

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A
UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN SCIENCES DES PATES ET PAPIERS

PAR

CELINE LEDUC

BLANCHEUR ET COULEUR DES PATES CHIMICO-THERMOMECHANIQUES:
UNE COMPARAISON DE SEQUENCES DE BLANCHIMENT OXYDANTES ET
REDUCTRICES EN PLUSIEURS STADES ET L'EFFET DE
COLORANT ET D'AZUREUR OPTIQUE

AVRIL 1990

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.

TABLE DES MATIERES

	Page
REMERCIEMENTS	vii
RESUME	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xii
LEXIQUE	xix
1- INTRODUCTION	1
2- THEORIE	3
2.1- La blancheur et la couleur des papiers	3
2.1.1- Les propriétés physiques de la lumière	3
2.1.2- La mesure de la blancheur et des couleurs du papier	7
2.1.2.1- Systèmes de mesure	10
2.1.2.2- Appareils de mesure	14
2.2- Procédés de blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques en un stade	17
2.2.1- L'utilisation d'un agent oxydant : Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	17
2.2.2- L'utilisation d'agents réducteurs	25
2.2.2.1- Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$)	25
2.2.2.2- L'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$)	25

2.2.3- Effet des agents chimiques sur la blancheur ISO et la couleur des papiers	27
2.3- Procédés de blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques en plusieurs stades	30
2.4- Utilisation de colorant et d'azureur optique	35
2.4.1- L'influence d'un colorant ou d'un azurier sur la teinte des papiers	35
2.4.2- Description des colorants	39
2.4.2.1- Bases théoriques de la teinture	44
2.4.2.1.1- La fibre de papier	44
2.4.2.1.2- Le colorant	47
2.4.2.1.3- Le milieu aqueux	48
2.4.2.2- Processus de teinture	49
2.4.2.2.1- Effets de charges	49
2.4.2.2.2- Effets de précipitation	50
2.4.2.2.3- Forces intermoléculaires	51
2.4.2.3- Effet du raffinage lors de l'utilisation d'un colorant	52
2.4.3- Description des azuriers optiques	52
2.4.3.1- Chimie des azuriers optiques	52
2.4.3.2- Mesure de l'effet des azuriers optiques	53
2.4.3.3- Conditions expérimentales recommandées	53
3- DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES	55
3.1- Prétraitement de la pâte	55

3.2- Les méthodes et les conditions de blanchiment	56
3.2.1- Blanchiment en un stade	56
3.2.1.1- Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P)	56
3.2.1.2- Blanchiment au borohydrure de sodium (B)	59
3.2.1.3- Blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (Y)	60
3.2.2- Traitement interstade dans le blanchiment multistade	61
3.3- Le mode d'addition du colorant et des azoreurs optiques	62
3.4- La fabrication des feuilles, la lecture de la blancheur et des couleurs	64
4- RESULTATS	65
4.1- Optimisation de la charge de borohydrure de sodium dans le blanchiment en un ou plusieurs stades avec le peroxyde	65
4.1.1- Blanchiment en un stade : B	65
4.1.1.1- Optimisation de la charge d'hydroxyde de sodium	65
4.1.2- Blanchiment en deux stades : PB et BP	72
4.1.2.1- Effet sur la blancheur ISO	74
4.1.2.2- Effet sur les couleurs	75
4.1.3- Blanchiment en trois stades : PBP et BPP	78
4.1.3.1- Effet sur la blancheur ISO	80
4.1.3.2- Effet sur les couleurs	82

4.2- Optimisation de la charge d'hydrosulfite de sodium dans le blanchiment en un ou plusieurs stades avec le peroxyde	84
4.2.1- Blanchiment en un stade : Y	84
4.2.2- Blanchiment en deux stades : PY et YP	87
4.2.2.1- Effet sur la blancheur ISO	88
4.2.2.2- Effet sur les couleurs	89
4.2.3- Blanchiment en trois stades : PPY et PYP et YPP	92
4.2.3.1- Effet sur la blancheur ISO	93
4.2.3.2- Effet sur les couleurs	95
4.3- Comparaison des agents de blanchiment	99
4.3.1- Blanchiment en un stade (P, B, Y)	99
4.3.2- Blanchiment en deux stades (BP, PY)	102
4.3.3- Blanchiment en trois stades (BPP, YPP) et (YPP et BPY)	106
4.3.3.1- Comparaison des séquences BPP et YPP	106
4.3.3.2- Comparaison des séquences YPP et BPY	110
4.4- Effet d'un colorant sur la blancheur et la teinte d'une pâte blanchie	113
4.4.1- Séquence P	114
4.4.2- Séquence PY	118
4.4.3- Comparaison des séquences P et PY	121
4.4.4- Comparaison des séquences P et PP	124

4.4.5- Comparaison des séquences PP, YPP et BPY	128
4.5- Effet d'un azurier optique sur une pâte blanchie au peroxyde en un stade	131
4.5.1- Sans additif	
4.5.2- Avec additif	134
4.5.3- Temps de rétention supérieur	137
5- ANALYSE DE RENTABILITE DE L'UTILISATION D'UN AGENT REDUCTEUR (BOROHYDRURE ET HYDROSULFITE) DANS LE BLANCHIMENT MULTISTADE	142
6- DIAGRAMME D'ECOULEMENT	149
7- CONCLUSION	153
8- REFERENCES	163
 ANNEXE I : PRETIRES de la Conférence Technologique Estivale 1989, Blanchiment de pâtes chimico-mécaniques : une comparaison de séquences oxydantes et réductrices en plusieurs stades	166
ANNEXE 2 : TAPPI PROCEEDINGS, Pulping Conference 1989, Bleaching of Chemimechanical Pulps: A Comparison of Oxidizing and Reducing Multistage Sequences	178
ANNEXE 3 : Réactions de Peeling ⁽³⁶⁾	192

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet de recherche a impliqué plusieurs personnes que je désire remercier. Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, le Docteur Michel Barbe qui m'a aidé constamment dans l'analyse et l'interprétation des résultats et dans la rédaction de ce rapport. De plus je le remercie grandement pour m'avoir dirigé et conseillé tout au long de ce projet de recherche.

Je remercie sincèrement mon co-directeur de thèse, le Docteur Claude Daneault pour toute l'aide qu'il m'a apportée tant au niveau académique qu'au niveau de la préparation des séminaires et de la rédaction de ce rapport.

