

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR

DANIÈLE CARON

SÉQUENCES DE BLANCHIMENT POUR UNE PÂTE

THERMOMÉCANIQUE DE SAPIN/ÉPINETTE

DÉCEMBRE 1998

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 remercie mon directeur de thèse, Claude Daneault, qui m'a aidé, particulièrement dans la complétion du mémoire et le soutien à compléter cette maîtrise. Je remercie mon co-directeur de thèse, Michel Barbe, pour m'avoir donné la possibilité de faire une maîtrise en pâtes et papiers.

Je remercie mademoiselle Sophie Janknecht, pour l'aide dans l'analyse et l'interprétation des résultats.

Je remercie Kvaerner Hymac Inc, pour l'aide financière dans ce projet de recherche.

Je remercie ma famille et mes amis (es) pour le soutien durant ce projet.

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude était de déterminer les possibilités de blanchiment de plusieurs agents réducteurs et oxydants pour les pâtes mécaniques et chimico-mécaniques. Les agents ont été étudiés seuls ou en combinaison en deux ou trois stades. Les agents chimiques étudiés étaient le borohydrure de sodium (B), une combinaison de borohydrure et sulfite de sodium (SB), l'acide formamidine sulfinique (FAS) et les peroxyacides.

Dans un premier temps, les variables significatives de blanchiment pour chacun des agents étudiés, ont été déterminées à partir d'une revue de la littérature. Puis, basé sur un design expérimental, les conditions de blanchiment ont été optimisées en terme de température, du temps de rétention, de la consistance et de la charge d'agent chimique. Plusieurs séquences de blanchiment multistades ont été étudiées en utilisant les conditions optimales déterminées avec le design expérimental. Ces différents procédés de blanchiment ont subséquemment été comparés en terme de charges chimiques, pour atteindre une blancheur maximale ainsi qu'une réduction de la coordonnée de couleur b^* .

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
RÉSUMÉ.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE D'ABRÉVIATIONS.....	xiii
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	 1
1.1 Blanchiment des pâtes mécaniques.....	1
 CHAPITRE 2 THÉORIE	 2
2.1 Prétraitement de la pâte.....	2
2.1.1 Prétraitement au DTPA.....	2
2.1.2 Lavage acide.....	3
2.2 Chimie du blanchiment.....	3
2.2.1 Peroxyde d'hydrogène (P).....	4
2.2.2 Acide formamidine sulfinique (FAS).....	6
2.2.3 Hydrosulfite de sodium (Y).....	7
2.2.4 Borohydrure de sodium (B).....	8
2.2.5 Borol et peroxyde en mélange (BP).....	10
2.2.6 Sulfite de sodium et borol en mélange (SB).....	10
2.2.7 Peracides (Px, Pa, Pxa).....	12
 CHAPITRE 3 DESCRIPTION DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	 16
3.1 Prétraitement de la pâte.....	16
3.1.1 Prétraitement au DTPA.....	16
3.1.2 Lavage acide.....	16
3.2 Blanchiment en un stade.....	17

3.2.1	Peroxyde d'hydrogène (P).....	17
3.2.2	Acide formamidine sulfinique (FAS).....	17
3.2.3	Hydrosulfite de sodium (Y).....	18
3.2.4	Borohydrure de sodium (B).....	18
3.2.5	Borol et sulfite de sodium en mélange (SB).....	18
3.2.6	Peroxyde d'hydrogène et Borol en mélange (BP).....	18
3.3	Blanchiment en deux stades.....	18
3.3.1	Peroxyde en deux stades (PP).....	18
3.3.2	Peroxyde suivi d'un stade d'hydrosulfite (PY).....	19
3.3.3	Peroxyde suivi d'un stade au FAS (P (FAS)).....	19
3.3.4	Borol seul ou en mélange avec le sulfite suivi d'un stade de peroxyde (BP, (SB)P).....	19
3.3.5	Deux stades de peroxyde avec ajout de Borol en mélange à l'un ou l'autre des stades de peroxyde ((BP) P, P(BP)).....	19
3.3.6	Peroxyde avec ajout d'anhydride acétique (Pa).....	20
3.3.7	Traitement à l'acide de Caro suivi d'un stade au peroxyde (PxP).....	20
3.3.7.1	Production de l'acide de Caro (Px).....	20
3.3.7.2	Blanchiment en deux stades (PxP).....	20
3.3.8	Traitement aux acides peroxygénés mixtes suivi d'un stade de peroxyde (PxaP).....	21
3.3.8.1	Production de la solution de Pxa.....	21
3.3.8.2	Blanchiment en deux stades (PxaP).....	21
3.4	Blanchiment multistade.....	22
3.4.1	Peroxyde en deux stades avec ajout d'anhydride acétique après l'un ou l'autre des stades de peroxyde (PaP, PPa).....	22
3.4.2	Borol ou sulfite et Borol en mélange suivi de deux stades de peroxyde (BPP, (SB)PP).....	22
3.4.3	Peroxyde, anhydride acétique et hydrosulfite (PaY).....	23
3.4.4	Borol ou sulfite et Borol en mélange, peroxyde, hydrosulfite (BPY, (SB)PY).....	23
3.4.5	FAS ou hydrosulfite suivi de deux stades de peroxyde.....	23

3.5	Méthodes d'analyses.....	23
3.5.1	Formation des feuilles de blancheur et propriétés optiques.....	23
3.5.2	Détermination des dosages des produits chimiques.....	24
3.5.2.1	Peroxyde d'hydrogène et hydroxyde de sodium.....	24
3.5.2.2	Hydrosulfite et sulfite de sodium.....	24
3.5.2.3	Acide formamidine sulfinique (FAS).....	24
3.5.2.4	Borohydrure de sodium.....	25
3.5.2.5	Acide de Caro.....	26
3.5.2.6	Acides peroxygénés mixtes.....	27
3.6	Méthodologie.....	27
3.6.1	Évaluation préliminaire de l'effet des divers paramètres impliqués dans le blanchiment.....	28
3.6.2	Élaboration d'un plan statistique (design expérimental).....	28
3.6.2.1	Borohydrure de sodium (B).....	29
3.6.2.2	Borol et sulfite de sodium en mélange (SB).....	30
3.6.2.3	Acide formamidine sulfinique (FAS).....	35
3.6.2.4	Peroxyde d'hydrogène et acide peracétique (Pa).....	35
CHAPITRE 4 RÉSULTATS.....		40
4.1	Prétraitement de la pâte.....	42
4.1.1	Effet du DTPA et /ou lavage acide.....	42
4.2	Blanchiment au borohydrure de sodium (B).....	42
4.2.1	Effet de la charge, du ratio NaOH/ NaBH ₄ , de la température, du temps, de l'agent neutralisant, de l'atmosphère et de la consistance.....	42
4.2.2	Planification statistique des essais (Design expérimental).....	50
4.2.3	Blanchiment en deux stades utilisant les conditions optimales obtenues avec le design expérimental pour le stade de Borol (BP, BPP, BPY).....	53
4.3	Blanchiment au borol et sulfite en mélange (SB).....	57
4.3.1	Effet des charges de Na ₂ SO ₃ , de NaBH ₄ et du temps de rétention.....	57
4.3.2	Planification statistique des essais (Design expérimental).....	58

4.3.3 Blanchiment en deux stades avec les conditions optimales obtenues par le design expérimental pour le stade SB ((SB)P, (SB)PP, (SB)PY).....	60
4.4 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène et borohydrure de sodium en mélange (BP).....	64
4.4.1 Effet de la charge de borohydrure de sodium, de la consistance, de la température et du temps de rétention.....	64
4.4.2 Blanchiment en deux stades avec le peroxyde d'hydrogène et le borohydrure de sodium en mélange ((BP)P, P(BP), (BP)Y).....	67
4.5 Blanchiment au FAS.....	71
4.5.1 Effet de la charge, de l'atmosphère, du ratio NaOH/FAS, du temps, de la consistance, du pH initial et de la température.....	71
4.5.2 Planification statistique des essais (Design expérimental).....	74
4.5.3 Effet du traitement interstade.....	75
4.5.4 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène et au FAS selon les conditions optimales pour le FAS (P(FAS)).....	77
4.6 Traitement à l'acide de Caro précédant un blanchiment au peroxyde (PXP).....	81
4.7 Traitement aux acides peroxygénés mixtes suivi d'un blanchiment au peroxyde (PXAP).....	84
4.8 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène et acide peracétique (PA).....	85
4.8.1 Effet de la charge, de la température, du temps et de la consistance.....	86
4.8.2 Planification statistique des essais (Design expérimental).....	91
CHAPITRE 5 ANALYSE ÉCONOMIQUE.....	94
CHAPITRE 6 CONCLUSION.....	99
CHAPITRE 7 BIBLIOGRAPHIE.....	101

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Potentiels d'oxydation des peracides utilisés.....	13
3.1	Conditions du prétraitement.....	16
3.2	Conditions de blanchiment des essais pour le borohydrure de sodium.....	30
3.3	Valeurs codées pour le design du borohydrure de sodium.....	31
3.4	Variables dépendantes du design pour le borohydrure de sodium.....	32
3.5	Conditions de blanchiment des essais pour le Borol et le sulfite.....	33
3.6	Valeurs codées pour le design de Borol et le sulfite.....	33
3.7	Variables dépendantes du design pour le Borol et le sulfite.....	34
3.8	Conditions de blanchiment des essais pour le FAS.....	35
3.9	Valeurs codées pour le design du FAS.....	36
3.10	Variables dépendantes du design pour le FAS.....	37
3.11	Conditions de blanchiment des essais pour le peroxyde et de l'anhydride acétique.....	38
3.12	Valeurs codées pour le design du peroxyde et de l'anhydride acétique.....	38
3.13	Variables dépendantes du design pour le peroxyde et de l'anhydride acétique....	39
4.1	Effet de l'agent neutralisant pour un stade de FAS.....	72
4.2	Effet de l'ordre d'addition des agents chimiques et de l'atmosphère.....	72
4.3	Effet du traitement interstade pour le blanchiment (PFAS).....	76
5.1	Coûts des produits chimiques.....	94

LISTE DES FIGURES

2.1	Structure et mécanismes de séquestration du DTPA avec les ions métalliques.....	2
2.2	Mécanismes de séquestration des ions métalliques lors d'un lavage acide.....	3
2.3	Réduction des groupements quinones et carbonyles par l'hydrosulfite.....	8
2.4	Diagramme d'écoulement pour le procédé SRP.....	11
2.5	Impact de la charge de borohydrure sur la blancheur pour le procédé SRP.....	12
3.1	Planification statistique des essais.....	29
4.1	Niveau de blancheur en fonction de la charge en produits chimiques dans un blanchiment en un et deux stades utilisant l'hydrosulfite.....	41
4.2	Relation entre la blancheur et la charge de produits chimiques pour un blanchiment en un et deux stades au peroxyde.....	41
4.3	Niveau de blancheur en fonction de la charge de peroxyde pour divers prétraitements de la pâte.....	43
4.4	Coordonnée b^* en fonction de la charge de peroxyde pour divers prétraitements de la pâte.....	43
4.5	Niveau de blancheur en fonction du peroxyde ajouté pour un blanchiment en un stade au borohydrure avec divers ratios de NaOH/NaBH ₄	45
4.6	Effet de la consistance sur la blancheur pour un stade de borohydrure.....	45
4.7	Effet du temps de réaction pour un stade de borohydrure pour une charge de 0.3% et 1.5% de NaBH ₄ et des ratios NaOH/ NaBH ₄ de 0.5 et 0.75.....	46
4.8	Effet du temps de rétention sur la blancheur pour un stade de borohydrure avec divers ratios NaOH/ NaBH ₄	46
4.9	Effet de l'agent neutralisant et du temps de rétention sur la blancheur pour un stade de borohydrure.....	48
4.10	Relation entre la blancheur et le ratio NaOH/ NaBH ₄ pour un stade de borohydrure.....	48
4.11	Relation entre la blancheur et la température pour un stade de borohydrure.....	49
4.12	Effet de l'atmosphère lors du blanchiment sur la blancheur pour un stade de borohydrure.....	50
4.13	Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec le borohydrure.....	51
4.14	Graphique Pareto pour la coordonnée de couleur b^* obtenu avec le borohydrure.....	52
4.15	Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BP vs un stade de peroxyde conventionnel.....	54
4.16	Relation entre le b^* et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BP vs un stade de blanchiment au peroxyde conventionnel.....	54

4.17	Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPY vs la séquence conventionnelle PY.....	55
4.18	Relation entre le b^* et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPY vs la séquence conventionnelle PY.....	55
4.19	Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPY vs la séquence conventionnelle PP.....	56
4.20	Relation entre le b^* et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPP vs la séquence conventionnelle PP.....	56
4.21	Effet de la charge de sulfite ajoutée et du temps de rétention sur la blancheur pour un stade (SB).....	57
4.22	Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec un mélange sulfite /borohydrure (SB).....	58
4.23	Graphique Pareto pour la coordonnée de couleur b^* obtenu avec un mélange sulfite /borohydrure (SB).....	59
4.24	Effet du sulfite et du borohydrure sur la blancheur et le b^* pour un blanchiment en deux stades (SB)P.....	61
4.25	Niveau de blancheur obtenu pour un blanchiment (SB)PP comparativement à un blanchiment PP conventionnel.....	62
4.26	Niveau de blancheur obtenu pour un blanchiment (SB)PY comparativement à un blanchiment PY conventionnel.....	62
4.27	Effet de la charge de caustique sur la blancheur pour un blanchiment au sulfite....	63
4.28	Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour un blanchiment (SB)P comparativement à un blanchiment conventionnel P.....	64
4.29	Effet de la charge de borohydrure ajoutée à la liqueur de blanchiment au peroxyde (BP) pour des consistances de blanchiment de 12% à 25%.....	65
4.30	Effet de la consistance et du temps de rétention sur la blancheur pour un stade (BP).....	66
4.31	Effet du temps de rétention et de la température sur la blancheur pour un blanchiment (BP).....	66
4.32	Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour un blanchiment (BP) à 20% et 25% de consistance comparativement à un stade de peroxyde conventionnel à 25%.....	67
4.33	Comparaison entre un blanchiment P(BP) et une séquence de blanchiment PP pour les propriétés optiques.....	68
4.34	Comparaison entre un blanchiment (BP)P et une séquence de blanchiment PP pour les propriétés optiques.....	69
4.35	Comparaison entre un blanchiment (BP)Y et une séquence de blanchiment PY pour les propriétés optiques.....	70

4.36	Effet de la charge de FAS et de l'atmosphère sur la blancheur.....	73
4.37	Effet de la température et de la consistance sur la blancheur pour un blanchiment au FAS.....	73
4.38	Effet du temps de rétention et de l'atmosphère sur la blancheur pour un blanchiment au FAS.....	74
4.39	Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec le FAS.....	75
4.40	Effet de la charge de FAS ajoutée pour une séquence P(FAS).....	76
4.41	Blanchiment au FAS en un et deux stades.....	78
4.42	Blancheur et b^* pour la séquence en deux stades P(FAS) (stade de peroxyde à haute consistance).....	79
4.43	Blancheur et b^* pour la séquence en deux stades P(FAS) (stade de peroxyde à moyenne consistance).....	80
4.44	Comparaison entre le blanchiment YPP et (FAS)PP.....	81
4.45	Effet du pH et de la consistance pour un traitement à l'acide de Caro précédant un stade de peroxyde (PxP).....	82
4.46	Peroxyde consommé pour un blanchiment aux différentes consistances suivant un traitement à l'acide de Caro (PxP).....	83
4.47	Traitement aux peroxyacides mixtes (Pxa) précédant un blanchiment au peroxyde à haute consistance (PxaP).....	84
4.48	Peroxyde ajouté et consommé pour un blanchiment à haute consistance suivant un traitement aux peroxyacides mixtes (PxaP).....	86
4.49	Effet du ratio $(CH_3CO)_2O / H_2O_2$ sur la blancheur et le b^* pour un blanchiment au peroxyde suivi d'un stade d'acide peracétique (Pa).....	87
4.50	Effet du ratio $(CH_3CO)_2O / H_2O_2$ et du temps de rétention sur la blancheur pour un blanchiment Pa.....	88
4.51	Évaluation du temps de rétention du stade de peroxyde pour un blanchiment Pa dont le stade d'acide peracétique est toujours de 15 minutes.....	89
4.52	Effet du ratio $(CH_3CO)_2O:H_2O_2$ et de la température sur la blancheur pour un blanchiment Pa.....	90
4.53	Effet de la consistance pour le stade à l'acide peracétique pour une séquence de blanchiment Pa.....	90
4.54	Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec un blanchiment avec Pa.....	91
4.55	Graphique Pareto pour la coordonnée de couleur b^* obtenu avec un blanchiment avec Pa.....	92
4.56	Comparaison entre une séquence de blanchiment PaY (stade P de 60 minutes) et la séquence conventionnelle PY (stade P de 120 minutes).....	93

5.1	Coûts en produits chimiques pour un blanchiment en un stade.....	95
5.2	Coûts en produits chimiques pour un blanchiment en deux stades.....	96
5.3	Coûts en produits chimiques pour un blanchiment en trois stades.....	96
5.4	Coûts en produits chimiques pour un blanchiment Pa.....	97

LISTE D'ABRÉVIATIONS

HC	Haute consistance (25%)
MC	Moyenne consistance (12%)
P	Blanchiment au peroxyde
Y	Blanchiment à l'hydrosulfite
FAS	Blanchiment à l'acide sulfinique de formamidine
B	Blanchiment au borohydrure de sodium
(SB)	Blanchiment au sulfite de sodium et Borol en mélange
(BP)	Blanchiment au peroxyde et borohydrure de sodium en mélange
Px	Traitement à l'acide de Caro
Pxa	Traitement aux peracides mixtes
PP	Séquence de blanchiment: peroxyde-peroxyde
PY	Séquence de blanchiment: peroxyde-hydrosulfite
P(FAS)	Séquence de blanchiment: peroxyde-FAS
P(BP)	Séquence de blanchiment: peroxyde-peroxyde et Borol en mélange
(BP)P	Séquence de blanchiment: peroxyde et Borol en mélange-peroxyde
Pa	Séquence de blanchiment: peroxyde-anhydride acétique
P(BP)	Séquence de blanchiment: peroxyde-peroxyde et borohydrure en mélange
(SB)P	Séquence de blanchiment: sulfite de sodium et Borol en mélange-peroxyde
PxP	Séquence de blanchiment: acide de Caro-peroxyde
PxaP	Séquence de blanchiment: peracides mixtes-peroxyde
PaP	Séquence de blanchiment multistade: peroxyde-anhydride acétique-peroxyde

PPa	Séquence de blanchiment multistade: peroxyde-peroxyde-anhydride-acétique
PaY	Séquence de blanchiment multistade: peroxyde-anhydride acétique-hydrosulfite
BPP	Séquence de blanchiment multistade: Borol-peroxyde peroxyde-peroxyde
(SB)PP	Séquence de blanchiment multistade: sulfite et Borol en mélange-peroxyde-peroxyde
BPY	Séquence de blanchiment multistade: Borol-peroxyde-hydrosulfite
(SB)PY	Séquence de blanchiment multistade: sulfite et Borol en mélange-peroxyde-hydrosulfite

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 BLANCHIMENT DES PÂTES MÉCANIQUES

Dans le blanchiment des pâtes mécaniques, le peroxyde et l'hydrosulfite sont généralement utilisés, dépendant du niveau de blancheur à atteindre. De façon générale, le peroxyde est utilisé pour les pâtes mécaniques nécessitant un gain de blancheur supérieur à 9 points, comme pour les papiers supercalandrés et le couché léger (LWC), où une blancheur de 70-75% ISO est nécessaire. Par contre, pour la production de papier journal, l'ajout d'hydrosulfite suffit puisque la blancheur visée n'est que d'environ 60% ISO.

L'objectif de nos travaux vise à étudier de nouvelles séquences de blanchiment qui permettraient d'atteindre un niveau de blancheur supérieur, tout en réduisant la teinte jaune de la pâte, et ce, à un prix qui pourrait rivaliser avec les séquences conventionnelles.

Les blanchiments utilisant le peroxyde en un ou deux stades, de même que l'ajout d'un stade d'hydrosulfite ont fait l'objet, jusqu'ici, de nombreuses études (1-7). Le blanchiment au peroxyde conventionnel en un stade à haute consistance (25%) est le stade de blanchiment qui a servi de référence dans le cadre de nos travaux.

CHAPITRE 2

THÉORIE

2.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

2.1.1 Prétraitement au DTPA

Les ions métalliques sont des cations, qui sont liés à la structure lignocellulosique ou libres. La figure 2.1 représente la structure de l'agent séquestrant (DTPA) et le mécanisme de séquestration (8). Les ions métalliques qui sont chargés positivement, sont séquestrés par les charges négatives du DTPA. Ces ions métalliques, ainsi complexés, sont évacués de la pâte lors du lavage/pressage subséquent.

Le but du prétraitement de la pâte est donc de réduire au minimum la quantité d'ions métalliques, particulièrement les métaux lourds tels que le fer, le manganèse et le cuivre. Ces ions métalliques, présents dans la pâte, réagissent avec le peroxyde ajouté lors du blanchiment avant que ce dernier puisse réagir avec la pâte. Le peroxyde décomposé n'est donc pas disponible pour réagir avec les fibres afin de les blanchir.

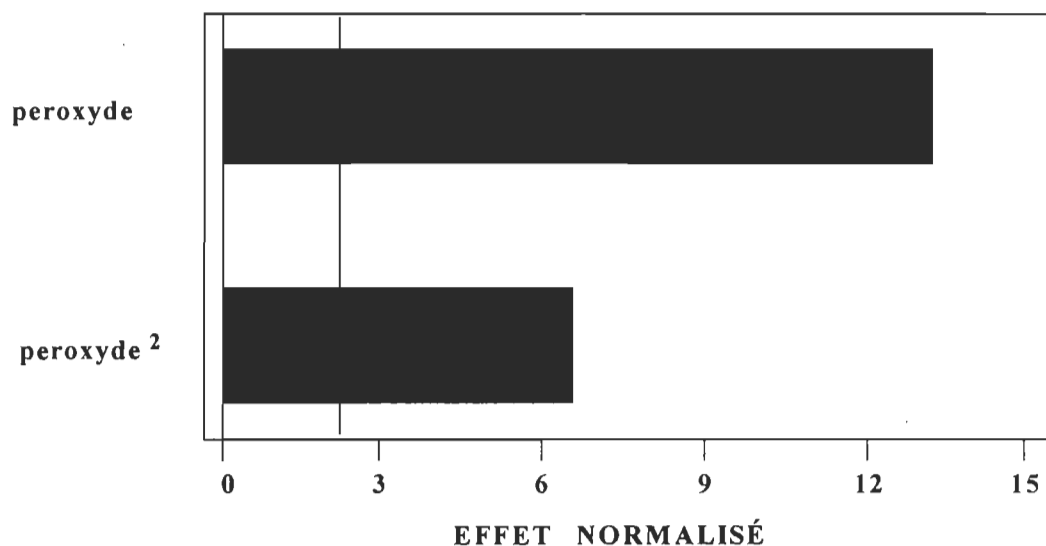


FIGURE 2.1 Structure et mécanismes de séquestration du DTPA avec les ions métalliques (8).

2.1.2 Lavage acide

Le lavage acide s'effectue selon un mécanisme différent du prétraitement au DTPA. L'acide se dissocie dans l'eau et les ions métalliques liés à la cellulose sont alors protonés. C'est un phénomène de dialyse puisque l'atome d'hydrogène vient remplacer l'ion métallique qui était lié à la cellulose (figure 2.2). Les ions métalliques sont alors libérés et ainsi évacués lors du stade de lavage/pressage subséquent.

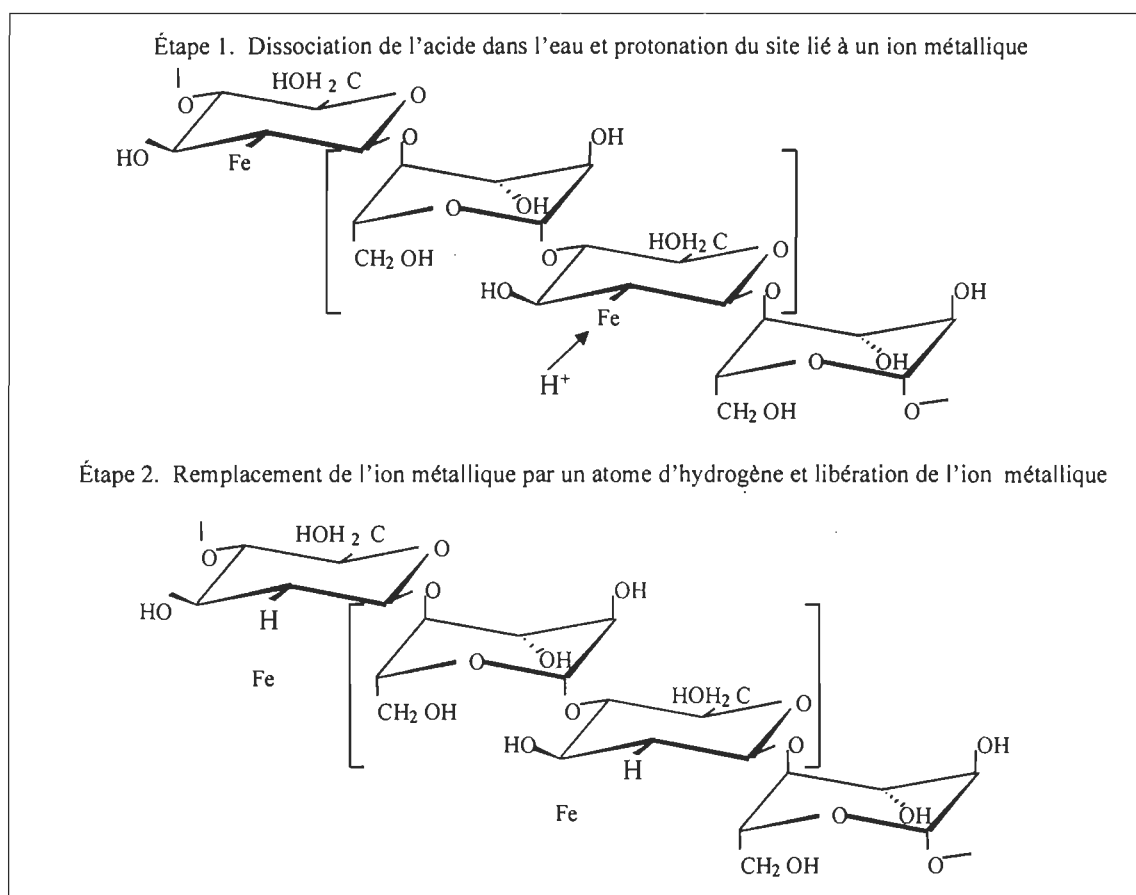


FIGURE 2.2 Mécanismes de séquestration des ions métalliques lors d'un lavage acide

2.2 CHIMIE DU BLANCHIMENT

L'objectif du blanchiment est d'atténuer la coloration de la pâte. La couleur est une combinaison des couleurs primaires soit le jaune, le bleu et le rouge. Afin de pouvoir comparer quantitativement la blancheur, toutes les couleurs sont rapportées sur une

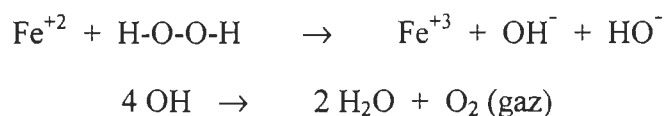
échelle, ce qui permet de décomposer précisément une couleur et en attribuer des valeurs numériques bien définies selon CIE $L^* a^* b^*$ (9, 10).

La couleur du bois provient des groupements chromophores qui absorbent la lumière visible. Dans un stade de blanchiment, l'ajout d'un agent réducteur ou oxydant transforme les groupements chromophores de la lignine. L'agent réducteur n'agit pas sur les mêmes groupements de la lignine qu'un agent oxydant. Dans le cadre de ce travail, les agents réducteurs étudiés sont: le borohydrure de sodium et le sulfite de sodium; les agents oxydants sont: le peroxyde, le FAS, les acides peroxygénés, la combinaison d'agent réducteur et oxydant est également étudiée. Plusieurs études avec le peroxyde et l'hydrosulfite dans les pâtes mécaniques ont jusqu'ici été réalisées (1-7).

2.2.1 Peroxyde d'hydrogène (P)

Le blanchiment au peroxyde nécessite une combinaison de plusieurs produits chimiques avec le peroxyde afin de maximiser le gain de blancheur. Ce blanchiment peut être effectué en un ou deux stades avec un lavage interstade.

La décomposition du peroxyde en oxygène et en eau est une préoccupation importante en usine. Cette décomposition est catalysée par certains métaux lourds, spécifiquement le Fe^{+2} , le Mn^{+2} et le Cu^{+2} , qui sont présents dans l'eau de procédé, dans les équipements et dans le bois. Ces ions métalliques réagissent avec l'ion perhydroxyle impliquant une diminution de ces derniers. La présence de 40 ppm de fer, 40 ppm de manganèse, et 2 ppm de cuivre, décompose entièrement le peroxyde en moins de 1,5 heures (8). Ces concentrations sont d'ailleurs celles généralement retrouvés dans la pâte. Il n'y a probablement pas de décomposition directe du peroxyde par l'ion métallique mais plutôt sur les radicaux libres selon :



De nombreuses études ont déjà démontré l'efficacité du silicate de sodium, du sulfate de magnésium et du DTPA (ou autre dérivé) à complexer les ions métalliques et ainsi réduire considérablement cette décomposition indésirable du peroxyde (4,11-14). D'ailleurs, l'utilisation de ces trois produits chimiques est recommandée et généralement utilisée en usine.

Le silicate de sodium agit aussi comme stabilisant du peroxyde, malgré que d'autres produits chimiques peuvent aussi être utilisés, le silicate demeure néanmoins le plus efficace puisque les produits alternatifs nécessitent généralement une plus grande charge de peroxyde (14).

Le DTPA est régulièrement ajouté à la pâte avant le blanchiment afin de complexer les ions métalliques. Ce prétraitement se fait à basse consistance (3-4 %) en ajoutant tout simplement le DTPA, toutes les pâtes utilisées ont été prétraitées, pour éviter les variations reliées à la qualité du bois et à l'eau de procédé.

Tous les ions métalliques ne sont pas indésirables, les métaux de transition tel le magnésium a un effet positif sur la stabilité du peroxyde (14). Plutôt que d'avoir recours à un prétraitement au DTPA, on peut procéder à un lavage acide, ce qui a pour effet d'éliminer une partie des ions métalliques indésirables. Par contre, le lavage acide élimine également les ions magnésium. Il est donc, préférablement d'ajouter par la suite du magnésium à la pâte (0,05 %), généralement sous forme de sulfate de magnésium, pour favoriser les réactions de blanchiment.

Le blanchiment au peroxyde n'est possible qu'avec la formation de l'anion perhydroxyle (HOO^-), qui est l'agent actif de blanchiment.

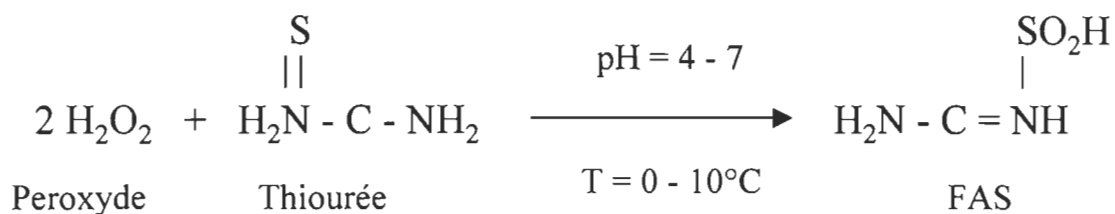


Cet anion est un oxydant très puissant qui agit spécifiquement sur les quinones en brisant des cycles aromatiques de la lignine. Le blanchiment au peroxyde coupe ces

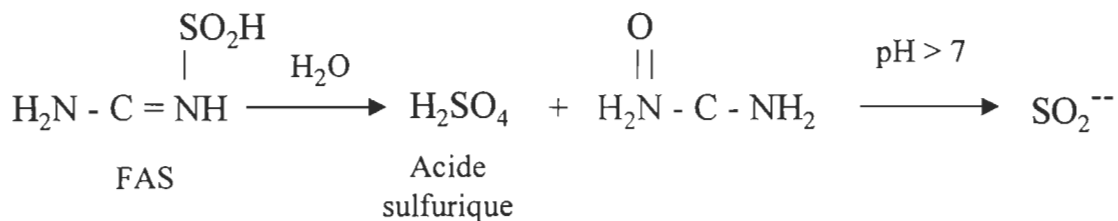
liens de façon irréversible et modifie la structure de la lignine contrairement à l'hydrosulfite de sodium et le FAS.

2.2.2 Acide formamidine sulfinique (FAS)

L'Acide formamidine sulfinique ou FAS, est un agent réducteur tout comme l'hydrosulfite de sodium. Par contre, son application se limite à la décoloration des papiers et dans l'industrie textile, on l'utilise pour blanchir la laine. Le FAS est fabriqué à partir de la réaction de deux molécules de peroxyde et d'une molécule de thiourée à pH légèrement acide, à basse température selon la réaction:



La molécule de FAS, ne réagit pas directement sur la pâte. Dans des conditions alcalines et à plus haute température, le FAS s'hydrolyse pour produire de l'urée et l'anion sulfinate (SO_2^{--}). Ce dernier est en fait l'espèce responsable du blanchiment réducteur, dû à son grand potentiel négatif.



Il est important pour cette dernière réaction de contrôler le pH. Un pH basique favorise une réaction du sulfinate avec le peroxyde et diminue le rendement du FAS à partir du thiourée (15). D'autre part, un pH trop acide, provoque la formation du sulfure de formamidine (FDS). Par la suite, l'addition de caustique ou l'augmentation de la température provoque une rapide décomposition du FDS en sous-produits tels, le

thiourée, du cyanamide et du sulfure colloïdal. Puisque le thiourée est considéré comme potentiellement cancérigène, le contrôle du pH est fort important lors de la fabrication du FAS afin d'assurer toute la consommation du thiourée ajouté. Dans le blanchiment de pâte recyclée, les groupements chromophores sont réduits en composantes moins colorées, il n'y pas de bris de cycles aromatiques irréversibles.

L'utilisation du FAS comme agent de blanchiment pour les pâtes mécaniques n'est toutefois pas courante mais cette alternative a été étudiée par Daneault et coll. (16). Malgré son coût, qui le rend moins attrayant, l'objectif de ce travail est de déterminer le potentiel de ce produit pour les pâtes mécaniques, comme alternative à l'hydrosulfite.

2.2.3 Hydrosulfite de sodium (Y)

L'hydrosulfite permet d'obtenir des gains de blancheur de l'ordre de 1 à 8 points avec des pâtes mécaniques, lors d'un simple stade de blanchiment. Lorsqu'ajouté après un stade de peroxyde, on parvient à obtenir 1 à 2 points supplémentaires. De récentes études mentionnent des gains de 14 points lors de l'ajout d'hydrosulfite directement dans le raffineur. Ce niveau de blancheur atteint avec l'hydrosulfite, en fait l'agent de blanchiment par excellence pour le papier journal, son coût est abordable et il ne requiert pas d'installation exhaustive.

Tel que mentionné précédemment, l'hydrosulfite de sodium ne détruit pas les cycles aromatiques de la lignine. Il réduit principalement les groupements quinones méthides et carbonyles (6, 7), pour produire des phénols et des hydroxyles dont la coloration est atténuée comparativement à la lignine originale (figure 2.3). Ces réactions sont réversibles, ce qui rend la pâte sujette à une réoxydation de ces groupements chromophores par l'air.

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

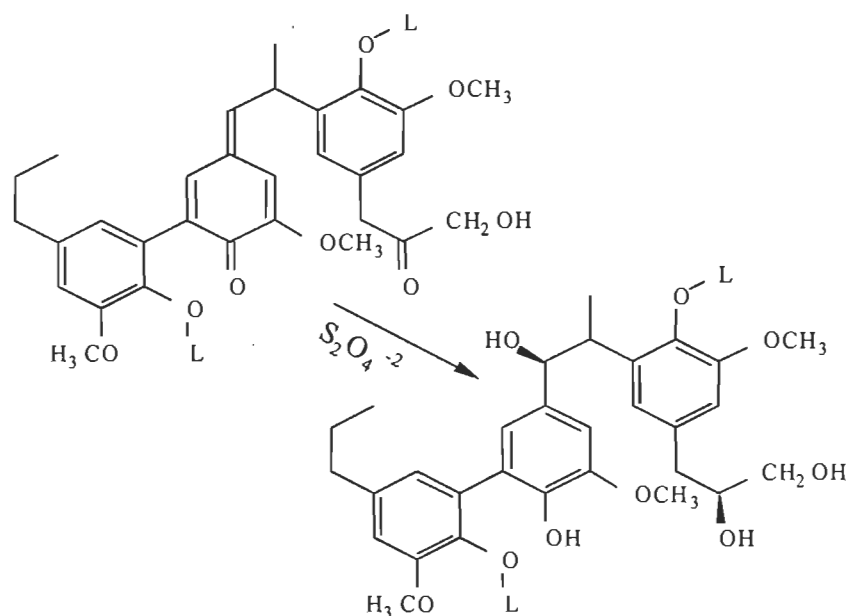


FIGURE 2.3 Réduction des groupements quinones et carbonyles par l'hydrosulfite (6).

