium (0.05%) et de l'agent oxydant. Pour le blanchiment au peroxyde, de

l'hydroxyde de sodium est ajouté au mélange, contrairement au blanchiment avec le perborate et le percarbonate.

Dans la première partie de notre étude, nous avons utilisé des concentrations équivalentes d'agents oxydants correspondant de 1 à 5% en peroxyde. Avec le blanchiment au peroxyde, pour chaque concentration de peroxyde utilisé variant de 1% à 5%, nous avons ajusté le rapport alcali total avec de l'hydroxyde de sodium. Le pH de la liqueur de blanchiment dans tous les cas se situait entre 10,8 et 11,2.

Dans la deuxième partie, nous avons blanchi la pâte désencrée avec les trois mêmes agents oxydants avec une concentration équivalente en peroxyde à 3%. La pâte désencrée ayant subit les prétraitements suivants avant de procéder à son blanchiment :

- Stade 1 : Sans prétraitement.
- Stade 2 : Prétraitement au DTPA.
- Stade 3 : Hyper lavage.
- Stade 4 : Hyper lavage - Prétraitement au DTPA.

Les conditions de blanchiment pour les trois agents oxydants sont présentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Conditions de blanchiment des agents oxydants

Condition	Peroxyde (P)	Perborate (SPB)	Percarbonate (SPC)
Na ₂ SiO ₃ , %	3,00	3,00	3,00
MgSO ₄ , %	0,05	0,05	0,05
NaOH, %	2,36	-	-
H ₂ O ₂ , %	3%	-	-
SPB, %	-	8,82%	-
SPC, %	-	-	9,24%
Rapport d'alcali total	0,9	-	-

3.2.5 Détermination du contenu en cendres des pâtes

Peser 3 g de pâte séchée à l'air dans un creuset, introduire la pâte et le creuset dans un four à 575°C pendant 60 minutes pour obtenir le contenu en cendre de pâte. On transfert par la suite le creuset et les cendres dans un dessiccateur pendant 45 minutes pour permettre le refroidissement. Le creuset et les cendres sont pesés et le pourcentage en cendres de la pâte est calculé comme suit :

$$\text{Cendre (\%)} = 100 * \text{poids de cendre / pâte séchée} \quad [3.16]$$

3.2.6 Détermination de la concentration en ions métalliques

On solubilise les cendres dans 25 mL HCl concentré, la solution est par la suite mis à ébullition et transférée dans un ballon volumétrique de 100 mL. De l'eau déminéralisée est utilisée pour la dilution. La solution acide est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique pour déterminer la concentration des ions métallique.

3.2.7 Détermination du taux de matières extractibles

L'extraction des matières extractibles dans la pâte est réalisée en employant le dichlorométhane (DCM). Elle a été effectuée sur les pâtes non blanchies et sur les pâtes blanchies. La mesure de matières extractibles est déterminée comme suit :

$$\text{Taux de matières extractibles (\%)} = \frac{\text{masse de matière d'extraction (g)}}{\text{masse de pâte (g)}} * 100\% \quad [3.17]$$

3.2.8 Détermination de carbone organique totale

La quantité de carbone organique total représente la quantité de matière organique dissoute de la pâte. Il est calculé par la différence entre la quantité de carbone total et celle de carbone inorganique. Le carbone inorganique est déterminé par la quantité de dioxyde de

carbone (CO_2) issue de la réaction avec l'acide nitrique. Le carbone total est déterminé par la quantité de CO_2 issue de l'incinération des substances organiques dissoutes [22].

Lorsque le blanchiment aux séquences (P), (SPB), (SPC) est terminé, les pâtes sont diluées et neutralisées avec le métabisulfite de soufre jusqu'à un pH 5,5. Les pâtes sont ensuite filtrées et leur filtrat sont récupérés pour mesurer le carbone total (CT), le carbone organique (COT) et le carbone inorganique (CI). Ces mesures aux concentrations d'équivalent de peroxyde utilisé de 1% à 5% sont tabulées :

Cette mesure est également exécutée aux stades du blanchiment à 3% concentrations d'équivalent de peroxyde utilisé.

3.2.9 Détermination des propriétés papetiers

3.2.9.1 Mesures des propriétés optiques

Les feuilles de papier sont fabriquées selon la norme CPPA C.5. Elles servent à mesurer la blancheur, et les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* et l'opacité selon les normes standards :

- La mesure de blancheur CPPA E.1
- La mesure de coordonnée de couleur L^* , a^* , b^* CPPA E.5

Toutes les mesures mentionnées sont réalisées avec un appareil Technibrite. La valeur de ERIC des feuilles a été mesurée, selon la méthode T 567 pm-97 TAPPI et toutes ces échantillons préparées et utilisées pour cette mesure ont l'opacité inférieur 97.0 remplissant la demande de meilleur efficacité d'un analyse de ERIC.

3.2.9.2 Mesures des propriétés physiques

Les propriétés physiques ont été mesurées sur des feuilles de pâte fabriquées sur une formette anglaise conformément à la méthode d'essais normalisée C.5 de l'ACPP

(grammage de 60 g/m²). Le découpage des feuilles de papier est conforme à la méthode standardisée Tappi T200 om-88.

Le grammage des feuilles a été réalisé conformément à la méthode d'essai normalisée D.3 de l'ACPP. Le grammage est défini par le poids sec en gramme par m². Celui-ci doit être déterminé avec précision pour calculer ultérieurement les propriétés physiques.

La longueur de rupture, l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure ont été mesurés selon les méthodes standardisées Tappi T403 om-85, T414 om-88 et T404 om-87 respectivement. La longueur de rupture a été déterminé à l'aide de l'appareil Instron, l'indice d'éclatement à l'aide du Mullen Tester de la compagnie B F Perkins et l'indice de déchirure à l'aide de l'Elmendorf Tearing Tester, Twing-Albert de la compagnie Instrument Co.

3.2.10 pH de la réaction de blanchiment

Comme mentionné précédemment, la liqueur de blanchiment est la mélange de :

- Eau déminéralisée
- Na₂SiO₃
- MgSO₄
- NaOH (si nécessaire)
- Agent oxydant (peroxyde, perborate, percarbonate)

Pour le perborate et le percarbonate, le produit en poudre est solubilisé dans l'eau déminéralisée pour générer du peroxyde. L'alcalinité est produite pour le perborate par le sel de borate ou le carbonate dans le cas du percarbonate.

La pâte à 12% de consistance est mise dans un sac de polyéthylène et la liqueur de blanchiment est y ajoutée. Ce mélange est ensuite tritiqué à la main pendant deux minutes pour obtenir une suspension homogène. Le sac de polyéthylène est ensuite scellé et immergé dans un bain thermostaté pour un temps de rétention de 90 minutes. Après ce temps, le sac est sorti du bain, on mesure le pH final de la suspension fibreuse, on extrait la

liqueur résiduaire et on détermine le peroxyde résiduel. Le tableau 3.3 montre le pH initial et final de chacun des agents oxydants.

Tableau 3.3 pH de la suspension fibreuse avant et après la réaction de blanchiment

	Concentration de l'agent oxydant									
	1%		2%		3%		4%		5%	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
P	11,3	10,2	11,1	10,0	11,2	10,4	11,2	10,6	11,2	10,8
SPB	9,8	8,9	10,0	9,2	10,0	9,3	10,0	9,4	10,0	9,5
SPC	10,3	9,4	10,4	9,7	10,4	9,8	10,4	10,0	10,5	10,0

Le pH initial et final des blanchiments après les différents stades ont été également mesuré (tableau 3.4).

Tableau 3.4 pH de la suspension fibreuse traitée avant et après la réaction de blanchiment

	Désencrée		Désencrée + DTPA		Hyper lavage		Hyper lavage + DTPA	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
P	11,1	9,9	11,1	10,2	11,2	10,4	11,2	10,3
SPB	9,8	9,1	9,9	9,3	9,9	9,3	9,9	9,3
SPC	10,2	9,7	10,3	9,8	10,4	9,9	10,4	9,8

La pâte dans le sac est ensuite diluée jusqu'à une consistance de 1%, pour une neutralisation avec du métabisulfite de sodium 20%. À la fin de ce traitement, la pâte

neutralisée est filtrée sur une büchner et la pâte recueillie est gardée au réfrigérateur. Le filtrat est également prélevé pour les mesures du peroxyde résiduel.

Chapitre 4 - Résultats et discussions

4.1 Efficacité des générateurs de peroxyde dans le blanchiment

Cette première partie de l'étude vise à déterminer l'efficacité du peroxyde (P) et des générateurs de peroxyde tels que le perborate de sodium (SPB) et le percarbonate de sodium (SPC) sur les propriétés optiques, physiques et chimiques des pâtes blanchies.

4.1.1 Efficacité des générateurs de peroxyde sur les propriétés optiques

4.1.1.1 Blancheur ISO

La figure 4.1 représente la blancheur mesurée sur les feuilles des pâtes blanchies avec les différents agents oxydants dont la concentration varie de 1% à 5% en peroxyde équivalent.

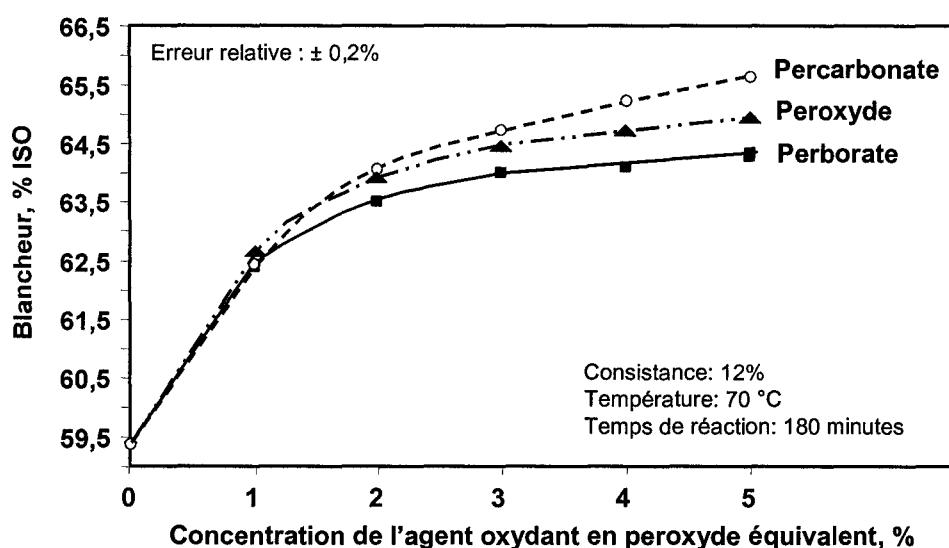


Figure 4.1 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur le niveau de blancheur

La blancheur initiale de la pâte désencrée est de 59,4% ISO. Les résultats obtenus démontrent que l'utilisation de ces trois agents oxydants permet d'améliorer le niveau de blancheur de la pâte résultante. Le gain de blancheur minimal est de 3 points pour une addition de 1% (peroxyde équivalent) de perborate ou de percarbonate et le gain de blancheur maximal est de 6,3 points pour une application de 5% de percarbonate.

Nous remarquons que dans le cas des blanchiments au peroxyde et au perborate, la blancheur atteint une valeur maximale à une concentration de 3% en peroxyde équivalent (P : 64,5% ISO – SPB : 64,0% ISO). Une augmentation de la concentration d'agent oxydant supérieure à 3% n'augmente pas significativement la blancheur (64,7% ISO et 64,1% ISO à 4% de peroxyde, etc.). De plus, nous constatons que la blancheur obtenue lors du blanchiment au perborate est toujours légèrement plus basse que celle obtenue dans le blanchiment au peroxyde.

Le blanchiment au percarbonate à des concentrations de peroxyde équivalent supérieures à 2% permet d'obtenir des niveaux de blancheur supérieurs au perborate. La meilleure blancheur de 65,7% ISO est obtenue à 5% de peroxyde équivalent. Cependant, nous remarquons que l'efficacité du blanchiment au percarbonate est similaire à celle du peroxyde à des concentrations de peroxyde équivalent de 1% jusqu'à 4%.