Je remercie le personnel de la compagnie Hymac pour toute l'aide qu'il m'ont apportée dans ce projet. Je remercie mademoiselle Sophie Janknecht pour sa constante collaboration dans l'expérimentation de cette recherche. Je remercie le personnel du centre de recherche en Pâtes et Papiers pour leur collaboration au cours des travaux. Je remercie la compagnie Kruger de Trois-Rivières pour m'avoir donné la possibilité de travailler avec une pâte commerciale. Je remercie la compagnie Hymac pour les bourses d'étude qu'elle m'a données.

RESUME

Plusieurs séquences de blanchiment en deux et trois stades ont été étudiées dans lesquelles des agents réducteurs, i.e. le borohydrure de sodium (B) et/ou l'hydrosulfite de sodium (Y) sont utilisés conjointement avec le peroxyde d'hydrogène (P) pour blanchir les pâtes chimico-mécaniques. Les comparaisons des séquences sont faites au niveau des blancheurs ISO obtenues, des variations dans la teinte ou des coordonnées de couleur des pâtes (CIE Lab) et des coûts des produits chimiques. L'utilisation successive du peroxyde et de l'hydrosulfite (PY) est des plus avantageuses lorsque comparée aux séquences P, YP, BP et PB. Pour une même charge de peroxyde consommé de hauts niveaux de blancheur sont obtenus, alors que la teinte jaune des pâtes est de beaucoup atténuee. Les coûts de blanchiment sont toutefois d'environ 17% plus élevés comparativement à la séquence de blanchiment au peroxyde en un stade. Dans le blanchiment en trois stades, la séquence utilisant successivement l'hydrosulfite, le peroxyde et le peroxyde (YPP) est la séquence la plus avantageuse lorsque comparée aux séquences PP, PYP, PPY, BPP et PBP. Des niveaux de blancheur plus élevés sont obtenus pour une même charge de peroxyde consommé comparativement au blanchiment au peroxyde en deux stades (PP). L'utilisation de l'hydrosulfite en premier stade plutôt qu'en deuxième ou troisième stade permet d'atténuer davantage la teinte jaune des pâtes. Les coûts en blanchiment sont d'environ 10% plus élevés pour la

séquence YPP comparativement à la séquence PP. Le borohydure de sodium dans les séquences BP, BPP et BPY offrent des bénéfices au niveau des blancheurs obtenues et de la teinte jaunâtre des pâtes, mais les coûts de blanchiment sont de 100 à 150% plus élevés que pour le blanchiment au peroxyde en un ou deux stades (P ou PP).

Nous avons étudié finalement l'effet de colorant et d'azureur optique sur la blancheur et la couleur des pâtes blanchies. Bien que le méthyl violet s'avère efficace pour atténuer la teinte jaune de la pâte blanchie pour la rendre plus comparable à une pâte Kraft blanchie, l'effet s'accompagne d'une baisse de blancheur et de luminosité. L'utilisation d'azureur optique tel le Bleachassist devrait théoriquement atténuer la teinte jaune sans abaisser la luminosité, cependant les résultats obtenus ont démontré que cet agent chimique s'adsorbe difficilement à la pâte et que la blancheur, la luminosité et la teinte jaune sont demeurées inchangées comparativement à la pâte blanchie.

LISTE DES TABLEAUX

- 2.1- Mécanisme d'adsorption de colorants pour le papier
- 3.1- Conditions expérimentales de blanchiment pour les séquences de blanchiment en 1 et 2 stades
- 3.2- Conditions expérimentales de blanchiment pour les séquences de blanchiment en 3 stades
- 4.1- Gain de blancheur pour différentes charges de borohydrure de sodium (NaBH_4) (0% d'hydroxyde de sodium supplémentaire)
- 4.2- Blancheur pour les séquences PB et BP
- 4.3- Gain de blancheur des séquences BP, PB et P
- 4.4- Blancheur pour les séquences PBP et BPP
- 4.5- Résultats de peroxyde consommé et ajouté pour les séquences PP, PBP et BPP pour une blancheur iso de 76% (charge de borohydrure de 0.3%)
- 4.6- Gain de blancheur pour différentes charges d'hydrosulfite
- 4.7- Blancheur pour les séquences PY et YP
- 4.8- Blancheur pour les séquences PYP et YPP

4.9- Blancheur et coordonnées de couleur Lab de la pâte Kraft blanchie

5.1- Coût des produits chimiques

7.1- Blancheur ISO de produits papetiers

7.2- Propriétés optiques (ISO, L*, a*, b*) de différentes pâtes

7.3- Propriétés optiques (ISO, L*, a*, b*) de différentes pâtes
(Kraft et PCTM sapin/épinette après l'addition de colorant)

LISTE DES FIGURES

- 2.1- Courbes de réflectance d'un jaune et d'un bleu
- 2.2- Distribution du spectre énergétique des illuminants utilisés par la CIE
- 2.3- Courbes de valeur spectrale normale pour un spectre de même énergie
- 2.4- Mesure de blancheur
- 2.5- Mesure de couleur du papier
- 2.6- Triangle des couleurs de la CIE
- 2.7- Coordonnées de couleur L, a, b (Hunter)
- 2.8- Coordonnées de couleur L*, a*, b* (CIE Lab)
- 2.9- Schéma d'un colorimètre tristimulus
- 2.10- α - et γ -carbonyles
- 2.11- Formation de méthoxyhydroquinone par oxydation au peroxyde d'hydrogène de l'acétoguaïanane
- 2.12- Bris de cinnamaldéhyde par peroxyde alcalin

- 2.13- Oxydation de chromophores de la lignine
- 2.14- Séquences d'oxydation de la lignine par le peroxyde
- 2.15- Dissociation du peroxyde en fonction du pH
- 2.16- Effet de l'alcalinité sur la blancheur
- 2.17- Enlèvement de la couleur par réduction des chromophores de la lignine
- 2.18- Relation entre la blancheur ISO et la charge de produit chimique ajouté
- 2.19- Relation entre la luminosité (L^*) et la coordonnée de couleur (a^*)
- 2.20- Relation entre la luminosité (L^*) et la coordonnée de couleur (b^*)
- 2.21- Courbes de réflectance d'une pâte de bois non blanchie et d'une blanchie
- 2.22- Influence d'un colorant de nuancage sur la réflectance
- 2.23- Influence de l'azureur sur la réflectance des papiers
- 2.24- a) Colorant basique, vert malachite
b) Colorant basique, méthyl violet
- 2.25- Colorant acide, écarlate