2.2.4 Borohydrure de sodium (B)

Le borohydrure de sodium est un agent réducteur très puissant et versatile. Sa sélectivité et son efficacité à réduire les composés organiques le rendent attrayant. De façon générale, le borohydrure de sodium attaque l'atome de carbone qui a la plus grande charge positive. Ainsi, tout substituant qui augmente la charge fractionnel positive sur l'atome de carbone augmentera aussi la vitesse de réaction. Le borohydrure est aussi utilisé comme agent réducteur pour les réactions inorganiques. De nombreux cations métalliques sont réduits par le borohydrure dans un solvant protique ou aprotique. Le borohydrure est très thermiquement stable et se décompose lentement à des température dépassant 400°C, cependant il absorbe rapidement l'eau contenu dans l'humidité de l'air pour former un dihydrate qui se décompose lentement pour dégager de l'hydrogène et du métaborate de sodium.

La cinétique d'hydrolyse est une réaction du premier ordre et sujette à la catalyse d'acide. La cinétique est valide dans une solution alcaline très forte. L'hydrolyse du

borohydrure dans l'eau provoque une augmentation de pH, qui par contre, ralentit la vitesse de décomposition. Conséquemment, il est préférable d'ajouter de l'hydroxyde de sodium afin de stabiliser la solution aqueuse de borohydrure. Une utilisation importante du borohydrure dans l'industrie, est la réduction de l'anion bisulfite pour produire le dithionite, communément appelé hydrosulfite de sodium. Les producteurs d'hydrosulfite n'utilisent pas tous le même procédé de fabrication de l'hydrosulfite selon le solvant utilisé pour produire l'hydrosulfite. Parmi ceux-ci, citons le méthanol (procédé Mitshubishi) ou une solution d'hydroxyde de sodium (procédé Borol).

Le procédé de fabrication de l'hydrosulfite selon le procédé Borol, est une réaction du borohydrure avec de l'hydroxyde de sodium et du bioxyde de soufre en milieu aqueux :



Le rendement de ces réactions est de 90 % relié à la réaction d'hydrolyse qui se produit simultanément. La réaction d'hydrolyse produit un dégagement d'hydrogène selon la réaction suivante :



La composition de la solution Borol est la suivante :

12 % NaBH_4

40 % NaOH

48 % Eau

Une récente étude (17) a démontré que l'ajout d'un stage réducteur au borohydrure entre deux stages de blanchiment au peroxyde permet d'obtenir un gain de blancheur significatif.

2.2.5 Borol et peroxyde en mélange (BP)

La réaction du peroxyde avec les groupements de la lignine lors du blanchiment, se produit selon des réactions ioniques. Puisque le peroxyde et le borohydrure ne réagissent pas selon les mêmes mécanismes de réaction, il est donc possible qu'il y ait une synergie si ces deux agents sont ajoutés en mélange à la pâte. Loras (18) a démontré en 1972, qu'il était effectivement possible d'obtenir un gain de blancheur considérable en ajoutant du borohydrure à la liqueur de peroxyde sur une pâte de meule.

Par contre, cette étude ne fait pas mention de l'impact des principaux paramètres impliqués lors d'un blanchiment. Dans cette optique, du Borol a été ajouté en mélange avec la solution de blanchiment au peroxyde conventionnelle pour évaluer l'impact de la concentration, du temps, de la température et de la consistance. Une forte concentration de Borol en présence du peroxyde tend à réagir fortement ce qui se traduit par une augmentation de la température et un dégagement d'hydrogène. Les charges de Borol utilisées étaient relativement faibles afin d'éviter toutes conditions représentant un danger (section 4.4).

2.2.6 Sulfite de sodium et borol en mélange (SB)

Le sulfite de sodium est généralement utilisé dans un procédé CTMP, il est ajouté à la liqueur d'imprégnation des copeaux avant le raffinage. La sulfonation des fibres améliore la flexibilité des fibres et conséquemment, améliore les propriétés physiques du papier en plus de faciliter le blanchiment (19). Il a été démontré que l'addition de borohydrure dans la liqueur d'imprégnation d'un CTMP augmente le niveau de blancheur (20).

Le procédé SRP (Sulfonation-Réduction-Peroxyde), permet d'obtenir un gain de blancheur de 1 à 2 points supérieur à une pâte CTMP blanchie avec une même charge de peroxyde. Le procédé SRP est breveté par Atochem et commercialisé par Morton International. Le diagramme d'écoulement du procédé SRP est présenté à la figure 2.4.

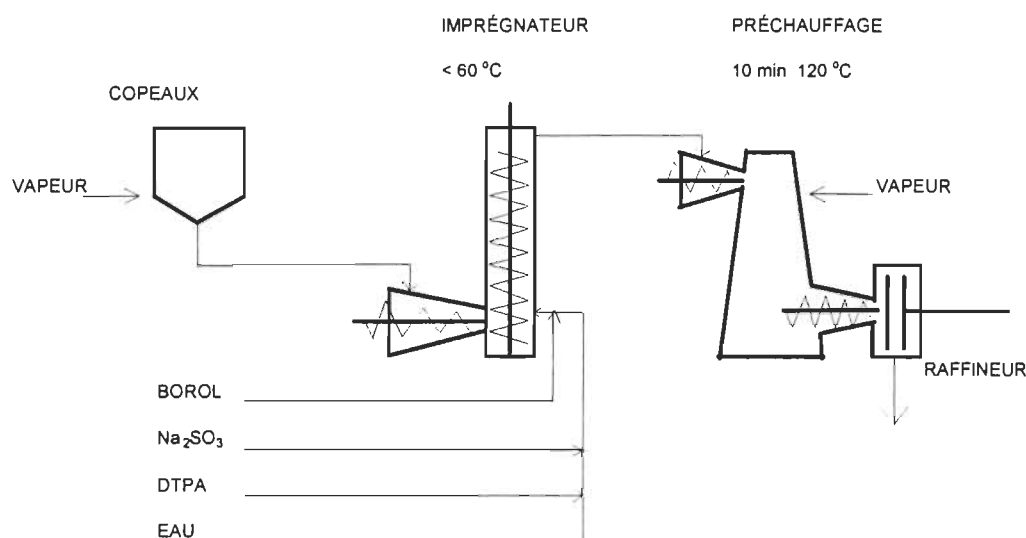


FIGURE 2.4 Diagramme d'écoulement pour le procédé SRP (18).

Avec un excès de sulfite, le borohydure forme de l'hydrosulfite in situ selon la réaction suivante :



L'ajout d'une charge de borohydure de 0,12% dans l'imprégnation permet de remplacer % de peroxyde au blanchiment (figure 2.5). Par contre, les temps de réaction pour le blanchiment sont plus élevés et de l'ordre de 3 à 5 heures.

Dans le cadre du présent travail, nous avons ajouté le borohydure directement à la pâte plutôt qu'à l'imprégnation des copeaux. La surface spécifique de la pâte étant plus grande que celle des copeaux, de meilleurs résultats peuvent être espérés dans ces conditions, le traitement agit comme un pré-blanchiment.

L'objectif visé est d'obtenir une synergie entre les deux agents réducteurs pour favoriser un gain de blancheur supérieur. Puisque le sulfite réagit rapidement avec l'oxygène

présent dans l'air pour former du thiosulfate de sodium, il est nécessaire de purger à l'azote avant d'ajouter la liqueur de sulfite. Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans la section 4.3.

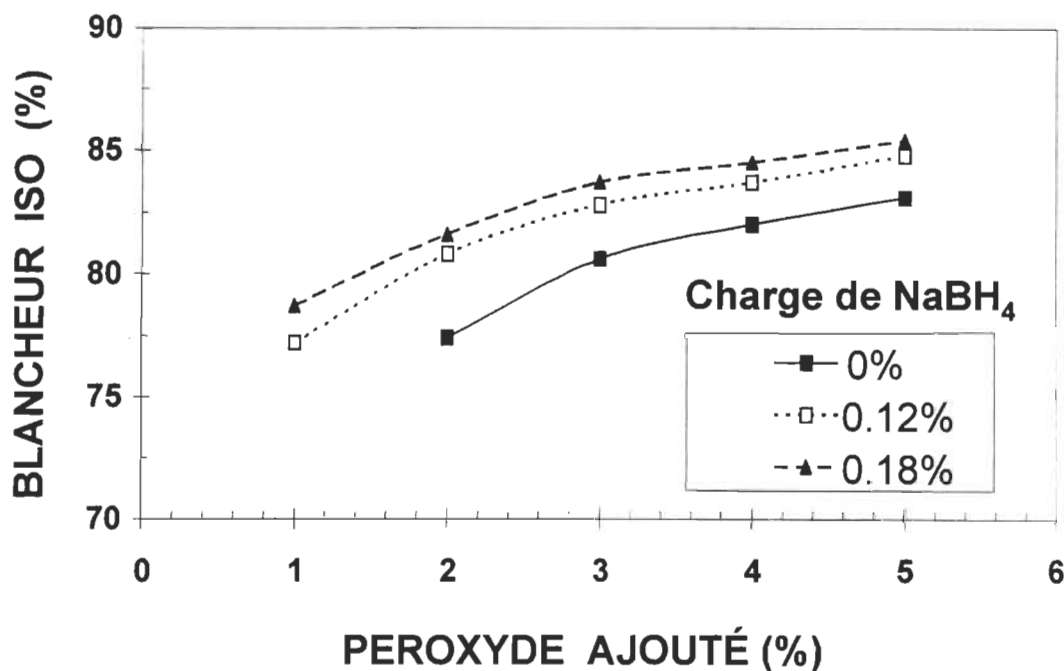


FIGURE 2.5 Impact de la charge de borohydrure sur la blancheur pour le procédé SRP.

2.2.7 Peracides (Px, Pa, Pxa)

L'utilisation d'un stage de délignification à l'oxygène pour les pâtes kraft et au sulfite blanchies, devient de nos jours, de plus en plus populaire à travers le monde. La délignification est une première étape avant le blanchiment d'une pâte chimique, cette délignification à l'oxygène permet de retirer environ 50% de la lignine résiduelle. La délignification est produite par la réaction de l'oxygène avec les groupes phénoliques libres dans la lignine résiduelle. Un traitement interstage avec un peracide permet d'augmenter la formation des groupements phénoliques libres qui par la suite, améliore la sélectivité de l'oxygène lors du stade de délignification subséquent (21). D'autre part, ce traitement permet aussi d'activer la lignine afin qu'elle soit plus réactive au blanchiment au peroxyde ou au bioxyde de chlore. Les peracides ont été étudiés depuis

plusieurs années (22-26) dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques sans percer le domaine du blanchiment industriel.

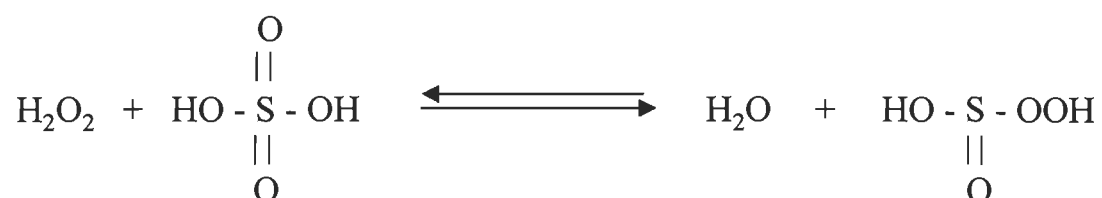
L'utilisation de peracide avant et entre les stages de blanchiment au peroxyde dans les pâtes chimiques a déjà démontré une augmentation de l'efficacité des stades au peroxyde. Les nouvelles réglementations environnementales concernant l'utilisation du chlore ont fait revivre l'intérêt des peracides dans le blanchiment des pâtes. Du côté des pâtes mécaniques, peu d'étude relate l'essai d'un blanchiment utilisant les acides péracétiques. Li et coll. (25) ont démontré qu'il était tout de même possible de blanchir une pâte de meule avec succès en utilisant une combinaison de stades à l'acide péracétique et au peroxyde.

Avec les pâtes mécaniques, on évite toute délignification proprement dite, mais la quête de hautes blancheurs ou la réduction des charges chimiques pour l'atteindre, est toujours parmi les intérêts de plusieurs. Dans le cadre de cette étude, notre objectif vise la réduction de la charge de peroxyde dans le blanchiment de la pâte thermomécanique. Les peracides ont un potentiel d'oxydation supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène ce qui en font des agents de blanchiment réagissant dans des conditions moins agressives que le peroxyde (tableau 2.1). Un acide peroxygéné ou peracide est un acide qui possède un groupement perhydroxyle (-OOH) en remplacement d'un hydroxyle. Ces acides sont formés en fixant un atome d'oxygène du peroxyde à l'acide de base. Les peracides qui font l'objet de la présente étude sont l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro (Px), l'acide peracétique (Pa) et les acides peroxygénés mixtes (Pxa).

TABLEAU 2.1 Potentiels d'oxydation des peracides utilisés.

Réactions d'oxydo-réduction	Symbole	Potentiel d'oxydation
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	P	1,78
$\text{H}_2\text{SO}_5^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	Px	1,44
$\text{H}_3\text{CO}_3\text{H} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	Pa	1,06

L'acide de Caro a été premièrement découvert au 19^{ème} siècle par Heirich Caro, un chimiste allemand. Le peroxyde d'hydrogène est protoné dans l'acide sulfurique concentré, l'oxygène anionique du sulfate par des réactions nucléophiliques, attaquent le peroxyde protoné pour ainsi produire, l'acide de Caro et éliminer une mole d'eau. L'acide de Caro est un acide dibasique avec des protons attachés à l'oxygène des groupements hydroxyle et perhydroxyle. Ces réactions sont réversibles selon l'équation suivante :



En remplacement de l'acide de Caro, il est possible d'utiliser comme source d'acide, l'Oxone qui est un triple sels de peroxymonosulfate de potassium, dont la composition est :



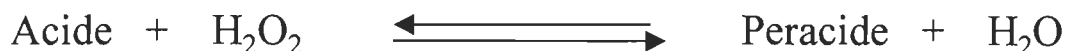
Allison et al (22) ont démontré qu'il était possible d'améliorer la sélectivité de la lignine avec un traitement à l'oxone.

L'acide peracétique (Pa), quant à lui, est le produit de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'acide acétique :



Les deux peracides ont une réactivité différente avec la lignine. Wang et al (24) ont montré que l'addition d'acide acétique à l'acide de Caro permet d'augmenter la conversion du peroxyde en peracide, il en résulte un mélange de peracides (Pxa). Il est important de comprendre qu'une plus grande conversion du peroxyde en peracide est

préférable et qu'il est possible de favoriser la réaction d'équilibre dans une direction plutôt que l'autre :



Afin de favoriser la réaction vers la droite, il faut soit augmenter le ratio molaire acide : peroxyde ou distiller les produits afin de retirer le peracide. Dans le cas d'acides peroxygénés mixtes (Pxa), on peut varier le ratio molaire de chacun des acides sulfurique et acétique. L'utilisation du peroxyde 70% plutôt que 50% permet d'obtenir un meilleur rendement de conversion mais des précautions sont nécessaires à sa manipulation sont plus grandes. En laboratoire, pour des raisons de sécurité, une solution de peroxyde 50% est utilisée sachant que de meilleurs résultats seraient obtenus avec une concentration plus élevée.

Pour des solutions de Pxa, on exprime la concentration active selon une base commune qui est indépendante de l'acide utilisé, soit la quantité d'oxygène actif (OA). A titre d'exemple, quoique l'acide de Caro contienne cinq atomes d'oxygène, seulement un des oxygènes de la liaison O-O du peracide est considéré actif. Le poids d'oxygène actif pour l'acide de Caro et l'acide peracétique sont de 14% et 21% respectivement. L'oxygène actif d'une solution de peracides mixtes varie dépendant de la quantité de chacun des deux peracides ajoutés.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

La pâte utilisée est une pâte commerciale PTM de sapin/épinette de l'usine Kruger à Trois-Rivières. La pâte a été échantillonnée au filtre à disques après les deux stades de raffinage. L'indice d'égouttage (freeness) est de 130 mL. L'échantillonnage de la pâte a été effectué régulièrement afin d'avoir constamment une pâte de bonne qualité. Le niveau de blancheur de la pâte initiale a varié de 59,4 à 59,7% ISO ce qui est relativement stable.

3.1.1 Prétraitement au DTPA

Toutes les pâtes ont été prétraitées avant les séquences de blanchiment. La pâte a été pressée à une consistance d'environ 40 % afin de retirer une grande proportion de contaminants, puis le stage de prétraitement est effectué selon les conditions décrites dans le tableau 3.1. Une deuxième étape de pressage (40 %) a été effectuée afin de retirer les ions complexés avec le DTPA.

TABLEAU 3.1 Conditions du prétraitement.

Consistance (%)	3
Température (°C)	60
Temps de rétention (min)	15
Charge de DTPA (%)	0,4

3.1.2 Lavage acide

Une solution d'acide sulfurique 0,1 M est ajoutée à la pâte jusqu'à l'obtention d'une consistance de 3 %. Dépendant des essais, le temps de ce traitement est de 15 minutes à 60 °C, ou de 3 heures à la température ambiante (25 °C). Le lavage acide a pour effet d'éliminer une grande partie des ions métalliques contenus dans la pâte dont le

magnésium. Pour certains essais, le lavage acide a été suivi d'un traitement au DTPA selon les conditions décrites dans le tableau 3.1, en plus d'y ajouter 0,05% de MgSO_4 . Entre les deux prétraitements, la pâte est pressée à 40%.

3.2 BLANCHIMENT EN UN STADE

Tous les produits chimiques utilisés dans la préparation des liqueurs de blanchiment ont été analysés selon les procédures normalisées CPPA ou Tappi. Les blanchiments des pâtes sont effectués dans des sacs de polyéthylène. Les sacs sont scellés et déposés dans un bain thermostaté. Le pH initial de la réaction est ajusté selon les conditions requises.

Lorsque le blanchiment est terminé, la pâte est diluée à 4% avec de l'eau déminéralisée et le pH final est déterminé. Puis le pH est abaissé à 5,5 avec du métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), afin d'obtenir des conditions similaires pour toutes les séquences de blanchiment. Après une période de 15 minutes, la pâte est lavée, puis utilisée pour fabriquer des feuilles de blanchiment. Tous les blanchiments ont été faits sous atmosphère d'air sauf si mentionné.

3.2.1 Peroxyde d'hydrogène (P)

La liqueur de blanchiment est préparée selon l'ordre d'ajout des réactifs suivant: eau déminéralisée, sel d'epson (MgSO_4), DTPA, silicate de sodium (Na_2SiO_3), hydroxyde de sodium (NaOH), peroxyde (H_2O_2). Suite à l'ajout du mélange, la pâte est amenée à la consistance désirée dans le sac de polyéthylène. Lorsque le blanchiment est complété, le peroxyde résiduel et le caustique résiduel sont dosés.

3.2.2 Acide formamidine sulfinique (FAS)

Le FAS utilisé est sous forme solide. Une solution de 50 g/L de FAS et d'hydroxyde de sodium, selon le ratio désiré, est préparée rapidement. Les sacs de polyéthylène avant d'être scellés, sont purgés avec de l'azote pour évacuer l'air, puis on y ajoute le FAS. La pâte et les réactifs sont mélangés uniformément puis déposés dans un bain thermostaté pendant le temps de réaction désiré.

3.2.3 Hydrosulfite de sodium (Y)

La solution d'hydrosulfite utilisée dans le présent travail est de 20 g/L. Le milieu réactionnel est purgé avec de l'azote avant l'introduction de l'hydrosulfite. La consistance désirée est obtenue par l'ajout d'eau déminéralisée. La charge appliquée est de 1% par rapport au poids sec de la pâte.

3.2.4 Borohydrure de sodium (B)

Selon le ratio caustique/borohydrure désiré, la solution Borol a été utilisée ou une solution a été préparée pour chaque expérience selon le ratio désiré. L'eau déminéralisée est ajoutée pour ajuster la consistance. Le blanchiment est fait sous atmosphère d'air.

3.2.5 Borol et sulfite de sodium en mélange (SB)

Une solution de 200 g/L de sulfite de sodium a été utilisée lors de notre expérimentation. Comme dans le cas de l'hydrosulfite, la pâte est purgée avec de l'azote. Les réactifs sont d'abord mélangés, puis ajoutés à la pâte avec de l'eau déminéralisée puis mélangés rapidement jusqu'à uniformité du mélange.

3.2.6 Peroxyde d'hydrogène et Borol en mélange (BP)

La préparation de la liqueur contenant le peroxyde est tel que décrite dans la section 3.2.1 à l'exception que du Borol est ajouté à la liqueur avant de mélanger avec la pâte.

3.3 BLANCHIMENT EN DEUX STADES

3.3.1 Peroxyde en deux stades (PP)

La procédure de blanchiment au peroxyde est décrite dans la section 3.2.1 à l'exception de l'étape de lavage entre les deux stades de blanchiment. Le premier stade est à moyenne consistance (12%) et le second à haute consistance, soit 25%.

Lorsque le premier stade est complété, la pâte est diluée à 4% avec de l'eau déminéralisée, filtrée et pressée à 40% avec une presse hydraulique. La pâte n'est pas neutralisée entre les deux stades. La procédure pour le deuxième stade est la même que pour le premier stade.

3.3.2 Peroxyde suivi d'un stade d'hydrosulfite (PY)

Après le premier stade au peroxyde, la pâte est diluée à 4% avec de l'eau déminéralisée et neutralisée avec du métabisulfite de sodium jusqu'à pH de 5,5. Après une période de 15 minutes, la pâte est filtrée. La procédure pour le blanchiment à l'hydrosulfite est tel que décrite à la section 3.2.3.

3.3.3 Peroxyde suivi d'un stade au FAS (P(FAS))

Lorsque le premier stade au peroxyde est complété, la pâte est diluée à 4% avec de l'eau déminéralisée et neutralisée avec du métabisulfite de sodium jusqu'à pH 5,5 après 15 minutes, puis la pâte est filtrée. La procédure pour le blanchiment au FAS est décrite à la section 3.2.2.

3.3.4 Borol seul ou en mélange avec le sulfite suivi d'un stade de peroxyde (BP, (SB)P)

Les procédures pour le premier stade sont décrites aux sections 3.2.4 et 3.2.5. Lorsque le premier stade est terminé, la pâte est diluée à 4% de consistance avec l'eau déminéralisée puis filtrée. La pâte est par la suite pressée à 40% de consistance. Le blanchiment au peroxyde s'effectue selon la méthode décrite à la section 3.2.1.

3.3.5 Deux stades de peroxyde avec ajout de Borol en mélange à l'un ou l'autre des stades de peroxyde ((BP) P, P(BP))

La procédure est similaire à un blanchiment conventionnel au peroxyde en deux stades à l'exception que du Borol est ajouté à la liqueur de blanchiment avant l'ajout à la pâte.

3.3.6 Peroxyde avec ajout d'anhydride acétique (Pa)

La procédure de blanchiment au peroxyde à haute consistance est telle que décrite dans la section 3.2.1. Lorsque le premier stade de blanchiment est terminé, la consistance de la pâte est ajustée pour le stade subséquent sans un lavage interstade. Le peroxyde résiduel n'est pas neutralisé entre les deux stades de blanchiment, il est dosé afin d'ajouter l'anhydride en ratio avec le peroxyde. L'anhydride acétique est ajouté directement à la pâte et mélangé rapidement, l'anhydride utilisé est une solution commerciale à 10%. Dans le cas où le blanchiment à l'anhydride s'effectue à une consistance de 25%, après le stade de peroxyde, la pâte est pressée afin de recueillir la liqueur résiduelle. L'anhydride est ajouté à cette liqueur, puis mélangé avec la pâte à nouveau. Cette manipulation a pour but de favoriser un mélange plus homogène (liqueur-pâte) à haute consistance. Dépendant des essais, si le pH final était inférieur ou égal à 5,5, la pâte ne requière pas une neutralisation subséquente avec le métabisulfite dans ces cas. Par contre, pour les essais qui avaient un pH final supérieur à 5,5, le métabisulfite fut ajouté.

3.3.7 Traitement à l'acide de Caro suivi d'un stade au peroxyde (PxP)

3.3.7.1 Production de l'acide de Caro (Px)

Toutes les manipulations pour la fabrication de l'acide de Caro s'effectuaient sous une hotte. Un réacteur était placé dans un bain de glace. Une quantité de peroxyde à 50 % (102,1 g) est incorporée dans le réacteur sous agitateur avec 8,4 g d'eau déminéralisée. Puis 228,6 g d'acide sulfurique est ajouté goutte à goutte à la solution de peroxyde. La température, en tout temps, ne dépassait pas 40 °C. La solution finale est agitée pendant 20 minutes, toujours dans le bain de glace, puis un autre 30 minutes sans glace.

3.3.7.2 Blanchiment en deux stades (PxP)

Dans tous les traitements à l'acide de Caro, 1 % de H_2SO_5 par rapport à la pâte est ajouté. La concentration en oxygène actif (OA), en H_2SO_4 et en peroxyde résiduel dans la solution d'acide de Caro est dosé avant chacun des traitements. La solution contenait

environ 3.3 % d'O₂ actif, 45 % de H₂SO₄ et entre 8 et 9 % de peroxyde. La consistance était ajustée avec de l'eau déminéralisée et le volume d'acide de Caro ajouté par la suite à la pâte. Lors des essais avec ajustement de pH dans la pâte ou dans la liqueur de blanchiment, une solution de caustique 0,5 N ou d'acide sulfurique dilué était ajouté directement dans la pâte pour ajuster le pH au niveau désiré. Les quantités nécessaires pour l'ajustement de pH sont relativement faibles et la diminution de la consistance est non significative.

A la fin du traitement, la pâte est diluée à 4 % avec de l'eau déminéralisée puis pressée à 40 % avant de poursuivre avec le blanchiment au peroxyde conventionnel à haute consistance, tel que décrit dans la section 3.2.1.

3.3.8 Traitement aux acides peroxygénés mixtes suivi d'un stade de peroxyde (PxaP)

3.3.8.1 Production de la solution de Pxa

Le même montage que pour la production de l'acide de Caro est utilisé. Une quantité de 100 g d'acide de Caro (26,5 g) est versé dans le réacteur, dans un bain de glace. L'acide acétique est ajouté goutte à goutte au milieu, la solution de Pxa est mélangée pendant 30 minutes dans le bain de glace. Pour les essais utilisant le triple sel de peroxymonosulfate, l'Oxone vendu par Dupont est utilisé. L'Oxone est dissout dans du NaOH 0,5 N, selon la charge d'oxygène actif à ajouter, un volume déterminé de cette solution d'Oxone est ajouté à la pâte.

3.3.8.2 Blanchiment en deux stades (PxaP)

La concentration en peroxyde résiduel et en oxygène actif dans la solution de Pxa est dosé avant chaque traitement. Quelque soit la source de Pxa utilisé, le traitement est effectué selon les conditions suivantes :

Charge en oxygène actif :	0,14 %, 1 %
Consistance :	10 %
Température :	80 °C
Temps :	30 minutes

À la fin du traitement, la pâte est diluée à 4 % avec de l'eau déminéralisée puis pressée à 40 % avant de poursuivre avec le blanchiment au peroxyde à haute consistance.

3.4 BLANCHIMENT MULTISTADE

Tous les stades de blanchiment ont été effectués dans des sacs de polyéthylène. Aucun agent neutralisant n'est ajouté entre les stades de blanchiment, sauf si spécifié.

Lorsque le dernier stade de blanchiment est terminé, la pâte est diluée à 4 % avec de l'eau déminéralisée et le pH final est déterminé. Le pH est ensuite ajusté à 5,5 avec du métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Après une attente de 15 minutes, la pâte est lavée avant de former des feuilles de blancheur.

3.4.1 Peroxyde en deux stades avec ajout d'anhydride acétique après l'un ou l'autre des stades de peroxyde (PaP, PPa)

Pour la séquence PaP, la procédure de blanchiment Pa est telle que décrite à la section 3.3.7. Lorsque le stade d'anhydride acétique est terminé, la pâte est diluée à 4 % de consistance avec de l'eau déminéralisée, filtrée et pressée à 40 %. Le troisième stade de blanchiment au peroxyde s'effectuent selon les méthodes décrites à section 3.2.1. Pour la séquence PPa, l'anhydride est ajouté après le deuxième stade de peroxyde tout simplement.

3.4.2 Borol ou sulfite et Borol en mélange suivi de deux stades de peroxyde (BPP, (SB)PP)

La procédure de blanchiment au Borol, ou sulfite et Borol en mélange s'effectue selon les méthodes décrites précédemment. Lorsque le premier stade est terminé, la pâte est diluée à 4 % de consistance avec de l'eau déminéralisée puis filtrée. Les deuxième et troisième stades de blanchiment au peroxyde s'effectuent selon la méthode décrite à la section 3.3.1.

Atmosphère : azote (SB) / air (P) / air (P)

Atmosphère : air (B) / air (P) / air (P)

3.4.3 Peroxyde, anhydride acétique et hydrosulfite (PaY)

La procédure de blanchiment Pa est telle que décrite à la section 3.3.7. Lorsque le stade d'anhydride acétique est terminé, la pâte est diluée à 4 % de consistance avec de l'eau déminéralisée, neutralisée avec du métabisulfite à un pH de 5,5 (si nécessaire) et filtrée. Le troisième stade de blanchiment à l'hydrosulfite s'effectue selon la méthode décrite à section 3.2.3 sous atmosphère d'azote.

Atmosphère : air (P) / air (a) / azote (Y)

3.4.4 Borol ou sulfite et Borol en mélange, peroxyde, hydrosulfite (BPY, (SB)PY)

La procédure de blanchiment au Borol ou sulfite et Borol en mélange s'effectue selon les méthodes décrites précédemment (sections 3.2.4 et 3.2.5). Lorsque le premier stade est terminé, la pâte est diluée à 4 % de consistance avec de l'eau déminéralisée, filtrée puis pressée à 40 % de consistance pour la séquence PY tel que décrit à la section 3.3.2.

Atmosphère : azote (SB) / air (P) / azote (Y)

Atmosphère : air (B) / air (P) / azote (Y)

3.4.5 FAS ou hydrosulfite suivi de deux stades de peroxyde

Le premier stade se fait selon les méthodes décrites aux sections 3.2.2 et 3.2.3. Puis il y a un lavage interstage i.e. dilution à 4 % et pressage à 40 % avant de poursuivre avec un blanchiment en deux stades au peroxyde, tel que décrit à la section 3.3.1.

3.5 MÉTHODES D'ANALYSES

3.5.1 Formation des feuilles de blancheur et propriétés optiques

La formation des feuilles de blancheur de 5 g se fait selon la méthode CPPA C.5. L'eau déminéralisée est utilisée pour la désintégration de la pâte et la formation des feuilles

dans la formette anglaise. La blancheur (ISO) et les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* sont déterminées par un appareil Technibrite selon la méthode CPPA E.1.

3.5.2 Détermination des dosages des produits chimiques

3.5.2.1 Peroxyde d'hydrogène et hydroxyde de sodium

Le peroxyde était dosé avant et après chaque blanchiment selon la méthode J.16P (CPPA). Le peroxyde utilisé avait une concentration d'environ 50 %. Afin de mesurer les chimiques résiduels dans la pâte après le blanchiment au peroxyde, 100 mL d'eau déminéralisée est ajoutée à la pâte, puis la pâte est pressée pour en retirer la liqueur résiduelle.

La solution de caustique utilisée est une solution de 20 %, le silicate de sodium est la solution commerciale de 41 °Bé, le sel d'epson ($MgSO_4 \cdot 5H_2O$) sous forme solide et le DTPA comme agent chélatant au prétraitement et dans la liqueur de blanchiment.

3.5.2.2 Hydrosulfite et sulfite de sodium

L'hydrosulfite utilisé est une solution de 20 g/L dont la concentration est déterminée par la méthode J17.P (CPPA). Le sulfite de sodium est dosé avant chaque blanchiment selon la méthode J1 (CPPA).

3.5.2.3 Acide formamidine sulfinique (FAS)

Le FAS et le borohydrure étaient dosés avant chaque blanchiment selon des méthodes recommandés par les fabricants.

Méthode de dosage du FAS solide :

Dissoudre 100 mg de FAS dans une fiole volumétrique de 500 mL en utilisant 50 mL d'eau déminéralisée. Ajouter lentement 50 mL d'iode (0,1 N) tout en remuant légèrement. Introduire 50 mL de la solution d'hydroxyde de sodium (1 N). Fermer hermétiquement la fiole et laisser reposer pendant 10 minutes. Ajouter 10-15 mL de solution d'acide sulfurique (5 N). Titrer la solution avec du thiosulfate de sodium (0,1 N) jusqu'à l'obtention de la teinte jaune. Introduire quelques gouttes de solution

d'amidon. Continuer le titrage jusqu'au changement de coloration soit de bleu à transparent.

Dosage d'une solution de FAS:

$$\text{FAS (g / L)} = \frac{\left[(0,05 \times \text{NI}_2) - (V_{\text{THIO}} \times N_{\text{THIO}}) \right] \times 108,12 \text{ g} \times V_s}{4 \quad V_p}$$

NI₂: Normalité de la solution de I₂ (N)

N_{THIO}: Normalité du titrant, Na₂S₂O₃ (N)

V_{THIO}: Volume de titrant, Na₂S₂O₃ (mL)

V_s: Volume de la solution du ballon volumétrique (mL)

V_p: Volume pipeté dans le ballon (mL)

P_{FAS}: Poids de FAS dosé (g)

Calculs pour le FAS solide (environ 98 %) :

$$\text{FAS (\%)} = \frac{\left[(0,05 \times \text{NI}_2) - (V_{\text{THIO}} \times N_{\text{THIO}}) \right] \times 108,12 \text{ g} \times 100}{4 \times P_{\text{FAS}}}$$

3.5.2.4 Borohydrure de sodium

Procédure de dosage du borohydrure de sodium en poudre :

On pèse 0,5 g d'un échantillon de borohydrure en poudre et on le transfère dans un fiole volumétrique de 250 mL, puis on complète avec une solution de caustique 1 N. L'aliquot de 10 mL est retiré de cette solution et on ajoute rapidement 35 mL de KIO₃ 0,25 N, on ajoute 2 g de cristaux de KI puis on agite jusqu'à dissolution. Ajouter 10 mL de H₂SO₄ 6 N, agiter et laisser reposer 2 à 3 minutes.

Titrer avec du Na₂S₂O₃ et utiliser l'amidon comme indicateur jusqu'au point de virage incolore.

Calculs pour le borohydrure de sodium:

$$\text{NaBH}_4 \text{ (\%)} = \frac{(XN_1 - YN_2) \times 0,4731}{W}$$

X : KIO₃ (mL)N₁: Normalité du KIO₃ (N)N₂: Volume de titrant, Na₂S₂O₃ (mL)Y : Normalité du Na₂S₂O₃ (N)

W : Poids de l'échantillon de borohydrure en poudre (g)

Procédure de dosage du borohydrure de sodium dans la solution Borol :

Peser précisément 0,2 à 0,3 g d'un échantillon de la solution et transférer dans une fiole contenant 10 mL de NaOH 1 N. Ajouter une quantité de KIO₃ 0,25 N selon le tableau qui suit :

Poids de l'échantillon (g) :	0,15	0,20	0,25	0,30
Volume de KIO ₃ (mL) :	30	35	40	45

Ajouter 2 g de cristaux de KI et agiter jusqu'à la dissolution. Ajouter 10 mL de H₂SO₄ 6 N et agiter avec un agitateur magnétique et laisser reposer 2 à 3 minutes. Titrer avec du Na₂S₂O₃ utilisant l'amidon comme indicateur jusqu'au point de virage incolore. Calculer selon la même formule que pour le dosage du borohydrure en poudre.

3.5.2.5 Acide de Caro**Dosage du peroxyde et de l'oxygène actif (OA):**

Ajouter 100 mL d'eau déminéralisée dans un bécher de 250 mL, puis des cubes de glace. Ajouter 10 mL de H₂SO₄ 20 % puis 3-5 gouttes de ferroïne (phénanthroline ferreux). Ajouter 0,5 g d'acide de Caro préalablement pesé précisément. Titrer avec du sulphate cérique 0,1 N jusqu'au point de virage qui passe de rouge ambré à bleu foncé. Noter le volume de titrant «A» pour le dosage de peroxyde. Ajouter 10 mL d'une

solution d'amidon et KI. Titrer avec du thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'au point de virage orange clair. Noter le volume de titrant «B» pour le dosage de l'oxygène actif (OA).

$$\text{Peroxyde (\%)} = \frac{\text{Titrant «A» (mL)} \times \text{Normalité du titrant} \times 1,7}{\text{Poids d' acide de Caro (g)}}$$

$$\text{OA (\%)} = \frac{\text{Titrant «B» (mL)} \times \text{Normalité du titrant} \times 0,8}{\text{Poids d' acide de Caro (g)}}$$

Dosage du H_2SO_4 :

Ajouter 100 mL d'eau déminéralisée et des cubes de glace dans un erlenmeyer de 250 mL, puis on ajoute 0,5 g d'acide de Caro avec 2 gouttes de méthyle rouge, la solution devient alors rose. Titrer avec une solution d'hydroxyde sodium 0,1 N jusqu'au point de virage incolore. Noter le volume de titrant «C».

$$H_2SO_4 (\%) = \frac{\text{Titrant «C» (mL)} \times \text{Normalité du Titrant} \times 4,9}{\text{Poids d'acide de Caro (g)}}$$

3.5.2.6 Acides peroxygénés mixtes

La procédure de dosage pour le peroxyde, OA et H_2SO_4 est la même que décrite dans la section 3.5.2.5 à l'exception qu'on utilise le Pxa.