Une augmentation de la charge d'agent oxydant entraîne une plus grande consommation de peroxyde correspondant à une plus grande concentration d'anion perhydroxyle généré tel que le décrit l'équation 2.11 démontrant que le taux de destruction des groupements chromophores sera amélioré et que le niveau de blancheur sera accru.

Lors des blanchiments au peroxyde et au perborate, la blancheur atteint un maximum à 3% de peroxyde. Au delà de cette concentration, la concentration d'anion perhydroxyle généré augmente encore, dû à l'accroissement de la consommation de peroxyde, mais il semble que l'action de blanchiment de l'ion perhydroxyle ne donne plus l'effet anticipé sur la blancheur. Théoriquement, si les ions métalliques sont inhibés complètement dans leur rôle de catalyse, il n'existerait pas la réaction compétitive formant des molécules d'oxygène qui favorise la production de nouveaux groupements chromophores responsables du noircissement de la pâte. Cependant, l'augmentation remarquable du taux de consommation de peroxyde (section 4.1.1.5) observé à une charge élevée de peroxyde et surtout dans les cas de peroxyde et de percarbonate ; nous révèle une possibilité de la décomposition du peroxyde qui atténue la charge d'ion perhydroxyle généré et produit en même temps de l'oxygène. Par conséquent, à partir de 3% de peroxyde la blancheur a atteint le maximum.

Malgré le procédé de désencrage que la pâte a subit, la valeur de ERIC mesurée sur la pâte désencree ainsi que sur la pâte blanchie est d'environ 300 ppm. Cette valeur est très élevée et implique l'existence de contaminant d'encre résiduelle dans la pâte qui limite le niveau de blancheur de la pâte.

L'efficacité de blanchiment de ces divers agents oxydants sur la pâte désencree (64,5% ISO [3% peroxyde]) est inférieure à celle obtenue sur les pâtes mécaniques de résineux (74,1% ISO [3% peroxyde]) [5]. Cependant, ce niveau de blancheur est comparable aux résultats obtenus dans l'étude de Lapierre et al. (66,9% ISO [3% peroxyde]) [20].

4.1.1.2 Coordonnée de couleur b*

La figure 4.2 montre les résultats de coordonnées de couleur b* (la teinte jaune) suite au blanchiment avec les trois différents agents oxydants à des niveaux de peroxyde équivalent variant de 1 à 5%.

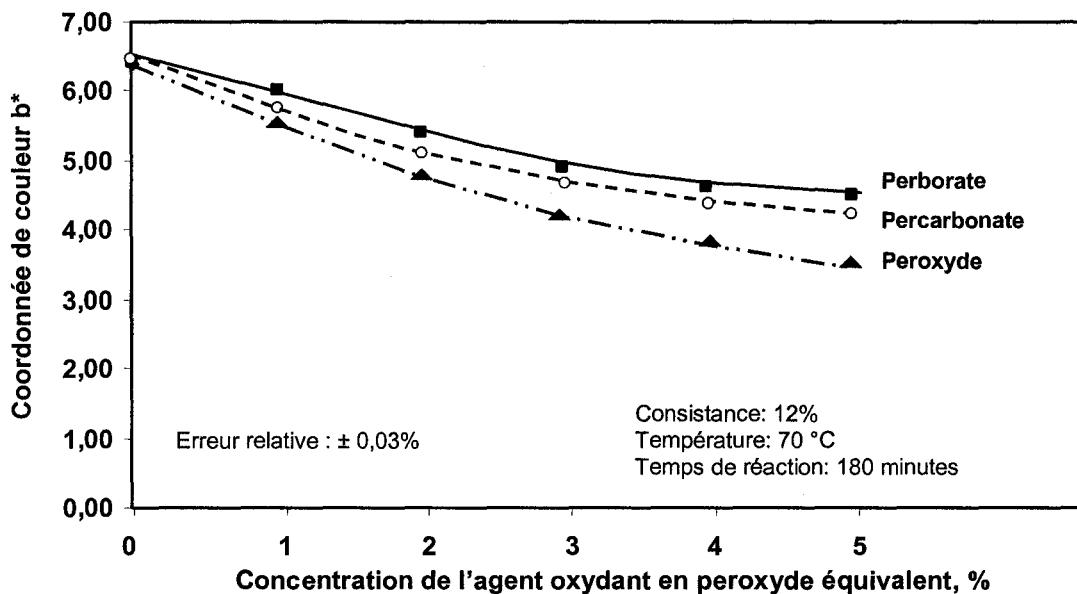


Figure 4.2 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur la coordonnée de couleur b*

La valeur b^* de la pâte non blanchie est de 6,39. Les résultats obtenus montrent que les trois agents oxydants permettent d'atténuer la teinte jaune de la pâte. Nous notons qu'à 1% de peroxyde équivalent, les valeurs b^* lors du blanchiment au peroxyde, au perborate et au percarbonate sont respectivement de 5,49 : 6,18 : 6,22. L'augmentation de la concentration de peroxyde équivalent utilisé dans les différents blanchiments permet d'améliorer l'atténuation de la teinte jaune de la pâte. À 5% de peroxyde ajouté, les valeurs b^* pour le peroxyde, le perborate et le percarbonate sont respectivement de 3,51 : 4,51 : 4,33.

Nous constatons que l'usage du perborate ou du percarbonate donne une valeur de la coordonnée de couleur b^* plus élevée qu'avec l'usage du peroxyde. Dans les cas de perborate et de percarbonate, l'alcalinité n'est pas contrôlée comme dans le cas du peroxyde et dépend de la charge de perborate [équation 2.14] ou de percarbonate [équation 2.15]. Il est donc possible que le pouvoir tampon de ces générateurs de peroxyde empêche la diminution de l'alcalinité ce qui a pour effet d'induire le jaunissement et donne une teinte jaune plus accentuée. L'accroissement de la charge du perborate et du percarbonate génère plus de peroxyde et atténue ainsi la teinte jaune.

En outre, d'après cette hypothèse, le perborate donne une teinte jaune légèrement plus accentuée que le percarbonate car le taux de génération de l'alcalinité par le sel de borate de sodium par rapport à la charge de peroxyde est plus élevé comparativement à celui du percarbonate.

4.1.1.3 Opacité

La figure 4.3 montre l'effet du blanchiment oxydant sur l'opacité des pâtes blanchies. L'opacité de la pâte désencrée non blanchie est de 96,7%. Suite au blanchiment avec les trois différents agents oxydants, l'opacité des pâtes blanchies subit une diminution. Pour une concentration de peroxyde équivalent de 1%, les opacités sont respectivement de 93,9% : 94,7% : 94,4% pour le peroxyde, le perborate et le percarbonate.

Cette réduction semble également être en relation avec le taux d'addition de l'alcalinité (voir tableau 3.3). Car à compter de 3% de peroxyde, ce rapport diminue lentement et

l'opacité atteint presque un minimum, de façon semblable à ce que nous avons observé pour les matières extractibles (section 4.1.3). En d'autres termes, l'opacité de la feuille dépend du taux de matières extractibles de la pâte. Plus le taux de matière extractibles de la pâte est élevé, plus la feuille est opaque.

Il est à noter cependant que pour une concentration de 3% de peroxyde équivalent, le perborate permet de minimiser la réduction d'opacité, une valeur de 94,3% a été obtenue comparativement à 92,6% pour le peroxyde et 92,9% pour le percarbonate.

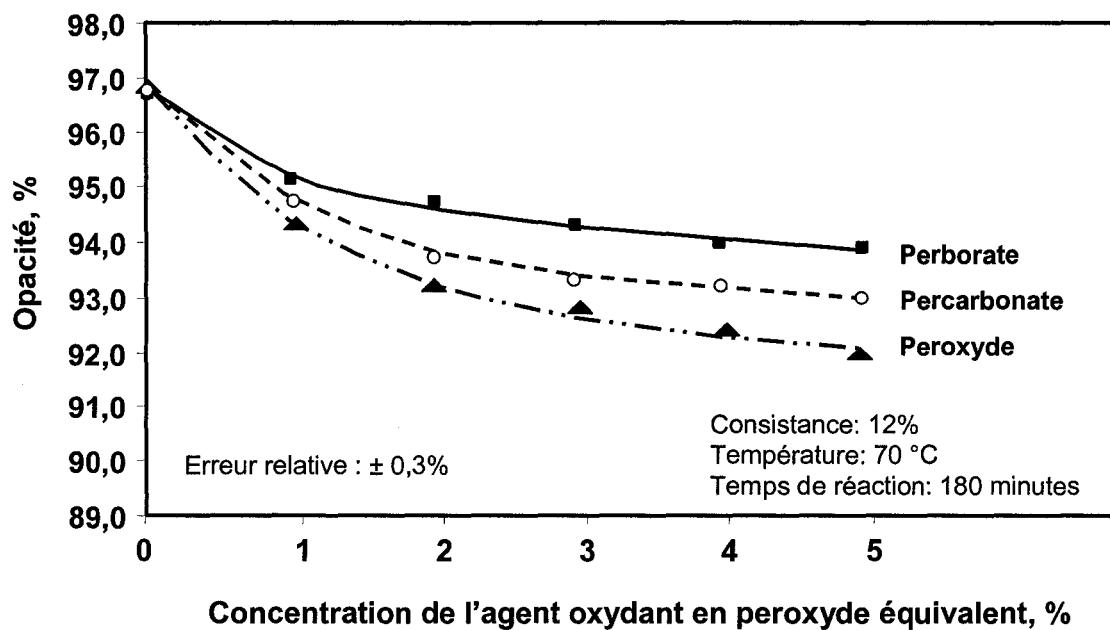


Figure 4.3 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur l'opacité

4.1.1.4 Concentration effective d'encre résiduelle (ERIC)

La figure 4.4 montre les valeurs de ERIC obtenues suite au blanchiment oxydant pour des concentrations de peroxyde équivalent variant de 1% à 5%. La valeur de ERIC de la pâte désencree non blanchie est de 299 ± 30 ppm. Les résultats, nous démontrent que l'utilisation de peroxyde ou de générateurs de peroxyde dans le blanchiment n'a pas d'impact sur la concentration d'encre résiduelle.

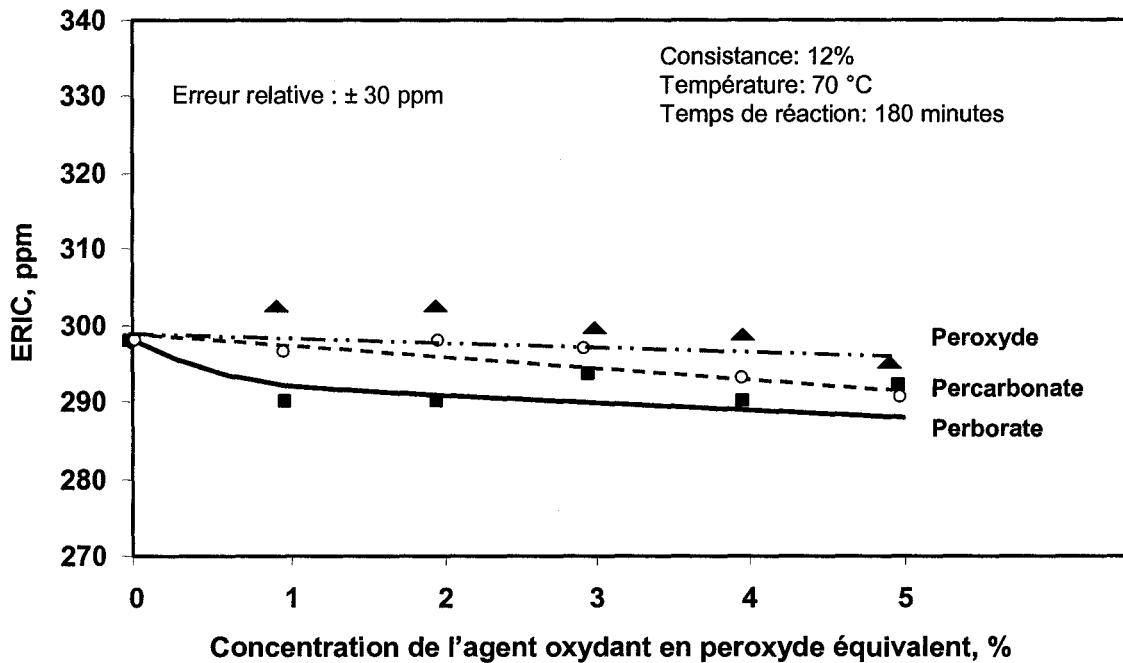


Figure 4.4 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur la concentration d'encre résiduelle

Nous avons précisé antérieurement que la présence d'encre influence la blancheur et la couleur du papier recyclé [1]. La valeur de ERIC de la pâte désencrée de 300 ppm est encore trop élevée. L'encre résiduelle présente dans la pâte utilisée pourrait être la cause de la perte de blancheur de ce type de pâte. Les produits chimiques ajoutés lors du blanchiment de cette pâte sont ceux utilisés pendant le procédé de désencrage. Le peroxyde sert à améliorer la blancheur en décolorant les chromophores. L'ajout de soude caustique, du sel borate ou du sel carbonate pendant le blanchiment peut aider à décrocher des particules d'encre se déposant sur la pâte, ainsi qu'à améliorer la fragmentation d'encre. Le silicate ajouté au mélange permet de stabiliser le peroxyde, il peut aussi aider à disperser l'encre, l'empêchant de se redéposer sur la surface de la fibre [20].