- 2.26- Colorant direct, jaune
- 2.27- Pigment phtalocyanine, bleu
- 2.28- Charge de la molécule de colorant des différentes classes
- 2.29- Cellobiose
- 2.30- Zones amorphes et cristallines
- 2.31- Systèmes à doubles liaisons conjuguées, jaune
- 2.32- Mécanisme d'adsorption de colorant par effets de charges
- 2.33- Structure des azureurs optiques pour papier.
- 2.34- Courbes de réflectance de papiers azurés avec différents types de Blankophor
- 4.1- Relation entre la blancheur ISO et la charge de borohydrure de sodium (NaBH_4) ajouté
- 4.2- Relation entre la blancheur ISO et la charge d'hydroxyde de sodium (NaOH) ajouté pour différentes charges de borohydrure de sodium (NaBH_4)
- 4.3- Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour différentes charges de borohydrure de sodium ajouté sans addition supplémentaire d'hydroxyde de sodium
- 4.4- Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour différentes charges d'hydroxyde de sodium ajouté pour différentes charges de borohydrure de sodium

- 4.5- Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences P, PB et BP pour une charge de borohydrure de 0.3%
- 4.6- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences P, PB et BP pour une charge de borohydrure de 0.3%
- 4.7- Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, PBP et BPP pour une charge de borohydrure de 0.3%
- 4.8- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences PP, PBP et BPP pour une charge de borohydrure de 0.3%
- 4.9- Relation entre la blancheur ISO et la charge d'hydrosulfite ajouté
- 4.10- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour la séquence Y
- 4.11- Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences P, PY et YP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%
- 4.12- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences P, PY et YP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%
- 4.13- Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, PYP et YPP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%
- 4.14- Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, YPP et PPY pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

- 4.15- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences PP, PYP et YPP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%
- 4.16- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences PP, YPP et PPY pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%
- 4.17- Relation entre la blancheur ISO et la charge d'agent chimique utilisé pour les séquences P, B et Y
- 4.18- Coordonnées de couleur L*, a*, b*, pour les séquences P, B et Y
- 4.19- Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé dans une comparaison de deux agents réducteurs (B et Y) combinés avec le peroxyde en un stade
- 4.20- Coordonnées de couleur L*, a*, b*, pour les séquences P, BP et PY
- 4.21- Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé dans une comparaison de deux agents réducteurs (B et Y) combinés avec le peroxyde en deux stades
- 4.22- Coordonnées de couleur L*, a*, b*, pour les séquences PP, BPP et YPP
- 4.23- Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, YPP et BPY
- 4.24- Coordonnées de couleur L*, a*, b*, pour les séquences PP, YPP et BPY
- 4.25- Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet et ce pour différentes charges de peroxyde ajouté dans le blanchiment en un stade (P)

- 4.26- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour la séquence P
- 4.27- Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour différentes charges de peroxyde ajouté dans le blanchiment en deux stades selon la séquence PY
- 4.28- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour la séquence PY
- 4.29- Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour les séquences P et PY
- 4.30- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour les séquences P et PY
- 4.31- Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour les séquences P et PP
- 4.32- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour les séquences P et PP
- 4.33- Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour les séquences PP, YPP et BPY
- 4.34- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour les séquences PP, YPP et BPY
- 4.35- Relation entre la blancheur ISO de la pâte PCTM de sapin/épinette et la charge de l'azureur optique
- 4.36- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges d'azureur optique

- 4.37- Relation entre la blancheur ISO et la charge de bleachassist (addition d'alun)
 - 4.38- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de bleachassist (addition d'alun)
 - 4.39- Relation entre la blancheur ISO et la charge de bleachassist (temps de rétention supérieur)
 - 4.40- Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de bleachassist (temps de rétention supérieur)
 - 5.1- Comparaison des coûts de blanchiment en fonction de la blancheur ISO pour les séquences de blanchiment en un et deux stades
 - 5.2- Comparaison des coûts de blanchiment en fonction de la blancheur ISO pour les séquences de blanchiment en deux et trois stades
 - 5.3- Comparaison des coûts de blanchiment en fonction de la blancheur ISO obtenue pour les séquences de blanchiment PP, YPP et BPY
 - 5.4- Analyse de rentabilité de l'utilisation du borohydrure et de l'hydrosulfite dans le blanchiment en trois stades avec le peroxyde. La zone grise représente le domaine de rentabilité de l'agent réducteur pour atteindre une blancheur ISO de 77%.
- 6.1- Diagramme d'écoulement de la séquence PY
 - 6.2- Diagramme d'écoulement de la séquence YPP

LEXIQUE

Abréviation	Signification
P	blanchiment avec peroxyde d'hydrogène
B	blanchiment avec borohydrure de sodium
Y	blanchiment avec hydrosulfite de sodium
R	blanchiment avec agent réducteur (B ou Y)
PB	séquence de blanchiment peroxyde-borohydrure
BP	séquence de blanchiment borohydrure-peroxyde
PY	séquence de blanchiment peroxyde-hydrosulfite
YP	séquence de blanchiment hydrosulfite-peroxyde
PP	séquence de blanchiment peroxyde-peroxyde
BPP	séquence de blanchiment borohydrure-peroxyde-peroxyde
PBP	séquence de blanchiment peroxyde-borohydrure-peroxyde
YPP	séquence de blanchiment hydrosulfite-peroxyde-peroxyde
PYP	séquence de blanchiment peroxyde-hydrosulfite-peroxyde
PPY	séquence de blanchiment peroxyde-peroxyde-hydrosulfite
BPY	séquence de blanchiment borohydrure-peroxyde-hydrosulfite

1- INTRODUCTION

Il est maintenant reconnu que pour accroître le marché des pâtes PCTMB (pâte chimico-thermomécanique blanchie) la qualité et l'uniformité de production de celles-ci doivent être améliorées. L'objectif est de les rendre plus comparables aux pâtes kraft blanchies qu'elles doivent remplacer. Idéalement, les pâtes PCTMB devraient posséder de hauts niveaux de blancheur et une teinte neutre. Il nous serait alors permis de conserver des luminosités élevées après l'addition de colorant, en plus de pouvoir tolérer la réversion de blancheur de celles-ci, dans des produits spécialisés tels les papiers couchés de bas grammage, les papiers supercalandrés et les papiers fins. Il est désirable que ces pâtes aient de hauts niveaux de blancheur de l'ordre de 88-90% ISO. Puisqu'une pâte PCTM de sapin/épinette possède une blancheur ISO de 60-62% iso et que les procédés traditionnels de blanchiment à l'hydroxyde de sodium (Y) permet d'obtenir des gains de blancheur de 6 à 8 points et que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P) en un stade permet des gains de 15 à 18 points ces derniers ont fait place à de nouveaux procédés de blanchiment au peroxyde en deux stades (PP) et trois stades (PRP) incorporant l'utilisation d'un agent réducteur. Dans la pratique, des gains de blancheur de l'ordre de 18 à 20 points sont obtenus avec le peroxyde en deux stades alors que des gains de 19 à 21 points pour le blanchiment en trois stades sont obtenus.