3.6 MÉTHODOLOGIE

Dans le cadre de ce travail, les études de blanchiment au borohydrure de sodium, au Borol/sulfite de sodium en mélange, à l'acide formamidine sulfinique, au peroxyde d'hydrogène et à l'acide peracétique ont été divisées en quatre parties chacune :

- 1) Évaluation préliminaire de l'effet des divers paramètres impliqués dans le blanchiment
- 2) Élaboration d'un plan statistique (design expérimental)

- 3) Analyses des résultats de la planification statistique des essais
- 4) Blanchiment en deux stades utilisant les conditions optimales obtenues avec le design expérimental

Les autres études consistent à l'évaluation de l'effet des divers paramètres impliqués dans le blanchiment sans toutefois avoir recours à une planification statistique des essais.

3.6.1 Évaluation préliminaire de l'effet des divers paramètres impliqués dans le blanchiment

Toutes les études de ce mémoire ont une démarche similaire. Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres qui ont un effet significatif sur la réponse au blanchiment. Selon les données de la littérature, nous avons déterminé les paramètres susceptibles d'avoir un effet sur le blanchiment.

Plusieurs expérimentations ont été effectuées afin de déterminer l'importance de l'effet de ces paramètres au niveau de la réponse au blanchiment. En plus de l'importance des paramètres, la plage de valeurs à étudier dans la seconde partie étaient déterminées. Selon les études, nous avons conservé un nombre plus ou moins grand de paramètres pour poursuivre l'étude.

3.6.2 Élaboration d'un plan statistique (design expérimental)

L'utilisation d'un design expérimental est un outil indispensable pour connaître le comportement de chaque paramètre pour une gamme de conditions tout en réduisant le nombre d'expérimentations. Le design utilise des équations mathématiques afin de faire la relation entre chaque paramètre.

Plusieurs types de design peuvent être utilisés selon l'application et les résultats recherchés. Un design composite centré a été utilisé pour nos études de blanchiment (figure 3.1). Les variables dépendantes pour tous les design sont la blancheur ISO et la coordonnée b^* .

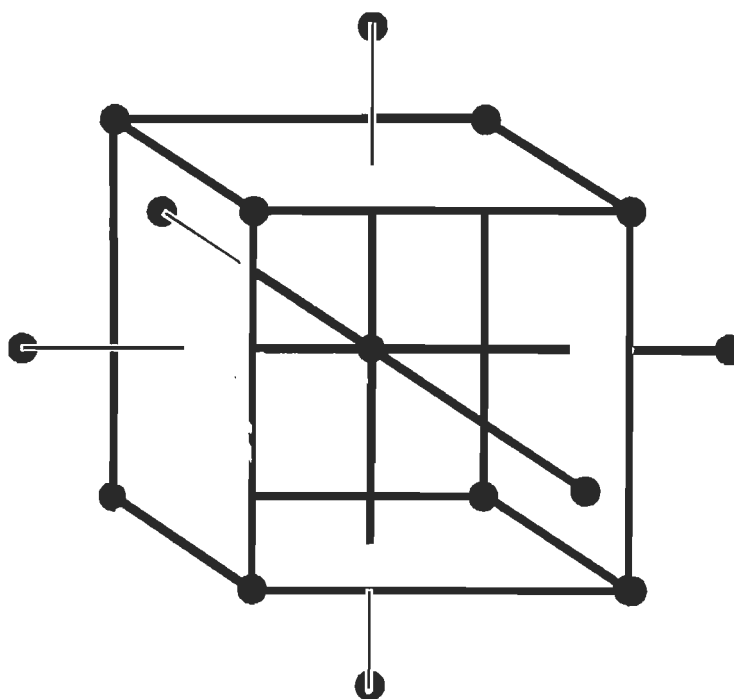


FIGURE 3.1 Planification statistique des essais (Design composite centré)

3.6.2.1 Borohydrure de sodium (B)

À l'aide des informations recueillies dans la section 4.2.1, nous avons déterminé les principaux paramètres à étudier. Le design choisi est un design composite centré à quatre facteurs et cinq niveaux. Les niveaux comprennent deux bornes et un point central complété par deux bornes extrêmes. Quatre facteurs indépendants ont été retenus soit, la température, le temps de rétention, le ratio hydroxyde de sodium / borohydrure de sodium et la charge de borohydrure de sodium. Chacun de ces facteurs possède cinq niveaux.

Sans l'utilisation d'un design, une telle étude représenterait 243 expérimentations puisqu'il est préférable de les répéter trois fois afin de s'assurer de la validité. Le design choisi nécessite que 27 expérimentations incluant la répétition du point central. La consistance était de 20 % pour tous les essais. Un atmosphère d'air était utilisé et le métabisulfite de sodium a été ajouté comme agent neutralisant. Afin de réaliser une

analyse statistique adéquate, les valeurs réelles de chacun des paramètres indépendants sont codés, et ce dans le but de déterminer le poids mathématique de la valeur absolue dû aux unités de mesure. La corrélation entre la valeur codée et la valeur réelle est indiquée dans le tableau 3.2.

TABEAU 3.2 Conditions de blanchiment des essais pour le borohydrure de sodium.

Valeurs codées	Charge de borohydrure (%)	Ratio NaOH/NaBH ₄	Température (°C)	Temps de rétention (min.)
-2	0,1	0,33	50	10
-1	0,3	1,33	60	20
0	0,5	2,33	70	30
1	0,7	3,33	80	40
2	0,9	4,33	90	50

Afin de connaître les conditions du blanchiment réelles pour chacun des essais, il suffit de remplacer la valeur codée par la valeur réelle. Le tableau 3.3 indique les conditions de blanchiment utilisées. Les valeurs de la blancheur et de la coordonné b^* obtenues pour chacun des essais sont présentées au tableau 3.4.

3.6.2.2 Borol et sulfite de sodium en mélange (SB)

Dans la section 4.3.1, les essais préliminaires ont permis de déterminer les paramètres à inclure dans le design. Un design composite centré a été choisi. Les facteurs indépendants sont la température, le temps de rétention, la charge de sulfite de sodium et la charge de borohydrure de sodium. Le design requiert 27 essais. La corrélation entre la valeur codée et la valeur réelle est indiquée dans le tableau 3.5. Les conditions de blanchiment utilisées sont détaillées dans le tableau 3.6. Les valeurs de la blancheur et de la coordonnée b^* obtenues pour chacun des essais sont détaillées au tableau 3.7.

TABLEAU 3.3 Valeurs codées pour le design du borohydrure de sodium

Essai	Charge de borohydrure	Ratio NaOH/NaBH ₄	Température	Temps de rétention
1	0	0	0	0
2	-1	-1	-1	-1
3	1	-1	-1	-1
4	-1	1	-1	-1
5	1	1	-1	-1
6	-1	-1	1	-1
7	1	-1	1	-1
8	-1	1	1	-1
9	1	1	1	-1
10	-1	-1	-1	1
11	1	-1	-1	1
12	-1	1	-1	1
13	1	1	-1	1
14	0	0	0	0
15	-1	-1	1	1
16	1	-1	1	1
17	-1	1	1	1
18	1	1	1	1
19	-2	0	0	0
20	2	0	0	0
21	0	-2	0	0
21	0	2	0	0
23	0	0	-2	0
24	0	0	2	0
25	0	0	0	-2
26	0	0	0	2
27	0	0	0	0

TABLEAU 3.4 Variables dépendantes du design pour le borohydrure de sodium.

Essai	Blancheur ISO (%)	b*
1	65,7	10,32
2	64,8	10,98
3	66,0	10,50
4	64,9	11,36
5	64,3	11,05
6	64,2	10,76
7	66,0	10,37
8	64,3	11,13
9	64,4	10,98
10	63,7	10,64
11	65,7	10,02
12	64,4	10,98
13	64,0	11,03
14	65,5	10,45
15	61,6	11,19
16	63,3	10,75
17	61,7	10,79
18	62,8	10,51
19	60,4	11,74
20	64,6	10,23
21	65,1	10,12
22	65,5	10,81
23	65,3	10,75
24	62,9	10,78
25	63,5	11,35
26	64,1	10,76
27	65,5	10,58

TABLEAU 3.5 Valeur Conditions de blanchiment des essais pour le Borol et le sulfite.

Valeurs codées	Charge de borohydrure (%)	Charge de sulfite (%)	Température (°C)	Temps de rétention (min)
-2	0,1	0	50	0
-1	0,3	1,5	60	15
0	0,5	3,0	70	30
1	0,7	4,5	80	45
2	0,9	6,0	90	60

TABLEAU 3.6 Valeurs codées pour le design de Borol et le sulfite

Essai	Charge de borohydrure	Charge de sulfite	Température	Temps de rétention
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0

TABLEAU 3.7 Variables dépendantes du design pour le Borol et le sulfite.

Essai	Blancheur ISO (%)	b*
1	67,1	9,52
2	66,4	10,46
3	65,3	10,82
4	65,6	10,49
5	65,9	10,83
6	64,7	10,15
7	62,1	10,79
8	65,3	9,99
9	65,8	10,87
10	66,3	10,43
11	65,8	9,92
12	64,1	11,28
13	65,3	10,49
14	67,1	9,51
15	65,1	9,72
16	65,3	9,74
17	65,6	9,79
18	65,8	10,19
19	64,8	9,71
20	66,5	10,76
21	66,8	9,78
22	64,4	10,37
23	66,9	9,59
24	65,4	10,36
25	66,3	10,30
26	66,7	9,09
27	66,1	9,97

3.6.2.3 Acide formamidine sulfinique (FAS)

Dans la section 4.5.1, les essais préliminaires ont permis de déterminer les paramètres à inclure dans le design. Un design composite centré a été choisi avec trois facteurs à cinq niveaux. Les facteurs indépendants sont le temps de rétention, la charge de FAS et le ratio NaOH/FAS. La consistance est maintenue à 10 %, la température à 60 °C et un atmosphère d'azote a été utilisé. Le design requiert 20 essais comprenant cinq répétitions du point central. La corrélation entre la valeur codée et la valeur réelle est indiquée dans le tableau 3.8. Les conditions de blanchiment utilisées sont indiquées dans le tableau 3.9. Les valeurs de la blancheur obtenues pour chacun des essais sont détaillées au tableau 3.10.

TABLEAU 3.8 Conditions de blanchiment des essais pour le FAS.

Valeurs codées	Charge de FAS (%)	Ratio NaOH/FAS	Temps de rétention (min)
-1.682	0,46	0,08	10
-1	0,6	0,25	30
0	0,8	0,50	60
1	1,0	0,75	90
+1.682	1,14	0,92	110

3.6.2.4 Peroxyde d'hydrogène et acide peracétique (Pa)

Dans la section 4.8.1, les essais préliminaires ont permis de déterminer les paramètres à inclure dans le design composite centré, celui-ci comportant trois facteurs indépendants à cinq niveaux. Les facteurs indépendants sont le temps de rétention, la charge de peroxyde d'hydrogène et la charge d'anhydride acétique. La température est de 60 °C pour les deux stades et la consistance du blanchiment au peroxyde est de 25 % tandis qu'elle est de 10 % pour le blanchiment à l'anhydride acétique.

Le design requiert 16 essais comprenant une répétition du point central. La corrélation entre la valeur codée et la valeur réelle est indiquée dans le tableau 3.11. Les conditions

de blanchiment sont indiquées dans le tableau 3.12. Les valeurs de la blancheur obtenues pour chacun des essais sont détaillées au tableau 3.13.

TABLEAU 3.9 Valeurs codées pour le design du FAS.

Essai	Charge de FAS	Ratio NaOH/FAS	Temps de rétention
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	α	0	0
10	$-\alpha$	0	0
11	0	α	0
12	0	$-\alpha$	0
13	0	0	α
14	0	0	$-\alpha$
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

TABLEAU 3.10 Variable dépendante du design pour le FAS.

Essai	Blancheur ISO (%)
1	63,8
2	63,7
3	64,7
4	64,9
5	64,7
6	64,2
7	65,6
8	61,8
9	66,2
10	63,3
11	64,7
12	64,7
13	59,8
14	65,2
15	62,8
16	64,7
17	65,6
18	65,3
19	64,7
20	62,6

TABLEAU 3.11 Conditions de blanchiment des essais pour le peroxyde et de l'anhydride acétique.

Valeurs codées	Charge de peroxyde (%)	Charge d'anhydride (%)	Temps de rétention (min)
-1.682	0,5	0,3	10
-1	1,5	1,0	30
0	3	2,0	60
1	4,5	3,0	90
1.682	5,5	3,7	110

TABLEAU 3.12 Valeurs codées pour le design du peroxyde et de l'anhydride acétique.

Essai	Charge de peroxyde	Charge d'anhydride	Temps de rétention
1	1.682	0	0
2	1	1	1
3	0	1.682	0
4	1	-1	-1
5	1	-1	1
6	0	-1.682	0
7	0	0	0
8	-1	1	1
9	-1	1	-1
10	0	0	-1.682
11	0	0	1.682
12	-1	-1	1
13	-1.682	0	0
14	0	0	0
15	1	1	-1
16	-1	-1	-1

TABLEAU 3.13 Variables dépendantes du design pour le peroxyde et de l'anhydride acétique.

Essai	Blancheur ISO (%)	b*
1	79,0	8,48
2	81,2	7,40
3	75,5	10,01
4	79,1	8,22
5	79,7	8,07
6	77,6	9,19
7	77,8	9,15
8	72,2	10,88
9	71,0	11,41
10	77,6	9,14
11	79,3	8,43
12	72,2	10,66
13	63,4	12,42
14	77,1	9,37
15	79,8	8,00
16	73,6	10,46

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

Les conditions de blanchiment représentées sur les figures sont annotées de la façon suivante : T °C (pour la température), t minutes (pour le temps de rétention), c % (pour la consistance) afin d'alléger le texte. Les nouvelles séquences de blanchiment sont comparées avec les séquences de blanchiment conventionnelles dont les conditions sont les suivantes :

Peroxyde en un stade à haute consistance (P) :

T:60 °C, t:120 min, c:25 %,
 RTA : $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,11$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,83$.
 Peroxyde: 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 5.0%

Peroxyde en deux stades (PP) :

P1 : T:60 °C, t:120 min, c:12 %,
 RTA : $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,11$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,83$.
 P2 : T:60 °C, t:120 min, c:25 %,
 RTA ; $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,11$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,83$.
 Peroxyde: 2.0%, 3.0%, 4.0%, 6.0% (20% de la charge de peroxyde est appliquée au premier stade et 80% au second)

Peroxyde suivi d'un stade d'hydrosulfite (PY) :

P : T:60 °C, t:120 min, c:25 %, $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,11$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,83$.
 Peroxyde: 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 5.0%
 Y : T:60 °C, t:60 min, c:10 %, azote, Y: 1,0 %.

Les résultats des blanchiments conventionnels en un et deux stades sont présentés dans les figures 4.1 et 4.2. Les charges de chimiques ajoutés dans les graphiques réfèrent aux charges totales d'agents de blanchiment.

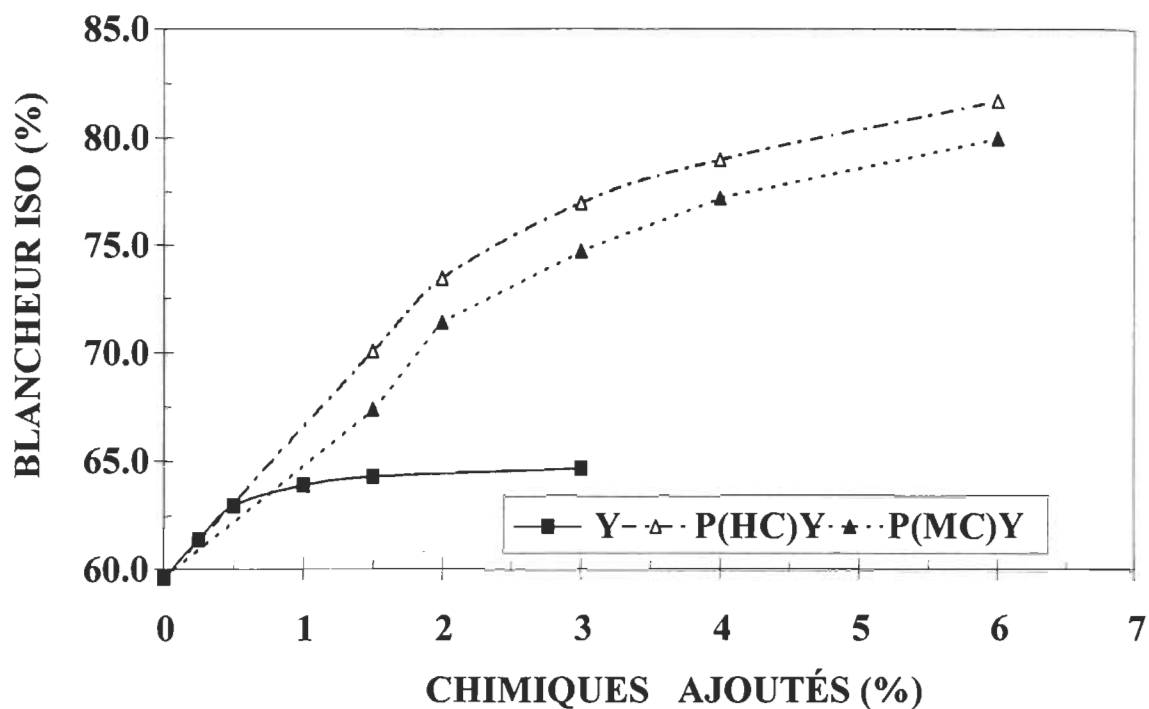


FIGURE 4.1 ..Niveau de blancheur en fonction de la charge en produits chimiques dans un blanchiment en un et deux stades utilisant l'hydrosulfite.

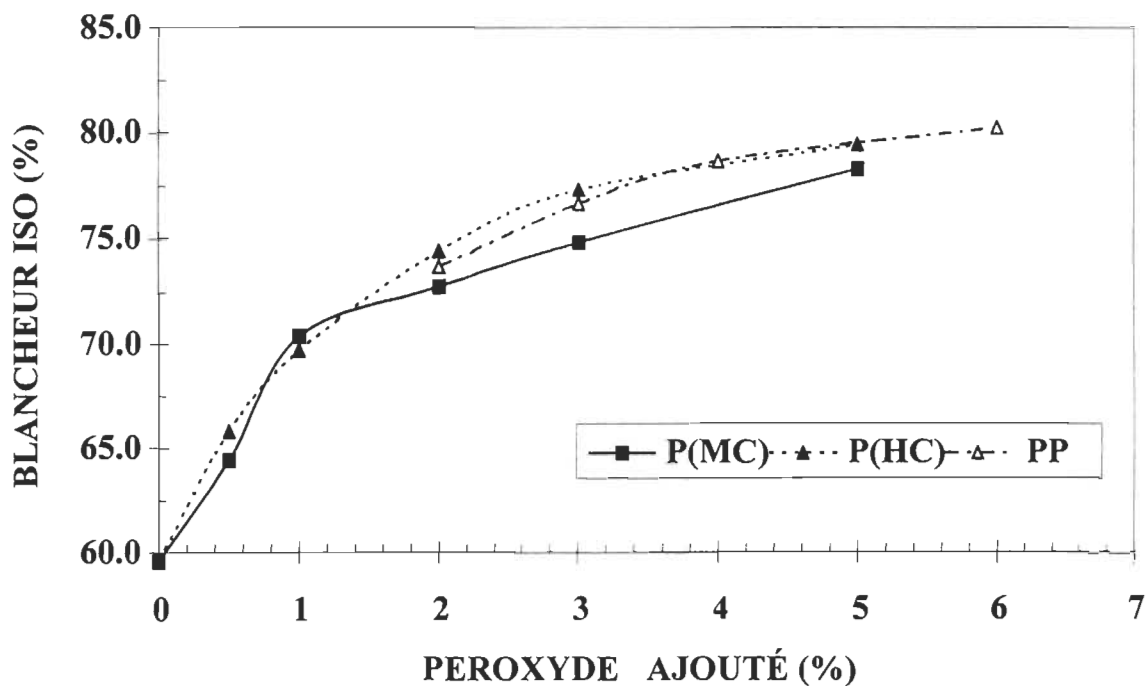


FIGURE 4.2 ..Relation entre la blancheur et la charge de produits chimiques pour un blanchiment en un et deux stades au peroxyde.

4.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

4.1.1 Effet du DTPA et /ou lavage acide

L'impact de plusieurs combinaisons de prétraitements a été étudié pour un blanchiment au peroxyde conventionnel P(HC). Comparativement au prétraitement conventionnel au DTPA, le lavage acide (15 min, 60°C) est le moins efficace (figure 4.3). L'augmentation du temps de réaction pour le lavage acide, (3 heures, 25°C) ne montre qu'un très faible gain. L'ajout d'un prétraitement au DTPA/ MgSO₄ suivant le lavage acide peut être un bon complément. La combinaison de ces deux traitements permet de gagner 3 à 4 points de blancheur supplémentaires comparativement au simple lavage acide, qu'importe le temps de réaction. Le traitement DTPA/ MgSO₄ a une action supplémentaire que le lavage acide seul n'accomplit pas. Par contre, le simple prétraitement au DTPA permet d'atteindre les mêmes niveaux de blancheur. Les résultats sur la teinte jaune de la pâte (b^*) en arrive aux mêmes conclusions (figure 4.4), d'où aucun intérêt pour le lavage acide. Toutes les pâtes ont donc été prétraitées qu'avec le DTPA.

4.2 BLANCHIMENT AU BOROHYDRURE DE SODIUM (B)

4.2.1 Effet de la charge, du ratio NaOH/ NaBH₄, de la température, du temps, de l'agent neutralisant, de l'atmosphère et de la consistance

Dans notre étude, le ratio caustique / borohydrure a varié de 1,0 à 5,0 en utilisant des charges de borohydrure de 0,25 % à 2,0 % (figure 4.5). Basé sur des études précédentes par le groupe de recherche de Kvaerner, mais non publiées, les conditions de blanchiment utilisées pour ces premières expériences étaient une température de 70 °C, un temps de rétention de 20 minutes et une consistance de 20 %. Pour une forte charge de borohydrure, 1,0 % à 2,0 %, une diminution dans la charge de caustique permet d'obtenir une blancheur supérieure. Le ratio de 1,0 est donc préférable au ratio de 2,0, pour ces charges de borohydrure. Le meilleur résultat, soit une blancheur de 69,0 %, a été obtenu avec un ratio de 1,0 et une charge de 1,5 % de borohydrure.

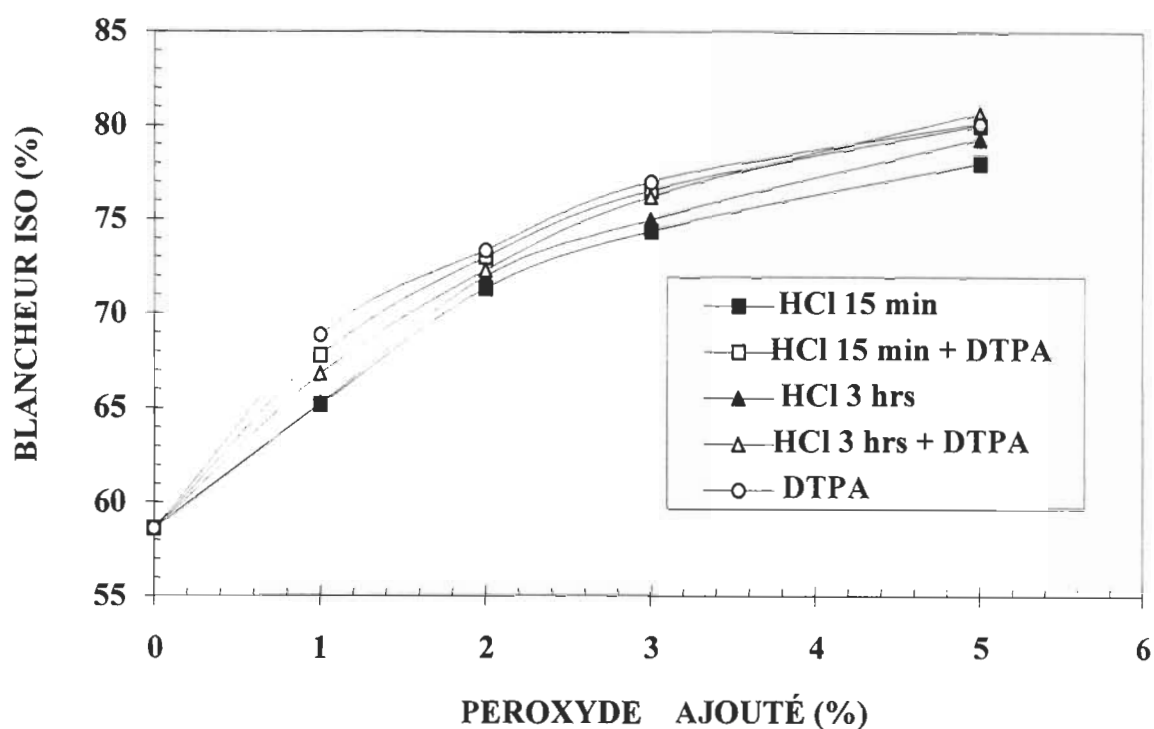


FIGURE 4.3 Niveau de blancheur en fonction de la charge de peroxyde pour divers prétraitements de la pâte.

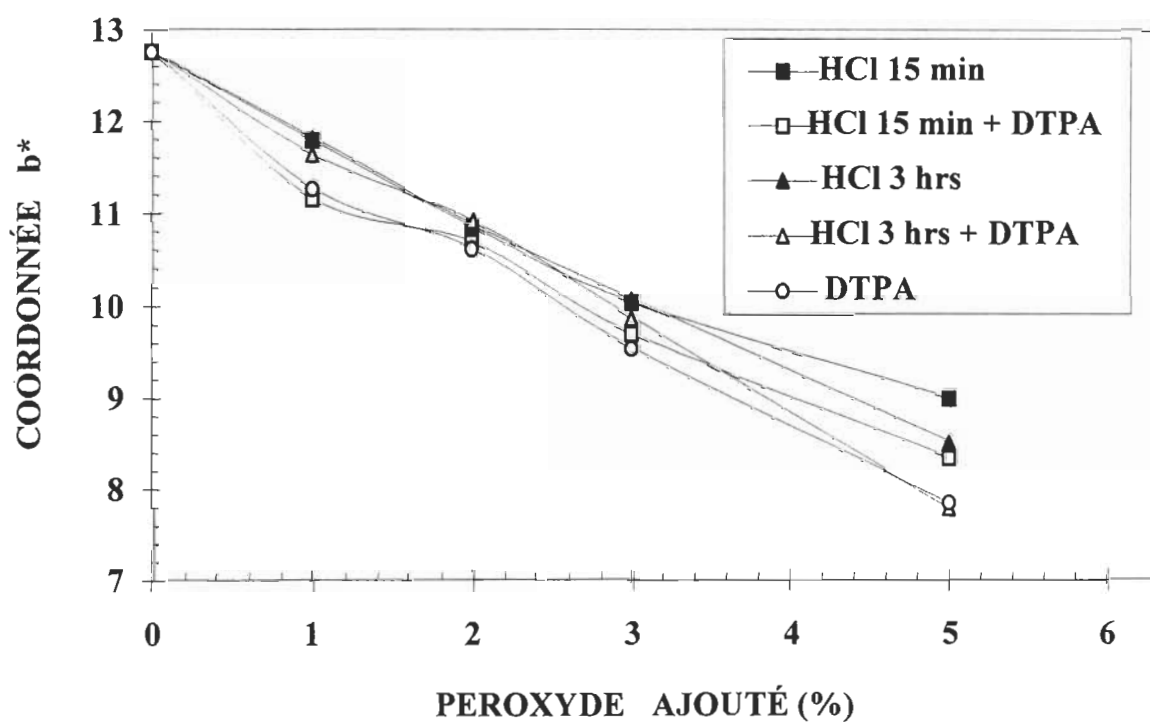


FIGURE 4.4 Coordonnée b* en fonction de la charge de peroxyde pour divers prétraitements de la pâte.

Une telle charge de borohydrure ne peut être économiquement intéressante dû au coût du borohydrure. Pour une faible charge de borohydrure, quelque soit le ratio caustique / borohydrure, on obtient le même niveau de blancheur. Les charges de 0,3 % et 0,5 % de borohydrure sont les plus réalistes du point de vue économique. De plus, pour un même ratio, l'augmentation de la charge de borohydrure engendre une augmentation du niveau de blancheur en passant par un maximum à environ 1,0 % de borohydrure. La perte de blancheur qui s'en suit est reliée à la forte charge de caustique.

L'augmentation de la consistance favorise légèrement la réaction de blanchiment pour une charge 0,5 % de borohydrure, tel que démontré à la figure 4.6. L'effet est malgré tout, moins important que dans le cas du blanchiment au peroxyde, par exemple. Le blanchiment à une consistance de 20 % ou 25 %, montre des résultats équivalents. La plus grande quantité d'eau présente lorsque la consistance est plus basse est responsable de la perte de blancheur en favorisant une réaction d'hydrolyse du borohydrure plutôt que de réagir directement avec la fibre. L'effet du temps a été déterminé pour une faible et pour une forte concentration de borohydrure (0,3 % et 1,5 %) en utilisant deux faibles ratios caustique / borohydrure, soit 0,5 et 0,75. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.7, les deux ratios montrent des résultats similaires. Les ratios caustique/borohydrure utilisées n'ont pas montré de variation au niveau de la blancheur par rapport au temps. Une blancheur de 69 % ISO est atteinte avec 1,5 % de borohydrure après 20 minutes de rétention, ce qui est intéressant malgré qu'économiquement inconcevable. Dans tous les cas, un temps de rétention de 30 minutes est trop élevé. Un temps de 10 minutes est donc préférable.

Dans la seconde partie de notre étude sur le temps, nous avons étudié un temps de réaction inférieur à 10 minutes. Puisque dans l'étude précédente du temps, les ratios étaient trop faibles, cette fois, une charge de 0,3 % de borohydrure a été utilisée avec des ratios de 2,0 et 3,33 (figure 4.8, T70 °C, c20 %). Il a été démontré que 2 minutes suffisent à atteindre la blancheur maximale.

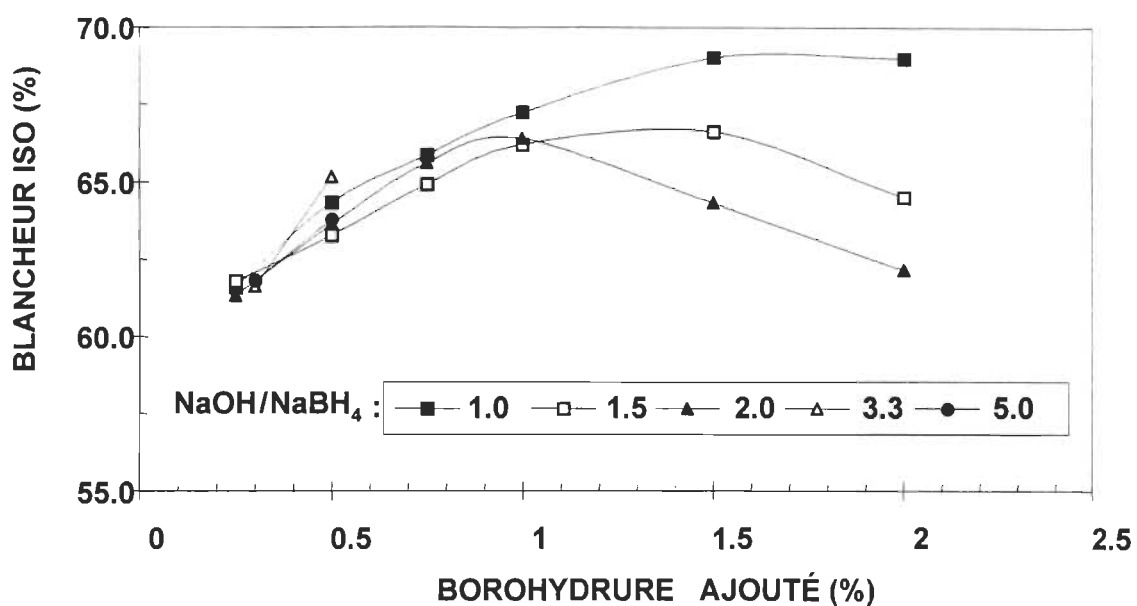


FIGURE 4.5 Niveau de blancheur en fonction du peroxyde ajouté pour un blanchiment en un stade au borohydrure avec divers ratios de NaOH/NaBH₄.

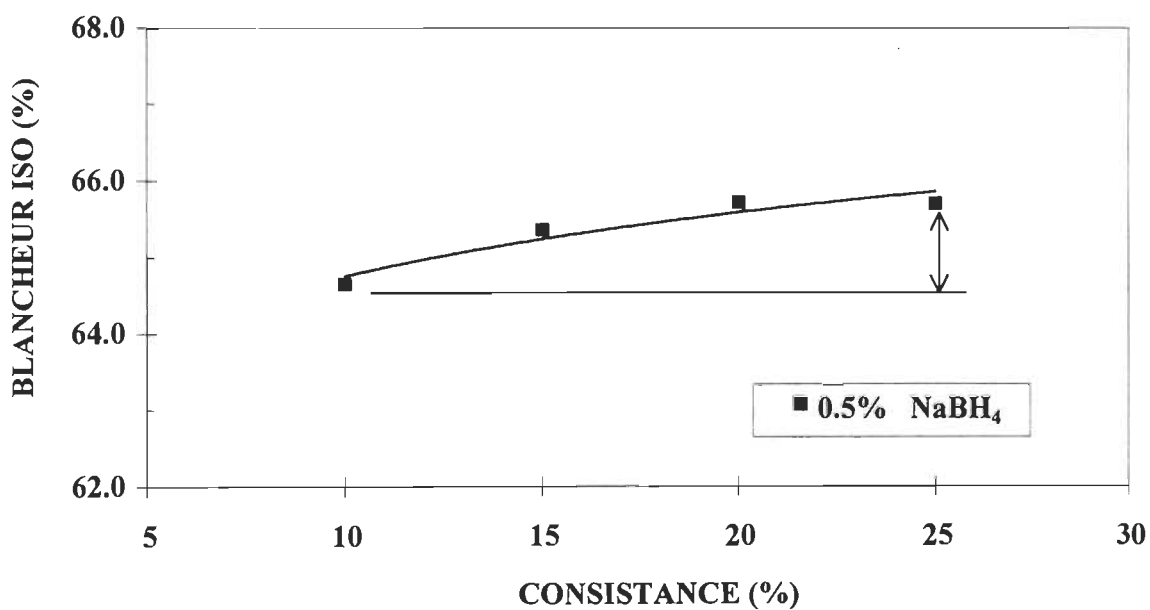


FIGURE 4.6 Effet de la consistance sur la blancheur pour un stade de borohydrure.

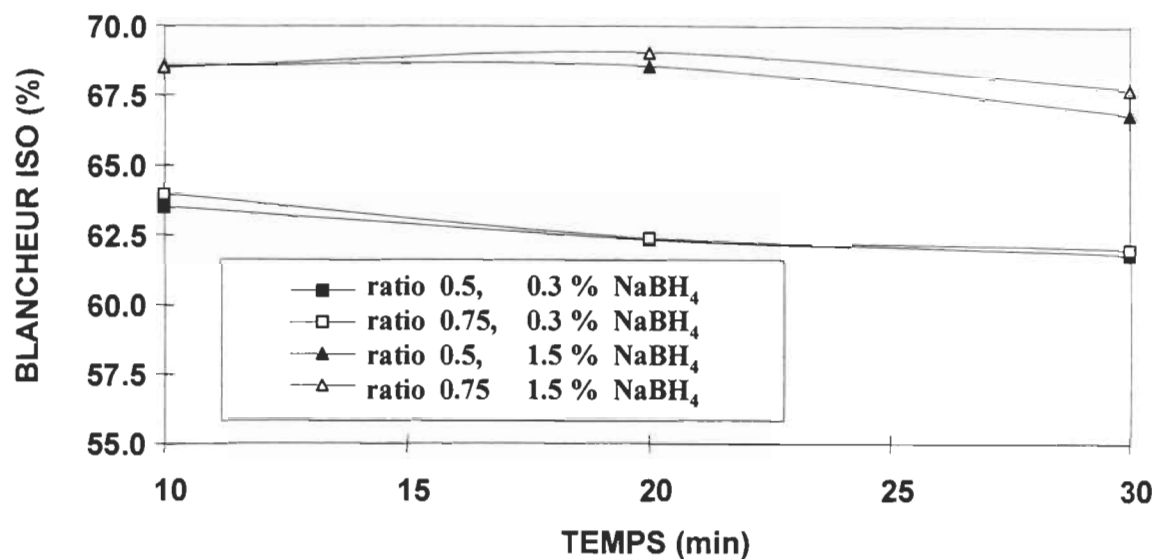


FIGURE 4.7 Effet du temps de réaction pour un stade de borohydrure pour une charge de 0.3% et 1.5% de NaBH_4 et des ratios $\text{NaOH}/\text{NaBH}_4$ de 0.5 et 0.75.