Cependant, l'analyse des résultats de ERIC, nous permet de supposer que l'utilisation d'agents oxydants différents pendant le blanchiment ne contribue pas au décrochage ainsi qu'à la fragmentation d'encre résiduelle. Les contaminants d'encre restant encore dans la pâte influencent la blancheur.

4.1.1.5 Consommation de l'agent oxydant

La figure 4.5 représente la concentration de peroxyde consommé en fonction de la charge de peroxyde équivalent ajouté variant de 1% à 5%. Nous remarquons que dans tous les blanchiments oxydants, la consommation de peroxyde augmente en fonction de la concentration de peroxyde équivalent ajouté. Lors du blanchiment au peroxyde selon une concentration variant de 1% à 5%, la consommation de peroxyde varie de 0,77% à 3,02%. De façon similaire avec le blanchiment au perborate, la consommation de peroxyde s'accroît de 0,47% à 1,46%. Dans le cas du percarbonate, une augmentation de la charge de peroxyde consommé de 0,67% jusqu'à 4,39% a été observée.

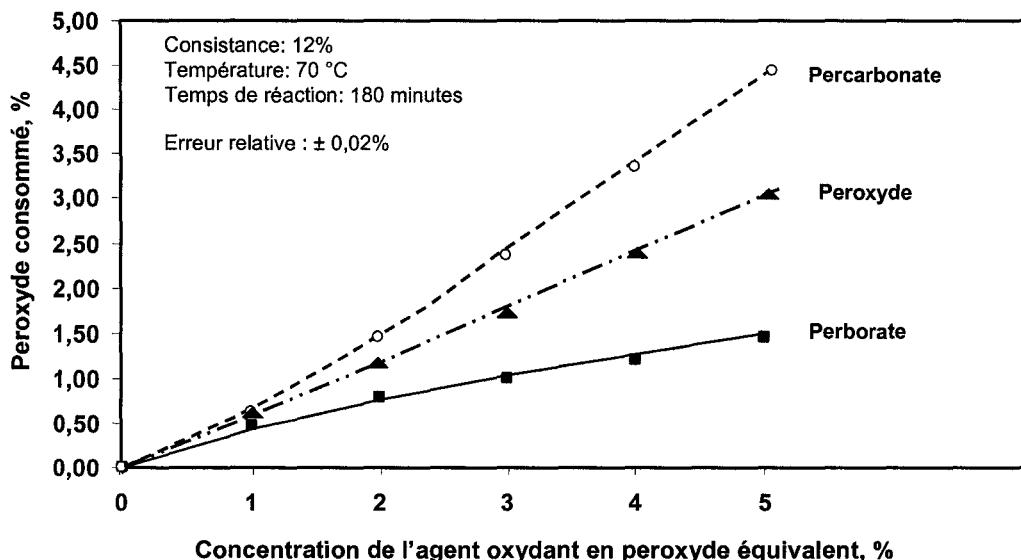


Figure 4.5 Effet du blanchiment sur la consommation de peroxyde

À des concentrations de peroxyde équivalent supérieures à 2%, nous avons noté que les blanchiments au peroxyde et au perborate consomment des quantités inférieures de peroxyde comparativement au blanchiment au percarbonate. Par exemple, pour l'ajout de 5% de peroxyde équivalent, le blanchiment au peroxyde a consommé 3,02%, tandis que seulement 1,46% a été consommé dans le cas du perborate et jusqu'à 4,39% a été consommé avec le percarbonate.

Les résultats, nous indiquent que le percarbonate est moins stable que le peroxyde et le perborate, ce qui entraîne une plus grande consommation qui ne se traduit pas nécessairement par un gain de blancheur supérieur mais peut-être par une plus grande décomposition de l'anion perhydroxyle.

En ce qui concerne la faible consommation du perborate comparativement au peroxyde et au percarbonate, il faut noter une limitation de sa réactivité chimique qui est déterminée comme étant meilleure à une température supérieure à 80°C alors que la température utilisée dans tous les blanchiments a été de 70°C. Ceci influence donc l'efficacité du blanchiment et la consommation de peroxyde [équation 2.3] et [équation 2.12].

4.1.2 Efficacité des générateurs de peroxyde sur les propriétés physiques

4.1.2.1 Longueur de rupture

La figure 4.6 montre l'influence des différents blanchiments oxydants sur la longueur de rupture des pâtes résultantes. La valeur initiale de la pâte désencreée non blanchie est de 4,35 km.

Les résultats démontrent que l'utilisation des trois agents oxydants permet d'améliorer la longueur de rupture, des augmentations de 24% - 15% - 22% ont été réalisées respectivement pour les blanchiments au peroxyde, au perborate et au percarbonate et ce pour une concentration de 3% de peroxyde équivalent. Cependant cette augmentation est due probablement à l'alcalinité (tableau 3.3) qui favorise le gonflement des fibres, et non pas à la présence de l'agent oxydant. Toutefois il semble que les longueurs de rupture obtiennent une valeur maximale pour une concentration de 3% de peroxyde ajoutée.

Les résultats présentés dans la section 4.1.3 montrent que la dissolution de matières extractibles ne varie presque pas pour des concentrations de peroxyde supérieures à 3%. C'est pour cela qu'il n'y a pas de changement de caractéristique hydrophile de la fibre qui favorise la liaison fibre-fibre et donc la stabilité de la longueur de rupture a été observé dans ce champ.

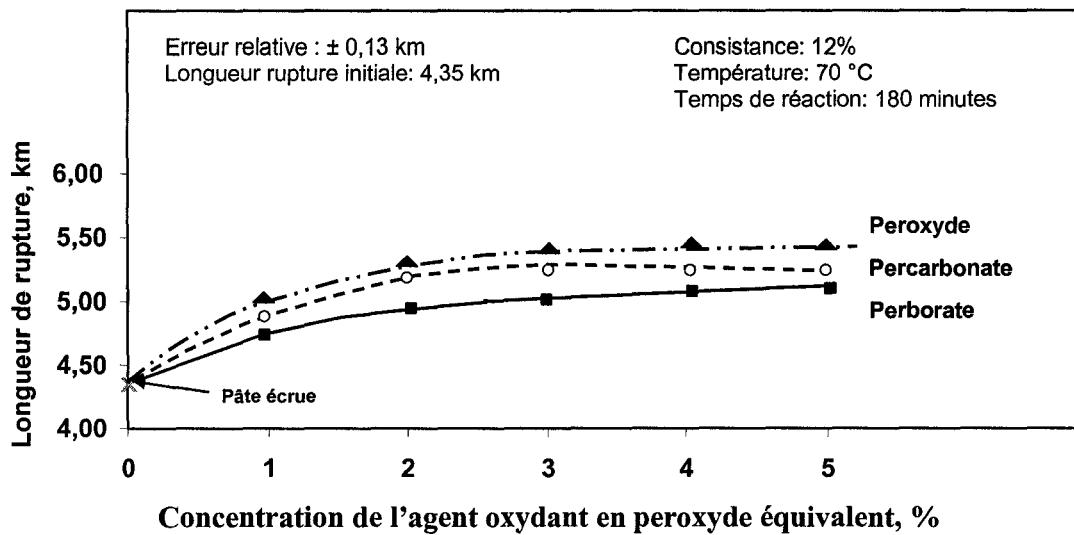


Figure 4.6 Effet du blanchiment sur la longueur de rupture

4.1.2.2 Indice de déchirure

La figure 4.7 présente les indices de déchirure des pâtes blanchies au peroxyde, au perborate et au percarbonate. La valeur initiale de la pâte désencrée non blanchie est de $8,29 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$.

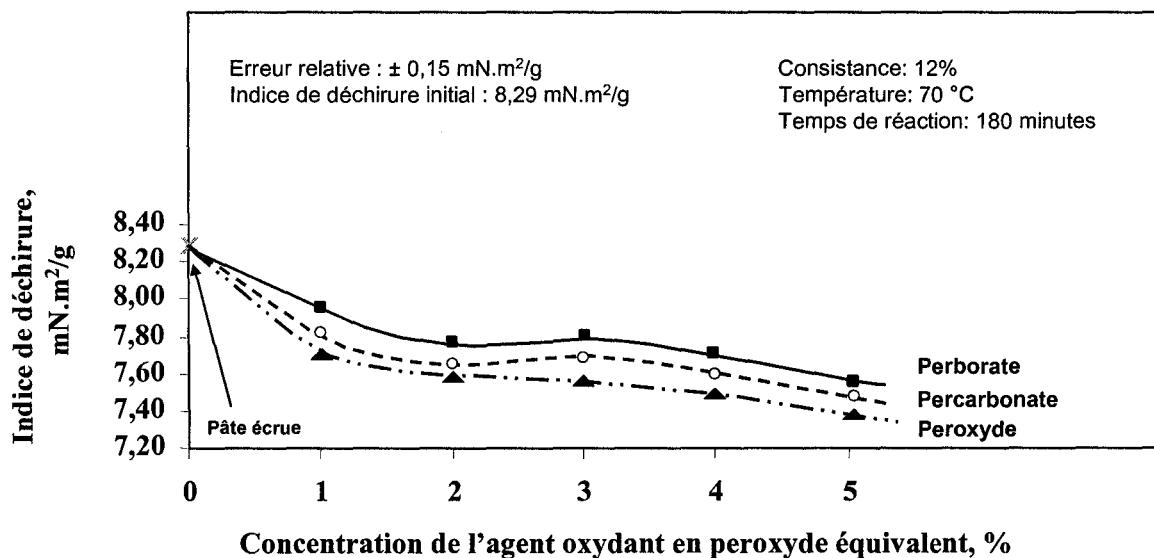


Figure 4.7 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur l'indice de déchirure

L'utilisation d'agents oxydants a pour conséquence de diminuer l'indice de déchirure. Compte tenu de notre erreur relative, nous pouvons considérer que la baisse observée pour les trois agents oxydants est équivalente et se situe entre 8 et 10%.

4.1.2.3 Indice d'éclatement

La figure 4.8 démontre que le blanchiment oxydant permet d'améliorer significativement les indices d'éclatement des pâtes résultantes. La valeur initiale de la pâte désencrée est de 2,40 kPa*m²/g. Le peroxyde, le perborate et le percarbonate permettent des augmentations de l'indice d'éclatement de 30% - 18% - 19% pour une concentration de 3% de peroxyde équivalent. Ces résultats suivent la même tendance que les longueurs de ruptures discutées précédemment.