Dans le but de contribuer à l'avancement de la technologie existante dans le domaine du blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-mécaniques en

multistade, un programme conjoint de recherche et de développement fut élaboré par HYMAC Ltée et le Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Dans les recherches antérieures⁽¹⁻³⁾ du groupe, les effets de différents agents de blanchiment ainsi que de différentes séquences en 2 et 3 stades utilisant le borohydrure de sodium et le peroxyde fut comparés. Les résultats furent discutés en termes de gains de blancheur obtenus (blancheur ISO), de la teinte ou couleur des pâtes (coordonnées Lab du système de référence CIE) et des coûts de blanchiment au niveau des produits chimiques utilisés.

Le présent travail se veut une étude plus approfondie du blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-mécaniques en multistade utilisant successivement des agents oxydants (P) et réducteurs (R) tel l'hydrosulfite de sodium (Y) et le borohydrure de sodium (B). La combinaison de deux types de réactions chimiques, agissant différemment sur la lignine, permet des réactions avec les chromophores qui ne seraient autrement pas favorisées avec le peroxyde uniquement, soit à cause d'encombrement stérique, ou par manque de site réactionnel. Les effets de ces réactions et l'ordre dans lequel elles ont lieu se répercutent au niveau des blancheurs et de la teinte des pâtes obtenues.

2- THEORIE

2.1- La blancheur et la couleur des papiers

2.1.1- Les propriétés physiques de la lumière

Le sens visuel humain possède la faculté de discerner et de distinguer plusieurs sortes de lumières et de couleurs⁽⁴⁻⁷⁾. La perception de couleur est dépendante de la présence de trois variables:

- a) la longueur d'onde de la source lumineuse,
- b) l'éclairage de l'objet coloré par la source lumineuse et
- c) le signal entre la rétine de l'oeil et le cerveau. Ce dernier transforme le stimulus physiologique en une sensation de couleur. De plus la couleur est une propriété intrinsèque d'un objet. La couleur de cet objet deviendra perceptible si celui-ci est éclairé par une source lumineuse. L'objet ne produit en aucun cas de la lumière mais celui-ci possède une préférence pour la réflexion ou la transmission de lumière d'une couleur déterminée.

Chaque couleur peut être caractérisée par les critères suivants: la nuance, la luminance et la saturation. La nuance sera modifiée si une ou plusieurs couleurs sont ajoutées à la couleur de base. La luminance est l'intensité de la sensation de lumière qui est toujours associée à la sensation de couleur. La luminance augmente du noir au blanc. Le degré d'intensité de coloration d'une couleur déterminée par une comparaison avec une teinte achromatique de

même luminance est appelée saturation. Les échelles de saturation vont du blanc ou du gris jusqu'à la couleur spectrale pure. L'oeil humain ressent la sensation du noir lorsque toute la lumière est absorbée et qu'il n'y a aucune réflexion alors que si toute la lumière est réfléchie, l'on éprouve la sensation du blanc.

La couleur d'un objet ne devient perceptible que si elle est éclairée par une source lumineuse. Ainsi, la couleur dépend du type de lumière utilisée. La source lumineuse la plus importante, la lumière (blanche) du jour, peut se décomposer à l'aide d'un prisme de verre en rayons intensément colorés. On obtient ainsi un faisceau de couleurs: le spectre de la lumière visible. Ce spectre est constituée de plusieurs longueurs d'ondes qui varient de 400 à 700 nanomètres (violet - bleu - vert - jaune - orange - rouge). A l'extrémité violette du spectre se trouve l'ultra-violet (UV) invisible à l'oeil humain et , à l'autre extrémité se situe l'infrarouge, également invisible.

Au point de vue physique, chacune des couleurs spectrales est caractérisée par l'indication de leurs longueurs d'ondes. La couleur d'un objet est déterminée par la longueur d'onde de lumière absorbée et réfléchie par cet objet après que celui-ci ait été éclairé par une source lumineuse. Donc un objet reçoit sa couleur du fait qu'il absorbe certaines parties de lumière blanche incidente et renvoie vers l'oeil une partie de la lumière à d'autres longueurs d'onde. Un papier bleu, par exemple, absorbe les radiations vertes, jaunes, orangées et

rouges tandis qu'il réfléchit (renvoie) les rayons bleus et violets. Un papier jaune absorbe très fortement le violet et le bleu mais réfléchit le vert, le jaune, l'orangé et le rouge. La caractérisation d'une couleur se fait généralement à l'aide de la réflectance mesurée à plusieurs longueurs d'onde variant de 300 à 700 nanomètres. La figure 2.1 illustre les courbes de réflectance d'un papier jaune (ligne continue) et d'un papier bleu (ligne pointillée). Un papier blanc réfléchit toutes les longueurs d'ondes uniformément. Donc aucune longueur d'onde n'est dominante et aucune couleur n'est perçue.

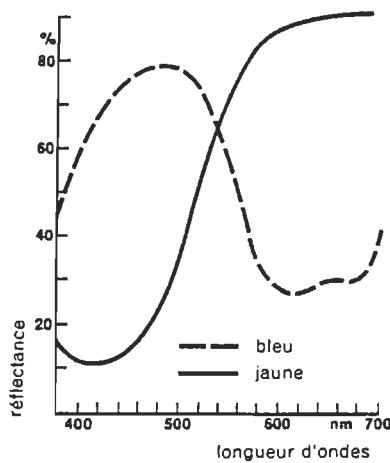


Figure 2.1 Courbes de réflectance d'un jaune et d'un bleu⁽⁶⁾

La CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) a adopté un nombre de sources lumineuses standards. Ces illuminants sont A (lumière incandescente), C (lumière du soleil vers midi) et D65 (lumière moyenne du jour). La figure 2.2 illustre la distribution du spectre énergétique des illuminants utilisés par la CIE.