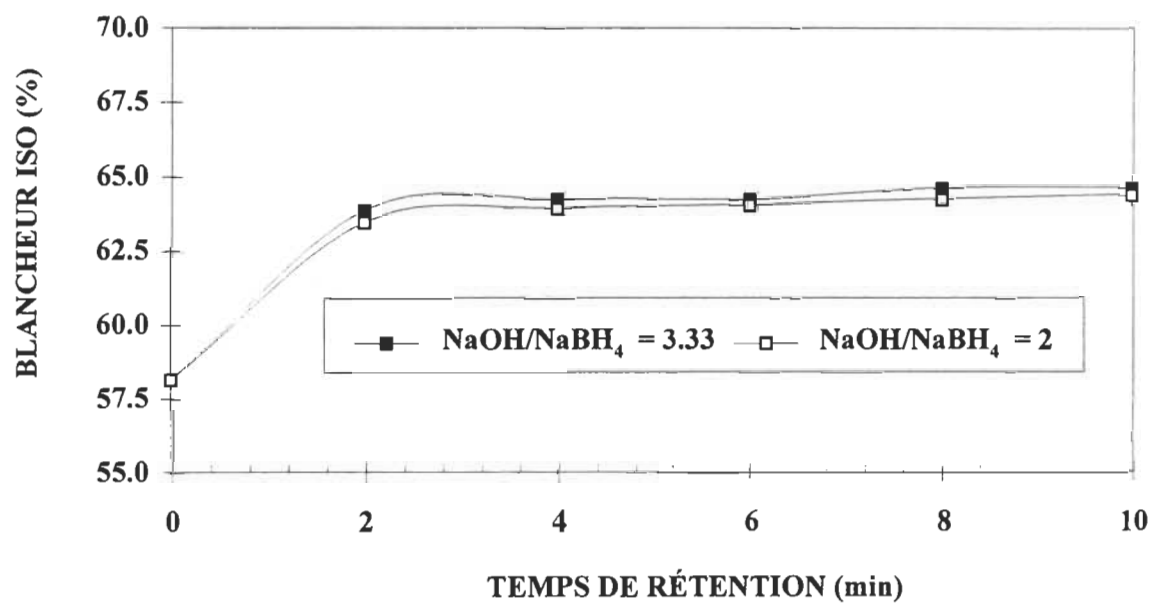


FIGURE 4.8 Effet du temps de rétention sur la blancheur pour un stade deborohydrure avec divers ratios $\text{NaOH}/\text{NaBH}_4$.

Le borohydrure est donc un agent réducteur puissant qui réagit rapidement. Malgré qu'il n'y a pratiquement pas de gain à blanchir 10 minutes plutôt que 2 minutes, pour des raisons pratiques en laboratoire, un temps de rétention de 10 minutes est conservé pour les expériences futures.

Un paramètre à ne pas négliger dans le blanchiment est l'agent neutralisant. En usine, l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide sulfureux (H_2SO_3) est habituellement ajouté directement à la pompe de dilution à la sortie de la tour de blanchiment. En laboratoire, c'est le métabisulfite de sodium qui est utilisé. Le métabisulfite de sodium permet généralement d'obtenir un gain de blancheur supérieur à l'acide sulfurique. L'acide sulfurique et le métabisulfite réagissent tout à fait différemment avec la pâte. L'acide sulfurique ne réagit pas réellement avec le peroxyde résiduel et n'a pour seule fonction que de diminuer le pH.

L'ajout de métabisulfite comme agent neutralisant a pour fonction de réagir avec le peroxyde résiduel, donc de l'éliminer et de diminuer le pH (à environ 5,5). Les réactions lors de l'ajout de métabisulfite comportent entre autre, la transformation de celui-ci en hydrosulfite de sodium qui réagit par la suite avec la fibre. Les faibles gains de blancheur observés avec le borohydrure sont donc en partie obtenus par le métabisulfite. La figure 4.9 présente l'effet du métabisulfite, on constate une augmentation de 1,5 à 2,5 points de blancheur comparativement à la neutralisation utilisant l'acide sulfurique. Le temps de rétention de 10 minutes s'avère encore favorable plutôt qu'un temps plus long, tel que conclut précédemment.

L'étude du ratio caustique / borohydrure a été reprise en utilisant un temps de 10 minutes avec des charges de borohydrure de 0,3 % et 0,5 % (figure 4.10). Lorsque le ratio est inférieur à 2,0, il y a un manque d'alcalinité et par conséquent, le niveau de blancheur diminue. Avec 0,5 % de borohydrure, le ratio de 2,0 est optimal et permettent d'atteindre des niveaux de blancheur de 67,1 % et 65,2 %. Le passage de 0,3 % à 0,5 %

en borohydrure permet un gain supplémentaire de blancheur de 1,5 %, et ce, qu'importe le ratio utilisé.

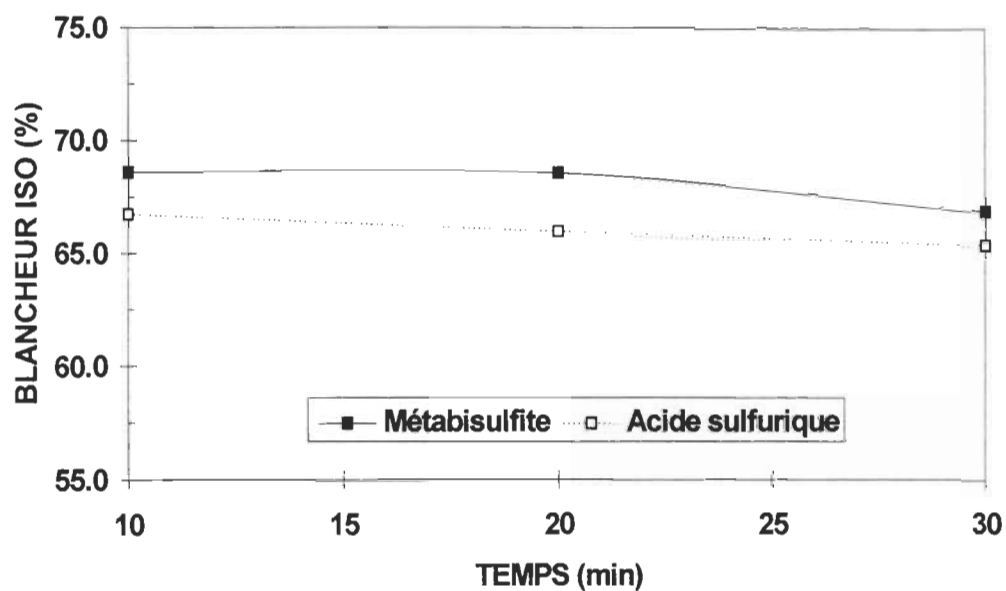


FIGURE 4.9 Effet de l'agent neutralisant et du temps de rétention sur la blancheur pour un stade de borohydrure.

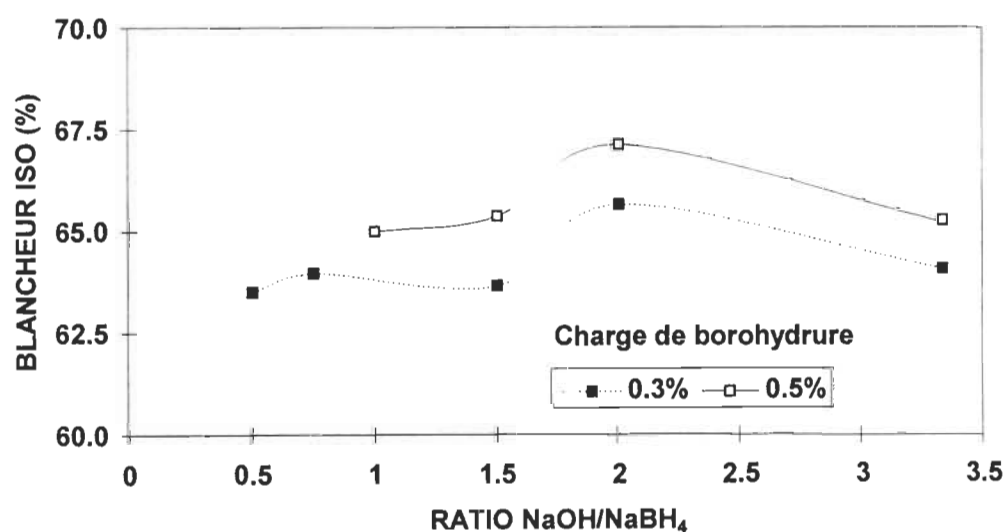


FIGURE 4.10 Relation entre la blancheur et le ratio NaOH/ NaBH₄ pour un stade de borohydrure.

En général, la température joue un rôle important sur les réactions de blanchiment, une température plus élevée favorise celles-ci. Une température trop élevée favorise généralement la décomposition de l'agent blanchissant. Pour des ratios optimum de 2,0 et 3,33, une température entre 50 °C et 70 °C n'a pas d'impact significatif sur le niveau de blancheur (figure 4.11). Dans le milieu industriel, la température des systèmes se situe entre 60 et 70 °C, pour les travaux futurs, la température de 60 °C sera utilisée. Puisqu'il existe une solution commerciale de borohydrure et caustique utilisant un ratio de 3.33 et que ce ratio donne malgré tout de bons résultats, nous avons utilisé pour la poursuite du projet, la solution commerciale de Borol.

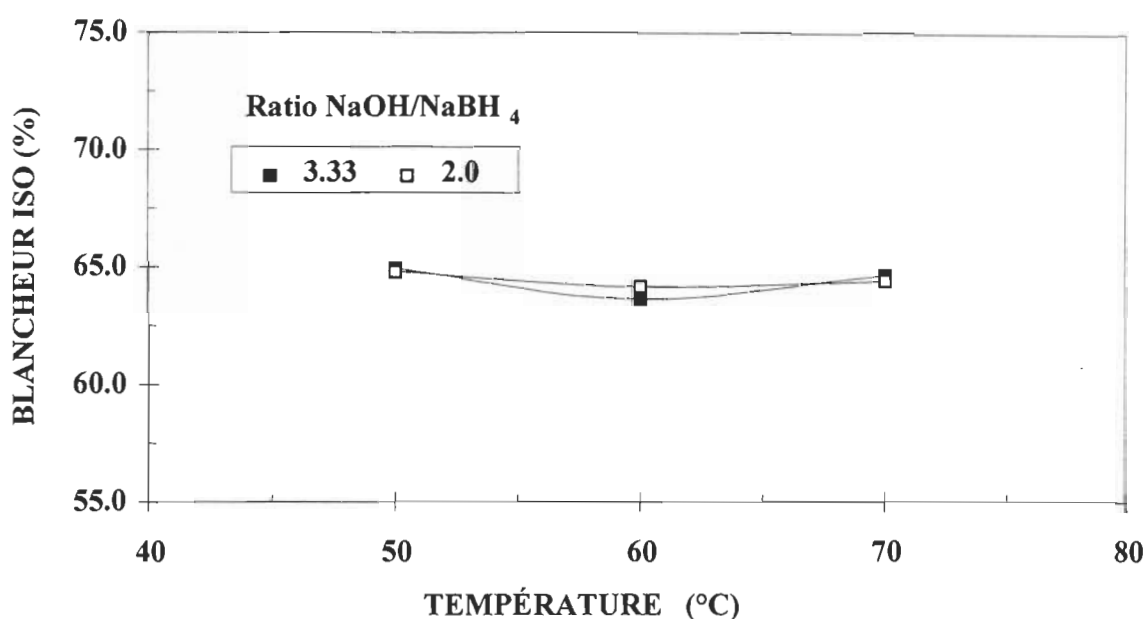


FIGURE 4.11 Relation entre la blancheur et la température pour un stade de borohydrure.

Le dernier paramètre à être évalué est l'atmosphère dans lequel se produit le blanchiment. Trois atmosphères différents ont été vérifiés, soit l'air, l'azote et l'oxygène (figure 4.12). Le borohydrure est un agent réducteur et la présence d'oxygène est néfaste puisque le borohydrure est oxydé par l'oxygène avant de réagir avec la fibre. L'utilisation d'azote plutôt que l'air n'apporte aucun gain supplémentaire, l'air étant composé majoritairement d'azote (78 %). L'augmentation de la charge de 0,3 % à 1,0 % ne montre pas de gain significatif, en plus du coût supplémentaire engendré par cette

hausse de concentration. Une charge de 0,3 % NaBH_4 est pour l'industrie un compromis acceptable du point de vue blancheur versus coût.

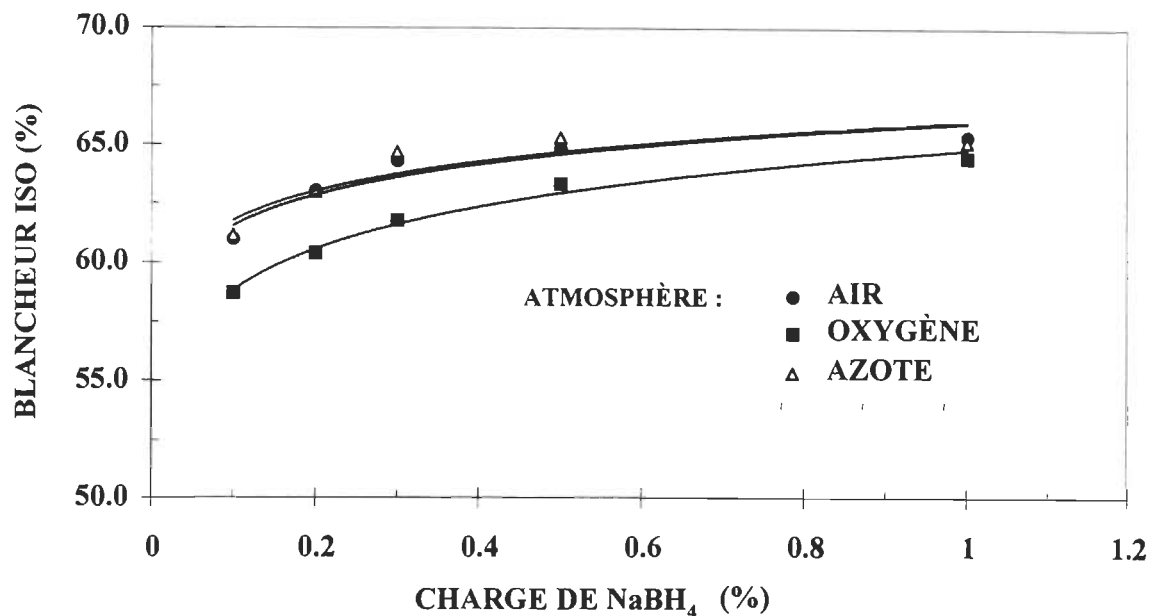


FIGURE 4.12 Effet de l'atmosphère lors du blanchiment sur la blancheur pour un stade de borohydrure.

4.2.2 Planification statistique des essais (Design expérimental)

La première étape d'utilisation du design a été d'analyser l'importance de chaque paramètre. Le graphique normalisé de Pareto représente chacun des paramètres et leurs interactions multiples par ordre d'importance selon leur effet normalisé sur la réponse. Tous les effets principaux (d'ordre < 2) et les interactions doubles sont évalués sur une échelle dont la valeur la plus élevée signifie que le facteur a une plus grande importance. Généralement, on ne conserve que les effets principaux et interactions doubles qui ont un effet normalisé étant significatif à 95 %.

Les équations sont valables lorsque les variables indépendantes sont codés :

Effet principaux : Borohydrure (Boro), Ratio caustique/borohydrure (R),
température (t), temps de rétention (t_e)

Interactions secondaires : $B \cdot R$, $B \cdot t$, $B \cdot t_e$, $R \cdot t$, $R \cdot t_e$, $t \cdot t_e$

Interactions quadratiques : B^2 , R^2 , t^2 , t_e^2

Le graphique de Pareto pour la blancheur est illustré à la figure 4.13, l'équation générée est la suivante :

$$\text{Blancheur ISO (\%)} = 64,7433 + 0,6375 \cdot \text{Boro} + 0,59583 \cdot t - 0,4375 \cdot te - 0,577917 \cdot \text{Boro}^2$$

R^2 : 61 %; R : 0.78; Lof (manque d'ajustement) : 30%; PE (erreur pure) : 9%

R^2 : Coefficient d'explication du modèle mathématique

R : Coefficient de corrélation

Lof : Manque d'ajustement du modèle mathématique

PE : Erreur pure (erreur expérimentale)

Le modèle mathématique pour la blancheur ISO est d'ordre 2. Celui-ci permet d'expliquer 61% de la variation ($R^2 = 61\%$). La corrélation est de 0.78 ($R = 0.78$). L'erreur pure est de 9% et celle-ci est principalement due aux erreurs de manipulations expérimentales. Cependant, il faut noter que le manque d'ajustement est relativement élevé (Lof = 30%). Les principales causes pouvant justifier cette situation reposent sur le fait que des facteurs extérieurs n'étant pas inclus dans le modèle ont fait varier la réponse. Ceux-ci pourraient être la qualité du mélange : liqueur/pâte, la neutralisation de la pâte, le lavage de la pâte et la formation des feuilles. Dans l'équation pour la blancheur, la charge de borohydrure a l'effet le plus important, suivi de la température et du temps.

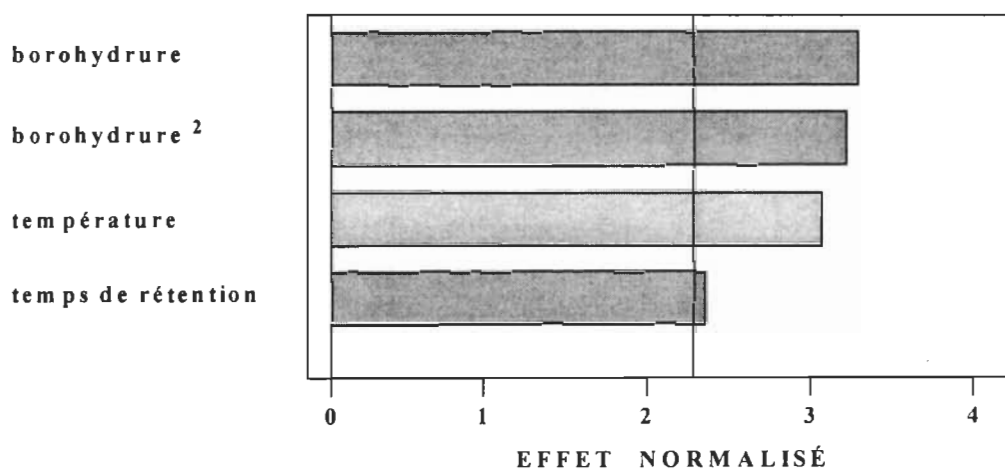


Figure 4.13 Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec le borohydrure

Le graphique de Pareto pour la coordonnée de couleur b^* est illustré à la figure 4.14, l'équation générée est la suivante :

$$b^* = 10,5589 - 0,235 \cdot \text{Boro} + 0,166667 \cdot r + 0,112917 \cdot \text{Boro}^2 + 0,130417 \cdot te^2$$

R^2 : 63 %; R : 0.79; Lof (manque d'ajustement) : 9%; PE (erreur pure) : 28%

Pour le modèle mathématique de prédiction de la coordonnée b^* , l'erreur pure est de 28%, ceci s'explique principalement par le fait que la pâte représente un système tampon qui absorbe différemment le caustique, ce qui rend la teinte jaune difficilement mesurable.

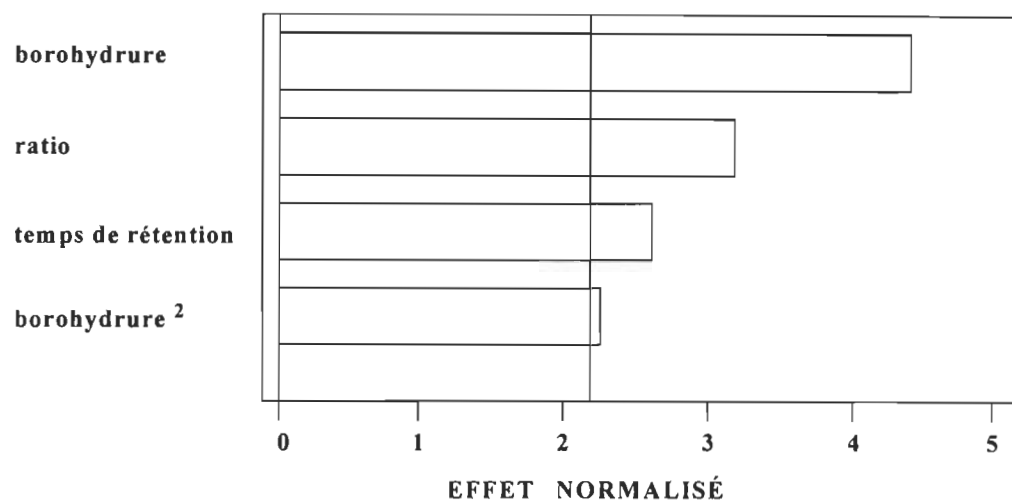


Figure 4.14 Graphique Pareto pour la coordonnée de couleur b^* obtenu avec le borohydrure

Les résultats prédits de l'analyse statistique montrent que le niveau de blancheur augmente avec la charge de borohydrure selon un modèle d'ordre 2. Une charge de 0,3% a été choisie pour nos essais futurs. En ce qui concerne le ratio caustique / borohydrure, celui-ci est demeuré non-significatif. Cependant, il faut noter que le borohydrure, pour être efficace à réagir sur la fibre, a besoin d'une quantité minimale d'alcali, mais par contre on atteint vite le maximum nécessaire qui, si dépassé, ne fait que créer du brunissement alcalin. Une charge d'alcali d'environ 1 % est donc appropriée qu'importe la charge de borohydrure pour cette région. Nos travaux

démontrent qu'une température supérieure à 50°C favorise le brunissement alcalin qu'importe le ratio utilisé, ce qui est prévisible dû à la quantité de caustique présente. Dans le cadre de la poursuite de notre étude, nous avons choisie une température de 60°C puisque celle-ci représente plus adéquatement la situation dans les usines. Les résultats de l'analyse selon le b^* concordent avec les conclusions tirées pour l'analyse de la blancheur. Il est plutôt surprenant de constater qu'à faible charge de borohydrure, malgré que la blancheur augmente avec le ratio, la teinte jaune augmente malgré tout. Le borohydrure agit réellement comme agent blanchissant mais le taux d'alcali doit être minimisé pour réduire le jaunissement de la pâte.

4.2.3 Blanchiment en deux stades utilisant les conditions obtenues avec le design expérimental pour le stade de Borol (BP, BPP, BPY)

Le blanchiment au borohydrure en un stade ne permet pas d'obtenir une blancheur suffisante pour être réellement avantageux. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le borohydrure comme prétraitement avant un blanchiment au peroxyde ou à l'hydrosulfite pour conclure cette étude du borohydrure. Les conditions utilisées sont celles déterminées dans notre première partie de l'étude :

Stade 1. Traitement au borohydrure (B)

Charge de borohydrure de 0,3 %, consistance de 20 %, température de 60 °C, temps de réaction de 10 minutes, un ratio de 3,33 et un atmosphère d'air.

Stage 2. Blanchiment conventionnel

P, PP ou PY avec lavage interstade entre le prétraitement et chacun des stades de blanchiment.

Un traitement au borohydrure précédant un blanchiment conventionnel au peroxyde à haute consistance a démontré que pour une charge de peroxyde inférieure à 3 %, le traitement au borohydrure permet d'obtenir un gain additionnel de 2 points (figure 4.15). Malgré tout, à hautes charges de peroxyde, le gain du prétraitement au borohydrure est négligeable. L'utilisation du borohydrure permet de réduire davantage la teinte jaune des pâtes (figure 4.16).

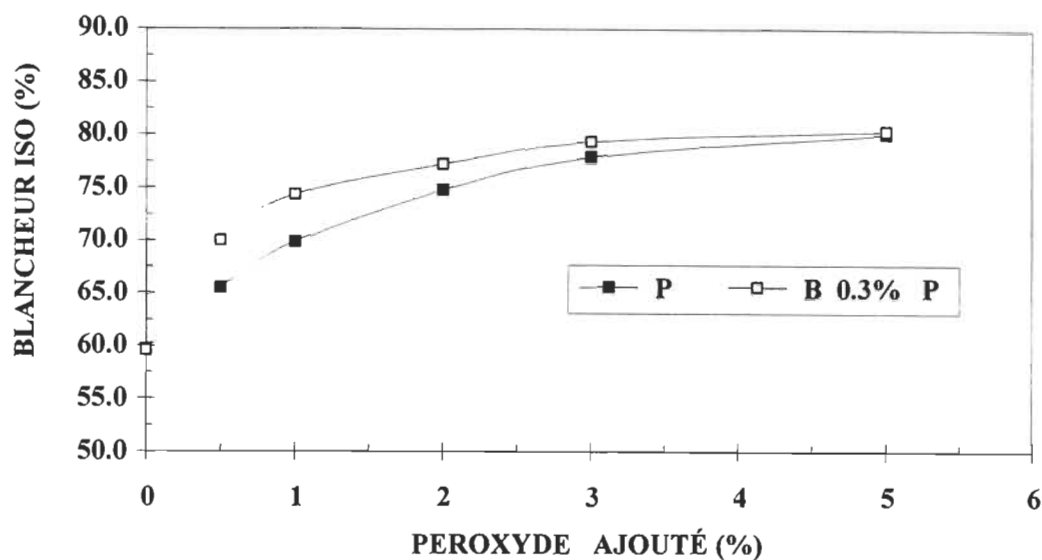


FIGURE 4.15 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BP vs un stade de peroxyde conventionnel.

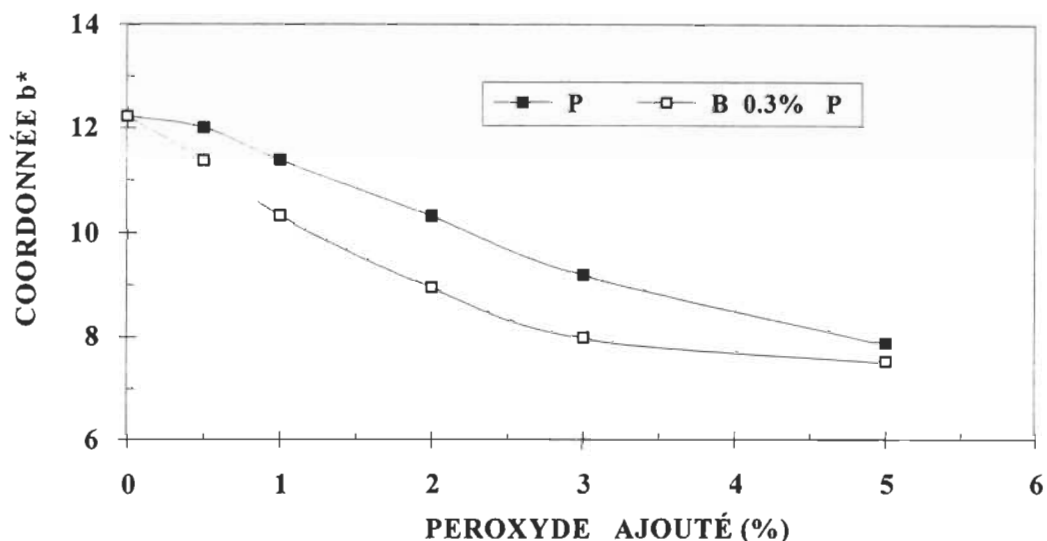


FIGURE 4.16 Relation entre le b* et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BP vs un stade de blanchiment au peroxyde conventionnel.

Le prétraitement au borohydrure permet de gagner 1 à 2 points de blancheur supplémentaire lorsque suivi d'un blanchiment peroxyde-hydrosulfite (PY), tel qu'illustré à la figure 4.17. Ce gain est encore perceptible, que pour une faible charge de peroxyde (inférieure à 3 %), par contre, à forte charge de peroxyde, le borohydrure précédant le PY permet de diminuer davantage la teinte jaune comparativement à un stade conventionnel PY (figure 4.18). Le prétraitement a été fait avec 0,3 % de

borohydrure, suivi d'un blanchiment conventionnel au peroxyde haute consistance, tel que décrit précédemment, puis 1 % d'hydrosulfite était ajouté en dernier stade. Un lavage interstade était effectué entre chaque stade de blanchiment.

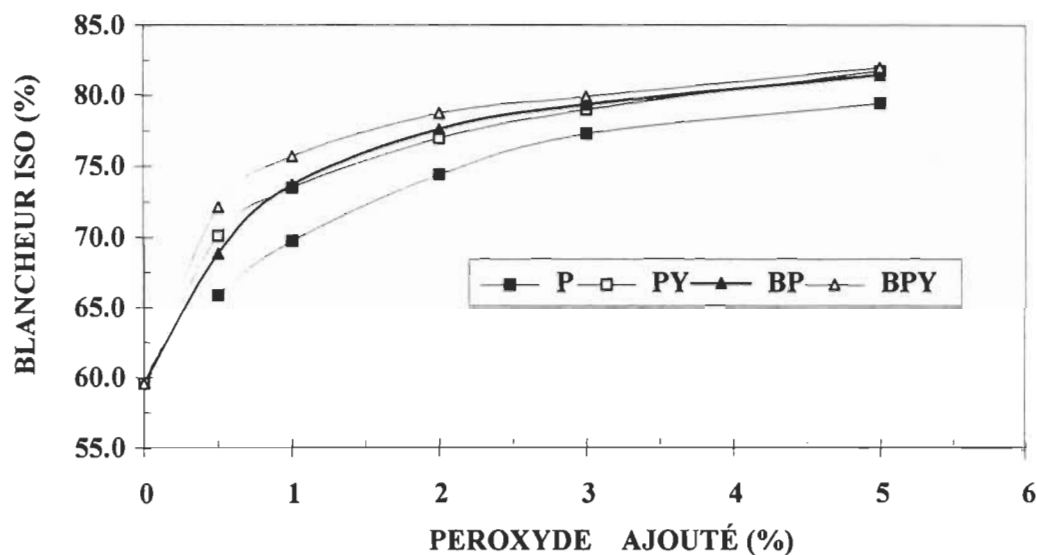


FIGURE 4.17 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPY vs la séquence conventionnelle PY.

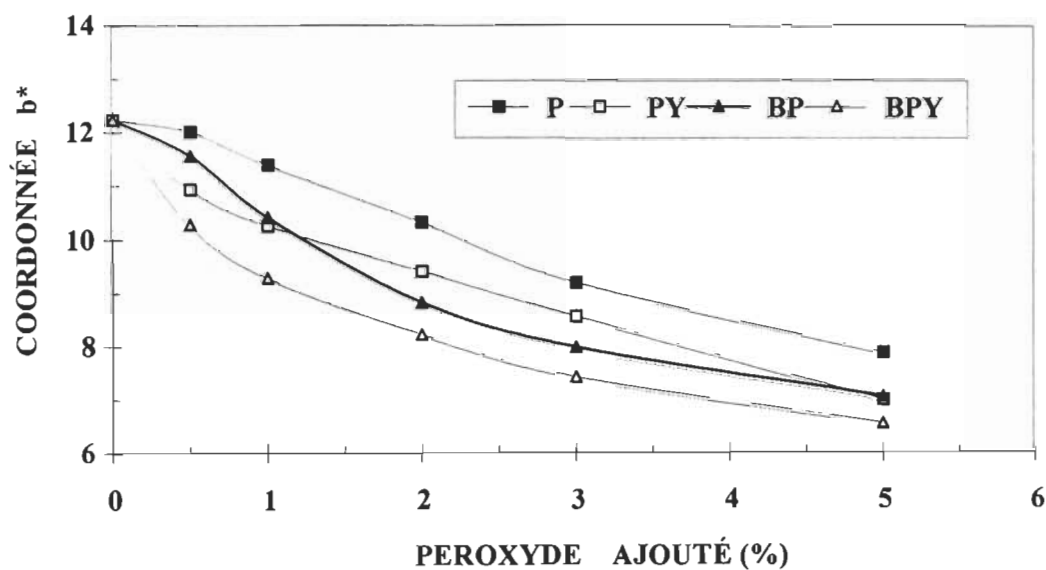


FIGURE 4.18 Relation entre le b^* et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPY vs la séquence conventionnelle PY.

Les mêmes conclusions sont obtenues lorsque le prétraitement au borohydrure précède un blanchiment au peroxyde en deux stades (figure 4.19). Le prétraitement au borohydrure n'apporte aucun gain de blancheur supplémentaire lorsque plus de 3 % de peroxyde est ajouté à la pâte, mais comme précédemment, le borohydrure a un impact plus marqué sur la teinte jaune (figure 4.20).

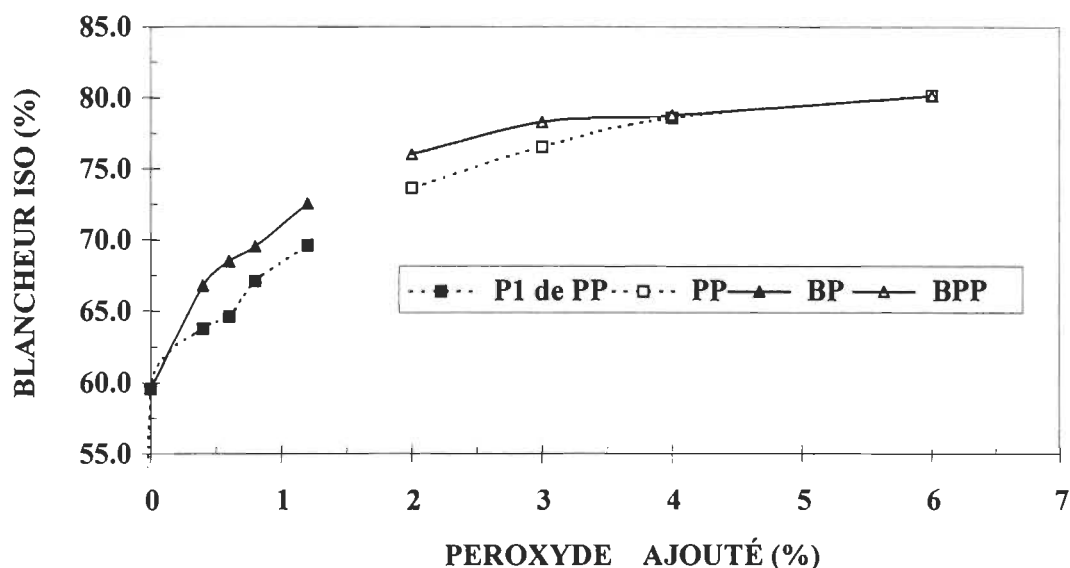


FIGURE 4.19 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPY vs la séquence conventionnelle PP.

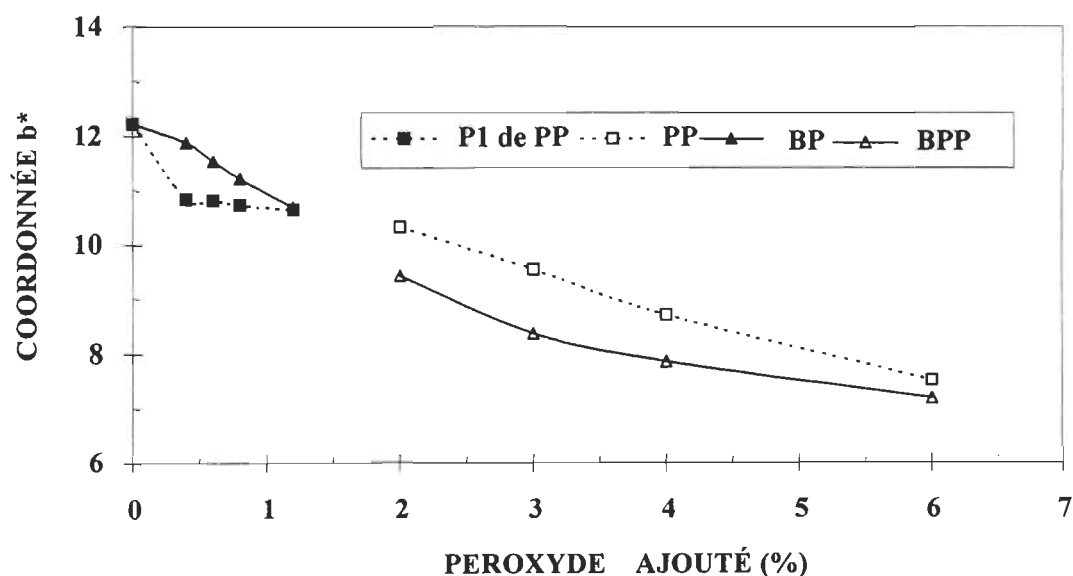


FIGURE 4.20 Relation entre le b^* et la charge de peroxyde ajoutée pour une séquence BPP vs la séquence conventionnelle PP.

Les tendances générales observées lors d'un prétraitement au borohydrure précédant un blanchiment P, PP ou PY, est que le borohydrure apporte un gain de blancheur supplémentaire comparativement à la séquence conventionnelle lorsque moins de 3 % de peroxyde est ajouté. Lorsque les groupements chromophores impliqués dans les réactions de blanchiment ont été modifiées par les agents réducteurs ou oxydants, l'ajout d'un agent réducteur additionnel implique les mêmes réactions, donc il n'y a pas plus de groupements chromophores à réduire pour ainsi augmenter la blancheur. Par contre, le borohydrure permet de diminuer la teinte jaune, représentée par la coordonnée b^* , avec 1 point de moins que le blanchiment conventionnel même à plus forte charge de peroxyde ajouté.

4.3 BLANCHIMENT AU BOROL ET SULFITE EN MÉLANGE (SB)

4.3.1 Effet des charges de Na_2SO_3 , de NaBH_4 et du temps de rétention

Une première série de traitement au sulfite a permis d'évaluer l'impact de la charge de sulfite et du temps de rétention. Les charges de sulfite variaient entre 1 % à 6 % avec des temps de rétention de 10 et 30 minutes. Une charge de borohydrure de 0,3 %, provenant d'une solution Borol, a été utilisée. Les résultats présentés à la figure 4.21, démontrent que l'augmentation du temps de rétention de 10 minutes à 30 minutes permet un gain de 1 à 1,5 points de blancheur supplémentaire.