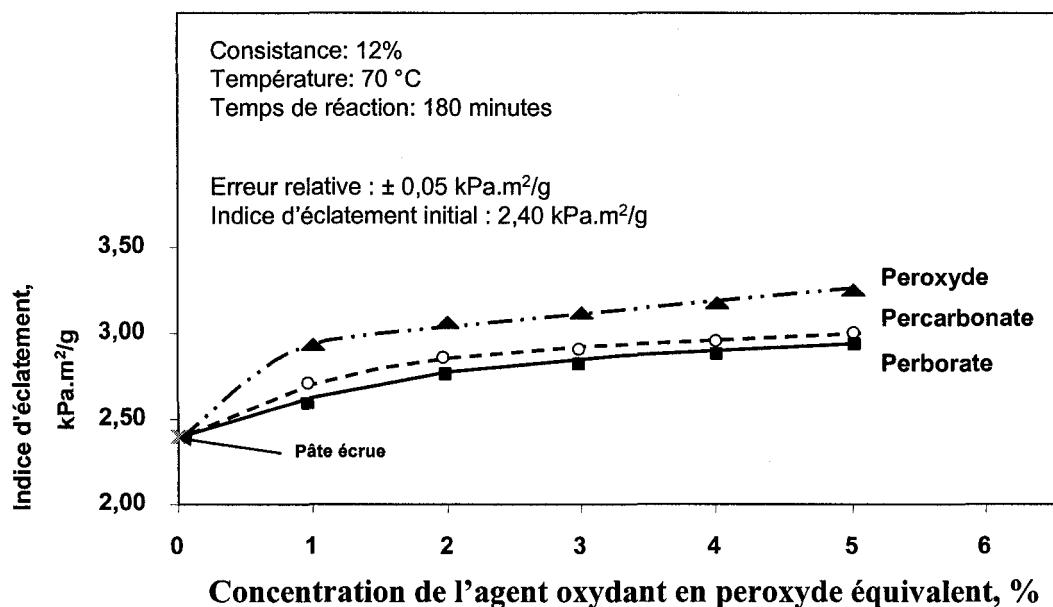


Figure 4.8 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur l'indice d'éclatement

L'amélioration de certaines propriétés de résistance telles que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement semblent être liée à la force de la base alcaline utilisée lors du blanchiment. L'alcalinité permet de favoriser le gonflement des fibres et d'améliorer la flexibilité, ce qui entraînera de meilleures liaisons fibre-fibre. Les résultats semblent

indiquer que le peroxyde permet de meilleures augmentations que les générateurs de peroxyde. Dans ce cas, une base forte est utilisée tel que l'hydroxyde de sodium. Tandis que dans les cas des générateurs de peroxyde, des bases légèrement plus faibles sont présentes dans le sel, le borate pour le perborate et le carbonate pour le carbonate. La figure 4.9 nous montre que la densité des pâtes blanchies au peroxyde est légèrement supérieure aux deux autres types de pâte, comme pour l'indice d'éclatement ce qui nous indique que le peroxyde a développé de meilleures liaisons fibre-fibre.

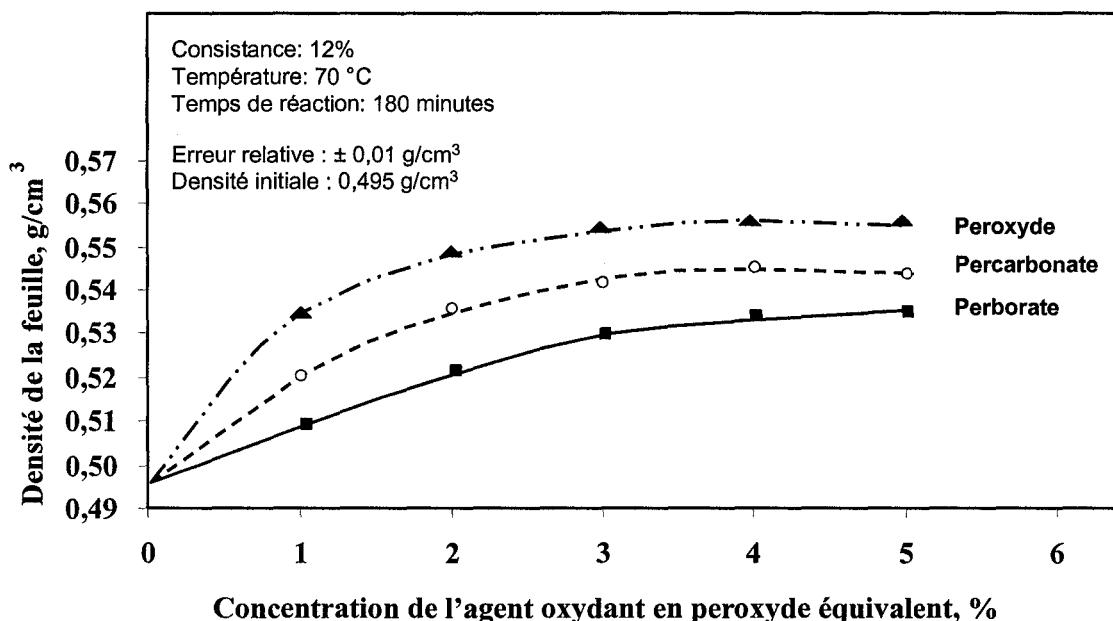


Figure 4.9 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur la densité de la feuille

4.1.3 Détermination des matières extractibles

La figure 4.10 montre le taux de matières extractibles des pâtes suite aux différents blanchiments oxydants. L'augmentation de la concentration des agents oxydants provoque une diminution du contenu en matières extractibles. À une concentration de 1% en peroxyde équivalent, le percarbonate et le perborate sont plus efficaces que le peroxyde pour réduire le niveau de matières extractibles. Toutefois lorsque l'on augmente la concentration des agents, les trois agents sont comparables en terme de réduction. La pâte

désencrée non blanchie contient 0,53% de matières extractibles. L'utilisation de 3% de peroxyde équivalent permet de diminuer ce taux à des valeurs de 0,38% - 0,42% - 0,37% respectivement pour le peroxyde, le perborate et le percarbonate ce qui correspond à des réductions de l'ordre de 20 à 30%.

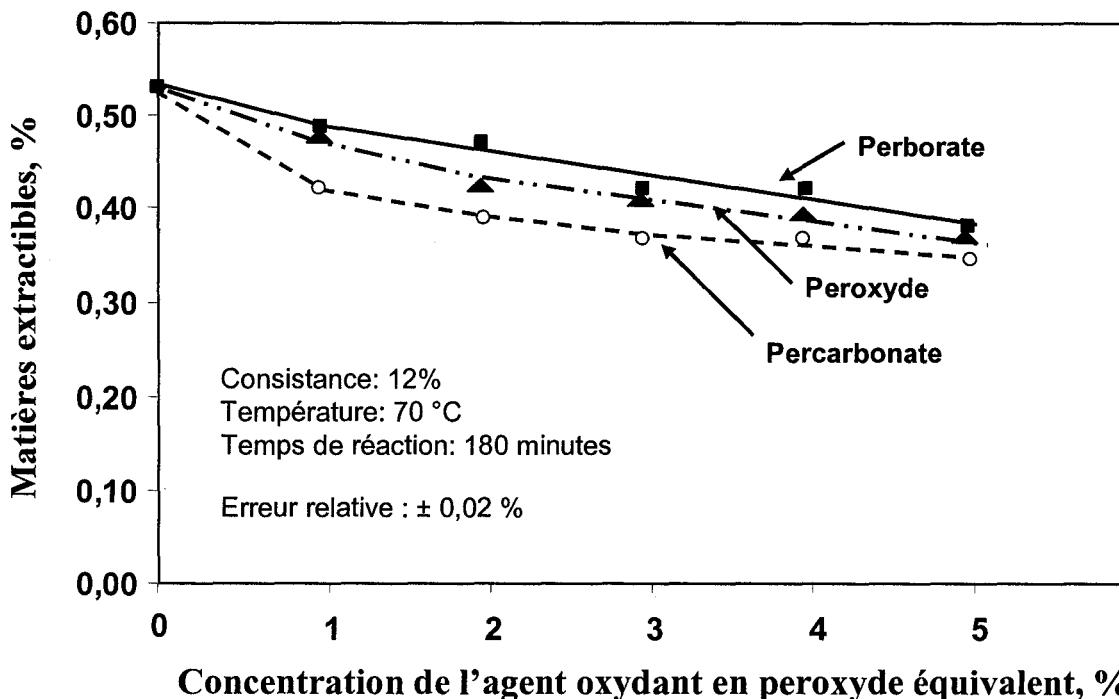


Figure 4.10 : Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur les matières extractibles

La dissolution des matières extractibles est liée à l'alcalinité utilisée lors du blanchiment oxydant même si l'alcalinité fournie par le borate ou le carbonate comparativement à l'hydroxyde est plus faible, les réductions sont comparables

4.1.4 Détermination du carbone organique total (COT)

La plupart des composés contenus dans les effluents sont des matières organiques, c'est-à-dire à base de carbone organique. La mesure de carbone organique total (COT) nous donne un indice direct sur la quantité des matières organiques. La figure 4.11 montre que l'augmentation de la concentration de l'agent oxydant que ce soit pour le peroxyde ou les

générateurs de peroxyde entraîne une augmentation de la charge de carbone organique total présente dans les effluents.

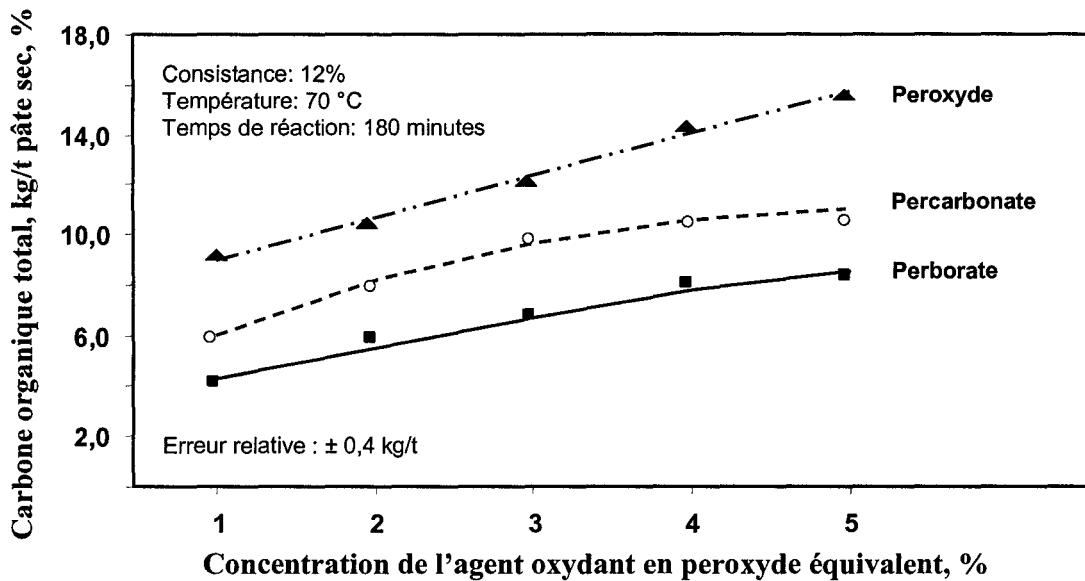


Figure 4.11 Effet du blanchiment avec différents agents oxydants sur le carbone organique total

De plus, ces valeurs de COT nous indiquent que les blanchiments au perborate et au percarbonate ont généré moins de matières organiques dans les effluents comparativement au peroxyde. Pour une concentration de 3% de peroxyde équivalent, les niveaux de COT sont respectivement de 12,5 – 6,8 - 9,9 kg/tonne pâte sec pour le peroxyde, le perborate et le percarbonate.