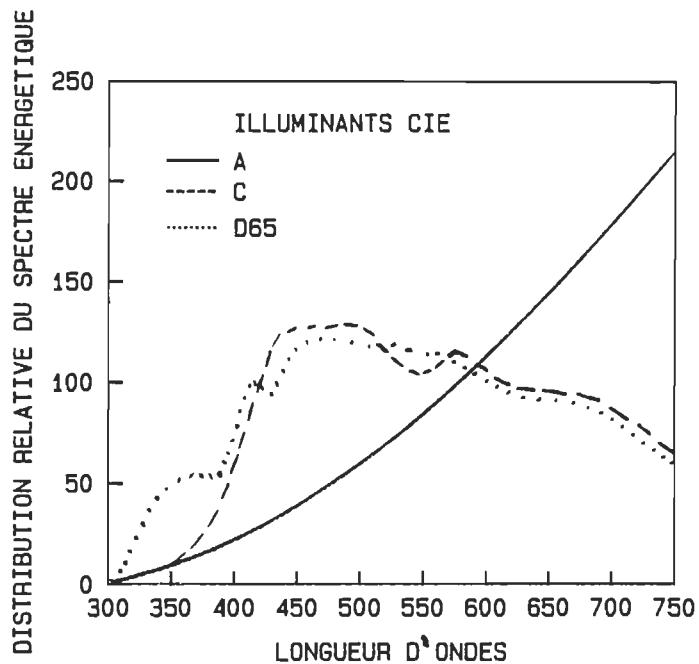


Figure 2.2 Distribution du spectre énergétique des illuminants utilisés par la CIE⁽⁵⁾

Il est à noter qu'une source de lumière incandescente émet une large proportion dans le domaine du jaune. La lampe au xénon est une bonne approximation de la lumière du jour.

En 1931, la CIE développait une méthode de standardisation et de quantification de la couleur et de la source. La figure 2.3 illustre les courbes de valeur spectrale pour un spectre de même énergie. Ces trois courbes sont les valeurs tristimulus désignées x , y , z pour un observateur standard. En assignant ces valeurs x , y , z ; la couleur d'un échantillon quel qu'il soit peut être quantifiée entièrement pour une source lumineuse donnée tout en considérant que celle-ci illumine l'échantillon^(5,7,8,9,10).

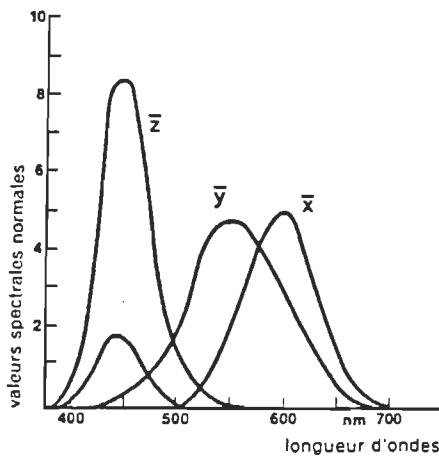


Figure 2.3 Courbes de valeur spectrale normale pour un spectre de même énergie ⁽⁶⁾

2.1.2- La mesure de la blancheur et des couleurs du papier

Une source lumineuse émet des radiations qui sont partiellement réfléchies, absorbées ou transmises à travers une surface (figure 2.4). Dans la mesure de la blancheur et des couleurs des papiers, des mesures photométriques sont faites sur la lumière transmise et réfléchie.

Pour un rayon lumineux de longueur fixe, la réflectance est définie par le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie sur l'intensité de la lumière

incidente; la transmittance est définie par le rapport de l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente; et l'absorbance est définie par le rapport de la lumière absorbée et de l'intensité de la lumière incidente.

Pour les papetiers, la blancheur ou brillance des papiers équivaut à la luminance. Les méthodes standards utilisées à l'intérieur de ce travail sont celles de l'association canadienne des producteurs de pâtes et papiers (ACPPP). Les méthodes de mesure utilisées sont conformes à celles de la CIE.

La colorimétrie est une méthode de mesure de la variation de la réflectance du papier à travers la longueur d'onde couvrant le spectre visible. Il est nécessaire d'effectuer cette mesure lorsque l'on veut évaluer la couleur du papier⁽¹⁾. La blancheur ISO mesure la quantité de lumière réfléchie à une longueur d'onde de 457 nanomètres (figure 2.4).

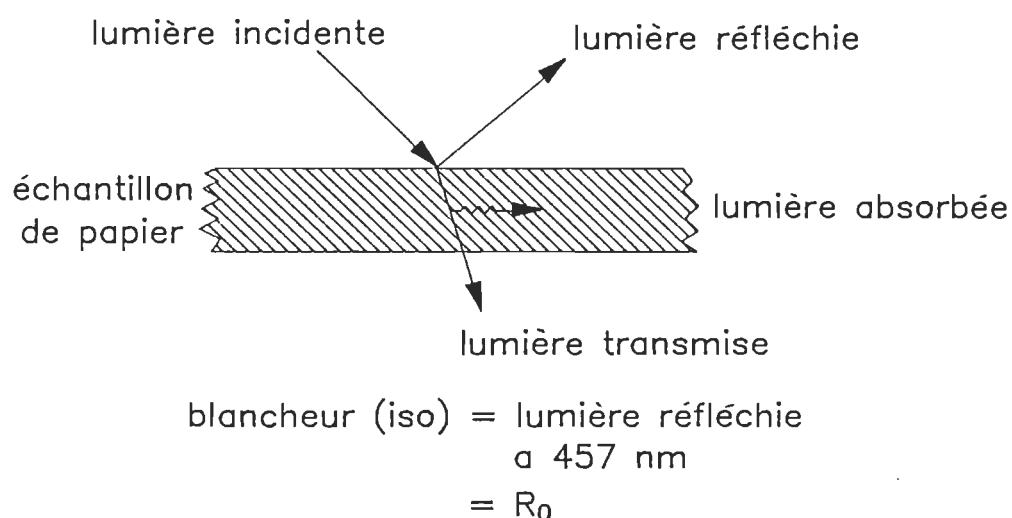


Figure 2.4 Mesure de blancheur

Les mesures de couleur sont effectuées à l'aide de quatre filtres. Le filtre 8 à une longueur d'onde de 457 nanomètres correspond à la blancheur ISO. Le filtre 9 est le filtre colorimétrique rouge (longueur d'onde approximative de 700 nm). Le filtre 10 est le filtre colorimétrique vert (longueur d'onde approximative de 500 nm). Le filtre 11 est le filtre colorimétrique bleu (longueur d'onde approximative de 450 nm). La figure 2.5 illustre la luminosité relative de l'oeil en fonction de la longueur d'onde perçue ainsi que les longueurs d'onde approximative des filtres colorimétriques.

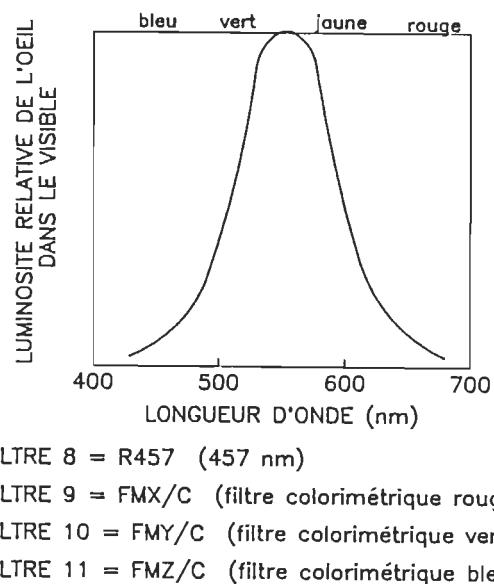


Figure 2.5 Mesure de couleur du papier

Les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* sont mesurées d'après le système standard CIE. Premièrement, il faut calculer les stimulus X, Y et Z à partir des

différentes mesures effectuées à l'aide des filtres colorimétriques 9, 10 et 11.