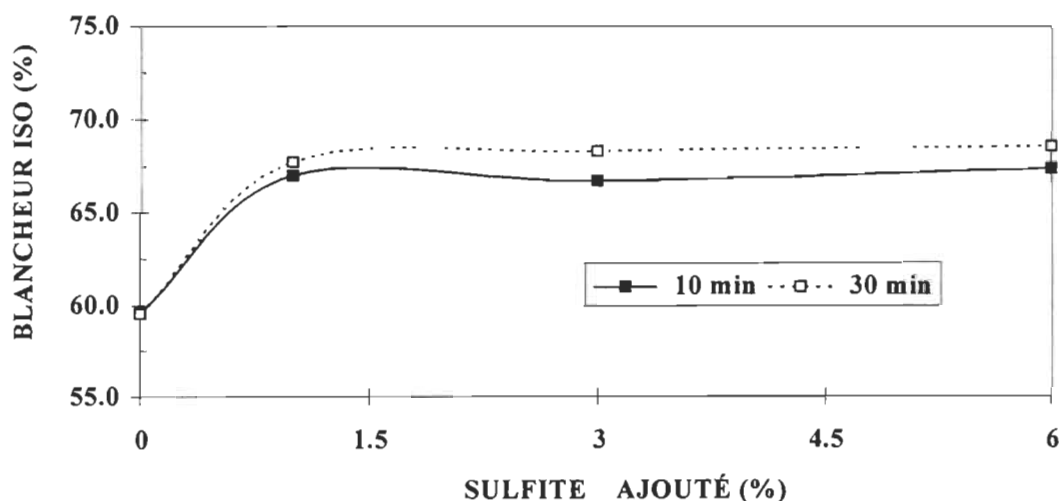


FIGURE 4.21 Effet de la charge de sulfite ajoutée et du temps de rétention sur la blancheur pour un stade (SB).

L'augmentation de la charge de sulfite n'a pas un impact significatif sur la blancheur. Un gain de blancheur maximum de 1 point seulement est obtenue lorsque 6 % de sulfite est ajouté pour un temps de rétention de 30 minutes.

4.3.2 Planification statistique des essais (Design expérimental)

En analysant le diagramme de Pareto normalisé, on peut constater que pour la blancheur, la charge de borohydrure est le paramètre le plus important suivis du temps de rétention. Le diagramme de Pareto pour le niveau de blancheur est illustré à la figure 4.22, l'équation générée est la suivante :

$$\text{Blancheur ISO (\%)} = 66,5778 + 0,533333 \cdot \text{Boro} - 0,641667 \cdot \text{Boro}^2 - 0,4375 \cdot \text{te}^2$$

R^2 : 65 %; R : 0.81; Lof (manque d'ajustement) : 6%; PE (erreur pure) : 29%

R^2 : Coefficient d'explication du modèle mathématique; R : Coefficient de corrélation
Lof : Manque d'ajustement du modèle mathématique
PE : Erreur pure (erreur expérimentale)

L'erreur expérimentale (PE = 29%) représente le principal élément qui justifie que notre coefficient d'explication ($R^2 = 65\%$) soit faible.

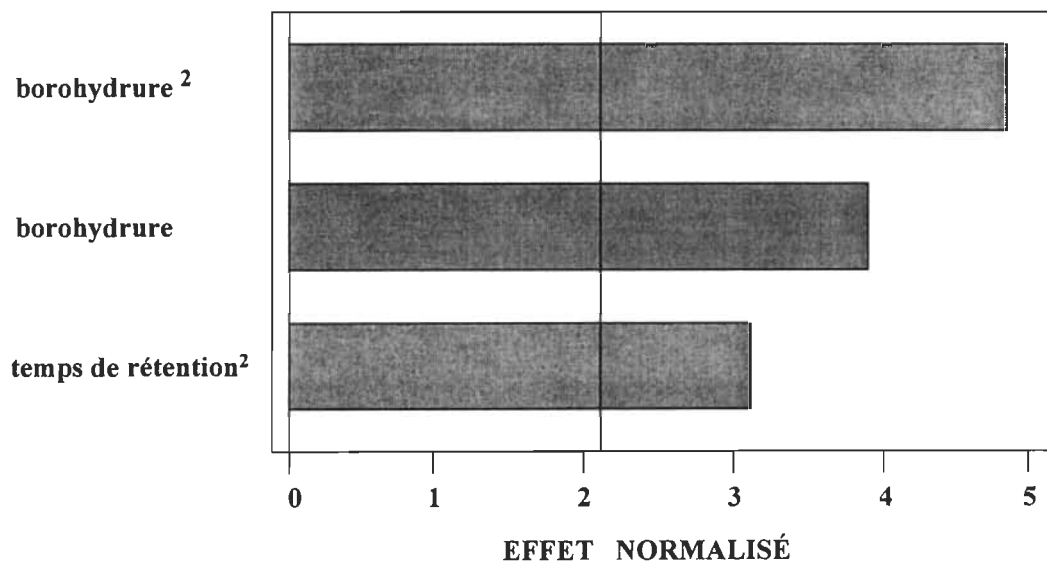


Figure 4.22 Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec un mélange sulfite /borohydrure (SB)

Le graphique de Pareto pour la coordonnée de couleur b^* est illustré à la figure 4.23, l'équation générée est la suivante :

$$b^* = 9,87833 - 0,318333*t - 0,25*te + 0,163438*Boro^2 + 0,178437*te^2$$

R^2 : 72 %; R : 0.85; Lof (manque d'ajustement) : 10%; PE (erreur pure) : 18%

Pour le modèle mathématique de prédiction de la coordonnée b^* , le manque d'ajustement du modèle (Lof = 10%) et l'erreur expérimentale (PE = 10%) sont les principaux facteurs qui justifient un R^2 de seulement 72%.

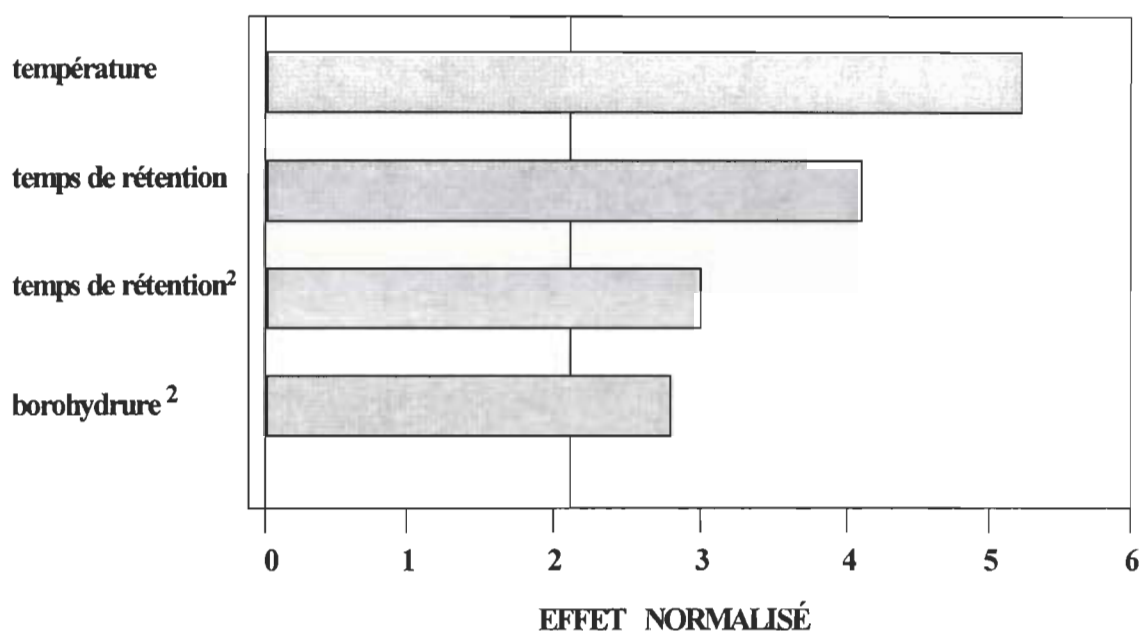


Figure 4.23 Graphique Pareto pour la coordonnée de couleur b^* obtenu avec un mélange sulfite /borohydrure (SB)

La présence d'une quantité d'alcali due à la charge de borohydrure avec la pâte occasionne le brunissement de la pâte qui est d'autant plus, amplifié lorsque la température est plus élevée. Il faut noter que la charge de sulfite ne représente pas un facteur significatif pour le niveau de blancheur et également pour la coordonnée de couleur b^* . Le temps de rétention pour ce traitement est plus long que lors de l'ajout de Borol seulement. Un temps de 30 minutes permet de minimiser la perte de blancheur. Une charge de borohydrure supérieure à 0,5 % n'apporte aucun gain de blancheur

additionnel, et une perte de blancheur est même occasionnée lorsqu'on atteint 0,7 % de borohydrure.

Quelle que soit la charge de borohydrure, la blancheur n'est pas influencée par la température. Aux conditions utilisées, (60 °C, 30 minutes, 0,5 % de borohydrure), il est possible d'atteindre une blancheur de 66,2 % ISO. Contrairement à la blancheur, la charge de borohydrure a un effet significatif relativement faible sur la coordonnée b^* . L'interaction quadratique de la charge de NaBH_4 a été conservée ainsi que la température et le temps de rétention. La température est le facteur ayant le plus d'impact sur la réduction de la teinte jaune. Dépendant du type de papier à fabriquer, on préférera une température plus ou moins haute. Une augmentation du temps est favorable à l'atténuation de la teinte jaune de la pâte tout comme la température. Un temps de rétention de plus de 30 minutes n'apporte aucune réduction supplémentaire de la coordonnée b^* . Suite aux résultats obtenus, les conditions de blanchiment pour réduire le b^* seraient une température de 60 °C, un temps de rétention de 30 minutes, une charge de 0,3 % de borohydrure et une charge de 4,5 % de sulfite.

4.3.3 Blanchiment en deux stades avec les conditions optimales obtenues par le design expérimental pour le stade SB ((SB)P, (SB)PP, (SB)PY)

Des séquences de blanchiment conventionnelles ont été précédées d'un prétraitement (SB) afin de déterminer la blancheur maximum qui peut être atteinte (figure 4.30). Les conditions des traitements utilisées étaient les suivantes :

Stage 1. Pré-blanchiment (sulfite et Borol en mélange)

Charges de sulfite et borohydrure variables

Température : 60 °C

Consistance : 20 %

Temps de rétention : 30 minutes

Atmosphère : azote

Stage 2. Blanchiment conventionnel

P, PP ou PY avec lavage

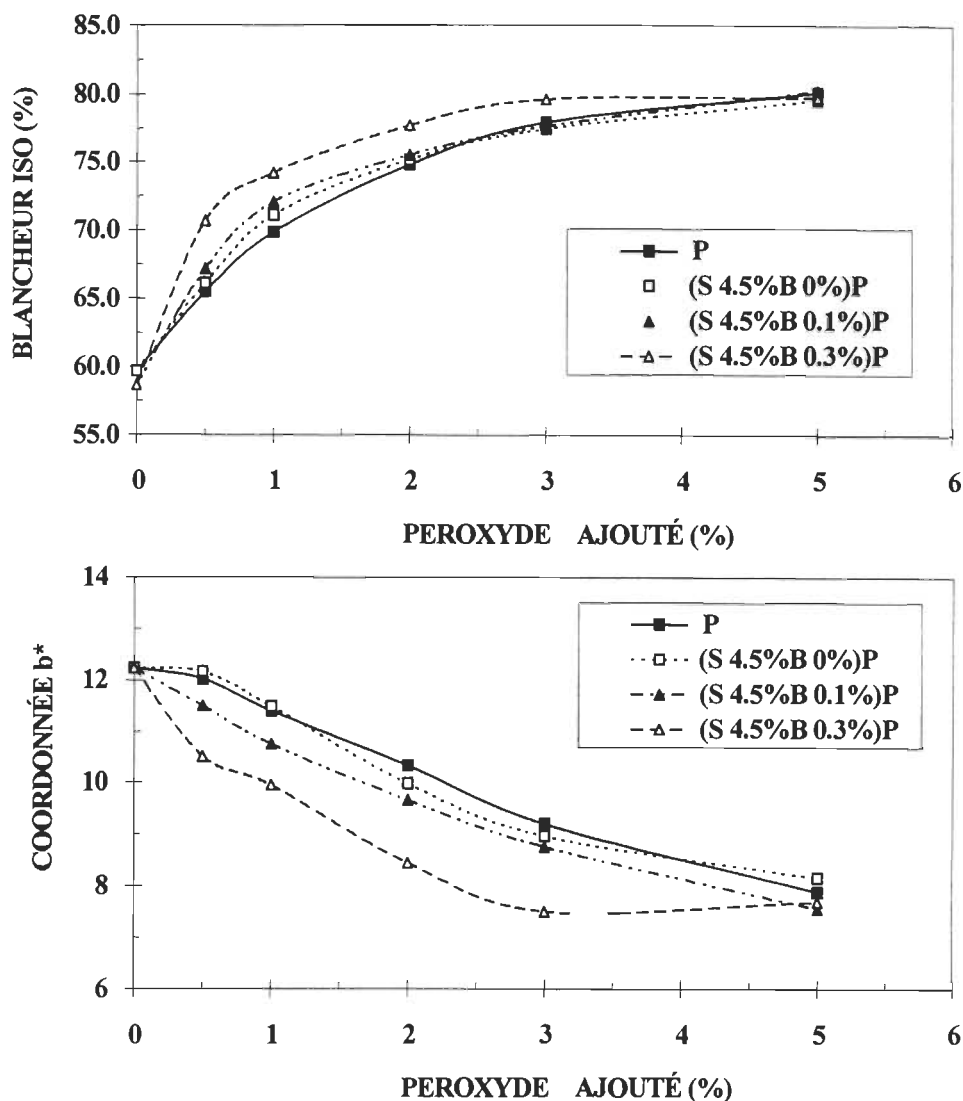


FIGURE 4.24 Effet du sulfite et du borohydrure sur la blancheur et le b^* pour un blanchiment en deux stades (SB)P.

Pour une séquence (SB)P, avec 4,5 % de sulfite dans la liqueur d'imprégnation, l'ajout de 0,1 % de borohydrure permet d'obtenir un léger gain. Par contre, avec 0,3 % de borohydrure, 3 à 5 points de blancheur supplémentaires sont obtenus comparativement au blanchiment conventionnel au peroxyde à haute consistance, pour une charge de peroxyde inférieure à 3 %. Pour de hautes charges de peroxyde, le prétraitement au sulfite et Borol n'apporte aucun gain significatif puisque tous les groupements chromophores impliqués ont déjà été oxydés ou réduits. La séquence (SB)P avec 4,5 % de sulfite et 0,3 % de borohydrure peut réduire le b^* de 2 points de plus

négligeable non plus. Dans les séquences en trois stades (figures 4.25 et 4.26), le prétraitement (SB) permet de gagner entre 1 à 2 points de blancheur tant que la charge de peroxyde ne dépasse pas 2,5 %. Lorsqu'une plus forte charge de peroxyde est ajoutée au blanchiment, le prétraitement n'est utile que pour diminuer le b^* , comme conclut précédemment avec le Borol seul (section 4.2).

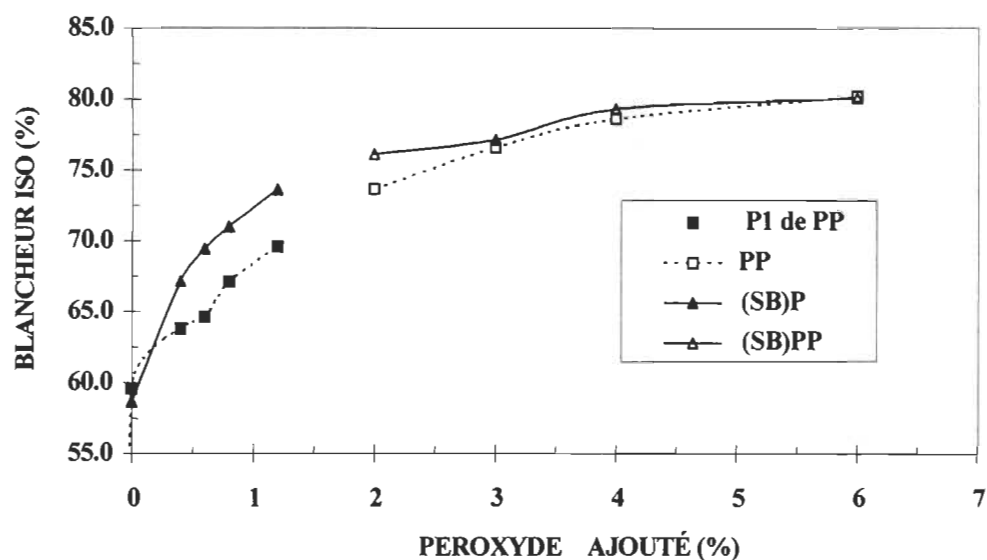


FIGURE 4.25 Niveau de blancheur obtenu pour un blanchiment (SB)PP comparativement à un blanchiment PP conventionnel.

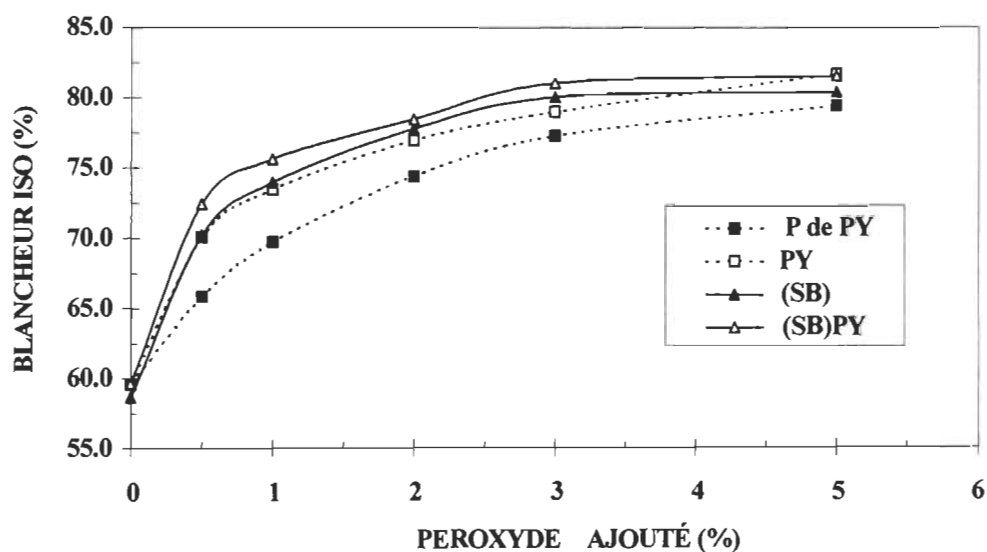


FIGURE 4.26 Niveau de blancheur obtenu pour un blanchiment (SB)PY comparativement à un blanchiment PY conventionnel.

L'effet du Borol ajouté à la liqueur de sulfite peut être causé que par le caustique présent dans la solution. Des essais ont été effectués avec un traitement n'utilisant que du caustique et du sulfite. Le caustique ajouté au sulfite ne produit pas une liqueur de blanchiment efficace, tel que démontré à la figure 4.27. L'effet blanchissant du procédé SRP provient de la réaction du borohydure et du sulfite en combinaison. Les résultats présentés à la figure 4.28 démontrent que la liqueur de prétraitement qui ne comprend que du sulfite (pas de caustique), n'a effectivement aucun effet. La présence du borohydure avec le sulfite est donc nécessaire afin d'obtenir l'effet escompté cependant cela reste à démontrer.

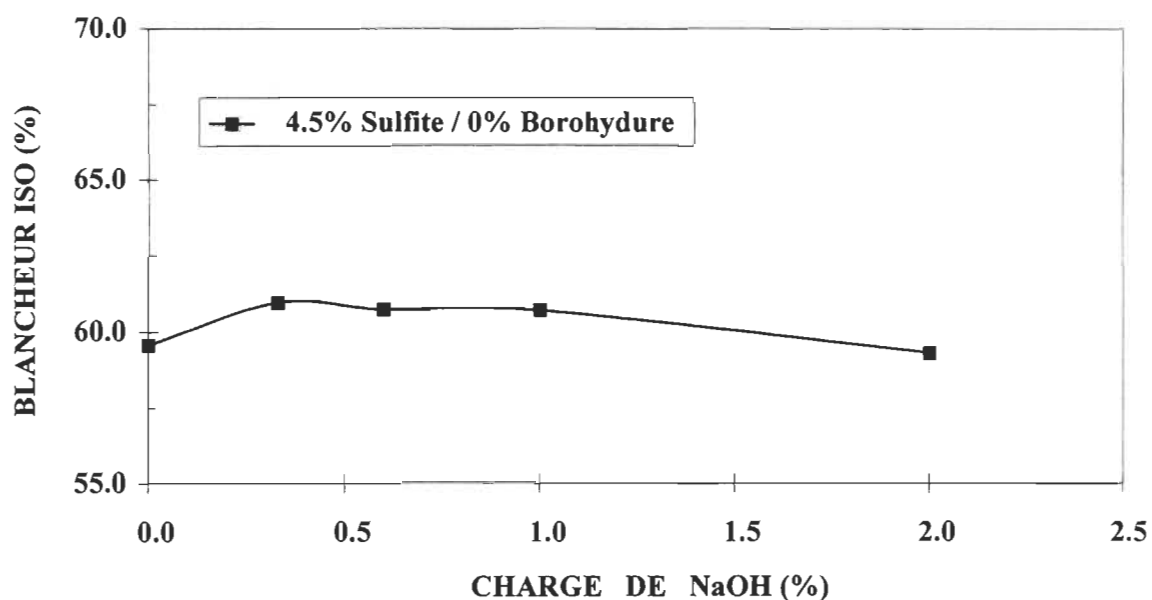


FIGURE 4.27 Effet de la charge de caustique sur la blancheur pour un blanchiment au sulfite.

En conclusion, un pré-blanchiment avec une liqueur de sulfite et de Borol permet d'obtenir un faible gain de blancheur significatif. Un traitement avec seulement du sulfite ne montre aucun gain. Le borohydure joue un rôle primordial dans ces réactions et ne peut être remplacé que par du caustique. D'autre part, un pré-blanchiment avec Borol seulement permet d'obtenir les mêmes résultats.

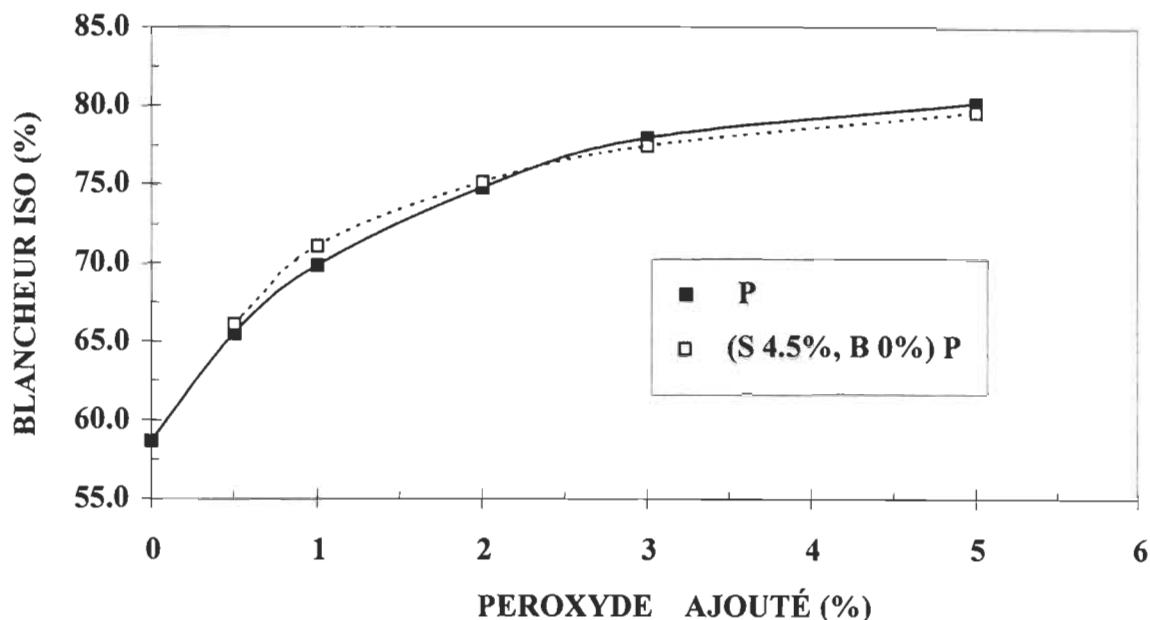


FIGURE 4.28 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour un blanchiment (SB)P comparativement à un blanchiment conventionnel P.

4.4 BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'HYDROGÈNE ET BOROHYDRURE DE SODIUM EN MÉLANGE (BP)

Les mécanismes de réactions par lesquelles le peroxyde et le borohydrure réagissent étant différents, on suppose que le mélange des deux peut avoir un effet synergique.

4.4.1 Effet de la charge de borohydrure de sodium, de la consistance, de la température et du temps de rétention

Lors de l'ajout du borohydrure à la liqueur de peroxyde, tel qu'envisagé, une réaction exothermique se produisait avec un dégagement d'hydrogène. Une charge de borohydrure variant de 0,05 % à 0,7 % a été ajoutée en mélange à une liqueur de peroxyde conventionnelle comprenant 3 % de peroxyde (T60 °C, t 120 min). Pour la plupart des expériences de cette section, une charge de 3 % de peroxyde est utilisée, ce qui représente une charge moyenne utilisée en usine. Les expériences précédentes avec les blanchiments (B)P et (SB)P, démontraient également qu'il n'y avait pas d'avantage lorsque plus de 3 % de peroxyde était ajouté. Les blanchiments à 12 % et 20 % de

consistance répondent mieux à cette nouvelle séquence de blanchiment plutôt qu'à 25 % (figure 4.29). Aucun gain n'est observé pour le blanchiment aux consistances de 12 et 25 % tandis qu'à 20 %, on remarque un gain d'environ 1 point. Une charge de borohydrure inférieure à 0,3 % provoque une perte de blancheur ce qui est dû à la proportion de caustique par rapport au borohydrure présente dans la solution de Borol. Aussi une charge supérieure à 0,3 % amène une perte de blancheur qui peut être reliée à l'acidité du peroxyde provoquer par l'hydrolyse du borohydrure. Une charge de 0,3 % semble préférable. Pour un blanchiment à haute consistance (25 %), l'ajout de borohydrure diminue la blancheur. Les réactions entre le borohydrure et la liqueur de peroxyde sont instantanées, cette combinaison agit de façon synergique, le temps de réaction peut être réduit tout en atteignant la même blancheur. Une charge de 0,3 % de borohydrure semble optimum considérant le gain et les coûts engendrés.

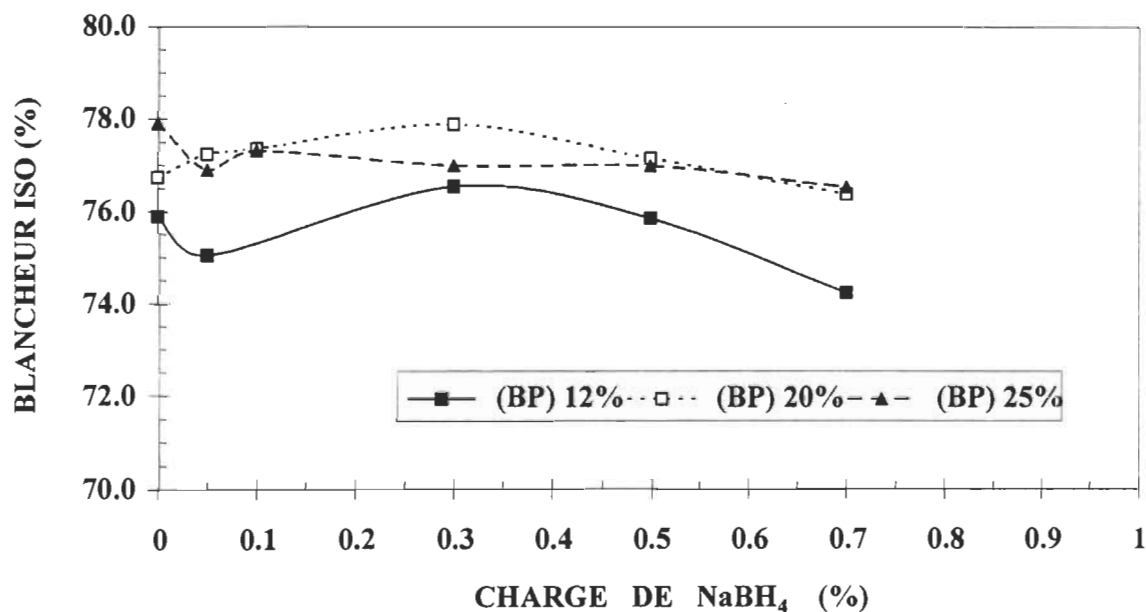


FIGURE 4.29 Effet de la charge de borohydrure ajoutée à la liqueur de blanchiment au peroxyde (BP) pour des consistances de blanchiment de 12% à 25%.

Dans un blanchiment conventionnel au peroxyde, 90 % de la blancheur maximum est atteinte après 30 minutes. L'ajout du borohydrure en mélange ne modifie pas le temps de réaction (figure 4.30). La température n'a pas d'effet significatif sur la blancheur entre 60 °C et 80 °C (figures 4.31).

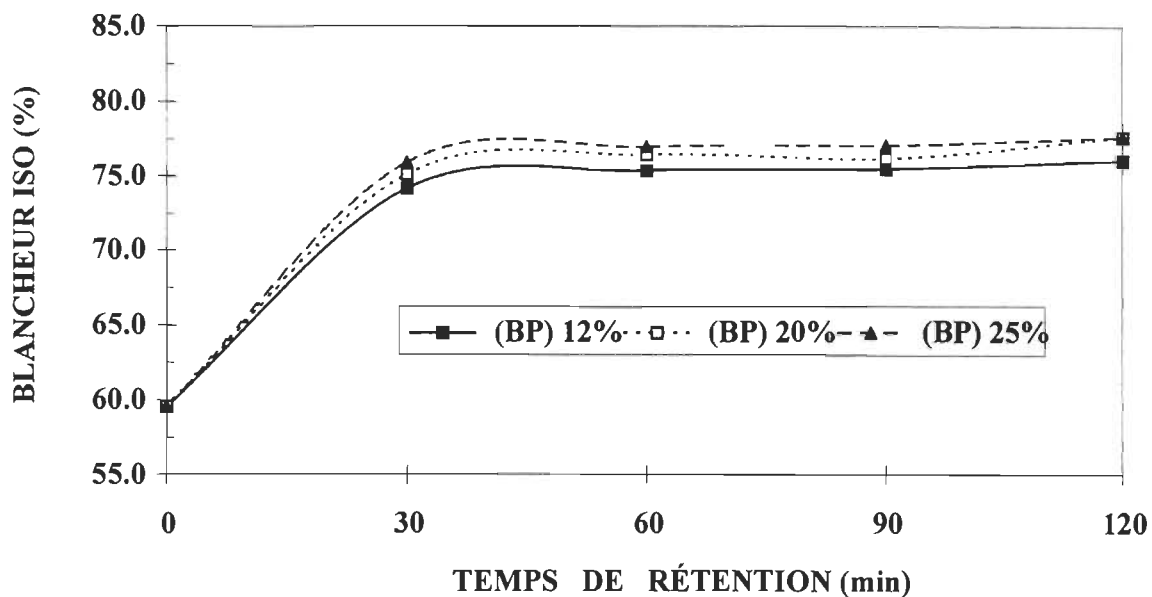


FIGURE 4.30 Effet de la consistance et du temps de rétention sur la blancheur pour un stade (BP).

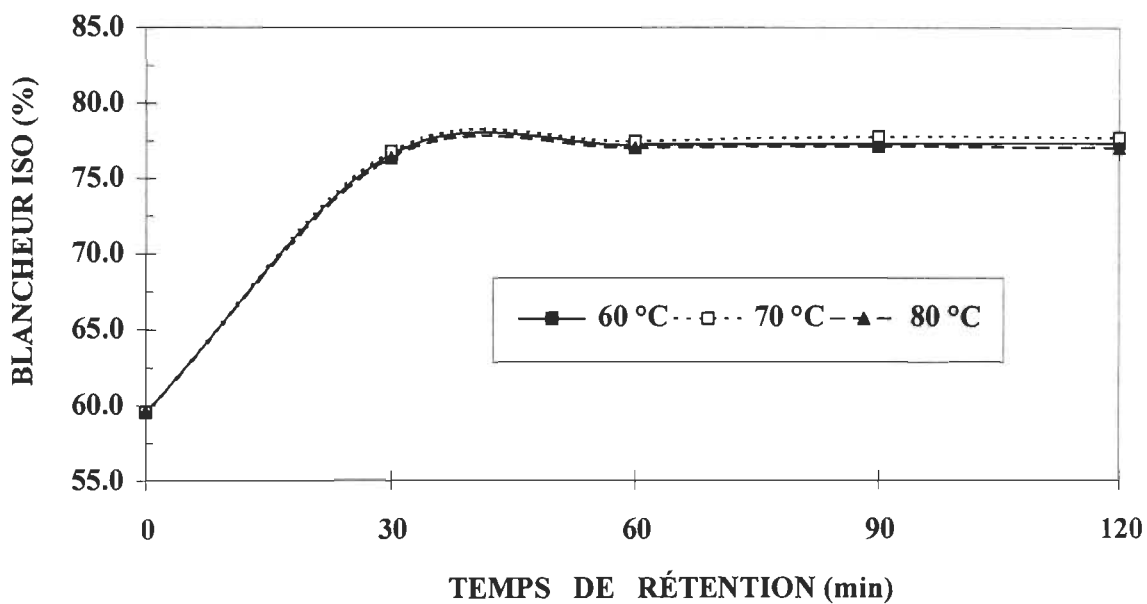


FIGURE 4.31 Effet du temps de rétention et de la température sur la blancheur pour un blanchiment (BP).

Deux séries de blanchiment (BP) à une consistance de 20 % et 25 % ont été effectuées (figure 4.32). Aucun gain significatif n'a été remarqué à une consistance de 25%. Par

contre, le stade (BP) à une consistance de 20 % permet d'atteindre le même niveau de blancheur qu'un stade de peroxyde conventionnel à 25 % de consistance.

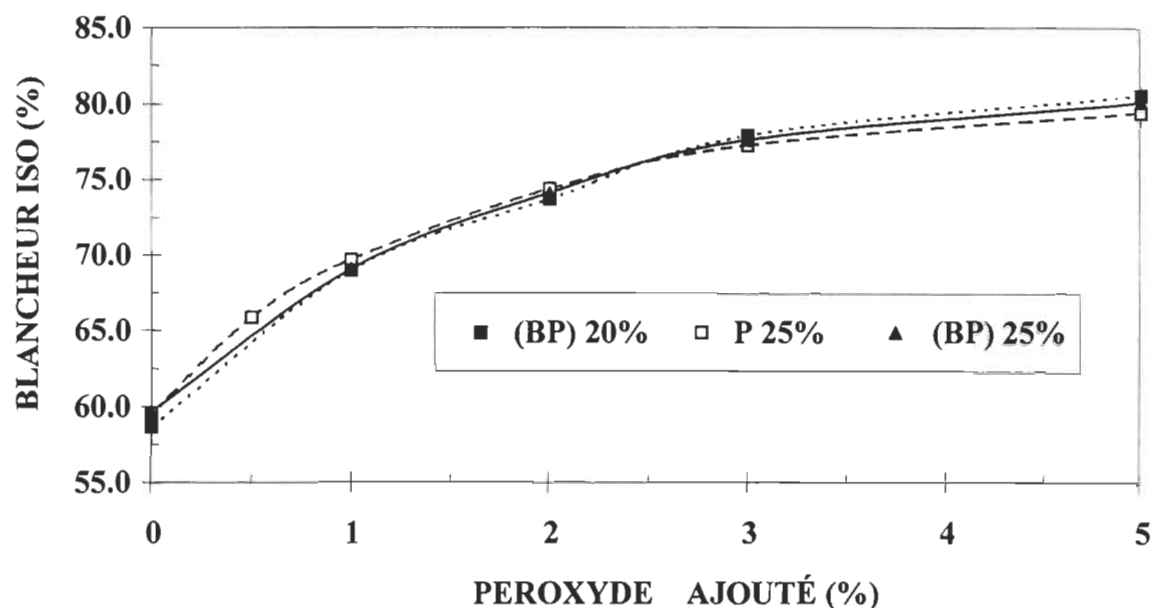


FIGURE 4.32 Relation entre la blancheur et la charge de peroxyde ajoutée pour un blanchiment (BP) à 20% et 25% de consistance comparativement à un stade de peroxyde conventionnel à 25%.

4.4.2 Blanchiment en deux stades avec le peroxyde d'hydrogène et le borohydrure de sodium en mélange ((BP)P, P(BP), (BP)Y)

Les essais précédents ne démontraient qu'un faible gain de blancheur pour les blanchiments en un stade, les blanchiments en deux stades au peroxyde par contre, montrent de bons résultats qu'importe si le borohydrure est ajouté au premier ou au deuxième stade. On atteint un niveau de blancheur de 80 % ISO en utilisant que 3,8 % de peroxyde, si le borohydrure est ajouté au premier stade contrairement à 4,75 % de peroxyde. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le borohydrure est ajouté au premier stade.

Tous les résultats des blanchiments en deux stades sont montrés aux figures 4.33 à 4.35. Contrairement à la séquence PP, l'addition de borohydrure à la liqueur de peroxyde

avant un stade d'hydrosulfite, n'a pas d'impact sur le niveau de blancheur. Quant à la teinte jaune, les séquences P(BP) et (BP)P ont tout de même réduit la coordonnée b^* de 1 à 1,5 points de plus qu'un PP conventionnel. Par contre, la séquence (BP)Y est comparable à PY tel que conclut aussi dans les sections 4.2 et 4.3.