Les composés organiques proviennent des produits dégradés de la pâte par le peroxyde et sont dissous en milieu alcalin et rejetés à l'effluent. L'augmentation de la concentration de l'agent oxydant entraîne une plus grande quantité de produits dégradés. L'alcalinité du blanchiment ne sert pas seulement à la production de l'anion perhydroxyle mais aussi à la dissolution des produits de dégradation générés par le blanchiment. Par conséquent, l'augmentation des quantités de produits dégradés entraînera invariablement une augmentation des quantités de ces produits solubilisés qui se retrouveront dans les effluents de blanchiment. Il semble que la force de la base utilisée dans le blanchiment ait un impact

sur le niveau de COT, l'hydroxyde de sodium étant une base forte génère une plus grande quantité de COT comparativement aux borates et carbonates. Les résultats de COT que nous avons obtenus dans cette étude sont comparables à ceux cités par Ye et al [7] sur les pâtes thermomécaniques de résineux blanchies au peroxyde et au percarbonate. Cependant nous remarquons que la quantité de COT générée par le blanchiment de la pâte désencrée (9 à 16 kg/t) est inférieure à celle du blanchiment d'une pâte vierge (15 à 26 kg/t).

L'analyse de tous les résultats cumulés dans cette première partie de cette étude montre que le peroxyde, le perborate ainsi que le percarbonate sont en mesure d'améliorer le niveau de blancheur de la pâte désencrée. Cependant, nous observons que le gain de blancheur moyen réalisé pour la pâte désencrée (5 points pour 3% de peroxyde) est inférieur à celui obtenu pour les pâtes mécaniques (13 points pour 3% de peroxyde). Le blanchiment permet d'atténuer la teinte jaune de la pâte, cependant l'utilisation de perborate ou de percarbonate atténue de façon moins accentuée cette teinte comparativement au peroxyde. Nous observons que le blanchiment oxydant n'a aucun impact sur la concentration effective d'encre résiduelle. Toutefois, l'alcalinité utilisée dans le blanchiment oxydant permet d'améliorer certaines propriétés physiques telles que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement.

L'utilisation d'agent oxydant permet de réduire le taux de matières extractibles présent dans la pâte ce qui pour effet de réduire l'opacité des papiers. Cependant, le niveau de carbone organique total présent dans l'effluent sera augmenté, les générateurs de peroxyde générant des quantités inférieures comparativement au peroxyde.

4.2 Partie 2 – Hyper lavage de la pâte désencrée

Suite aux résultats obtenus dans la première partie de cette étude, nous avons observé que le niveau de blancheur réalisé est faible (64,4% ISO) en comparaison avec une pâte mécanique, par contre, ce dernier est comparable à celui obtenu par Lapierre et al. [20] (66,9% ISO). Afin de comprendre la faible efficacité du blanchiment oxydant, nous avons émis trois hypothèses pour tenter de déterminer les causes :

- 1) Le traitement au DTPA n'est pas suffisamment efficace pour éliminer complètement les ions métalliques.
- 2) Les valeurs de ERIC mesurées (300 ppm) révèlent un niveau d'encre résiduelle trop élevé, impliquant une existence des contaminants d'encre détachés restant dans la pâte blanchie, qui ne sont pas enlevés lors du désencrage et du blanchiment. Il est également possible que cette encre résiduelle masque la blancheur.
- 3) Temps de rétention du blanchiment est trop long.

Dans cette deuxième partie, nous procéderons à un hyper lavage de la pâte désencrée afin de diminuer si possible la concentration effective d'encre résiduelle. De plus, nous mesurerons les niveaux des ions métalliques afin d'établir l'efficacité de la chélation du DTPA. Suite à ces prétraitements, nous procéderons au blanchiment avec le peroxyde, le perborate et le percarbonate afin de mesurer les impacts du blanchiment oxydant. Les analyses des résultats, nous permettront d'évaluer l'effet des différents oxydants sur les propriétés optiques (blancheur ISO, coordonnée de couleur b^* , ERIC), sur les matières extractibles et sur certains paramètres environnementaux (COT, DCO).

La comparaison des différents résultats sera effectuée sur quatre différentes pâtes soient :

- Pâte désencrée
- Pâte désencrée + DTPA
- Pâte lavée
- Pâte lavée + DTPA

4.2.1 Cendres et ions métalliques

Le tableau 4.1 montre que l'étape d'hyper lavage de la pâte désencrée réduit significativement le taux de cendres, une réduction de 8,30% à 0,89% est obtenue. La chélation au DTPA n'a pas d'impact sur le taux de cendres.

Tableau 4.1 Taux de cendres pour les différentes pâtes non blanchies

Pâte non blanchie	Taux de cendres, %
Desencrée	8,30 ± 0,08
Désencrée + DTPA	8,01 ± 0,08
Hyper lavage	0,89 ± 0,08
Hyper lavage + DTPA	0,88 ± 0,08

Théoriquement, les métaux tels que le manganèse, le cuivre, le fer sont responsables de la décomposition du peroxyde. Toutefois, les analyses ont montré que les concentrations du manganèse et du cuivre des différentes pâtes étaient sous forme de trace. Les résultats du tableau 4.2 nous montrent que la chélation au DTPA de la pâte désencrée n'est pas efficace pour éliminer le fer présent dans la pâte. Ces résultats concordent avec ceux de Brogdon [41] et Park [42] qui ont montré qu'il est très difficile de séquestrer le fer d'une pâte désencrée avec des agents chélatants. Le fer étant lié en majorité aux fines et partiellement adsorbé sur les charges minérales présentes dans la pâte désencrée.

Par contre, l'hyper lavage de la pâte désencrée permet de diminuer significativement le taux de fer qui initialement est de 115 ± 4 mg/kg pour être réduit à 43 ± 6 mg/kg. Nous supposons donc que le fer est lié aux fines qui ont été éliminées de la pâte lors de l'étape d'hyper lavage. On rapporte dans la littérature [32] que le fer possède une affinité notable pour les fines.

Tableau 4.2 Taux de fer pour les différentes non blanchies

Concentration (mg/ kg)	Désencrée	Désencrée + DTPA	Hyper lavée	Hyper lavée + DTPA
Fe	115 ± 4	109 ± 8	43 ± 6	40 ± 6
Cu	0,04	0,04	0,01	0,02
Mn	0,01	0,01	0,00	0,01

4.2.2 Efficacité des différents traitements sur les propriétés optiques

4.2.2.1 Blancheur ISO

La figure 4.12 montre que l'hyper lavage de la pâte désencreée améliore la blancheur initiale de la pâte de 57,5% à 61,1% ISO probablement due à une réduction de la concentration effective de l'encre résiduelle tandis que l'étape de chélation au DTPA n'a aucun impact sur la blancheur. Tous les blanchiments oxydants sont comparés pour une concentration de 3% de peroxyde équivalent. Les résultats montrent que le blanchiment de la pâte hyper lavée avec les différents agents oxydants est plus efficace que le blanchiment de la pâte désencreée, des gains de blancheur moyens de 11 points ont été obtenus comparativement à 4 points pour la pâte désencreée non blanchie. Dans ce cas-ci, le peroxyde et les générateurs de peroxyde ont la même efficacité. Ce meilleur rendement est sûrement du au fait que l'hyper lavage permet dans un premier temps de réduire significativement le taux de fer permettant par la même occasion d'augmenter l'efficacité des agents oxydants; et dans un deuxième temps de réduire possiblement la concentration effective d'encre résiduelle.

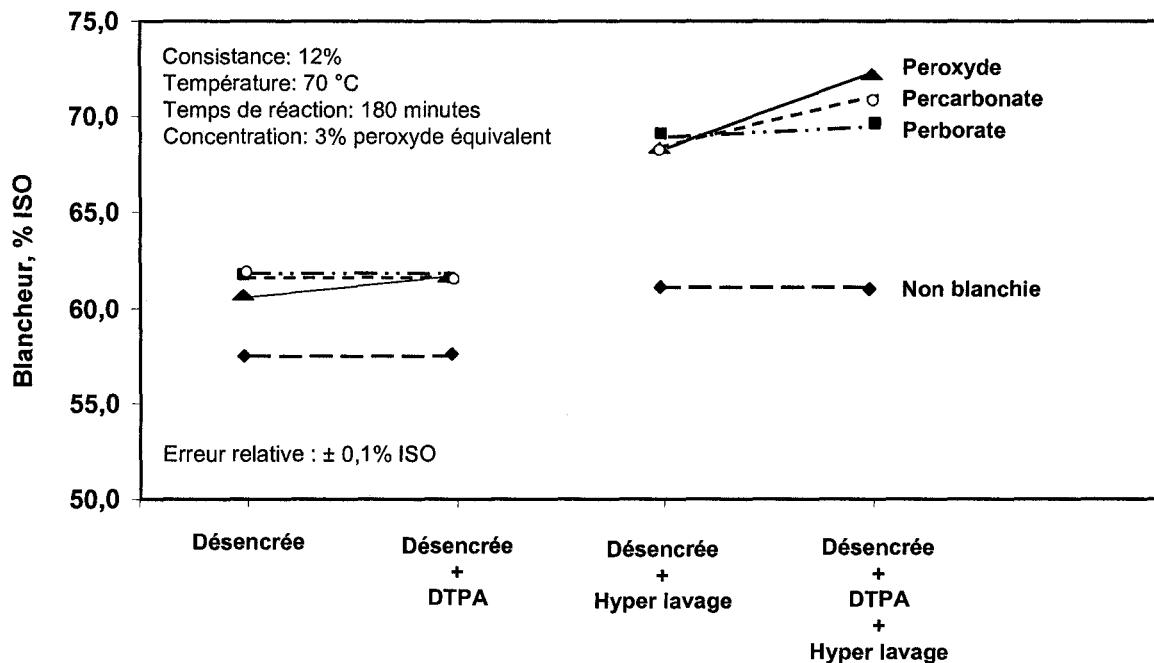


Figure 4.12 Niveau de blancheur après différents prétraitements

L'efficacité de blanchiment de la pâte désencrée et prétraitée au DTPA n'est pas supérieure si on la compare aux résultats obtenus sur de la pâte désencrée sans prétraitement au DTPA, le taux de fer restant constant et la probabilité que la valeur de l'encre résiduelle reste inchangée sont probablement des éléments qui limitent l'efficacité du blanchiment oxydant. Le traitement au DTPA de la pâte hyper lavée et le blanchiment oxydant permettent de réaliser de meilleurs niveaux de blancheur de 72,2% - 69,6% - 70,9% respectivement pour le peroxyde, le perborate et le percarbonate. Dans le cas du peroxyde, le gain de blancheur obtenu est légèrement plus élevé que les deux autres agents oxydants.

4.2.2.2 Coordonnée de couleur b*

La figure 4.13 montre que l'étape d'hyper lavage de la pâte désencrée provoque des valeurs plus élevées en ce qui concerne la coordonnée de couleur b*. La teinte grise de la pâte désencrée non blanchie permet d'obtenir de plus faibles valeurs de b*. Cependant, la teinte beaucoup plus claire de la pâte hyper lavée fait ressortir cette teinte jaune qui se traduit par une augmentation de la valeur b*. En outre, l'atténuation de la teinte jaune est encore une caractéristique des pâtes désencrées et elle est inversement proportionnelle à la concentration d'encre résiduelle [20].