Les équations suivantes servent à calculer les valeurs des trois stimulus.

$$X = (0.782 R_{F9} + 0.198 R_{F11})$$

$$Y = R_{F10}$$

$$Z = 1.181 R_{F11}$$

Deuxièmement, il sera possible d'évaluer les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* d'après les stimulus calculés. Les équations suivantes servent à calculer les valeurs des L^* , a^* , b^* :

LUMINOSITE

$$L^* = \left[(116) \left(\frac{Y}{100} \right)^{1/3} \right] - 16$$

TEINTE VERT-ROUGE

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{98.041} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{100} \right)^{1/3} \right]$$

TEINTE BLEU-JAUNE

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{100} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{118.103} \right)^{1/3} \right]$$

2.1.2.1- Systèmes de mesure

Triangle des couleurs de la CIE

Dans ce système de mesure, les couleurs spectrales ou les couleurs accusant le maximum de saturation sont placées sur une série de courbes ayant la forme d'un triangle (figure 2.6). Au centre se trouve le point blanc. Sur les

droites situées entre le point blanc et la couleur spectrale se trouve les couleurs de même nuance mais de saturation différente. La figure 2.6 illustre le triangle des couleurs de la CIE. Celui-ci permet d'établir de façon qualitative les écarts de teinte et il n'y a aucune correspondance avec la sensation éprouvée. Les équations

$$\begin{array}{ll} X & Y \\ \frac{x = \text{-----}}{X + Y + Z} & \frac{y = \text{-----}}{X + Y + Z} \end{array}$$

donnent les valeurs de x , y à partir des valeurs tristimulus X , Y , Z . Ces valeurs de x , y décrivent la nuance et la saturation (brillance). La valeur Y est la mesure de la luminosité. L'inscription des valeurs x , y des échantillons dans le triangle des couleurs qualifie l'orientation de l'écart de la teinte. La direction de l'écart de luminosité correspond à la différence entre les valeurs de Y

(5,7,9,10,11)

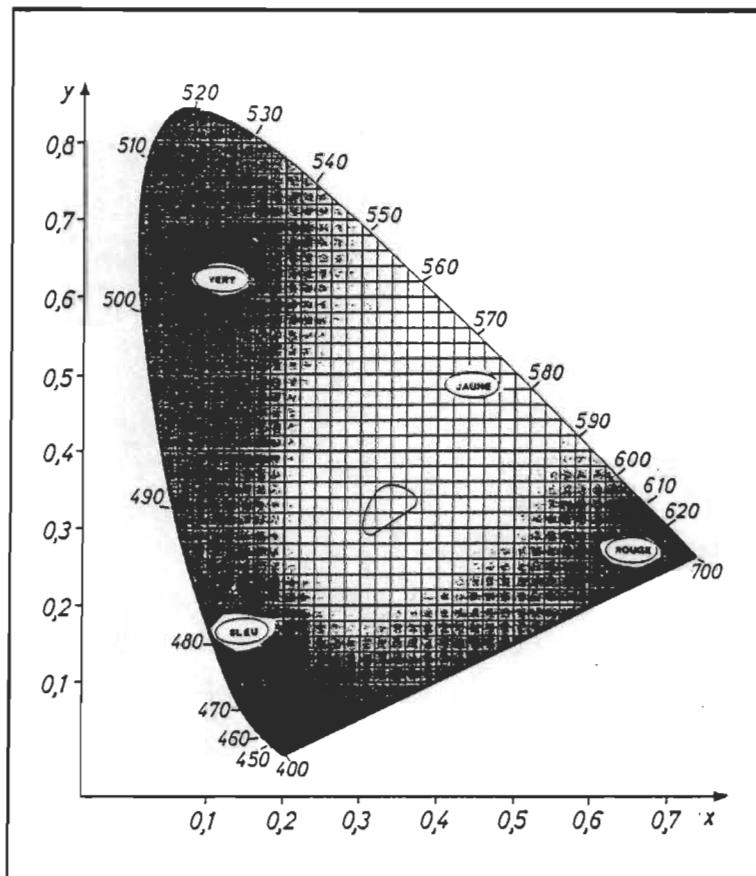


Figure 2.6 Triangle des couleurs de la CIE⁽⁶⁾

Les coordonnées de couleur L,a,b (Hunter)

Un système qui a acquis de l'importance dans l'industries des pâtes et papiers est l'échelle de couleur L,a,b développée par Richard Hunter en 1958 basée sur le concept des couleurs opposées (figure 2.7). Ce système tridimensionnel est basé sur les coordonnées: L (blanc - noir) 100 à 0, a (rouge - vert) positif à négatif, b (jaune - bleu) positif à négatif. L'utilisation des coordonnées L,a,b permet de quantifier l'intensité d'une couleur et de la localiser dans l'espace de couleur^(5,9).

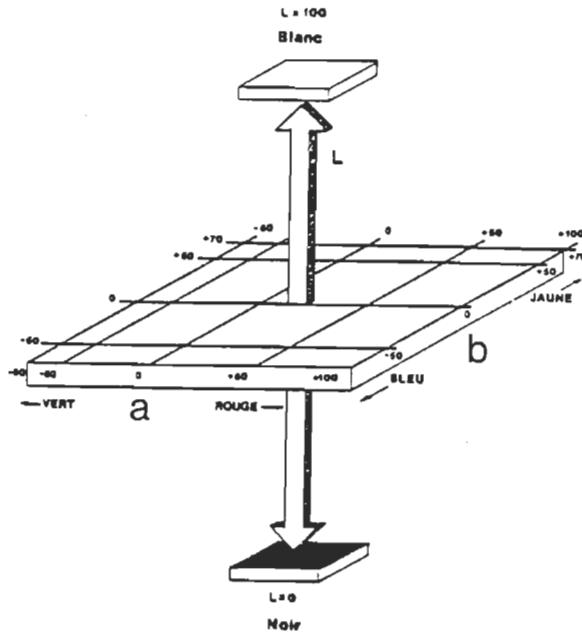


Figure 2.7 Coordonnées de couleur L, a, b (Hunter) ⁽⁹⁾

Les coordonnées de couleur L* a* b* (CIE Lab)

L'espace défini par les coordonnées de couleur L* a* b*, illustré à la figure 2.8, est un autre système de quantification de la couleur mais celui-ci utilise des équations différentes de celles employées par Hunter. Cependant l'identification des courbes demeure la même ^(5,8,9).