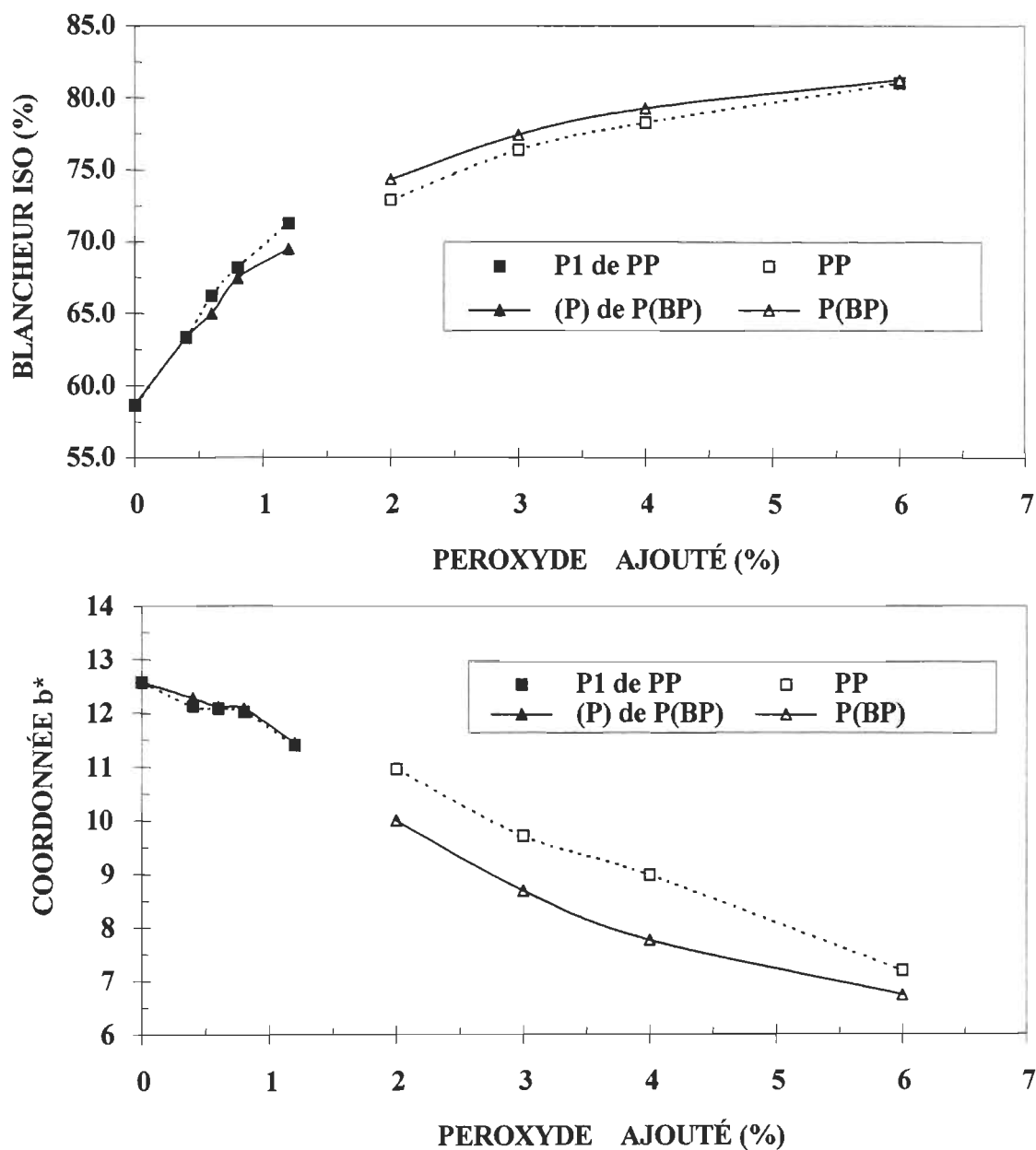


FIGURE 4.33 Comparaison entre un blanchiment P(BP) et une séquence de blanchiment PP pour les propriétés optiques.

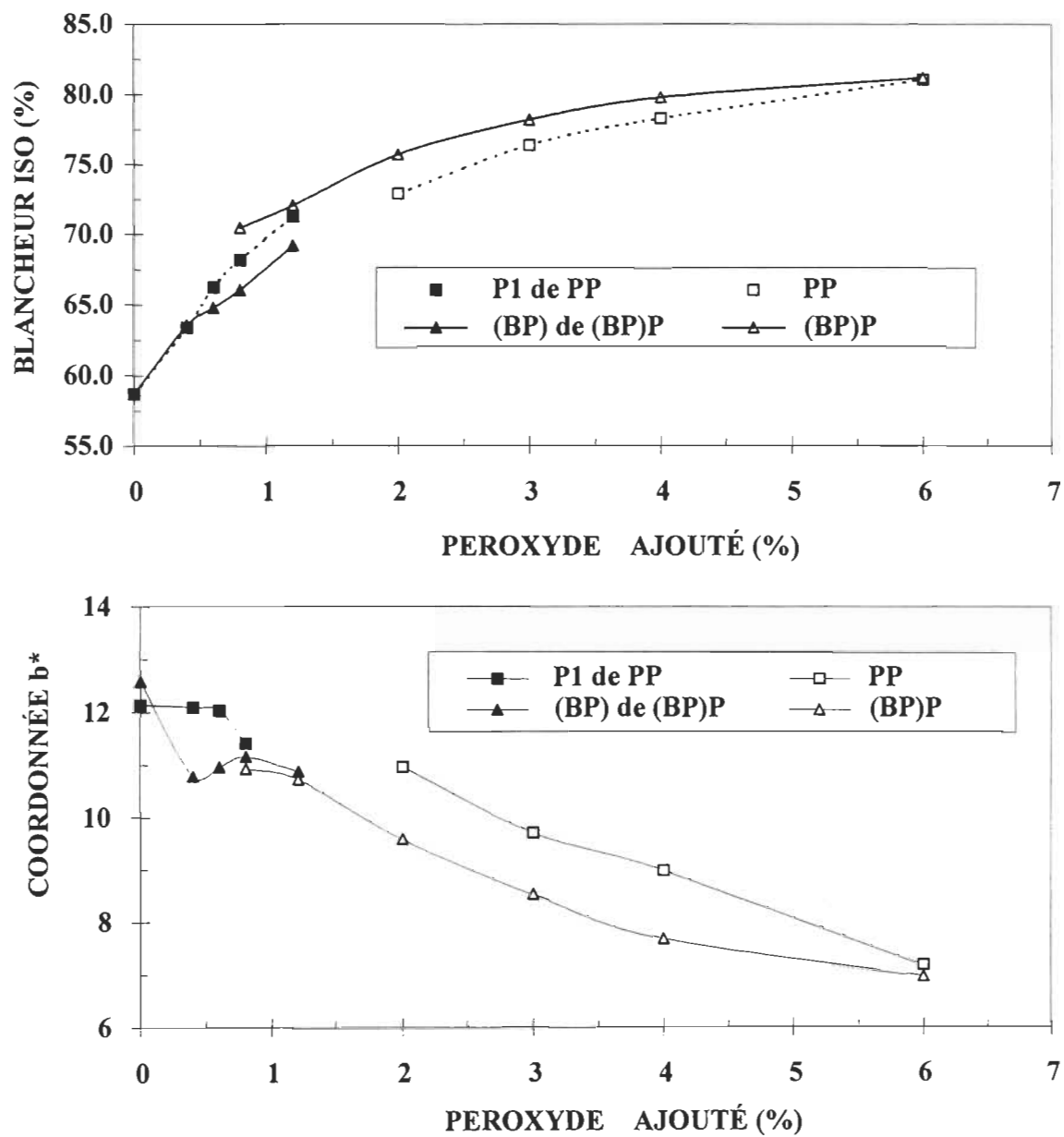


FIGURE 4.34 Comparaison entre un blanchiment (BP)P et une séquence de blanchiment PP pour les propriétés optiques.

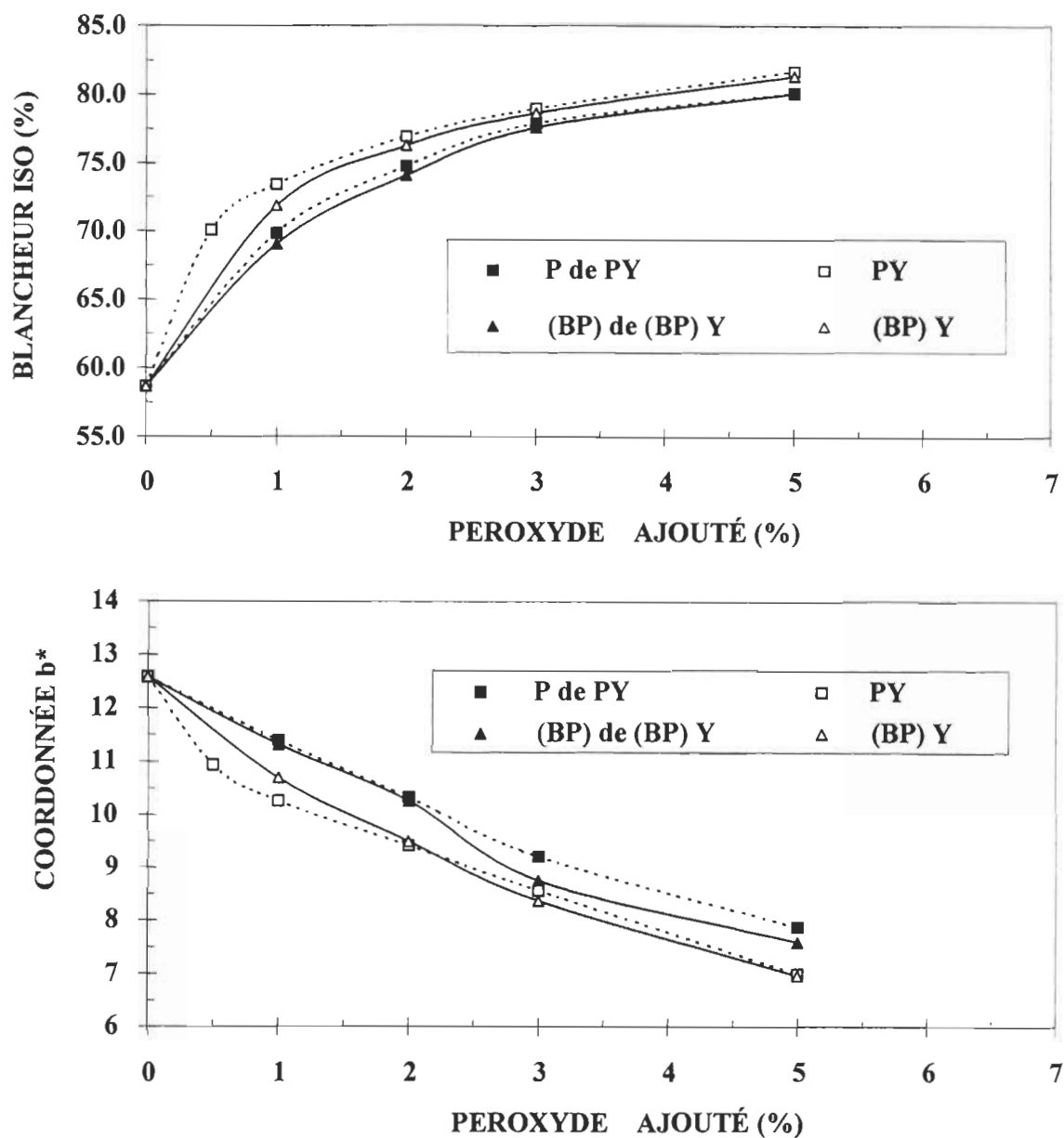


FIGURE 4.35 Comparaison entre un blanchiment (BP)Y et une séquence de blanchiment PY pour les propriétés optiques

Toutes ces séquences de blanchiment où le peroxyde est mélangé au borohydrure, ne semble pas avoir de pouvoir activateur du peroxyde. Les blancheurs obtenues sont relativement semblables à ce qui est obtenues avec les séquences conventionnelles. Il est intéressant tout de même de constater qu'il n'y a pas de perte de blancheur, i.e. que le borohydrure ne consomme le peroxyde avant de réagir avec la pâte.

4.5 BLANCHIMENT AU FAS

4.5.1 Effet de la charge, de l'atmosphère, du ratio NaOH/FAS, du temps, de la consistance, du pH initial et de la température.

Le FAS doit être combiné avec du caustique afin de former l'anion sulfinate. Le FAS réagit plus efficacement lorsque le pH se situe à environ 8. À un pH trop élevé, il y a du brunissement alcalin de la pâte. Nous avons utilisé une planification statistique (design expérimental) pour réduire le nombre de manipulations en laboratoire. Selon la littérature, les conditions optimales dans lesquelles on utilise le FAS, pour la pâte recyclée sont :

Température de 60 °C,
Temps de rétention de 60 minutes,
Consistance de 10 %,
Charge de 1 % de FAS avec 0,5 % de caustique.

Ces conditions sont recommandées pour les pâtes recyclées et devront être optimisées pour notre application avec une pâte mécanique. La première partie de l'étude nous a permis d'évaluer de quelle façon le caustique doit être ajouté au FAS. Généralement, un ratio caustique / FAS de 0,5 est utilisé. Ces manipulations ont été faites en utilisant une charge de FAS de 0,8 % et pour des ratios de 0,5 et de 1,0. Un ratio de 0,5 démontre un niveau de blancheur que le ratio de 1,0. La neutralisation avec le métabisulfite provoque une augmentation de 0,8 à 1,5 points de blancheur comparativement à une pâte non neutralisée (tableau 4.1). L'utilisation de l'acide sulfurique comme agent neutralisant donne des blancheurs similaires au métabisulfite. En conclusion, il est préférable d'utiliser un ratio de 0,5 si une charge de 0,8 % de FAS est ajoutée.

Est-il réellement préférable de préparer une liqueur de FAS avec l'alcali avant de l'ajouter à la pâte ou bien peut-on modifier la séquence d'ajout. L'influence de l'ordre d'incorporation des chimiques est montrée au tableau 4.2 en plus de l'atmosphère à utiliser. Plutôt d'incorporer tout le caustique dans la solution aqueuse de FAS, une proportion était utilisée pour ajuster le pH à 8 avant d'ajouter le FAS. Le caustique à ajouter est incorporé dans la solution pour obtenir le ratio caustique total/ FAS désiré.

La comparaison d'un blanchiment avec un atmosphère d'air ou azote démontre clairement que l'azote est préférable avec un gain de 2 points supplémentaires. Les résultats montrent que l'ordre d'ajout des produits chimiques (FAS, alcali) n'influence pas significativement les résultats au niveau de la blancheur. Les essais suivants ont été effectués en utilisant une solution aqueuse contenant le FAS et l'alcali en mélange.

TABLEAU 4.1 Effet de l'agent neutralisant pour un stade de FAS.

Ratio NaOH/FAS	Atmosphère	Blancheur pâte non-neutralisée (ISO, %)	Blancheur pâte neutralisée avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ISO, %)	Blancheur pâte neutralisée avec H_2SO_4 (ISO, %)
0.5	azote	65.6	66.4	65.8
1.0	azote	63.8	65.2	65.0

TABLEAU 4.2 Effet de l'ordre d'addition des agents chimiques et de l'atmosphère.

Ordre	Atmosphère	Blancheur pâte non-neutralisée (ISO, %)	Blancheur pâte neutralisée (ISO, %)
1° FAS 2° NaOH	azote	65.6	66.1
1° NaOH 2° FAS 3° NaOH	azote	65.9	66.2
FAS/NaOH en mélange	air	63.3	63.2
FAS/NaOH en mélange	azote	65.6	66.2

La charge de FAS utilisée a variée entre 0,25 % et 1 %. Une charge de 0,8 % de FAS permet d'atteindre plus de 66 % de blancheur avec un atmosphère d'azote (figure 4.36). Il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration de FAS car le gain est minime. L'atmosphère d'azote donne de meilleurs résultats que lorsque l'atmosphère n'est pas contrôlé (air) avec un gain de 0,5 % à 2 %. Une charge de 0,8 % de FAS est conservée pour les blanchiments subséquents.

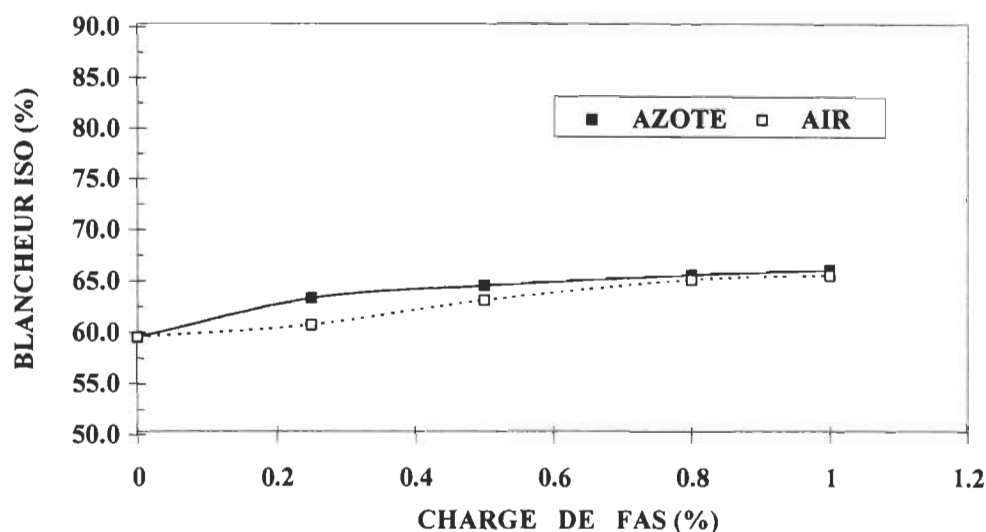


FIGURE 4.36 Effet de la charge de FAS et de l'atmosphère sur la blancheur.

La température n'a pas d'impact significatif sur le niveau de blancheur atteint, mais une haute consistance a un impact négatif (figure 4.37). Le FAS est facilement oxydable par l'air, il est plus stable dans une solution aqueuse contenant de l'alcali. Pour cette raison, un blanchiment au FAS à haute consistance donne de moins bons résultats. Un gain supplémentaire de 2 points est obtenu lorsque le blanchiment est effectué à 5 % de consistance plutôt que 20 %.

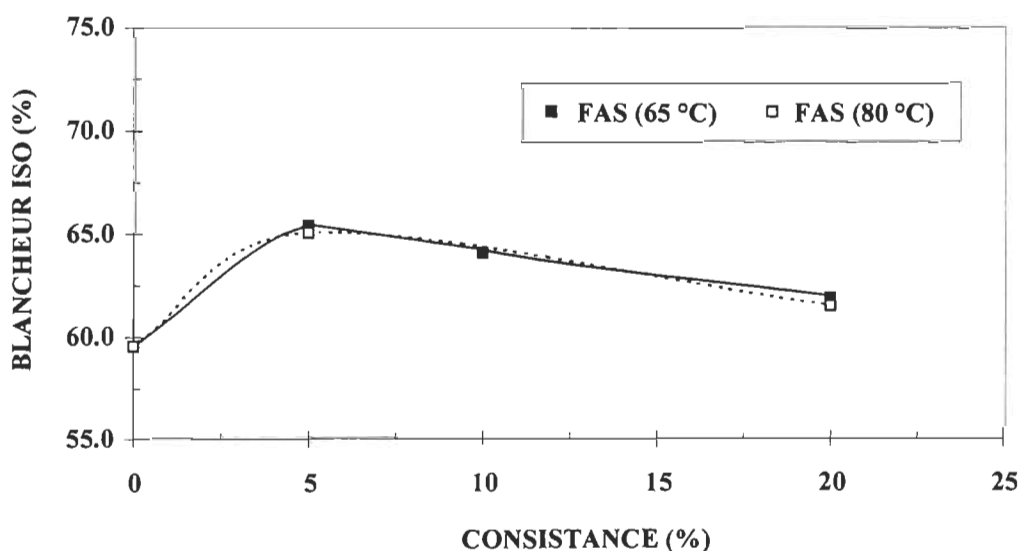


FIGURE 4.37 Effet de la température et de la consistance sur la blancheur pour un blanchiment au FAS.

La figure 4.38 montre l'effet du temps de réaction. Un temps de réaction de 30 minutes est suffisant pour obtenir la blancheur maximale, et est particulièrement important, si la réaction s'effectue dans une atmosphère non purgée à l'azote. Le contact avec l'oxygène pendant plus de 30 minutes occasionne une transformation des liaisons doubles par l'oxygène qui crée des groupements plus colorés, ce qui se traduit par une perte de blancheur.

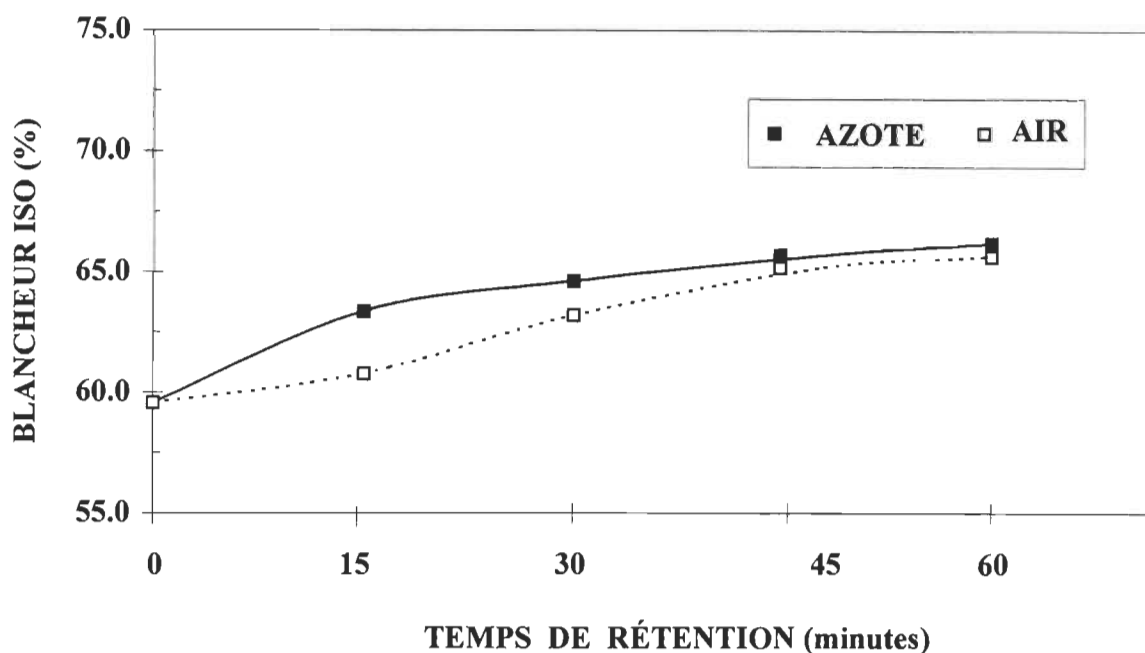


FIGURE 4.38 Effet du temps de rétention et de l'atmosphère sur la blancheur pour un blanchiment au FAS.

4.5.2 Planification statistique des essais (Design expérimental)

Parmi les trois paramètres étudiés, le ratio NaOH/FAS est le plus important selon le graphique de Pareto (figure 4.39). Le FAS nécessite la présence de caustique afin de produire l'anion sulfinate qui réduit les groupements chromophores de la lignine. Selon les résultats obtenus, une augmentation du temps de réaction semble bénéfique pour la blancheur. Cependant, un temps de réaction de 90 minutes comparativement à 30 minutes donne des résultats similaires. Une charge de FAS de 1 % comparativement à 0,6 % permet d'atteindre 0,7 % de plus en blancheur. Les conditions choisies pour le

blanchiment au FAS sont 0,8 % de FAS avec un ratio de 0,5 et 60 minutes de rétention pour atteindre 64,5 % ISO.

Le diagramme de Pareto pour le niveau de blancheur est illustré à la figure 4.39, l'équation générée est la suivante :

$$\text{Blancheur ISO (\%)} = 64,5704 + 0,6843*f + 0,505569*te - 0,615613*r^2$$

R^2 : 88 %; R : 0.94; Lof (manque d'ajustement) : 12%; PE (erreur pure) : 0%

R^2 : Coefficient d'explication du modèle mathématique; R : Coefficient de corrélation
 Lof : Manque d'ajustement du modèle mathématique
 PE : Erreur pure (erreur expérimentale)

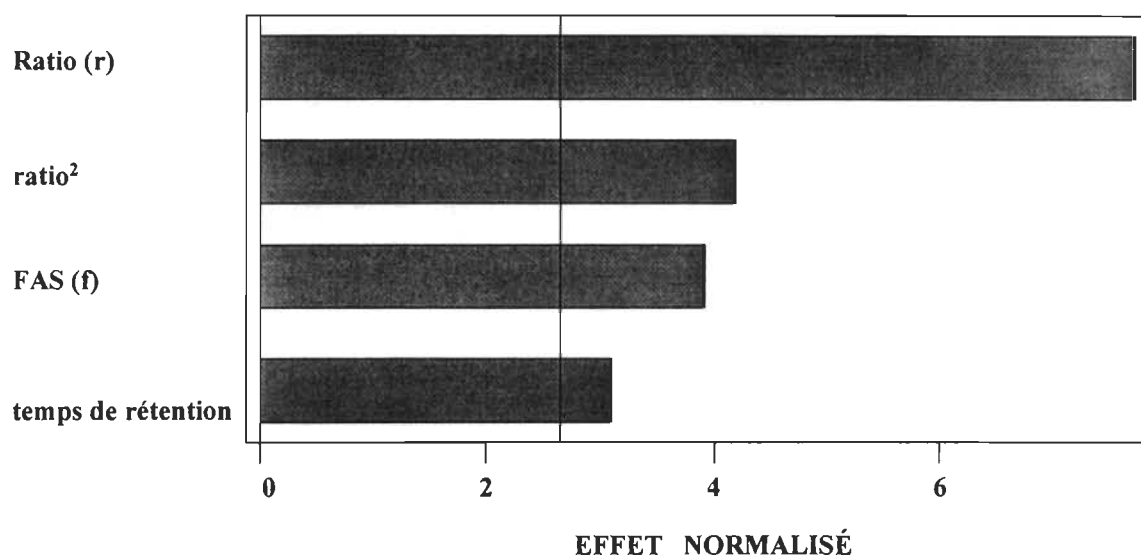


Figure 4.39 Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec le FAS.

4.5.3 Effet du traitement interstade

Malgré l'analyse statistique de la charge de FAS pour un blanchiment en un stade, les charges qui sont retenues pour un blanchiment en un stade ne sont pas nécessairement les mêmes que pour un blanchiment en deux stades. L'évaluation de la charge a été effectué pour un blanchiment P(FAS). Le premier stade était un blanchiment à haute consistance conventionnel avec 3 % de peroxyde suivi d'un lavage interstade (dilution à

4 % et pressage à 40 %). On peut constater sur la figure 4.40 que le niveau de blancheur maximum est atteint avec une charge de 0,8 % de FAS.

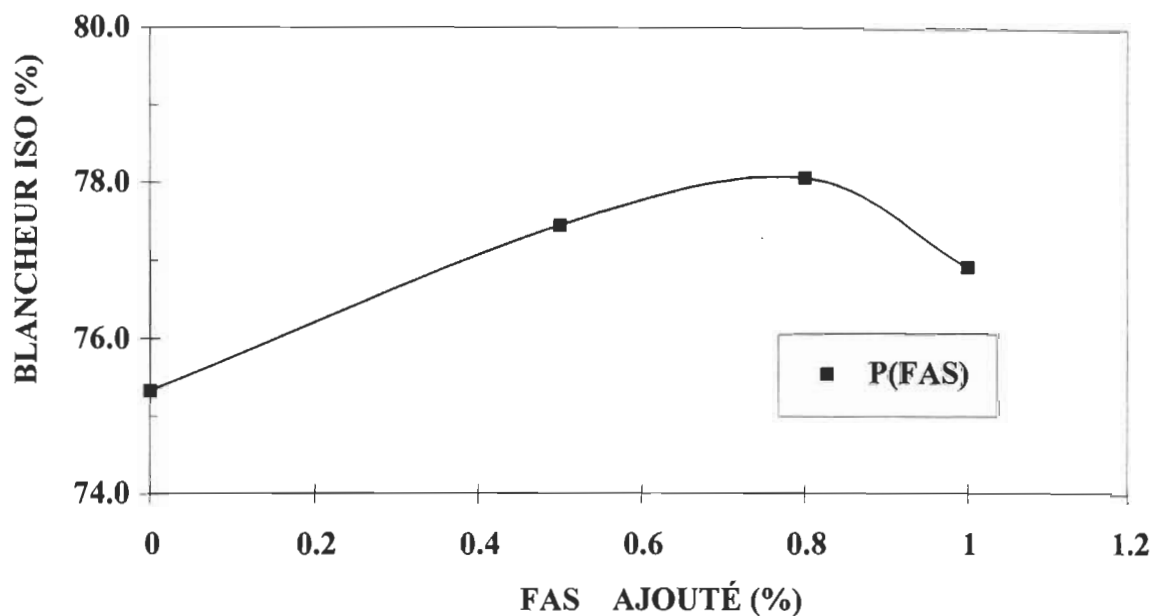


FIGURE 4.40 Effet de la charge de FAS ajoutée pour une séquence P(FAS).

Entre le stade de blanchiment au peroxyde et le blanchiment au FAS, on peut procéder à différents traitements nécessitant une neutralisation, une dilution et/ou un pressage. Quelques combinaisons de traitements interstades ont été évaluées et les résultats sont présentés dans le tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 Effet du traitement interstage pour le blanchiment P(FAS).

	Peroxyde (%)	Initial	P	P(FAS)	P(FAS)	P(FAS)	P(FAS)
Blancheur (ISO, %)	1.0	59.6	69.4	71.7	71.5	71.8	70.3
Blancheur (ISO, %)	3.0	59.6	76.5	76.5	78.1	77.8	74.8
Traitement interstage							
Dilution (%)				4	10	4	4
Neutralisant				Na ₂ S ₂ O ₅	Na ₂ S ₂ O ₅	-	-
Pressage (%)				18	-	18	-

Dans tous les cas, le premier stade est un blanchiment au peroxyde à haute consistance avec 1 % ou 3 % de peroxyde. L'écart entre les divers traitements interstades est plus prononcé pour la charge de 3 % de peroxyde. Pour cette charge, une dilution à 10 % de consistance suivi d'une neutralisation avec métabisulfite ou une dilution à 4% suivie d'un pressage donne les blancheurs maximales ($\approx 78\%$ ISO).

La séquence à éviter est une dilution de 25 % à 4 % sans neutralisation avant le stade au FAS. Afin de faciliter les manipulations de laboratoire, la procédure suivante est employée après le blanchiment au peroxyde :

- Dilution à 10 % avec eau déminéralisée
- Neutralisation avec métabisulfite de sodium
- Blanchiment au FAS

4.5.4 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène et au FAS selon les conditions choisies pour le FAS (P(FAS))

Les séries de blanchiment ont été effectuées soit avec un stade de peroxyde à moyenne ou à haute consistance (figures 4.41 à 4.43). À la figure 4.41, les charges de produits chimiques utilisées réfèrent à la quantité totale incluant le peroxyde et le FAS. Les charges utilisées dans les séquences de blanchiment sont les suivantes:

P(FAS)	Peroxyde (MC): 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0%	FAS: 0.8%
P(FAS)	Peroxyde (HC): 1.0%, 2.0%, 3.0%, 5.0%	FAS: 0.8%

Le blanchiment en un stade au peroxyde ne permet pas d'atteindre plus de 65,5 % ISO de blancheur soit le niveau de blancheur obtenue avec l'hydrosulfite de sodium. Un stade de FAS permet d'obtenir un gain de 2.5 points, lorsqu'ajouté après un stade de peroxyde. Cela est dû à la difficulté de blanchir davantage la pâte lorsqu'un haut niveau de blancheur est déjà atteint.

Les agents blanchissants, comme tout autres agents chimiques, ont tendance à réagir où les liens sont plus facile à briser, c'est à dire où le minimum d'énergie sera requis pour attaquer les groupements chromophores.

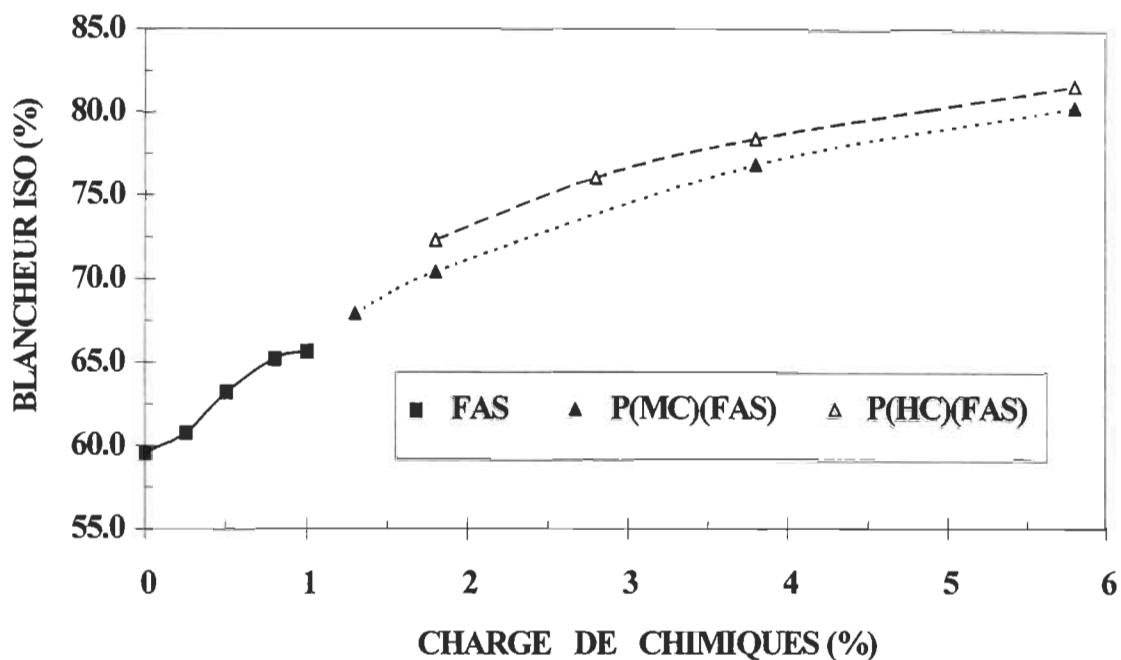


FIGURE 4.41 Blanchiment au FAS en un et deux stades

Un blanchiment au peroxyde suivi d'un stade de blanchiment au FAS permet d'obtenir un gain de blancheur supplémentaire comparativement à un blanchiment en un stade au peroxyde. En ajoutant 5 % de peroxyde au premier stade de blanchiment à haute consistance et 0,8 % de FAS au deuxième stade, une blancheur de 81,6 % ISO est atteinte.

Lorsque le premier stade de peroxyde est à moyenne consistance, une blancheur de 80,3 % ISO est atteinte. Puisque le peroxyde est un oxydant, son action comme agent de blanchiment diffère de celle du FAS, d'où le gain supplémentaire engendrée même lorsque le peroxyde n'est plus très efficace. En plus, le FAS permet de réduire le b^* d'environ 0,5 à 1 point suivant un blanchiment au peroxyde à moyenne ou à haute consistance.

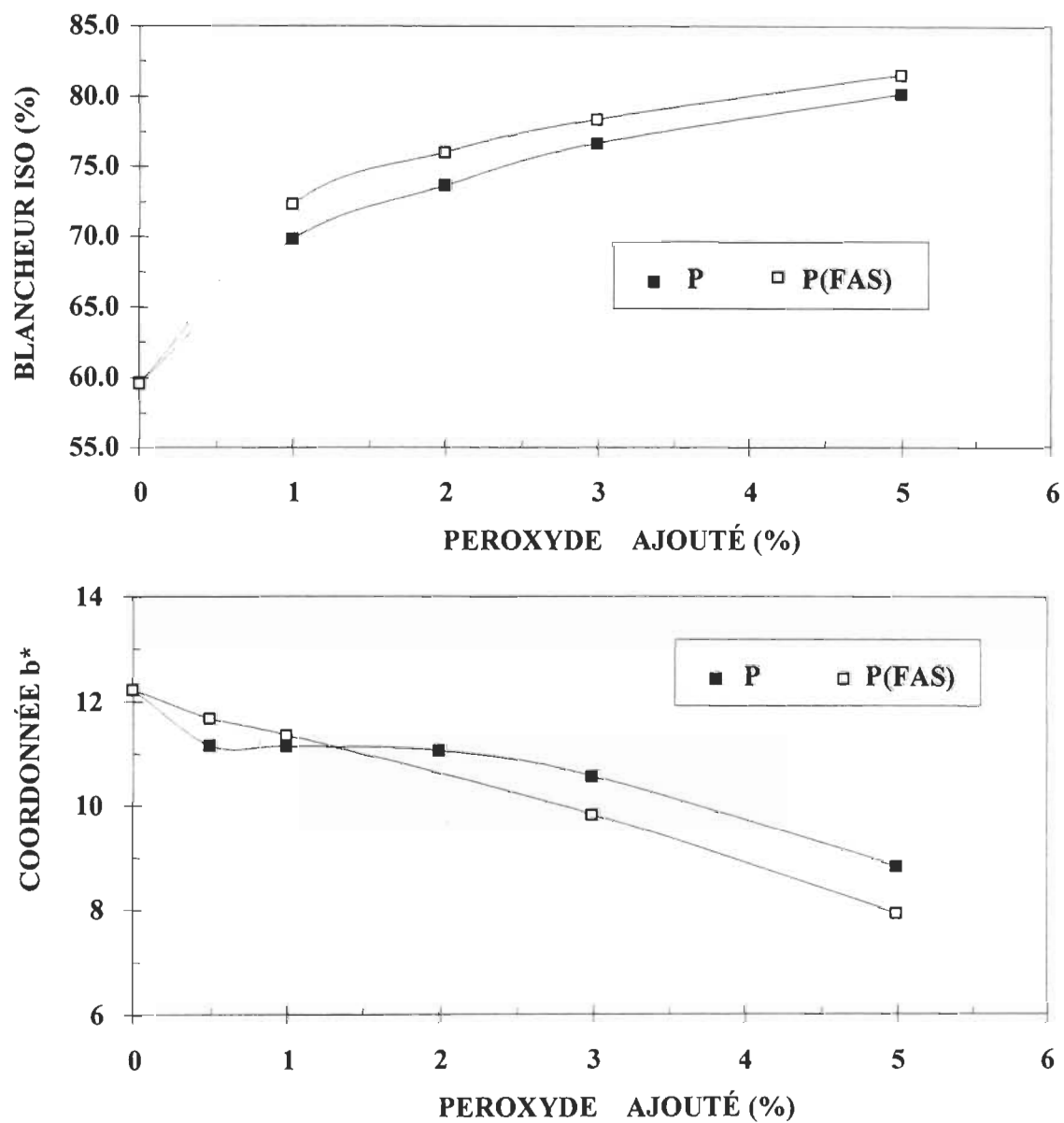


FIGURE 4.42 Blancheur et b^* pour la séquence en deux stades P(FAS) (stade de peroxyde à haute consistance).