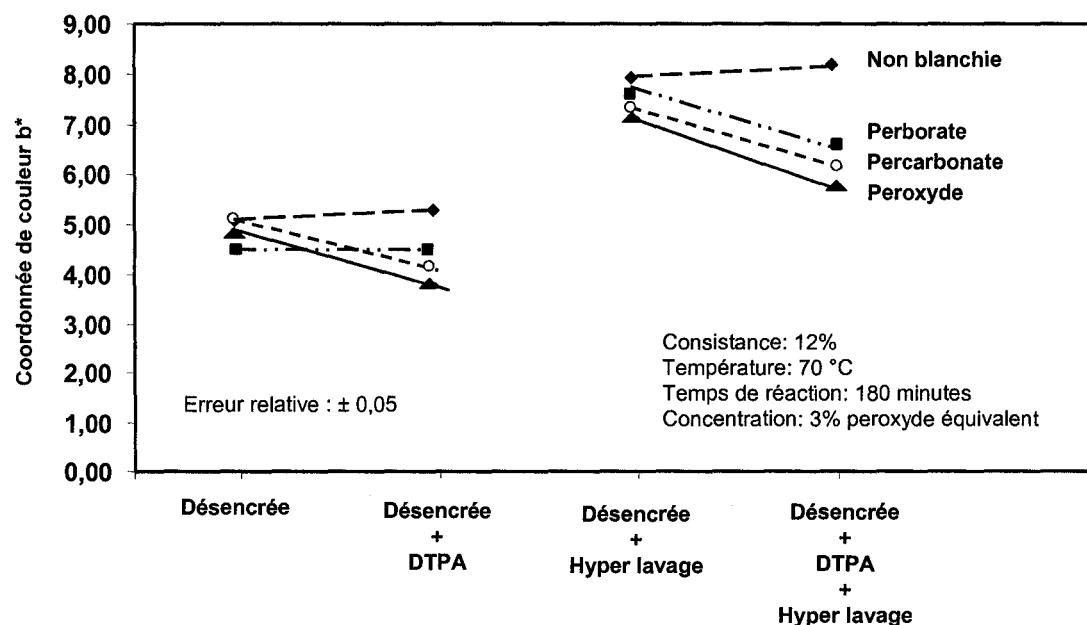


Figure 4.13 Coordonnée de couleur b* après différents prétraitements

Dans tous les stades, le blanchiment atténue la teinte jaune de la pâte, comme observé et discuté dans la partie 1. Les traitements au DTPA et le blanchiment oxydant atténuent la teinte jaune de la pâte blanchie. Le blanchiment de la pâte hyper lavée et prétraitée au DTPA avec le peroxyde et le percarbonate permettra d'obtenir de plus faibles valeurs de b* comparativement au perborate.

4.2.2.3 Concentration effective d'encre résiduelle (ERIC)

La figure 4.14 montre clairement que l'étape d'hyper lavage de la pâte désencrée est très efficace quant à la réduction significative de la concentration effective d'encre résiduelle, des diminutions des valeurs de ERIC de 300 ppm à 98 ppm sont obtenues. Lors de l'étape de l'hyper lavage de la pâte désencrée, les particules d'encre libre encore redéposées sur les fibres («Free ink») sont lavées et enlevées de la pâte.

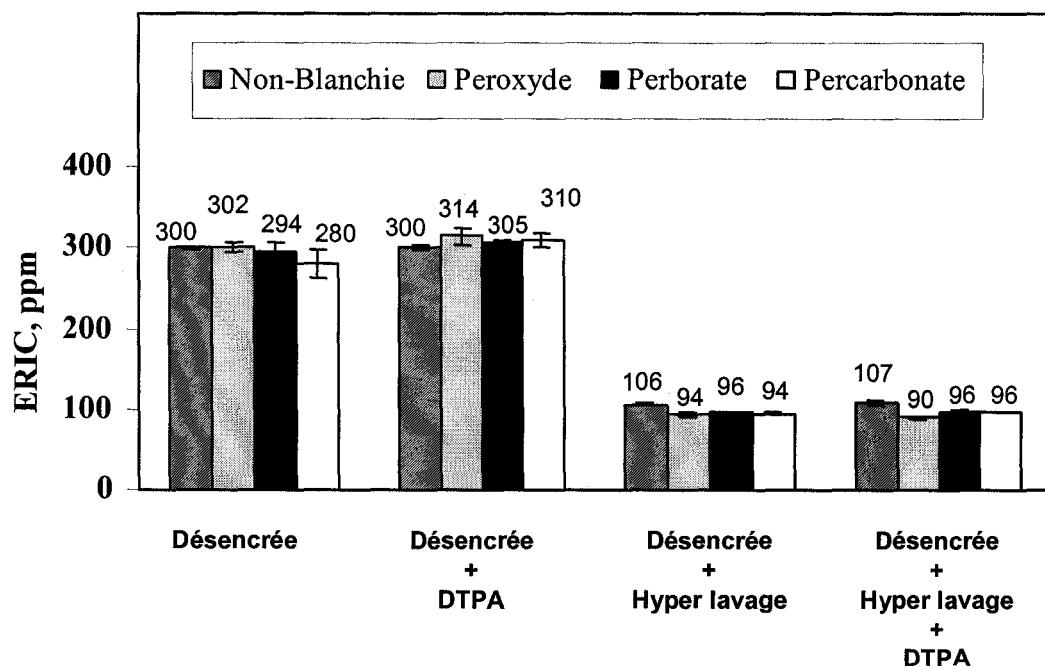


Figure 4.14 ERIC après différents prétraitements

Les blanchiments oxydants des pâtes désencrée ou désencrée + DTPA n'ont aucun impact sur les valeurs de ERIC. Cependant, les blanchiments des pâtes hyper lavée ou hyper lavée

+ DTPA permettent de réduire très légèrement les concentrations d'encre résiduelle. Les produits chimiques de la liqueur de blanchiment (NaOH , Na_2SiO_3 ou SPB, SPC) peuvent aider encore au détachement et fractionnement supplémentaire des particules d'encre et s'il en est ainsi, il est très possible qu'en plus des particules plus petites de « Free ink » ayant résisté à l'hyper lavage, ces réactifs se soient attaqués aux particules de « Bound ink » qui sont considérées « impossible à détacher » ! Le traitement subséquent de la pâte hyper lavée au DTPA n'a pas effet sur la concentration d'encre résiduelle.

4.2.2.4 Consommation d'agent oxydant

La figure 4.15 montre la consommation des différents agents oxydants pour tous les types de pâtes. Le traitement au DTPA éliminant partiellement les ions métalliques inhibe la réaction de décomposition du peroxyde et permet la réduction de la consommation du peroxyde dans la réaction de blanchiment.

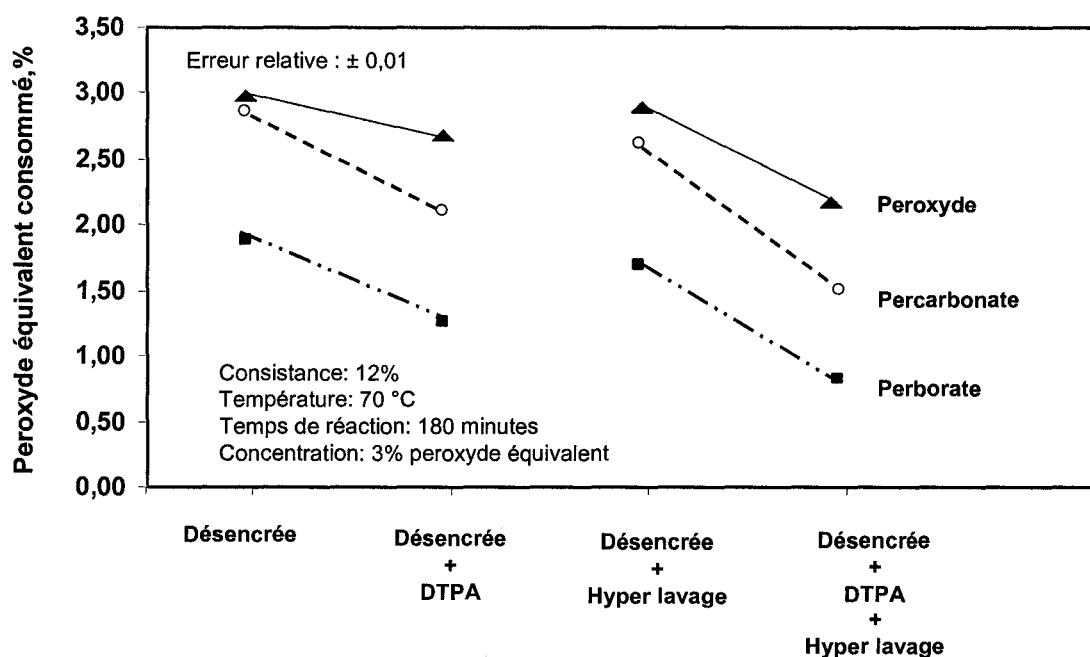


Figure 4.15 Consommation de peroxyde équivalent après les différents prétraitements

Même si le taux de fer n'est pas diminué suite à la chélation au DTPA, ce dernier permet sûrement de stabiliser les ions métalliques présents lors de la réaction de blanchiment et permet une moins grande consommation de peroxyde.

L'hyper lavage a éliminé une quantité appréciable de fer par le drainage effectué suite au lavage. Cependant, la présence d'une certaine quantité de fer et l'absence de stabilisant des ions métalliques provoque une très grande consommation du peroxyde.

Dans tous les cas, les blanchiments au perborate consomment beaucoup moins de peroxyde par rapport aux blanchiments au peroxyde et au percarbonate. Le perborate sera consommé à 0,83% pour le blanchiment de la pâte hyper lavée + DTPA et une blancheur résultante de 69,6% ISO sera obtenue. Cependant, le peroxyde et le percarbonate produiront de meilleures blancheurs [72,2% - 70,9% ISO] mais avec des consommations de peroxyde supérieures [1,54% - 2,14%].

4.2.3 Matières extractibles et paramètres environnementaux (COT, DCO)

4.2.3.1 Matières extractibles

La figure 4.16 montre les taux de matières extractibles des différentes pâtes blanchies avec le peroxyde, le perborate et le percarbonate. Nous observons que l'étape d'hyper lavage de la pâte désencrée permet une réduction significative des matières extractibles de 0,53% à 0,34% soit une diminution de 36%. Il semble que les fibres fines qui ont été enlevées lors de l'étape de l'hyper lavage contenaient une quantité appréciable de matières extractibles et que la grande quantité d'eau utilisée pour l'hyper lavage a permis de procéder à l'extraction des matières extractibles.

De plus, les résultats indiquent que les blanchiments oxydants de la pâte désencrée ou désencrée + DTPA réduisent de façon similaire le contenu en matières extractibles de 0,52% à une valeur moyenne de 0,41%, représentant une diminution de 21%. Cependant suite à l'hyper lavage de la pâte désencrée, les différents blanchiments oxydants ont très

peu d'impact sur le contenu en matières extractibles. Les matières extractibles présentes dans la pâte hyper lavée ont donc résistées à l'oxydation en milieu alcalin.

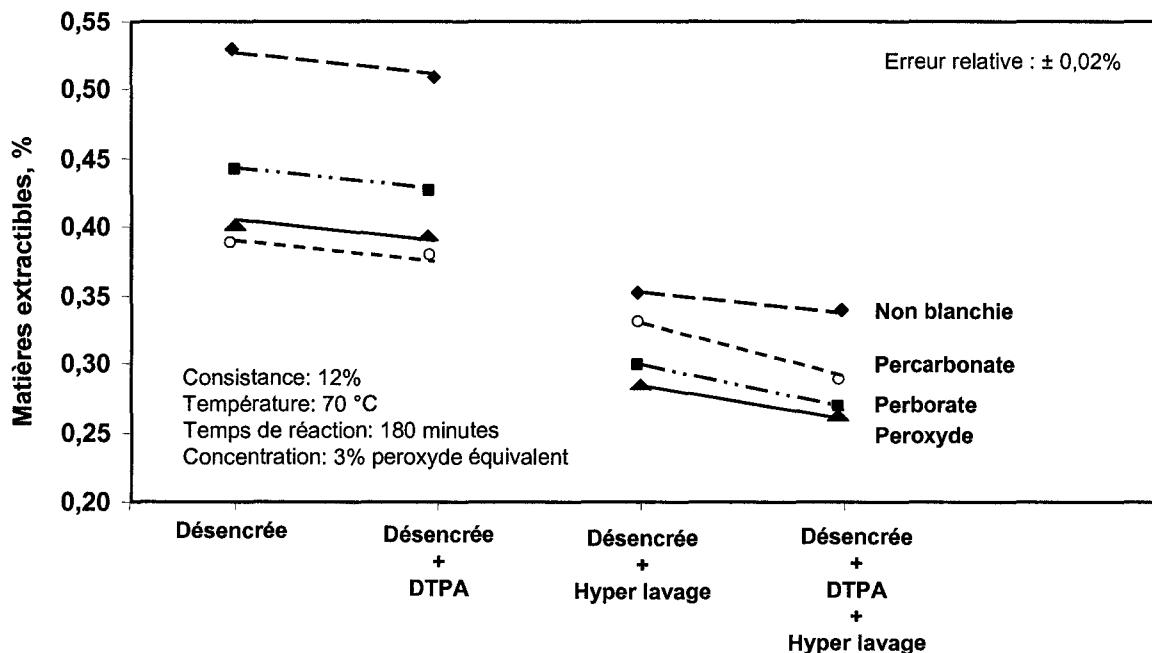


Figure 4.16 Matières extractibles après différents prétraitements

Nous notons aussi que le prétraitement au DTPA et les blanchiments oxydants de ces pâtes n'ont pas d'impact sur le taux des matières extractibles. Puisque les traitements au DTPA ont pour effet d'empêcher les ions métalliques de former des complexes avec les matières extractibles de la pâte non blanchie et d'un autre côté de minimiser la décomposition du peroxyde qui produit de l'oxygène réagissant avec les extractibles pendant le blanchiment, par conséquent, les taux des matières extractibles de la pâte non blanchie et blanchie demeurent constants.