Dans le but de bien comprendre l'interprétation des résultats de coordonnées de couleur (L*, a*, b*), une description du graphique, illustré à la figure 2.8, de ces coordonnées s'avère nécessaire. L'axe vertical L* représente la luminosité qui varie du noir au blanc. L'axe horizontal a* représente le déplacement du vert au rouge. L'axe horizontal b* représente le déplacement du bleu au jaune.

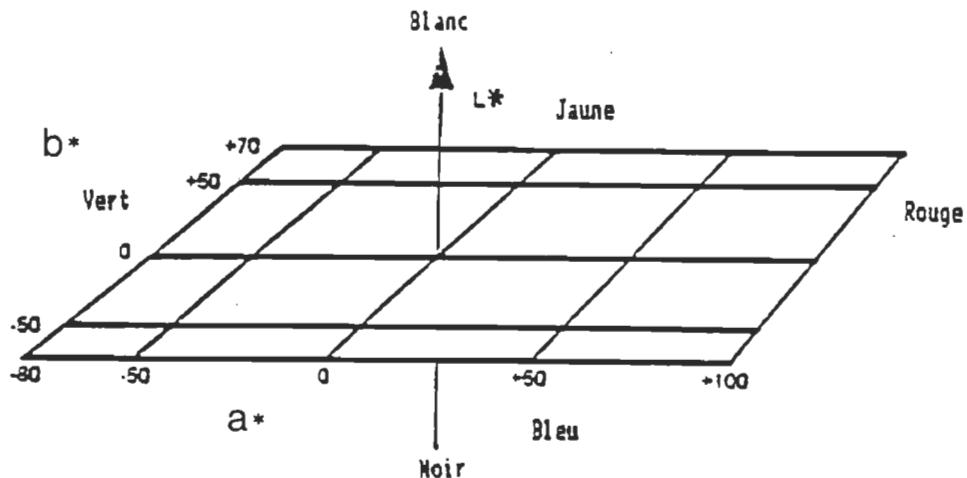


Figure 2.8 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* (CIE Lab) ⁽¹⁾

2.1.2.2- Appareils de mesure

Il y a deux types d'appareil de mesure des propriétés de réflectance optique d'un échantillon; le colorimètre et le spectrophotomètre ⁽⁵⁻¹¹⁾.

Le colorimètre

Le colorimètre est un instrument qui simule les valeurs tristimulus en utilisant quatre filtres et une source lumineuse standard contrôlée (figure 2.9). L'échantillon est illuminé et la lumière réfléchie est acheminée vers un diffuseur

qui la partage à travers quatre filtres qui possèdent chacun leur propre détecteur. Le signal de chaque détecteur permet l'évaluation des valeurs tristimulus X, Y, Z et subséquemment de la couleur des papiers telle que définie par le système Hunter , C.I.E.-LAB ou le triangle. Il est important de noter que ces valeurs tristimulus sont valides uniquement pour la source lumineuse utilisée qui elle est inhérente à l'instrument de mesure. Le colorimètre est sujet à l'effet métamère (l'effet métamère se produit lorsque les courbes de réflectance sont identiques pour deux échantillons mais très différentes à la lumière d'une lumière incandescente). Donc la calibration de l'instrument, l'état des filtres, des photodétecteurs ainsi que de la source lumineuse sont des facteurs qui influencent la validité des mesures effectuées. Depuis des années la lampe xénon est considéré comme un bon substitut à la lumière moyenne du jour. L'appareil (Elrepho) de la société Carl Zeiss et le Technibrite sont des instruments de mesure qui sont équipés d'une lampe au xénon.

Le spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un instrument qui mesure la réflectance en continue de l'échantillon à toutes les longueurs d'onde du spectre visible. Dans ce type d'appareil, l'échantillon est illuminé par une source lumineuse standard contrôlée. La lumière réfléchie par l'échantillon est diffractée; et décomposée en ses composantes spectrales qui sont enregistrées par un détecteur. Le

signal provenant du détecteur permet l'évaluation des valeurs tristimulus X, Y, Z et subséquemment de la couleur des papiers tel que définie par le système Hunter, CIE Lab ou le triangle. L'avantage du spectrophotomètre sur le colorimètre est que les valeurs de réflectance produites sont valides pour n'importe quelle source lumineuse car elles sont basées sur la courbe de réflectance spectrale de l'échantillon qui est constante comparativement à la source utilisée. Les valeurs tristimulus peuvent être calculées pour n'importe quelle source connue et l'effet métamère est détecté plus facilement.

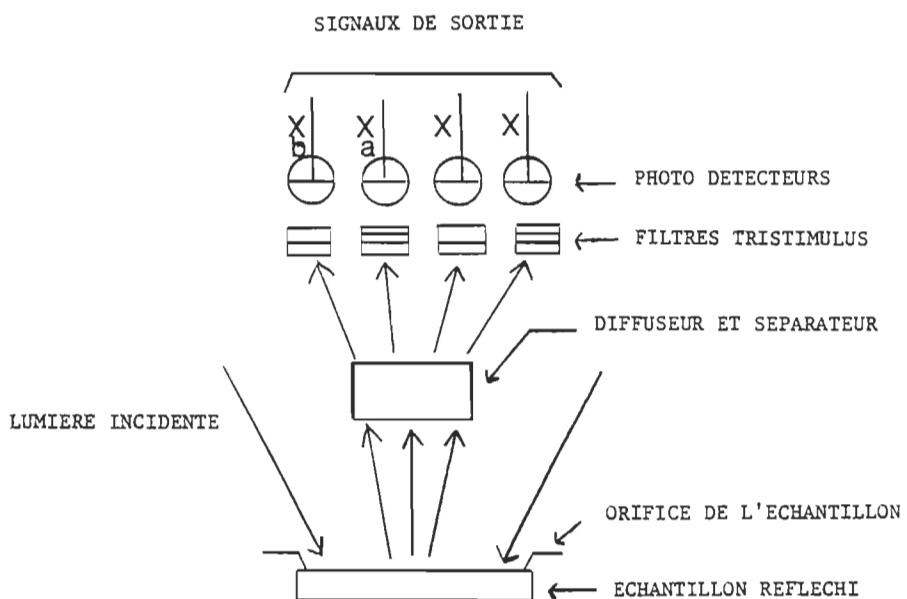


Figure 2.9 Schéma d'un colorimètre tristimulus⁽⁵⁾

2.2- Procédés de blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques en un stade

Afin d'optimiser les conditions de blanchiment, il est nécessaire de connaître les principes fondamentaux de la chimie des agents de blanchiment qui sont soit oxydant tel le peroxyde d'hydrogène, ou soit réducteur tel le borohydrure de sodium et l'hydrosulfite de sodium.