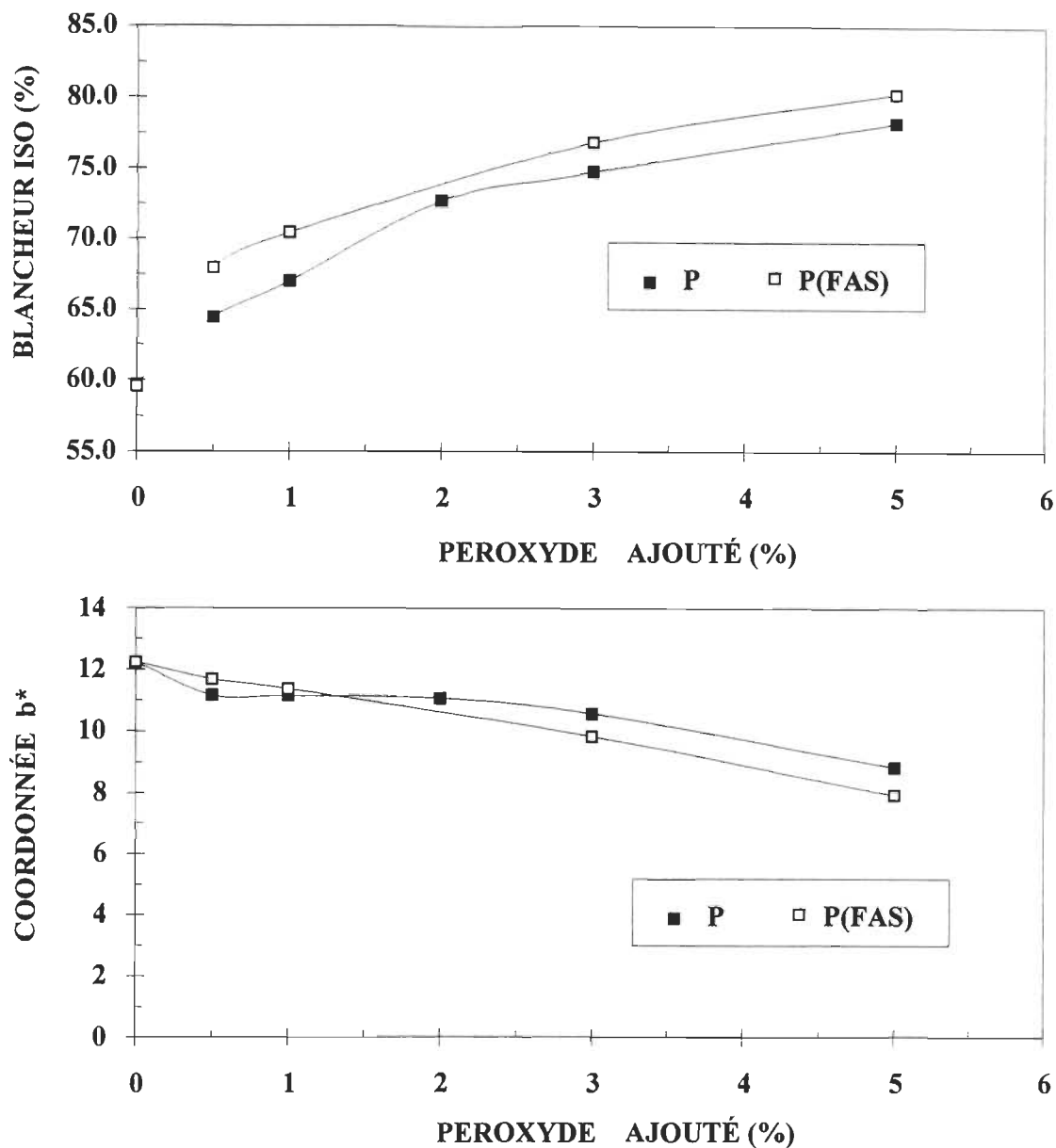


FIGURE 4.43 Blancheur et coordonnée b^* pour la séquence en deux stades P(FAS) (stade de peroxyde à moyenne consistance).

La figure 4.44 compare les séquences (FAS)PP avec YPP utilisant les conditions déterminées précédemment. Ces deux séquences sont similaires et lorsque comparées à la séquence en deux stades de peroxyde, il n'y a aucun gain économiquement intéressant. L'utilisation industrielle du FAS nécessite des précautions et des installations différentes de celles du blanchiment au peroxyde d'autant plus qu'il est vendu en poudre. De plus, en présence d'eau, le FAS s'hydrolyse et perd toute sa

réactivité comme agent blanchissant. De façon générale, un blanchiment au FAS est très comparable à un blanchiment à l'hydrosulfite que ce soit en un ou deux stades.

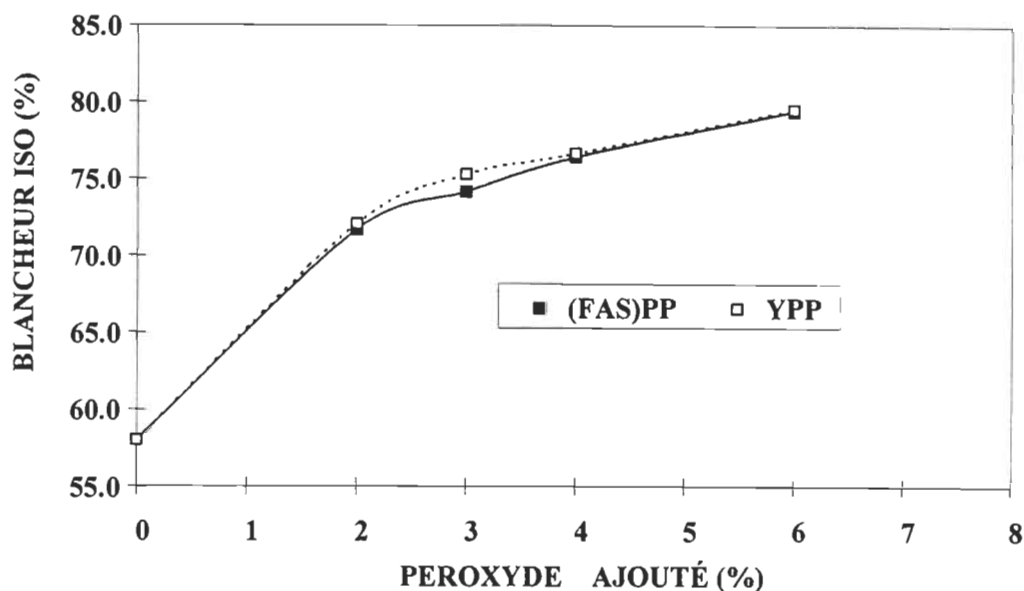


FIGURE 4.44 Comparaison entre le blanchiment YPP et (FAS)PP.

4.6 TRAITEMENT À L'ACIDE DE CARO PRÉCÉDENT UN BLANCHIMENT AU PEROXYDE (PXP)

Lors d'un traitement à l'acide de Caro (Px), il y a toujours de l'acide sulfurique résiduel tel que démontré par les réactions d'équilibre à la section 2.2.7. Ce traitement a lieu normalement dans des conditions très acides.

Dans un premier temps, une charge de 1 % d'acide de Caro (H_2SO_5), soit 0,14 % d'oxygène actif est ajouté à la pâte, l'ajustement de pH avec du caustique directement dans la pâte est effectué pour atteindre des pH variant de 2 à 8. Le pH de la pâte après l'ajout de l'acide de Caro se situe à environ 1,7. Puisqu'aucune étude ne fait mention de ce traitement avec une pâte mécanique, les conditions du traitement Px ont été basées sur les études faites avec des pâtes chimiques. Pour ces pâtes, les temps de réaction variaient de 30 à 120 minutes avec une température comprise entre 70 et 90 °C, à basse consistance.

Afin de déterminer les meilleures conditions, le traitement Px fut effectué à une consistance de 5 %, 10 % et 20 %. Tous les traitements avaient une durée de 30 minutes à 80 °C et une charge de 1 % de H_2SO_5 . Un lavage interstade suivait le traitement Px avant le blanchiment conventionnel au peroxyde haute consistance (charge de 3 % H_2O_2). Les résultats sont illustrés à la figure 4.45. Le traitement Px à 10 % et 20 % de consistance donnent des résultats similaires et ne permettent pas d'obtenir de hautes blancheurs. Par contre, à une consistance de 5 %, 0,3 à 1 point de blancheur est gagné comparativement à une consistance plus élevée.

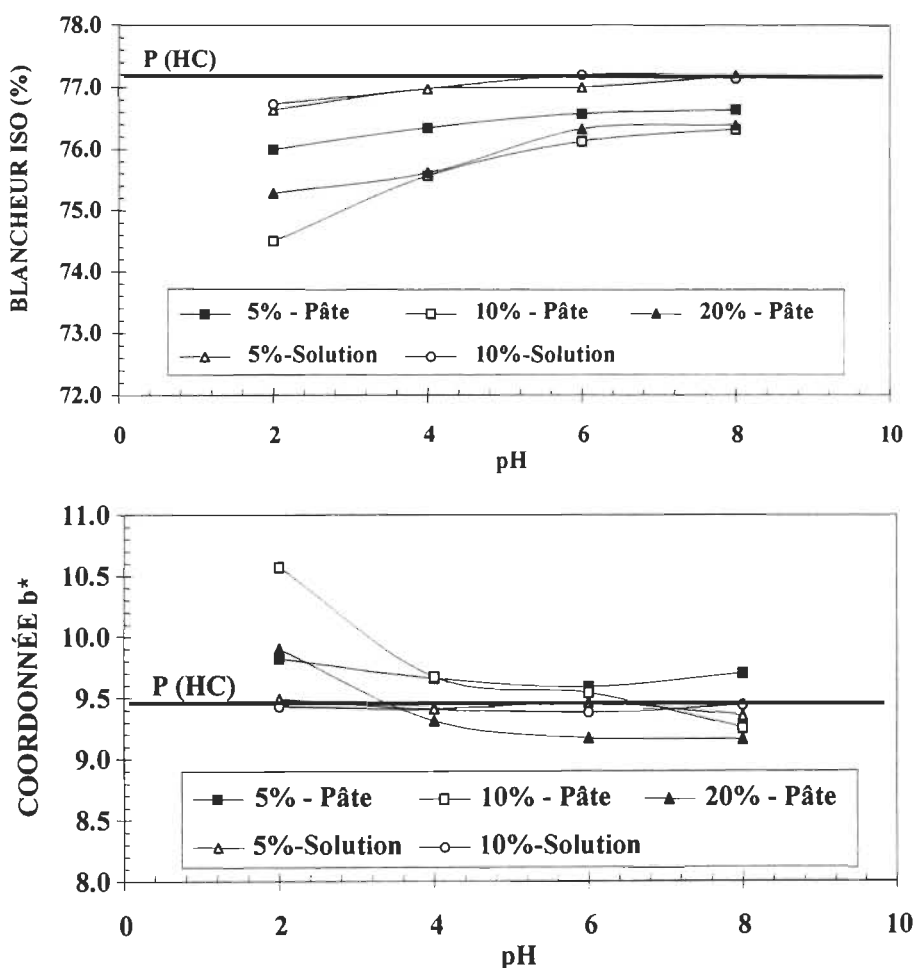


FIGURE 4.45 Effet du pH et de la consistance pour un traitement à l'acide de Caro précédant un stade de peroxyde (PxP).

Il est intéressant de remarquer qu'une augmentation du pH est favorable à l'obtention d'une blancheur supérieure, et ce, qu'importe le traitement. Le traitement moins acide avec la lignine en est probablement la cause. Dans une seconde série d'expériences,

l'ajustement de pH est effectué dans la solution d'acide de Caro. La consistance n'a pas d'effet significatif sur la blancheur, mais l'augmentation du pH permet encore d'obtenir une blancheur supérieure, la neutralisation de l'acide sulfurique est donc bénéfique. Malgré une blancheur inférieure, la teinte jaune de la pâte est atténuée pour presque tous les traitements à un pH de 8, comparativement au blanchiment conventionnel. Les meilleures conditions pour réduire la teinte jaune, sont obtenues lors de l'ajustement du pH à 8 dans la solution avec 10 % ou 20 % de consistance. Il est surprenant de constater que même l'ajustement de pH directement dans la pâte à une consistance de 20 %, a réduit la coordonnée b^* malgré que la blancheur soit faible. Le traitement Px a un impact plus prononcé sur la teinte jaune (b^*) que sur la blancheur. A un pH de 6, seul le traitement avec ajustement de pH dans la pâte à 20 % de consistance a réduit la teinte jaune.

Une grande quantité de peroxyde résiduel est toujours présente à la fin du blanchiment au peroxyde. De 85 à 90 % du peroxyde initialement ajouté était présent dans la liqueur résiduelle, ce qui est économiquement intéressant (figure 4.46).

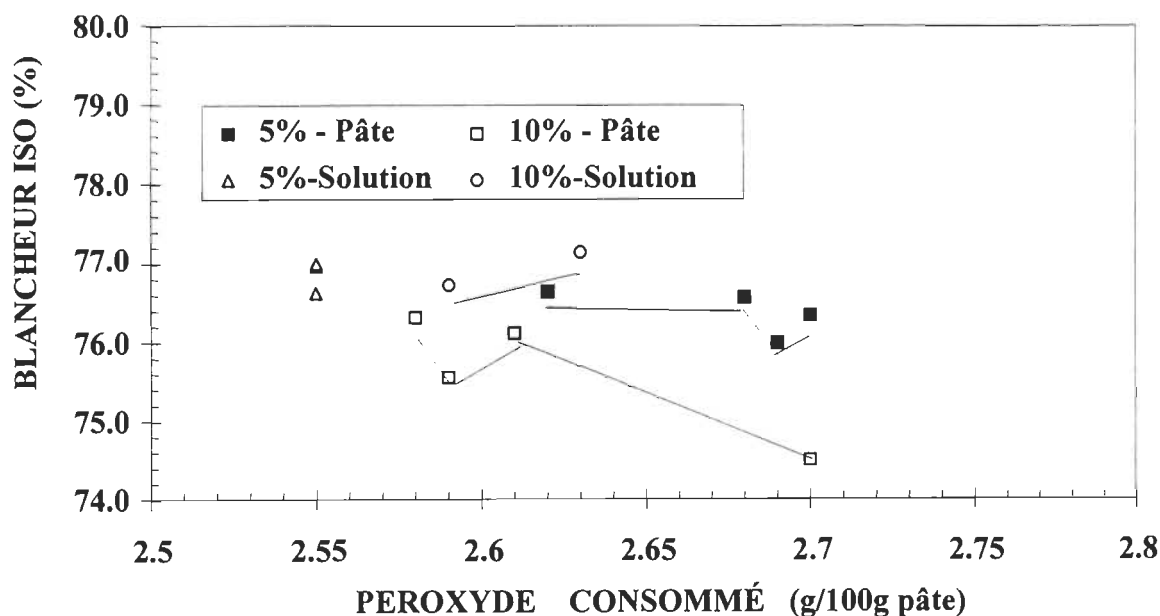


FIGURE 4.46 Peroxyde consommé pour un blanchiment aux différentes consistances suivant un traitement à l'acide de Caro (PxP).

La charge de peroxyde à ajouter pour obtenir une blancheur visée peut être réduite. Afin d'évaluer s'il y a une délignification lors d'un traitement à l'acide de Caro, l'indice hypo a été déterminé. La pâte initiale avait un indice hypo de 28 et le traitement Px a réduit l'indice à 27. Il n'y a donc pas de délignification significative. Un simple blanchiment conventionnel au peroxyde permet d'obtenir une blancheur plus élevée qu'une séquence combinant un traitement à l'acide de Caro.

4.7 TRAITEMENT AUX ACIDES PEROXYGÉNÉS MIXTES SUIVI D'UN BLANCHIMENT AU PEROXYDE (PXAP)

La combinaison de plusieurs peracides dans une même solution est expérimentée dans cette section dans le but de vérifier s'il n'y a pas une certaine synergie qui serait bénéfique. Deux sources de peracides mixtes sont comparées, soit une solution Pxa ($\text{H}_2\text{SO}_5/\text{CH}_3\text{COOOH}$) et l'Oxone^{mc}. Les conditions pour les traitements aux peracides mixtes sont 30 minutes, 10 % de consistance, 80 °C et il y a un lavage interstade avant le stade de peroxyde. Le pH de ce traitement se situe entre 7,2 et 8,2 dépendant de la charge de Pxa ajoutée. L'Oxone^{mc} donne les moins bons résultats avec des blancheurs de beaucoup inférieures (4 à 8 points) et un b^* de 1 à 4 points plus élevé qu'un blanchiment conventionnel (figures 4.47 et 4.48).

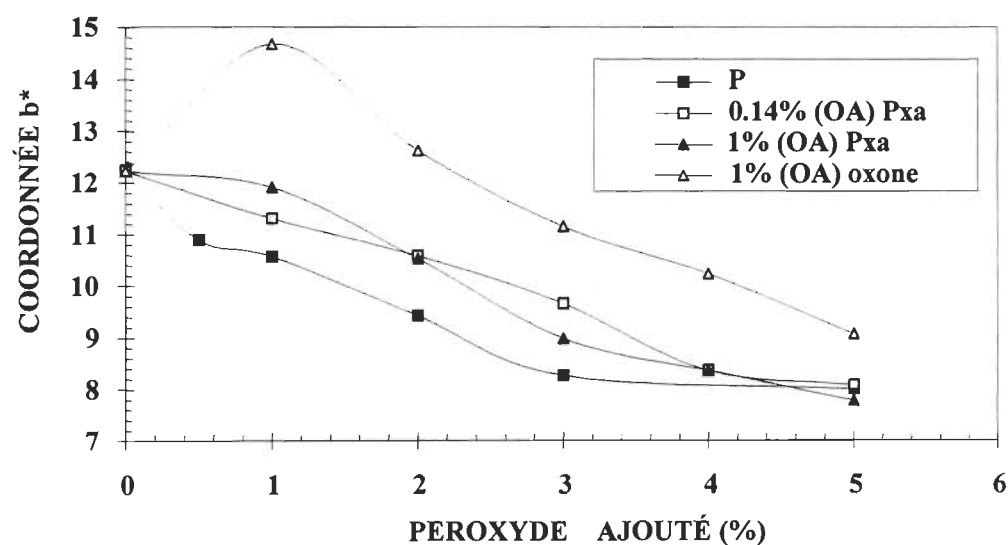


FIGURE 4.47 Traitement aux peroxyacides mixtes (Pxa) précédant un blanchiment au peroxyde à haute consistance (PxaP).

Dans les conditions étudiées, l'Oxone^{mc} ne démontre aucun avantage. Comparativement au blanchiment au peroxyde, 0,14 % OA avec le Pxa a démontré un gain de blancheur d'environ 1 point. L'augmentation de la charge jusqu'à 1 % OA avec le Pxa, permet d'obtenir un autre point de blancheur supplémentaire. Il est plutôt surprenant de constater que malgré l'augmentation de la blancheur, la teinte jaune (b^*) n'a pas été réduite énormément. Un stade avec un agent réducteur combiné au stade de peroxyde serait probablement plus efficace pour réduire le b^* que la séquence PxaP.

Les peracides mixtes n'ont pas fait l'objet d'une étude plus poussée malgré qu'on remarque un certain potentiel de blanchiment mais seraient-ils économiquement viables? Puisque toujours en quête d'un agent chimique «miracle» qui permettra de rivaliser avec les séquences conventionnelles, une dernière séquence fut expérimentée, soit Pa.

4.8 BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'HYDROGÈNE ET ACIDE PERACÉTIQUE (PA)

Tel que mentionné dans la section 2.2.7, le mélange de peroxyde et d'acide acétique glacial forme l'acide peracétique. Afin d'augmenter la conversion du peroxyde en acide peracétique, plutôt que d'augmenter la concentration des réactifs, on peut concentrer le peracide en retirant rapidement les molécules d'eau formées.

L'ajout d'anhydride acétique ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) plutôt que l'acide acétique glacial a donc été évalué, et par le fait même, ajoutait un paramètre nouveau à ce qui a déjà été expérimenté avec les pâtes chimiques. La plupart des études entreprises avec les pâtes chimiques visaient à améliorer le blanchiment avec un traitement avec peracide précédant le blanchiment. Malgré la quête d'une blancheur supérieure, il faut tout de même éviter d'ajouter d'autres charges de produits chimiques ce qui implique des coûts supplémentaires. Puisque dans un stade de blanchiment au peroxyde, il y a toujours du peroxyde dans la liqueur résiduelle, pourquoi ne pas utiliser ce peroxyde pour produire le peracide? C'est ce qui a été expérimenté dans cette section.

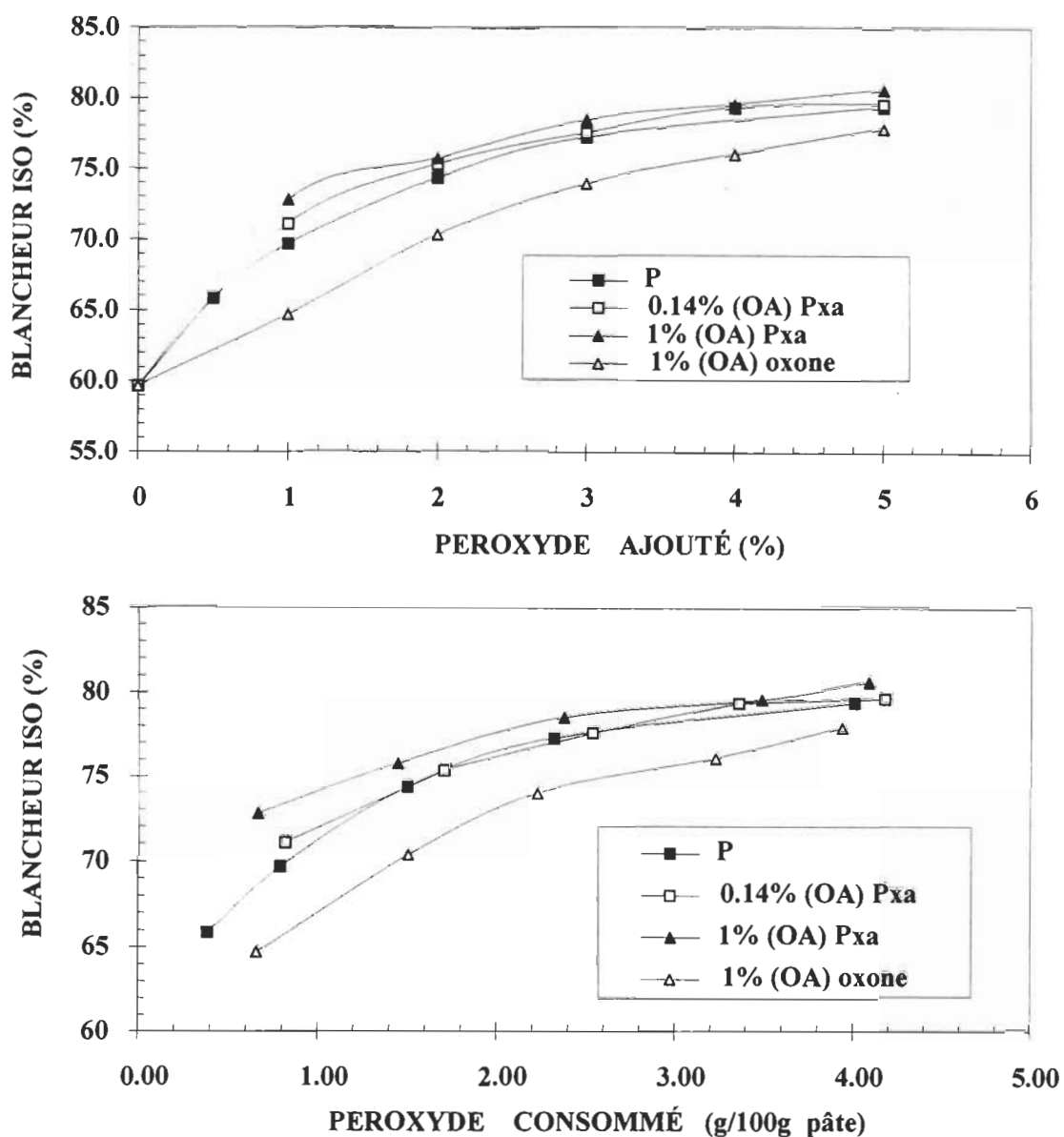


FIGURE 4.48 Peroxyde ajouté et consommé pour un blanchiment à haute consistance suivant un traitement aux peroxyacides mixtes (PxaP).

4.8.1 Effet de la charge, de la température, du temps et de la consistance

Le blanchiment au peroxyde conventionnel à haute consistance demeure la séquence de référence. À la fin de chaque blanchiment au peroxyde, le peroxyde résiduel était mesuré et l'anhydride acétique était ajouté selon le ratio désiré, soit 0,5:1 et 1:1. Le

stade Pa était effectué à 60 °C, pendant 30 minutes et à 25 % de consistance. Les résultats (figure 4.49) démontrent que les niveaux de blancheur obtenus sont similaires au peroxyde. Les mêmes tendances ont été obtenues avec la teinte jaune de la pâte représenté par le b^* . Il est possible qu'il soit plus avantageux d'avoir ce stade Pa dans le but de réduire la charge de peroxyde à ajouter, plutôt que de viser une blancheur supérieure.

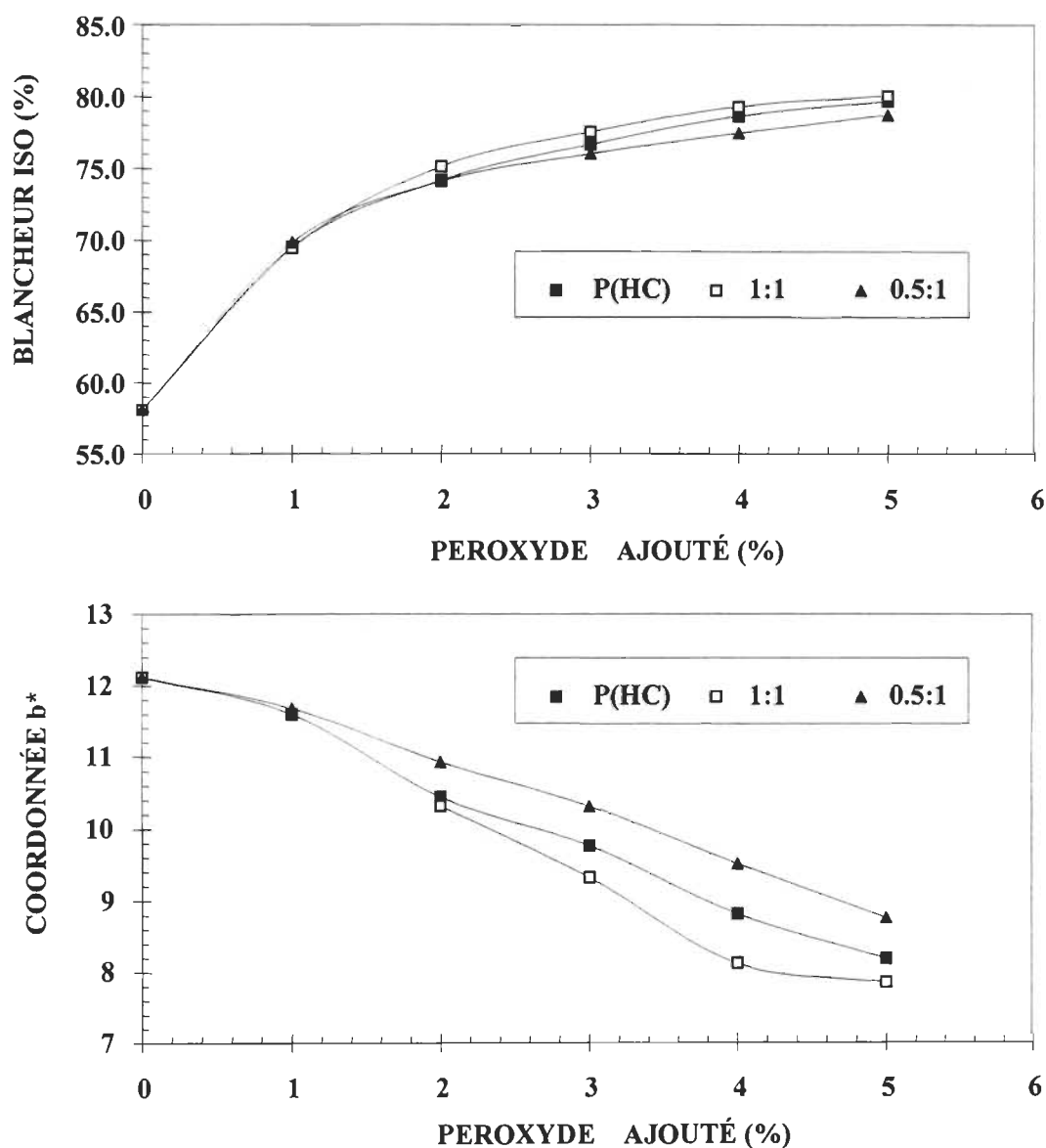


FIGURE 4.49 Effet du ratio $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ sur la blancheur et le b^* pour un blanchiment au peroxyde suivi d'un stade d'acide peracétique (Pa).

Une étude du temps pour le stade Pa a donc été entreprise (figure 4.50) avec des temps de réaction variant de 15 minutes à une heure. Diverses charges d'anhydride étaient ajoutées, soit de 0,5 % à 2 %, représentant des ratios anhydride:peroxyde de 0,28 à 1,12, afin de déterminer la charge optimale. Une charge de 3 % de peroxyde est utilisée pour toutes les études qui suivent afin de réduire le nombre de manipulations. Une première constatation est qu'un temps de réaction de 30 minutes n'est pas nécessaire, puisque 15 minutes suffisent à obtenir les meilleures gains. Un temps de 60 minutes est définitivement trop long. On remarque aussi qu'une charge de 1 % à 1,5 % d'anhydride est optimale, avec une blancheur d'environ 80 %, avec 3 % de peroxyde seulement.

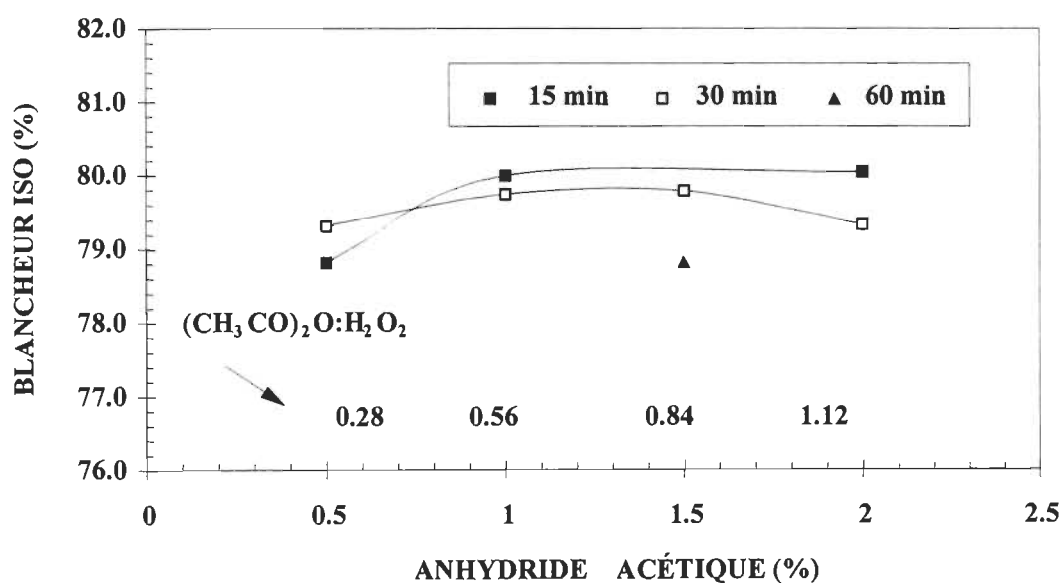


FIGURE 4.50 Effet du ratio $(CH_3CO)_2O / H_2O_2$ et du temps de rétention sur la blancheur pour un blanchiment Pa.

Plutôt que de viser à atteindre une blancheur supérieure, on peut plutôt réduire la charge de peroxyde nécessaire à atteindre une blancheur visée. Le temps de rétention du blanchiment au peroxyde a donc été varié de 30 à 120 minutes, suivi d'un stade Pa de 15 minutes seulement (figure 4.51). Effectivement, il est possible d'atteindre une blancheur de 76,3 % ISO avec un blanchiment au peroxyde (3 %) de 30 minutes. Une blancheur de 78,4 % ISO était même atteinte avec 3 % de peroxyde et 90 minutes suivi d'un stade de Pa.

Le stade Pa permet d'obtenir un gain supplémentaire de 1 à 2 points de blancheur, ou de réduire le temps de réaction du stade de peroxyde, ce qui représente des coûts en capital considérables.

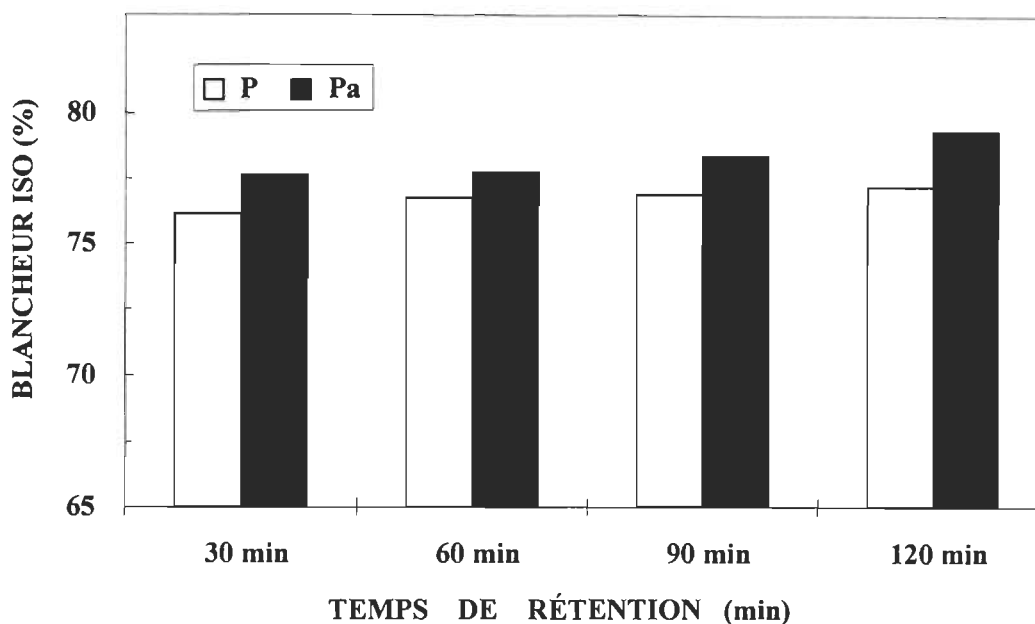


FIGURE 4.51 Évaluation du temps de rétention du stade de peroxyde pour un blanchiment Pa dont le stade d'acide peracétique est toujours de 15 minutes.

Jusqu'à maintenant, tous les stades Pa s'effectuaient à 60 °C et à une consistance de 25 %, ce qui représente les conditions du stade de peroxyde. Les essais qui suivent permettent d'évaluer l'impact de ces deux paramètres. Effectivement, une température de 60 °C est préférable car il y a une perte de blancheur à plus haute température (figure 4.52) et ce pour différentes charges d'anhydride. À cette température, il y a une accélération de la cinétique de réaction qui cause une consommation plus rapide du peroxyde résiduel avec l'anhydride. Ainsi, la pâte est en présence de caustique, ce qui a pour effet de causer du brunissement alcalin.

Par contre, une augmentation de la consistance a un impact négatif sur la blancheur tel que montré sur la figure 4.53. Ces essais systématiques de blanchiment ont permis de cerner les paramètres qui ont un impact significatif sur la blancheur, malgré que

l'impact de tous ces paramètres simultanément ne peut être évalué que par une approche de planification statistique des essais.