4.2.3.2 Impact environnemental (COT, DCO)

La figure 4.17 présente les valeurs de carbone organique total présent dans les effluents suite aux différents blanchiments avec le peroxyde, le perborate et le percarbonate. Les

extractibles dégradés lors du blanchiment au peroxyde font partie des matières organiques dissoutes et envoyées aux effluents [43]. Comme cela a été discuté dans la section 4.2.3.1, l'hyper lavage diminue le taux des matières extractibles de la pâte non blanchie. Par conséquent, lors du blanchiment avec les agents en milieu alcalin, la quantité des extractibles dissous est inférieure à celle observée pour les extractibles dissous pour la pâte désencree et la pâte désencree + DTPA.

Ce qui aura comme impact d'obtenir des niveaux de COT inférieurs pour les pâtes hyper lavées comparativement aux pâtes désencreées. Par exemple, le blanchiment au peroxyde de la pâte désencree génère 11,5 kg/adt comparativement à 7,2 kg/adt pour la pâte hyper lavée.

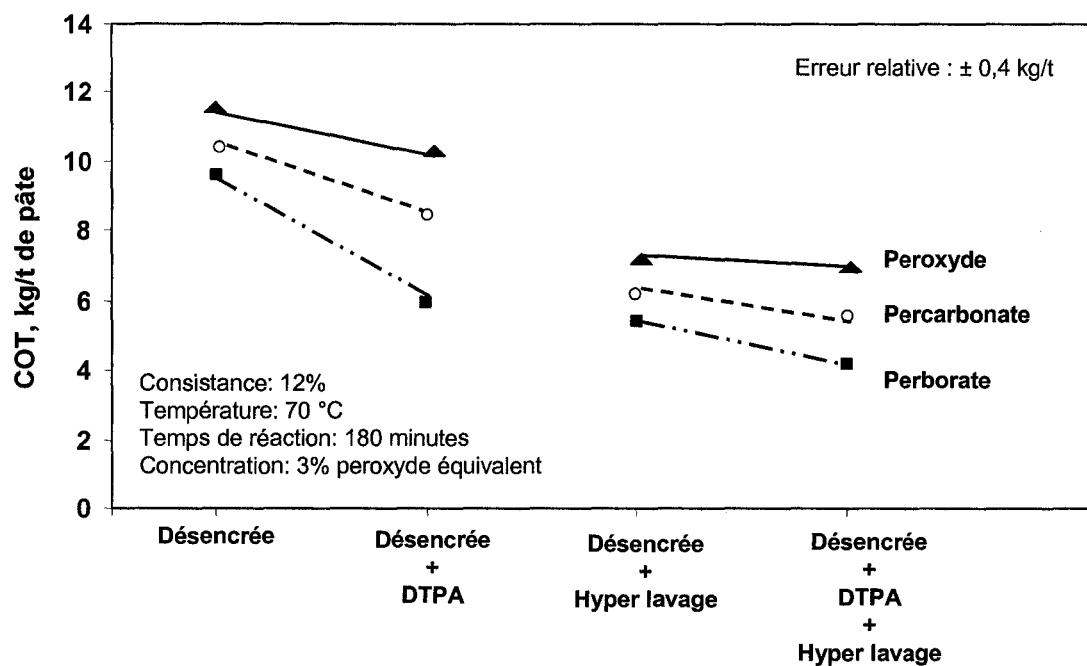


Figure 4.17 Carbone organique total pour les différents effluents

Contribuant au COT, il y a encore des hydrates de carbone dégradés qui sont dissous en milieu alcalin et rejetés au l'effluent (section 2.6). Le traitement au DTPA influence les hydrates de carbone ainsi que les matières extractibles car il inhibe la décomposition du peroxyde produisant des radicaux hydroxyles et de l'oxygène dont le premier est un agent oxydant puissant s'attaquant aux hydrates de carbone (section 2.1.1.3), et tous les radicaux et l'oxygène oxydent les extractibles (section [2.4]). Par contre, la dégradation des hydrates

de carbone lors du blanchiment n'est pas influencé par l'hyper lavage ce qui contribue à maintenir les niveaux de COT. Toutes ces analyses expliquent la réduction de la charge de COT observée au stade du traitement au DTPA de la pâte désencrée (10,3 : 5,9 : 8,5 kg/adt respectivement pour P : SPB : SPC) versus la pâte désencrée (11,5 : 9,6 : 10,4 kg/adt respectivement pour P : SPB : SPC).

Nous observons de manière générale que l'utilisation de perborate ou de percarbonate dans le blanchiment permet d'obtenir des valeurs inférieures à celles obtenues par le peroxyde. Ces réductions semblent être liées à l'utilisation de bases moins fortes comme le borate et le carbonate comparativement à une base forte telle que l'hydroxyde de sodium. Le perborate utilisé dans le blanchiment de la pâte hyper lavée + DTPA permet de générer la plus faible valeur de COT soit 4,2 kg/adt.

La figure 4.16 montre les mesures de demande chimique en oxygène (DCO) pour tous les blanchiments oxydants des différentes pâtes et nous permettra de donner d'autres informations sur les composés présents dans les effluents en plus du carbone organique.

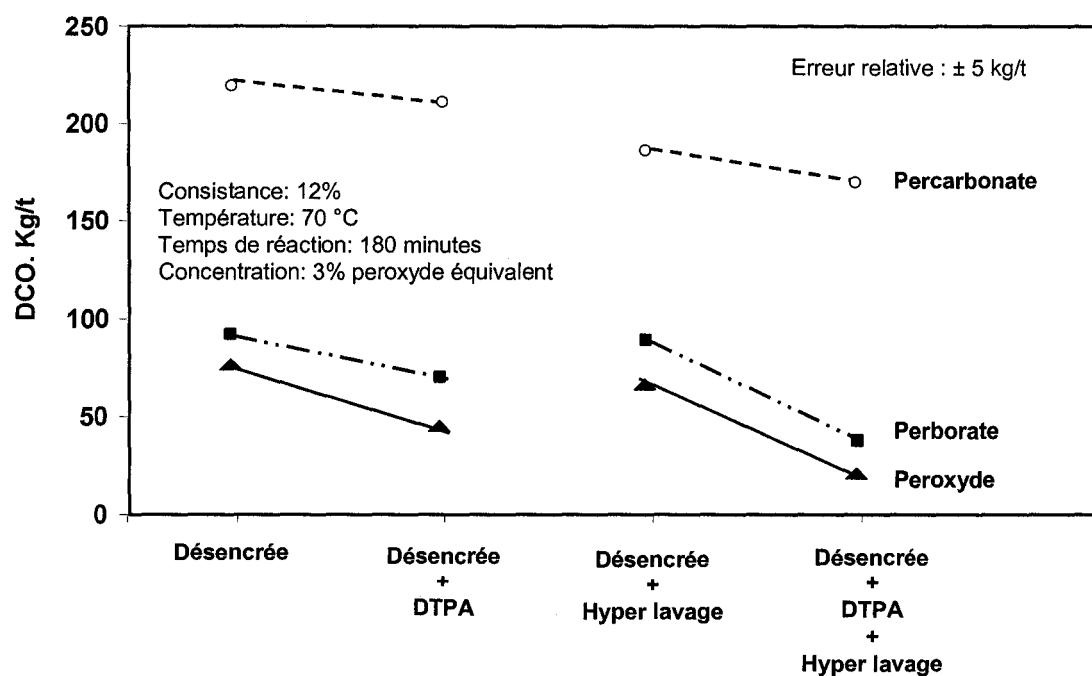


Figure 4.18 Demande chimique en oxygène pour les différents effluents

Comme il a été discuté précédemment, le traitement au DTPA permet qu'il y ait moins d'hydrate de carbone dégradé ce qui entraîne une moins grande quantité de matière organique dissoute en milieu alcalin et rejetée à l'effluent, ce qui contribue à réduire de façon significative les valeurs de DCO par rapport à des pâtes qui n'ont pas été prétraitées au DTPA. Ce phénomène est également observé au stade d'hyper lavage qui contribue à l'élimination partielle des métaux, le traitement au DTPA qui suit inhibe les métaux restants réduisant par le fait même l'action de décomposition du peroxyde. Ainsi les valeurs de DCO pour la pâte hyper lavée + DTPA (19,2 : 37,4 kg/adt pour P : SPB) sont inférieures à celles observées pour la pâte hyper lavée (65,8 : 87,9 kg/adt pour P : SPB).

D'autre part, nous observons que le blanchiment au percarbonate génère une très grande charge à l'effluent en ce qui concerne la DCO, tandis que le blanchiment au perborate génère une valeur légèrement supérieure comparativement au blanchiment au peroxyde. Ces différences dans les valeurs de DCO sont probablement reliées aux différentes sources d'alcalinité utilisées dans le blanchiment [43]. La base forte (hydroxyde de sodium) du blanchiment au peroxyde provoque de faibles valeurs de DCO tandis que les bases plus faibles (borate et carbonate) des blanchiments au perborate et au percarbonate provoquent de plus grandes valeurs de DCO. De plus nous avons remarqué que la neutralisation des pâtes blanchies au perborate et au percarbonate nécessite une plus grande quantité de métabisulfite de sodium [32], ce qui entraîne nécessairement une augmentation de la charge en DCO puisqu'il faudra plus d'oxydation chimique due à l'addition supplémentaire de métabisulfite. Dans le cas du percarbonate, une quantité excessive de métabisulfite est rejetée et retrouvée à l'effluent [7]. L'utilisation de générateurs de peroxyde semble former un milieu tampon ce qui fait en sorte que les changements de pH sont difficiles à obtenir.

Les résultats de cette deuxième partie de l'étude démontrent que l'étape d'hyper lavage permet de réduire significativement le contenu en fer et la concentration effective d'encre résiduelle. Ceci permet dans un premier temps d'améliorer le niveau de blancheur de la pâte hyper lavée et d'augmenter l'efficacité des différents agents oxydants. Le perborate permet d'obtenir une blancheur de 69,6% ISO pour une faible consommation de 0,83% de peroxyde équivalent. Cependant, le peroxyde et le percarbonate produiront de meilleures blancheurs [72,2% - 70,9% ISO] mais avec des consommations de peroxyde supérieures

[1,54% - 2,14%]. L'hyper lavage aura pour impact de réduire le taux de matières extractibles présent dans la pâte et générera moins de carbone organique total dans l'effluent de blanchiment mais influencera très peu le niveau de demande chimique en oxygène.

Chapitre 5 - Conclusion

Les générateurs de peroxyde tels que le perborate et le percarbonate représentent une alternative intéressante lorsque l'on les compare avec le peroxyde dans le blanchiment des pâtes désencrées de vieux papiers journaux et magazines. La température utilisée dans le blanchiment limite cependant la réactivité du perborate et devrait donc diminuer l'efficacité de blanchiment de cet agent. Pourtant, la blancheur obtenue avec le perborate se rapproche de celle obtenue avec le peroxyde et le percarbonate.

La pâte que nous avons utilisée pour faire les essais a subit une étape de désencrage par flottation et un prétraitement au DTPA ayant pour effet d'éliminer partiellement l'impact des ions métalliques qui sont responsables de la dégradation du peroxyde.