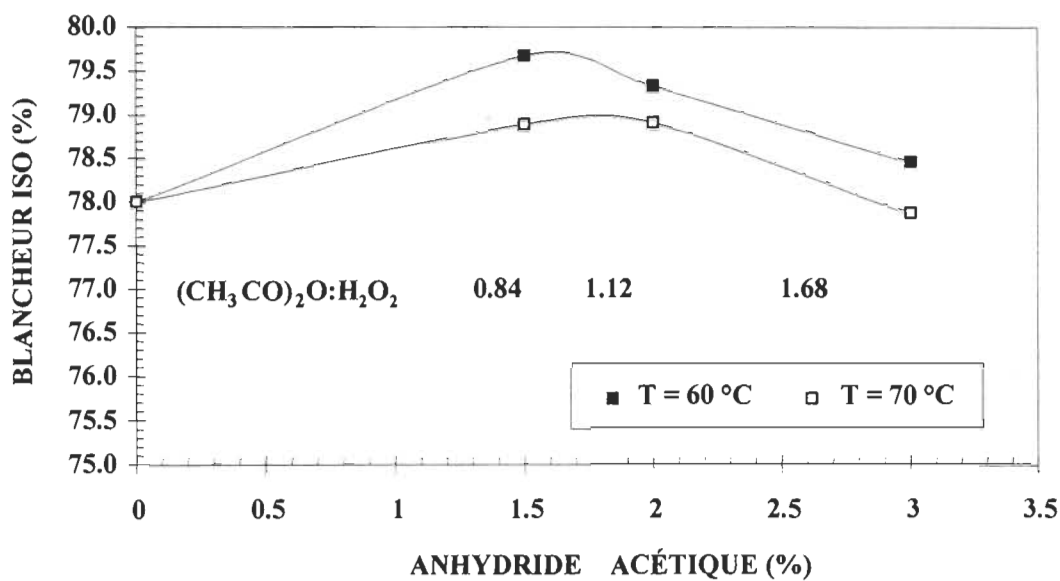


FIGURE 4.52 Effet du ratio $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ et de la température sur la blancheur pour un blanchiment Pa.

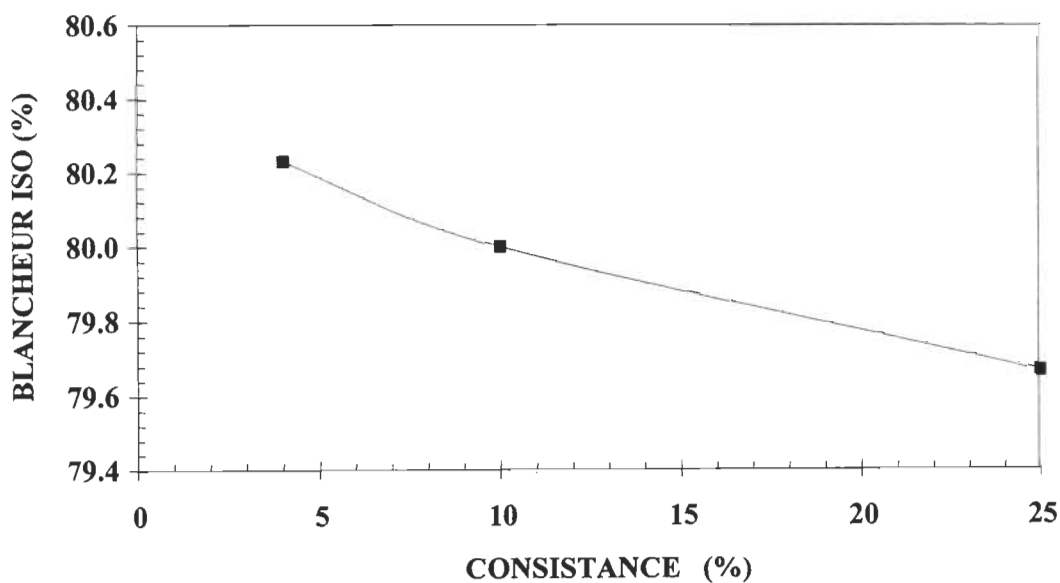


FIGURE 4.53 Effet de la consistance pour le stade à l'acide péracétique pour une séquence de blanchiment Pa

4.8.2 Planification statistique des essais (Design expérimental)

Dans ce design, nous avons voulu déterminer la charge d'anhydride en fonction de la charge de peroxyde et du temps de réaction lors du stade de peroxyde. Un design cubique centré a été utilisé comme pour les autres études de ce projet de recherche. Le diagramme de Pareto pour le niveau de blancheur est illustré à la figure 4.54, l'équation générée est la suivante :

$$\text{Blancheur ISO (\%)} = 77,8345 + 04,17636*p - 2,14194*p^2$$

R^2 : 94 %; R : 0.97; Lof (manque d'ajustement) : 2%; PE (erreur pure) : 4%

R^2 : Coefficient d'explication du modèle mathématique; R : Coefficient de corrélation
 Lof : Manque d'ajustement du modèle mathématique
 PE : Erreur pure (erreur expérimentale)

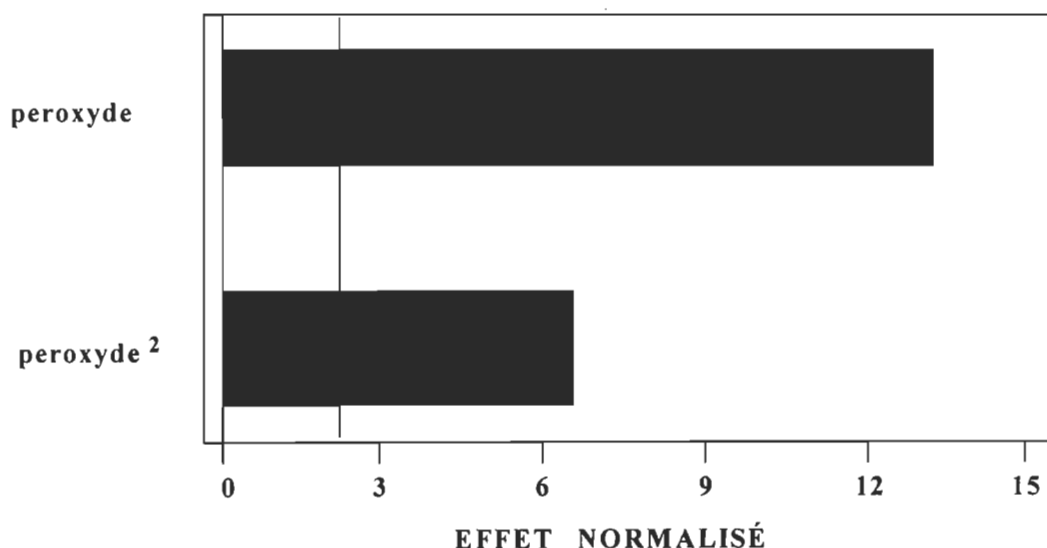


Figure 4.54 Graphique Pareto pour le niveau de blancheur obtenu avec un blanchiment avec Pa.

Avec le graphique de Pareto, nous avons réalisé que la charge de peroxyde possède un impact beaucoup plus grand que les deux autres paramètres, non seulement sur le niveau de blancheur mais aussi sur la coordonnée de couleur b*.

Le graphique de Pareto pour la coordonnée de couleur b^* est illustré à la figure 4.55, l'équation générée est la suivante :

$$b^* = 9,10433 - 1,34338 * p - 0,411568 * p^2$$

R^2 : 91 %; R : 0.95; Lof (manque d'ajustement) : 2%; PE (erreur pure) : 7%

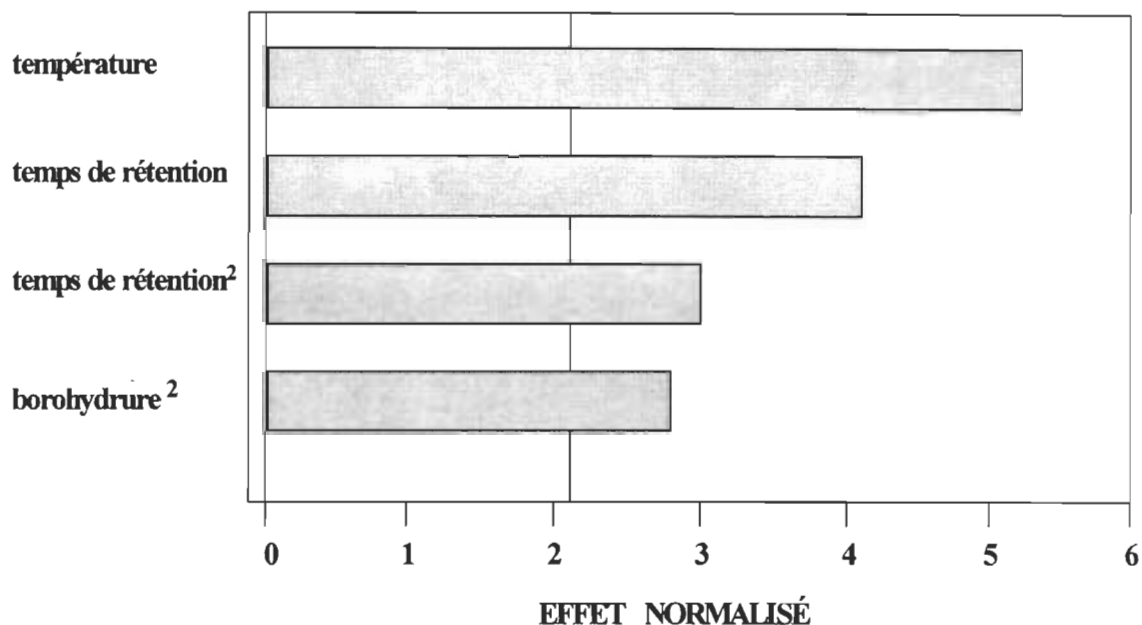


Figure 4.55 Graphique Pareto pour la coordonnée de couleur b^* obtenu avec un blanchiment avec Pa.

Un blanchiment Pa suivi d'un stade d'hydrosulfite a été effectué en utilisant les conditions obtenues jusqu'à maintenant dans le but de réduire le temps de réaction du stade de peroxyde.

Le stade de peroxyde (HC) est de 60 minutes et 15 minutes pour l'anhydride à 60 °C et 10 % de consistance (figure 4.64). On en conclut que la même blancheur est obtenue qu'avec un stade de 120 minutes de peroxyde. Puis avec le stade d'hydrosulfite, on obtient la même blancheur que pour une séquence conventionnelle PY. Par contre, une réduction du temps de blanchiment de moitié signifie une réduction des coûts énergétiques.

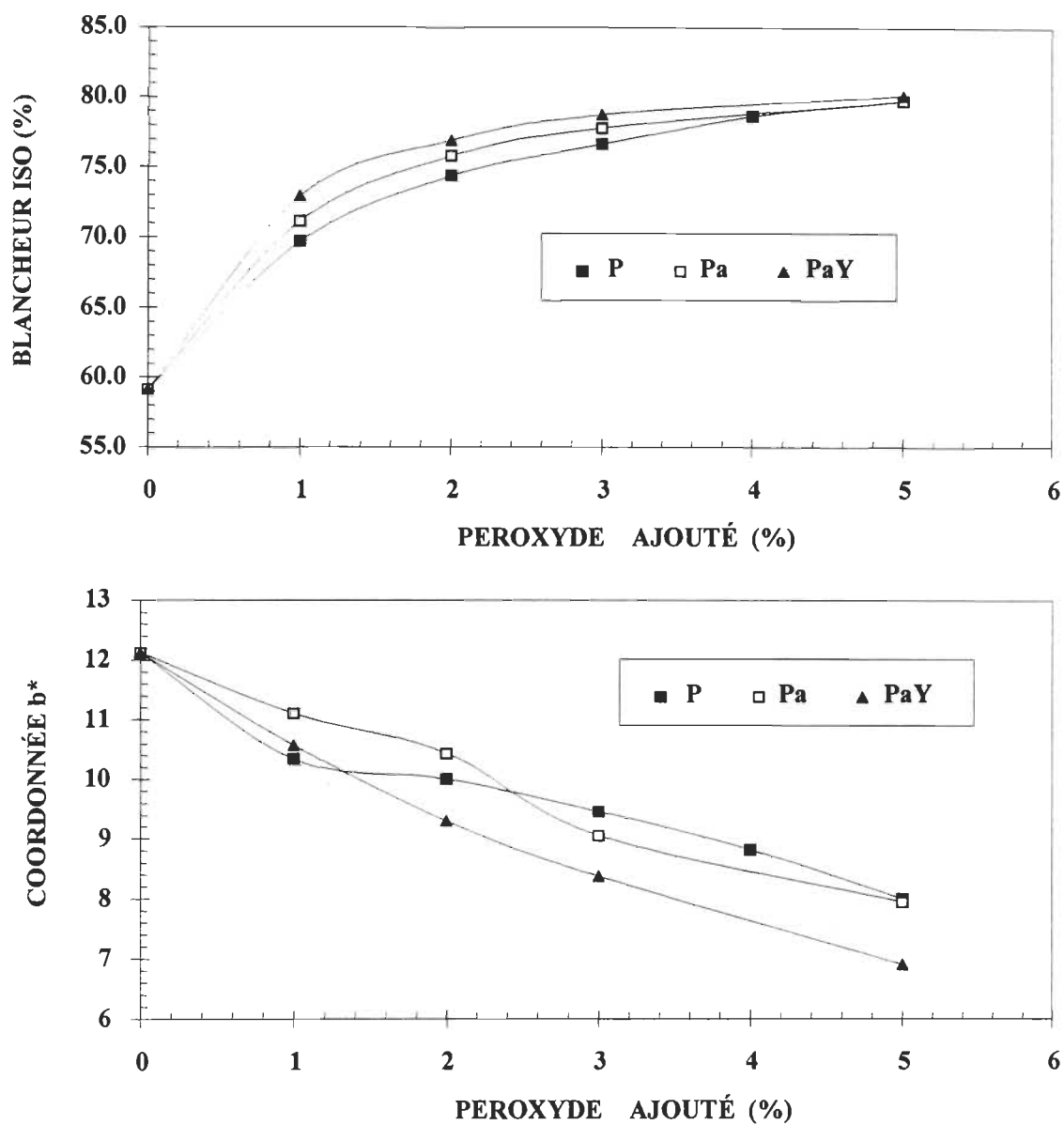


FIGURE 4.56 Comparaison entre une séquence de blanchiment PaY (stade P de 60 minutes) et la séquence conventionnelle PY (stade P de 120 minutes).

CHAPITRE 5

ANALYSE ÉCONOMIQUE

Mon mémoire avait pour objectif de trouver de nouvelles séquences de blanchiment qui devraient permettre de dépasser 80 % de blancheur, sans augmenter drastiquement le coût en produits chimiques. Dans le chapitre 4, nous avons démontré qu'il était possible de blanchir la pâte mécanique en utilisant d'autres agents que le peroxyde et l'hydrosulfite. Considérant que plusieurs des agents blanchissants expérimentés dans mon étude ne sont pas utilisés à très grande échelle, le prix est généralement élevé ce qui a pour conséquence d'augmenter les coûts en produits chimiques.

Pour atteindre une blancheur de plus en plus élevée, il y a un prix à payer. Le coût en produits chimiques pour atteindre une blancheur visée, est illustré sur les figures 5.1 à 5.4. Le coût comprend celui du prétraitement et du blanchiment. Les coûts unitaires des produits chimiques utilisés pour l'évaluation économique étaient ceux de 1996 et sont détaillés dans le tableau 5.1.

TABEAU 5.1 Coûts des produits chimiques.

Produits chimiques	Prix (\$CAN/kg)
FAS	4,58
Hydrosulfite de sodium	1,85
Borol	17,34
Anhydride acétique	1,43
Sulfite de sodium	0,45
Silicate de sodium (41 °Bé)	0,18
Sel d'epsom	0,40
DTPA (40 %)	0,90
Caustique	0,50
Peroxyde	1,20

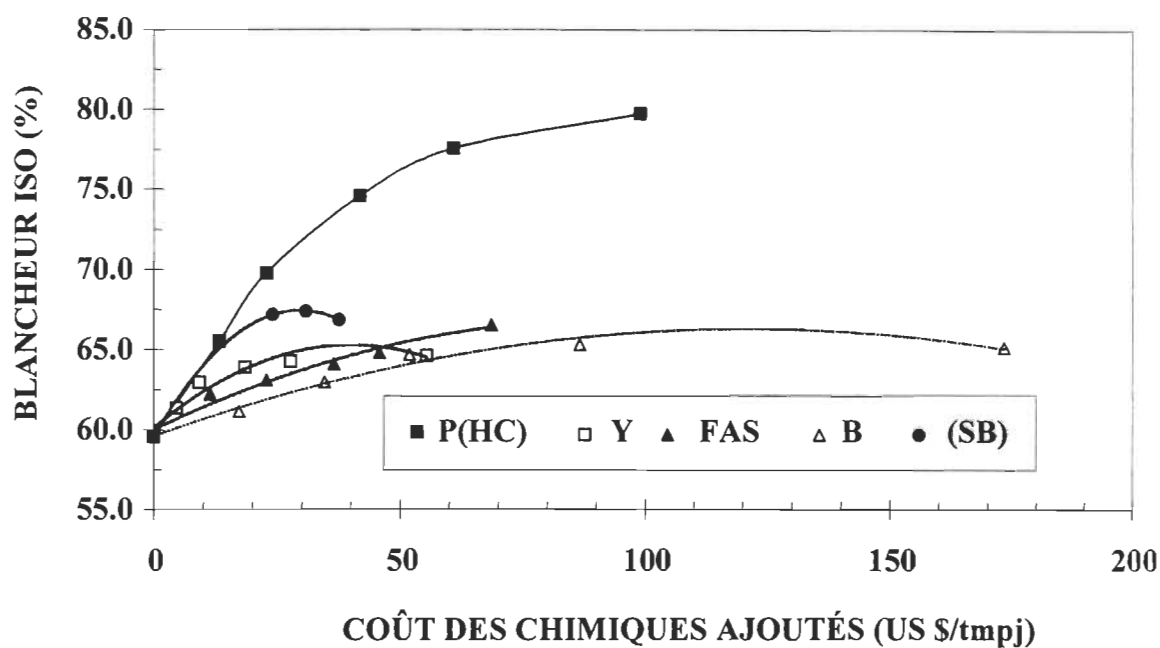


FIGURE 5.1 Coûts en produits chimiques pour un blanchiment en un stade.

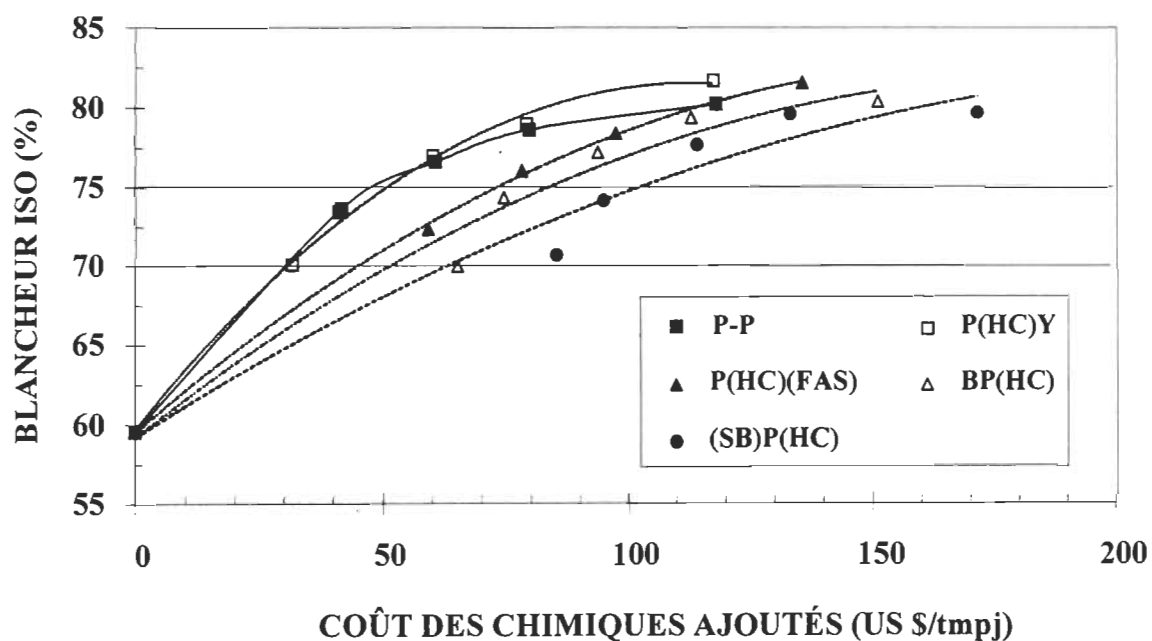


FIGURE 5.2 Coûts en produits chimiques pour un blanchiment en deux stades.

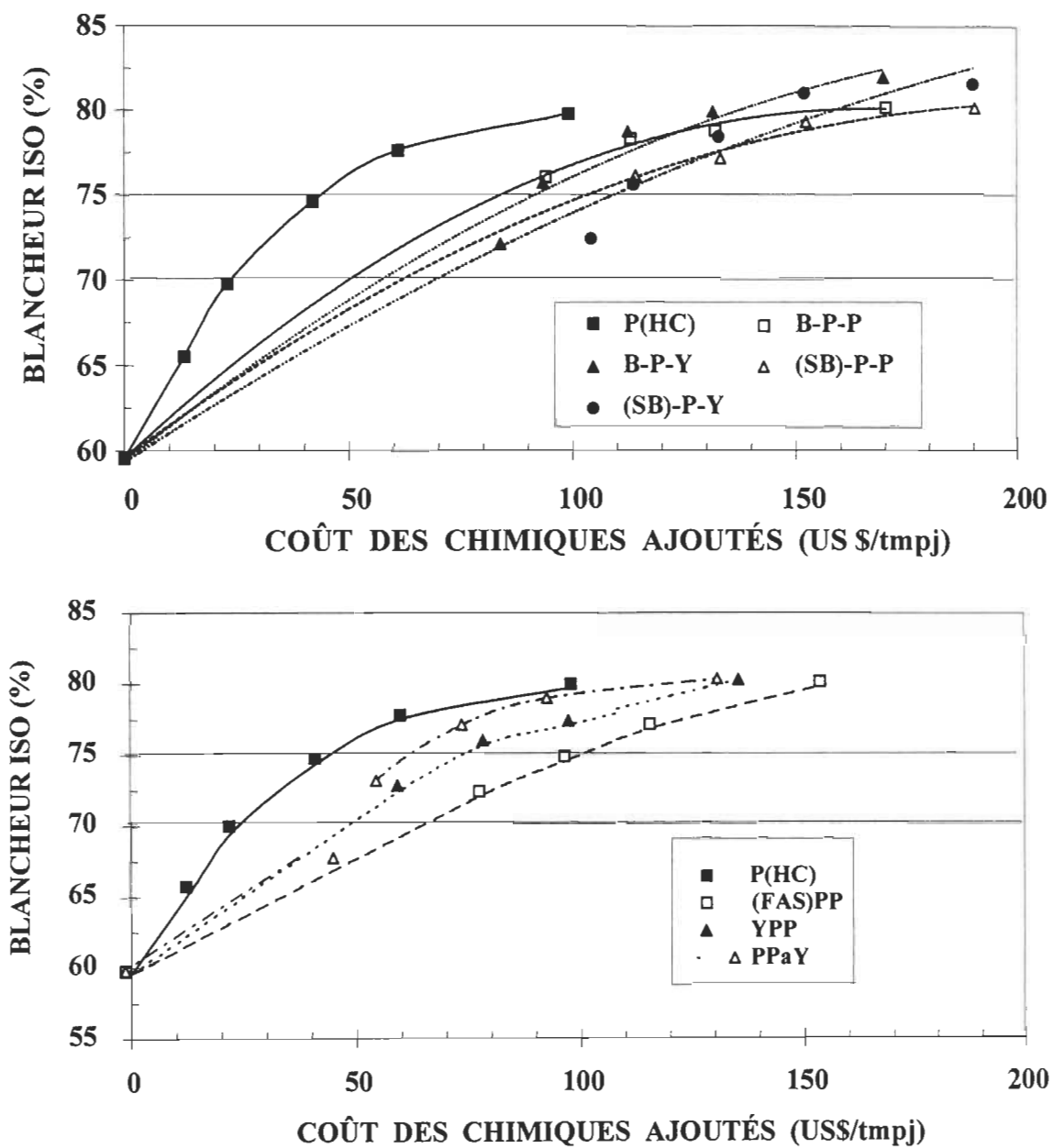


FIGURE 5.3 Coûts en produits chimiques pour un blanchiment en trois stades.

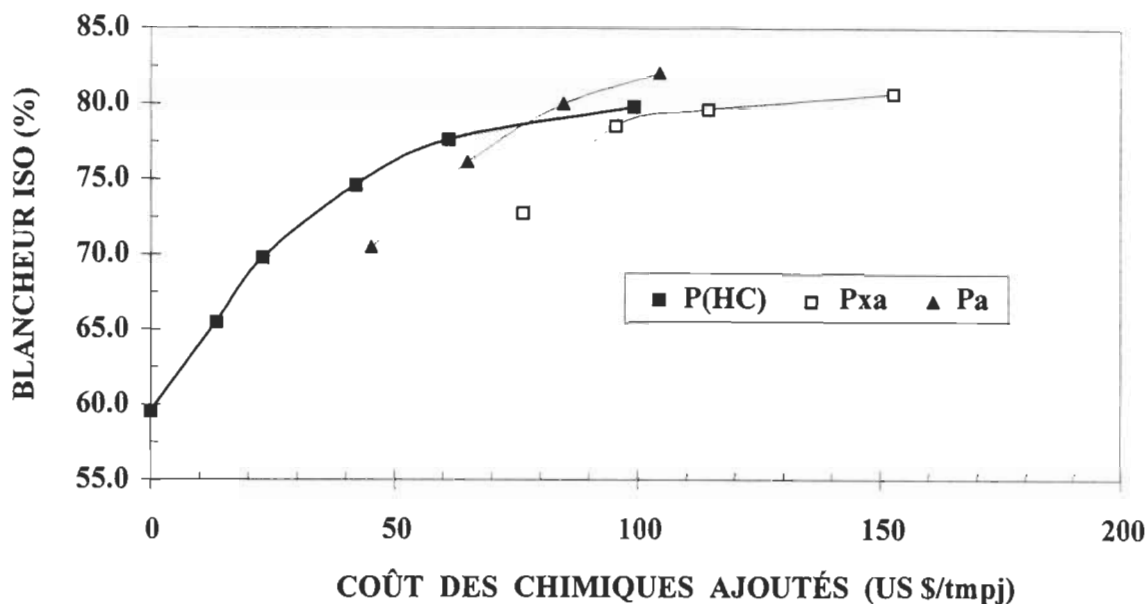


FIGURE 5.4 Coûts en produits chimiques pour un blanchiment Pa.

Avec un seul stade de blanchiment, il est évident que le peroxyde demeure l'agent le plus efficace. Par contre, si un gain de moins de 4 points est visé, d'autres alternatives peuvent être envisagées car le blanchiment au peroxyde nécessite l'ajout de plusieurs produits chimiques, des réservoirs, des pompes etc. Avec les diverses combinaisons d'agents réducteurs seulement, il n'est pas possible d'atteindre une blancheur supérieure à 67,5 % ISO (SB). Pour la production de papier journal, où une blancheur d'environ 60 % est visée, un blanchiment (SB) peut éventuellement remplacer l'hydrosulfite, si seulement un gain de quelques points de blancheur est nécessaire. En effet, parmi les blanchiments en un stade, cette étape au sulfite permet d'obtenir le plus haut gain de blancheur. Évidemment, le prix du sulfite est un paramètre à considérer car une usine qui a déjà des installations pour produire le sulfite y aurait un avantage certain (brûleur de soufre). Le FAS et le Borol sont trop dispendieux à l'heure actuelle pour être avantageux.

Pour les séquences multistades, les séquences conventionnelles PP et PY sont encore les plus performantes. Malgré que les nouvelles séquences expérimentées permettent d'atteindre de hautes blancheurs, il en coûte environ 40 \$ tmpj de plus. Lors d'une pénurie de peroxyde, les prix de ce dernier ont tendance à monter rapidement, et dans ce

cas, ces nouvelles séquences peuvent être intéressantes. Les séquences P(FAS) et BP aurait un certain succès dans une telle situation. Mais la séquence qui a donné les meilleurs résultats est de loin l'ajout d'anhydride acétique après un stade de peroxyde. Lorsqu'une blancheur supérieure à 78 % ISO est visée, la séquence Pa est économiquement avantageuse. D'autant plus qu'elle nécessite peu de modifications à un système existant avec seulement l'installation d'une pompe doseuse à la sortie de la tour de blanchiment. La manipulation de l'anhydride acétique nécessite des précautions sécuritaires comme tout autre produit chimique. Puisque l'ajout d'une faible quantité d'anhydride (1.5%) permet de gagner quelques points supplémentaires en blancheur, une demande industrielle accrue permettrait de faire diminuer le prix et de concurrencer les séquences conventionnelles. Le traitement à l'acide de Caro n'a pas été considéré pour l'évaluation économique dû aux faibles blancheurs obtenues. Le traitement aux peracides mixtes n'est pas une séquence à recommander du point de vue économique non plus.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Un des objectifs de ce projet de recherche était de trouver de nouvelles séquences de blanchiment qui permettraient d'atteindre de hautes blancheurs tout en demeurant économiquement rentables. Un second objectif était de réduire la teinte jaune (b^*) de la pâte. Les résultats obtenus nous montrent qu'il y a effectivement d'autres alternatives au peroxyde et à l'hydrosulfite. En faisant abstraction des coûts qui peuvent éventuellement diminuer, les combinaisons d'agents réducteurs et oxydants en séquences ou en mélange ont démontré des gains non négligeables.

Un blanchiment au Borol précédant un blanchiment P, PP ou PY, permet de gagner 1 à 2 points en blancheur comparativement à la séquence conventionnelle, lorsqu'une blancheur inférieure à 78 % ISO est visée. Au-delà de cette blancheur, le gain est plutôt négligeable. Environ 1 % de peroxyde pourrait être remplacé par 0.3% de borohydrure de sodium provenant de la solution Borol. Lors de l'ajout d'agents blanchissants, ceux-ci attaquent les groupements chromophores de la lignine les plus faciles à modifier, c'est la loi qui régit la chimie de façon général. Cela explique qu'il soit beaucoup plus difficile pour gagner les derniers points de blancheur. D'un autre côté, le b^* est aussi réduit d'environ 1 point additionnel, si la blancheur est inférieure à 78 % ISO.

Des résultats similaires ont été observés pour le blanchiment au sulfite et au Borol en mélange. En comparaison avec le procédé SRP qui a démontré un gain de blancheur considérable, on peut conclure que les conditions plus intenses dans ce procédé est en partie responsable des bons résultats obtenus par Munroe et coll. (20). Pour un blanchiment en un stade seulement, un gain supplémentaire de 1,5 points est obtenu avec le stade de blanchiment (SB) par rapport à un stade de Borol seulement.

Une séquence intéressante est le mélange du Borol à la liqueur de blanchiment au peroxyde. Tel que Loras (18) l'avait constaté, le mélange de ces deux agents

blanchissants, l'un réducteur et l'autre oxydant, a un certain effet synergique. Malgré que les gains de blancheur obtenues ne sont pas si élevés, il y a effectivement un effet synergique avec l'ajout du Borol. L'effet est également remarqué pour la coordonnée b^* , où elle est réduite de 1 point additionnel. Par contre, le coût additionnel ne le justifie pas. Dans toutes les séquences utilisant le Borol, on réalise que l'impact est moindre lorsque la séquence inclus un stade d'hydrosulfite. Ces résultats nous indiquent que les mêmes groupements chromophores sont attaqués par ces réducteurs.

Le blanchiment au FAS est très comparable à un blanchiment à l'hydrosulfite en terme de gain de blancheur et de réduction du b^* . Un blanchiment au FAS suivant un stade de peroxyde, fait gagner 1 à 1,5 points en blancheur et réduit le b^* d'environ 1 point additionnel. Contrairement à l'hydrosulfite, l'utilisation de FAS ne nécessite pas d'atmosphère sans air et par conséquent ne requiert pas une tour descendante ou autres précautions.

Un traitement à l'acide de Caro et aux peracides mixtes ont dans les conditions étudiées montré des propriétés optiques très faibles, autant pour la blancheur que pour le b^* . Une optimisation des paramètres plus poussée doit être effectuée pour ces peracides.

Parmi les nouvelles séquences de blanchiment expérimentées, l'ajout d'anhydride acétique à la fin d'un stade de peroxyde est la plus prometteuse. En fait, cela représente un stade avec l'acide peracétique en utilisant le peroxyde résiduel du stade précédent. Une telle séquence ne requiert que peu de modifications à une installation de blanchiment au peroxyde existante. Avec une charge de 1,5 % d'anhydride acétique pour une temps de 15 minutes de rétention, un gain d'environ 1,5 points est possible suivant un stade au peroxyde de 120 minutes. L'ajout d'un stade d'anhydride nous permet de réduire le temps de rétention ou la charge de peroxyde lors du stade de peroxyde pour atteindre une blancheur équivalente. Une réduction du temps de rétention signifie une diminution des coûts énergétiques. Une réduction de la charge de peroxyde est aussi un point important surtout lors de période de pénurie de peroxyde et lors des hausses de prix.

CHAPITRE 7

BIBLIOGRAPHIE

1. Leduc, C., "Blancheur et couleur des pâtes chimico-thermomécaniques: une comparaison de séquences de blanchiment oxydantes et réductrices en plusieurs stades et l'effet de colorant et d'azureur optique", M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (1990).
2. Gagné, C., "Blanchiment des pâtes mécaniques et chimicothermomécaniques", M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (1988).
3. Dessureault, S., Lafrenière, et al. "Bleaching processes for the production of mechanical and chemi-mechanical pulps of high brightness", Pulp & Paper Canada, 95: 7 (1994).
4. Korhonen, R., "The use of hydrogen peroxide in the bleaching of pulp", Pulp & Paper Canada, :61-66 (1986).
5. Andrew, D.H., "The bleaching of mechanical pulps Part 1: bleaching theory", Mechanical Pulping Course, pp.195-200 (1982).
6. Fluet, A., "The brightening of mechanical pulps with sodium hydrosulfite", Tech'94-Mechanical Pulping, pp. 1-3 (1994).
7. Fluet, A., "Sodium hydrosulfite brightening: laboratory versus mill results", Pulp & Paper Canada, 95 (9): T316-T319 (1994).
8. Bambrick, D., "The effect of DTPA on reducing peroxide decomposition", Tappi Journal, 68 (6): 96-100 (1985).
9. Chisholm, A.J., "Colour measurement and control in the paper industry", Appita, 40 (6): 455-460 (1987).
10. Richardson, J.E., "On-line monitors improve shade control at federal paper", Pulp and Paper, 55 (8): 100-104 (1981).
11. Pero, R., Dence, C., "The role of transition metals on the formation of colour from methoxyhydroquinone, an intermediate in the peroxyde bleaching of TMP", Journal of Pulp and Paper Science, 12 (6): J192-J197 (1986).

12. Burton, J.T., "An investigation into roles of sodium silicate and epsom salt in hydrogen peroxyde bleaching", *Journal of Pulp and Paper Science*, 12 (4): J95-99 (1986).
13. Ali, T., "The role of silicate in peroxide brightning of mechanical pulp; 1. The effects of alkalinity, pH, pre-treatment with chelating agent and consistency", *Journal of Pulp & Paper Science*, no. 11, J166-J171 (1986).
14. Wackerberg, E., "The influence of sodium silicate on bleaching and paper making of high yield pulps", 18th International Mechanical Conference, 391-401 (1993).
15. Fallon, C., "In situ formation of formamidine sulfinic acid: an oxidative/reductive bleaching process for recycled fiber", *Tappi Pulping Conference*, pp. 263-270 (1994).
16. Daneault, C., Robert, S., Leduc, C., "Formamidine Sulfinic Acid used as a bleaching chemical on softwood TMP", *Res. Chem-Intermed.*, 21 (3-5): 521-533 (1995)
17. Pangalos, G., " A critical comparison of PRP and PP brightening of low-freeness CTMP", *Pulp & Paper Canada*, 98:6, p. T176-T181 (1997).
18. Loras, V., "High brightness bleaching of mechanical pulp", *Norsk Skogindustri*, 10 (10): 255-258 (1972).
19. Devic, M., "Improved brightness and strength by sulfonation in presence of a reducing agent", *Tappi Pulping Conference*, pp.491-495 (1988).
20. Munroe, D.C. and al, "The SRP process for high brightness mechanical pulp",
21. Allison, R., McGrouther, K., "Improved oxygen delignification with interstage peroxymonosulfuric acid treatment", *Tappi Journal*, 78 (10): 134-142 (1995).
22. Allison, R., McGrouther, K., "Improved oxygen delignification with interstage peroxymonosulfuric acid treatment Part 2: Effect of hydrogen peroxide", *Pulping Conference*, pp.521-529 (1994).
23. Paquet, R., "Fabrication en usine et utilisation des acides peroxygénés dans le blanchiment de pâtes chimiques", *Conférence Technologique Estivale*, pp.29-37 (1995).
24. Wang, S., "The preparation of peracids for bleaching", *Tappi Pulping Conference*, pp. 531-541 (1994).

25. Li, Z., "Incorporation of peracetic acid into brightening of groundwood pulps", Pulp & Paper Canada, 98 (5): T148-T151 (1997).
26. Amini, B., Webster, J., "On-site peracids:tools for bleaching strategies to meet the cluster rule and considerations on selecting among them", Tappi Journal, 78(10): 121-133 (1995).