Les résultats de la première partie de cette étude montre que le peroxyde, le perborate ainsi que le percarbonate sont en mesure d'améliorer le niveau de blancheur de la pâte désencrée. Cependant, le gain de blancheur moyen réalisé pour la pâte désencrée (5 points pour 3% de peroxyde) est inférieur à celui obtenu pour les pâtes mécaniques (13 points pour 3% de peroxyde). Le blanchiment oxydant n'a aucun impact sur la concentration effective d'encre résiduelle. Cependant, l'alcalinité utilisée dans le blanchiment oxydant permet d'améliorer certaines propriétés physiques telles que la longueur de rupture et l'indice d'éclatement. Le blanchiment oxydant permet de réduire le taux de matières extractibles présent dans la pâte ce qui pour effet de réduire l'opacité des papiers. Cependant, le niveau de carbone organique total présent dans l'effluent sera augmenté, les générateurs de peroxyde générant des quantités inférieures comparativement au peroxyde.

Suite aux résultats obtenus dans la première partie de cette étude, nous observons que le niveau de blancheur réalisé est faible (64,4% ISO). Afin de comprendre cette faible efficacité du blanchiment oxydant, nous avons émis différentes hypothèses pour tenter de déterminer les causes :

- le traitement au DTPA n'est pas suffisamment efficace pour éliminer complètement les ions métalliques

- les valeurs de ERIC mesurées (# 300 ppm) révèlent un niveau d'encre résiduelle trop élevé, impliquant une existence des contaminants d'encre détachés restant dans la pâte blanchie, qui ne sont pas enlevés lors du désencrage et du blanchiment. Il est peut-être possible que cette encre résiduelle masque la blancheur.

Dans la deuxième partie, nous procémons à un hyper lavage de la pâte désencrée afin de diminuer si possible la concentration effective d'encre résiduelle.

Les résultats montrent que l'étape d'hyper lavage décroît significativement la concentration effective d'encre résiduelle de 300 à 106 ppm, ce qui a pour effet d'améliorer le niveau de blancheur de 57,5% à 61,1% ISO. De plus, de meilleures efficacités de blanchiment ont été réalisées, des gains de blancheur de 11 points comparativement à 4 points ont été obtenus. Le traitement au DTPA de la pâte hyper lavée et le blanchiment oxydant permettent de réaliser les meilleurs niveaux de blancheur de 72,2% - 69,6% - 70,9% respectivement pour le peroxyde, le perborate et le percarbonate. Cependant, c'est le blanchiment au perborate qui consommera le moins de peroxyde équivalent 0,83% comparativement à [1,54% - 2,14%] respectivement pour le peroxyde et le percarbonate. L'hyper lavage aura pour impact de réduire le taux de matières extractibles présent dans la pâte et générera moins de carbone organique total dans l'effluent de blanchiment mais influencera très peu le niveau de demande chimique en oxygène.

Tous ces résultats semblent indiquer que de plus faibles concentrations effectives d'encre résiduelle sont bénéfiques quant à l'efficacité du blanchiment oxydant et que le fer doit être localisé dans les matières fines de la pâte puisque le contenu de cet ion a été grandement réduit lors de l'étape de l'hyper lavage.

Pour les travaux futurs de ce projet, nous proposons :

- L'évaluation du rendement massique de l'étape d'hyper lavage de la pâte désencrée
- L'évaluation du blanchiment avec le perborate à 80°C
- L'évaluation des propriétés de résistance des pâtes hyper lavées et hyper lavées + DTPA

- L'évaluation du blanchiment de la pâte hyper lavée + DTPA sur les contaminants d'encre résiduelle attachée par la mesure de la concentration de « Bound ink »
- L'utilisation de tamis de différentes grosseurs afin d'optimiser le rendement de l'enlèvement de l'encre et de minimiser les pertes en fibres.

Chapitre 6 - Références bibliographiques

- 1- Toninelli, G., « Sodium percarbonate as bleaching agent in detergent powders », *Tenside Detergents* 15 (5): 252-258 (1978).
- 2- Leduc, C., Roussel, M., Daneault, C., Robert, S., « Bleaching of a mechanical pulp with sodium percarbonate and amineborane – Bleaching response and brightness stability », *The 86th Annual Meeting, PAPTAC, Book C*, p.199-124 (2000).
- 3- Launois, A-M., Leduc, C., Daneault, C., « Nouveaux agents oxydants utilisés dans le désencrage : peroxyde activé, perborate – Efficacité et effet sur l'environnement », *Conférence Technologique Estival, Québec*, p.71-77 (1997).
- 4- Leduc, C., Sain, M. M., Daneault, C., Lanouette, R., Valade, J.L., « Peroxide – activated peroxide – perborate: Which one to use and where to add it in the bleaching of mechanical pulp», *Pulping Conference, TAPPI Proceeding*, p.471- 476 (1977).
- 5- Carré, B., Galland G., Vernac Y., Suty H., « The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading », *review of ATIP 50(3)*, p.101-109 : May/June, 1996.
- 6- Leduc, C., Launois, A. M., Chabot, B., Daneault, C., « Use of oxidizing agents in the deinking of old newspapers: activated peroxide, perborate – Efficiency and impact on environment », *Progress in Paper Recycling* 12 (4):10-15 (2003).
- 7- Ye, H., « Efficacité du blanchiment au peroxyde et au percarbonate des pâtes mécaniques – Impact sur l'environnement », *M. Sc. Pâtes et Papiers, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières* (2004).
- 8- Dence, C. W., Reeve, D. W., « Pulp Bleaching: Principles and Practice », *TAPPI Press*, 1^{er} edition, p 168-170 (1996).

- 9- Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp Bleaching: Principles and Practice», Chapter III 4: Chemistry of Mechanical Pulp Bleaching, TAPPI Press, 1^{er} edition, p 169-170 (1996).
- 10- Rydholm, S. A., «Lignin-bleaching methods, Pulp Process» Interscience Publishers, New York, p.850 (1965).
- 11- Gupta, V. N., «Carbonyl chromophores in eastern groundwood» Pulp Paper Mag. Can. 73 (6); 71-72 (1972).
- 12- Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp Bleaching : Principles and Practice», Chapter V 1: Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical Pulps, TAPPI Press, 1^{er} edition, p. 459-464 (1996).
- 13- 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): 491-495 (1969).
- 14- Gellerstedt, G., Agemo, R., «The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide, Part III. The oxidation of conjugated carbonyl structures», Acta Chimica Scandinavica, B-34, p. 669-674 (1980).
- 15- Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp Bleaching : Principles and Practice», Chapter V 1: Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical Pulps, TAPPI Press, 1^{er} edition, p. 468-474 (1996).
- 16- Alexander, McK., William, R.S., « Sodium perborate and sodium percarbonate : further applications in organic synthesis », Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (4): 471- 476 (2000).
- 17- Muzart, J., «Sodium perborate and sodium percarbonate in organic synthesis», Synthesis 11 (11): 1325-1326 (1995).

- 18- Alan, E.C., Peroxides and Peroxide Compounds-Inorganic, in Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 1, 4th Edition, John Wiley & Sons, London, Vol. 18, pp.202-29 (1996).
- 19- Galland, G., Vernac, Y., Dubreuil, M., Bourson, L., «Progress in bleaching recovered paper pulps», Progress in Paper Recycling, 2 (1): 20-30 (1992).
- 20- Lapierre, L., Pitre, D., Bouchard, J., «Fines from deinked pulp: Effect of contaminants on their bleachability and on the pulp final brightness», Pulp Paper Can, 104 (8): 36-39 (2003).
- 21- Lévesque M., « Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons », Cégep de Trois-Rivières, Département des techniques papetières (1999).
- 22- Pan, G. X., «Pulp yield loss in alkaline peroxide bleaching of aspen CTMP. Part 1: Estimation and impact », Tappi J, 2 (9): 27-32 (2003).
- 23- Dorris, G., «Deinking», École Polytechnique Montréal (2002).
- 24- Ben, Y., Dorris, G. M., « Irreversible ink redeposition during repulping. Part II: OnP/OMG furnishes», J Pulp Pap Sci. 26 (8): 289-293 (2000).
- 25- Pelletier, C., « Blanchiment au peroxyde de la pâte désencrée dans un trituateur à haute consistance », M.Sc. Pâtes et Papiers, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (1992).
- 26- Lafrenière, S., Dessureault, S., « Bleaching processes for ONP/OMG, MOM, SWL and UB/OMG deinked Pulps », 80th Annual Meeting, Technical Section, CPPA, Book A, p. 41-57 (1994).
- 27- Marchildon, C., Daneault, C., Lapointe M., Pelletier, C., « Hydrogen peroxide, a plus to obtain an adequately white deinked pulp at proper tint » Pulp and Paper Canada 94 (5): .51-54 (1993).

- 28- Garceau, J. J., «Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques», Chapitre 7: Blanchiment des pâtes à haut rendement, Ed. Association canadienne des pâtes et papiers, p. 201-236 (1989).
- 29- Galland, G., Magnin, L., Carre, B., Larnicol, P., «Best use of bleaching chemicals in deinking lines», ATIP 56 (1): 10-25 (2002).
- 30- Bhardwaj, N. K., Nguyen, K .L., « Effects of bleaching on charge of deinked fibres », 7th Research Forum on Recycling, Preprints, PAPTAC, Quebec City, QC, Canada, September 27-29, p. 69-75 (2004).
- 31- Garceau, J. J., «Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques», Chapitre 9: Les pâtes mécaniques et la pollution : Un progrès ?, Ed. Association canadienne des pâtes et papiers, p. 267-279 (1989).
- 32- Leduc, C., Bellemare, M. E., Robert, S., Daneault, C., « Efficiency of new oxidizing agents (perborate, percarbonate) in the bleaching of mechanical pulp », 90th Annual meeting – Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC), p.205-209 (2004).
- 33- Arjas, A., Korpela, A., « Mechanical pine pulp – A potential fibre source concealed by resin », International Paperworld IPW, 12: 51-54 (2003).
- 34- Prasakis, J., Daneault, C., «Metal management improves peroxides bleaching of TMP», Tappi J 79 (10): 120-128 (1996).
- 35- Götsching, L., Pakarinen, H., “Recycled Fiber and Deinking”, Papermaking Science and Technology, Book 7, chapter 9, ed. Finnish Paper Engineers’ Association and Tappi, p. 316-322 (2000).
- 36- Garceau M., «Percarbonate de sodium dans le blanchiment des pâtes mécaniques», M. Sc. Pâtes et Papiers, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières (2001).

- 37- Sain M. M., Daneault C., Parenteau M., « Bleach activation of thermomechanical pulp », The Canada Journal of Chemical Engineering, Vol.75, p.62-69 (1977).
- 38- Leduc, C., Sain, M. M., Daneault, C., «Use of new oxidizing agents (peroxide-activated peroxide-perborate) for the bleaching of mechanical pulp», Pulp and Paper Canada 102 (1): 34-38 (2001).
- 39- Read, B. R., «Selection of chemicals within a modern deinking plant», Paper Technology and Industry 26 (7): 339-344 (1985).
- 40- Baumgarten, H. L., Grossman, H., Weigl, J., «State of development of deinking- a key technology for waste-paper utilization», Das Papier 42 (10A): V166-V177 (1988).
- 41- Brogdon, B. N., Thompson, T. K., Hale, K., «Enhancing high temperature peroxide bleaching of mixed office waste (MOW) using formulated bleach stabilizers» Proceedings of the 1998 Tappi Pulping Conf, Part 2, p. 547-557 (1998).
- 42- Park, J. S., Yoon, B. H., «Effect of heavy metal residues in mechanical pulp on color reversion», Tappi J. 27 (1): 41-48 (1995).
- 43- Pykäläinen, J., Lehto, J., Nyström, M., «COD decrease with new alkalis in peroxide bleaching of mechanical pulps», 18th International Mechanical Pulping Conference, Oslo, June 15-17, p.154-157 (1993).
- 44- Linck, E., Mayr, H., Siewert,m W. H., «The Escher Wyss concept of deinking units», Das Papier 36 (4): 176-181 (1982).