2.2.1- L'utilisation d'un agent oxydant: Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène défini par la formule chimique H_2O_2 , réagit avec les groupements chromophores de la lignine et plus spécifiquement avec les quinones et les carbonyles. Plusieurs hypothèses ont été émises dans la littérature pour élucider les réactions chimiques impliquées dans le blanchiment au peroxyde d'hydrogène. La pâte est un système très complexe. Il est difficile de déterminer les réactions impliquées avec certitude. Les chercheurs ont dû travailler en laboratoire en utilisant seulement une partie des composantes de la pâte.

Selon Gupta⁽¹²⁾ les groupements carbonyles, et principalement ceux conjugués avec un cycle benzénique, sont responsables de la majorité de la coloration de la lignine. Les γ -carbonyles seraient détruits par le peroxyde, à l'opposé des α - et β -carbonyles, qui eux ne seraient pas touchés. (figure 2.10)

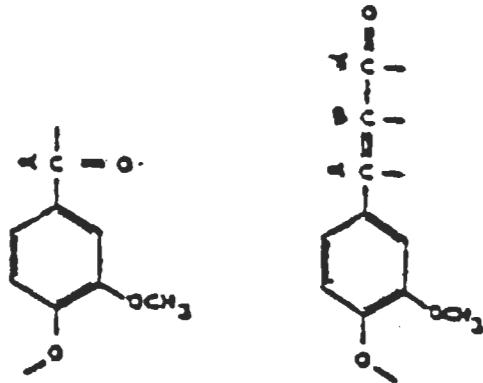


Figure 2.10 α - et γ -carbonyles ⁽¹²⁾

Gellerstedt et Agnemo⁽¹³⁾ ont suggéré des mécanismes d'oxydation pour les quinones et la cinnamaldéhyde, connues en tant que principales structures colorées dans la lignine. Leurs mécanismes suggèrent la formation d'hydroquinones, soupçonnées de rendre la couleur plus facilement réversible par la conversion d'hydroquinones en quinones au contact d'oxygène.

(figures 2.11 et 2.12)

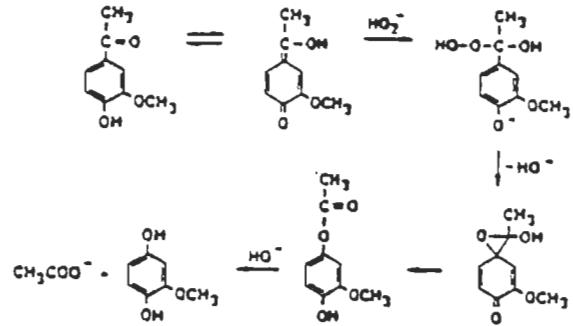


Figure 2.11 Formation de méthoxyhydroquinone par oxydation au peroxyde d'hydrogène de l'acétoguaïnane⁽¹³⁾

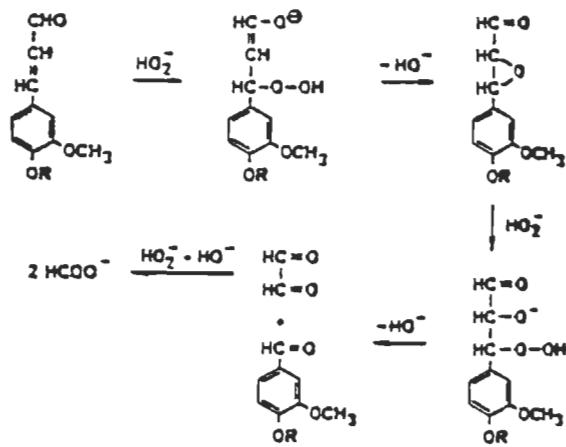


Figure 2.12 Bris de cinnamaldéhyde par peroxyde alcalin⁽¹³⁾

Bailey et Dence⁽¹⁴⁾ ont suggéré un mécanisme de réaction de blanchiment au peroxyde selon lequel il y aurait un bris du lien entre les carbones alpha- et bêta de la chaîne aliphatique ou une fragmentation du noyau phénolique (figure 2.13). Ce même mécanisme a été cité par Kindron⁽¹⁵⁾.

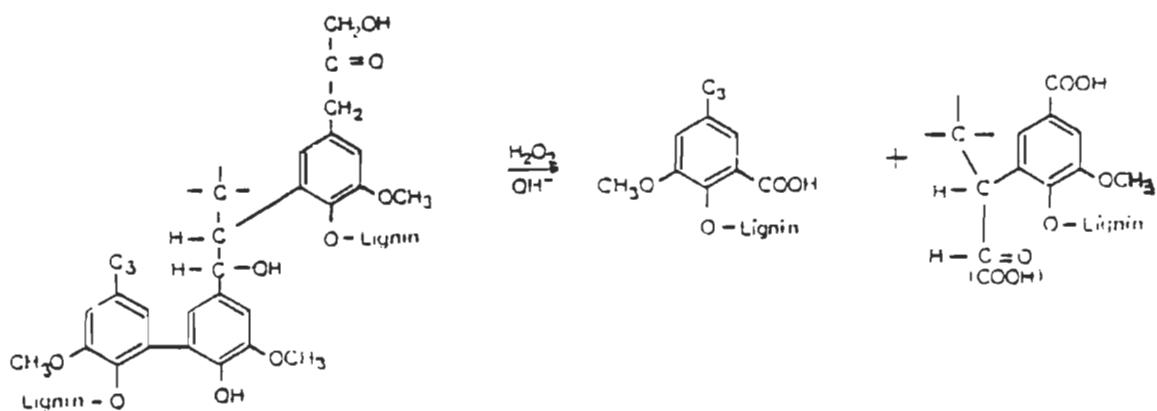


Figure 2.13 Oxydation de chromophores de la lignine⁽¹⁴⁾

Kempf et Dence⁽¹⁶⁾ ont montré un schéma plus complexe des séquences d'oxydation de la lignine par le peroxyde (figure 2.14). Les unités non-phénoliques ne seraient pas attaquées toutefois, de sorte que la structure macro-moléculaire de la lignine n'est ni détruite, ni solubilisée. Le peroxyde

d'hydrogène est un agent de blanchiment qui permet donc de préserver le rendement de la pâte.

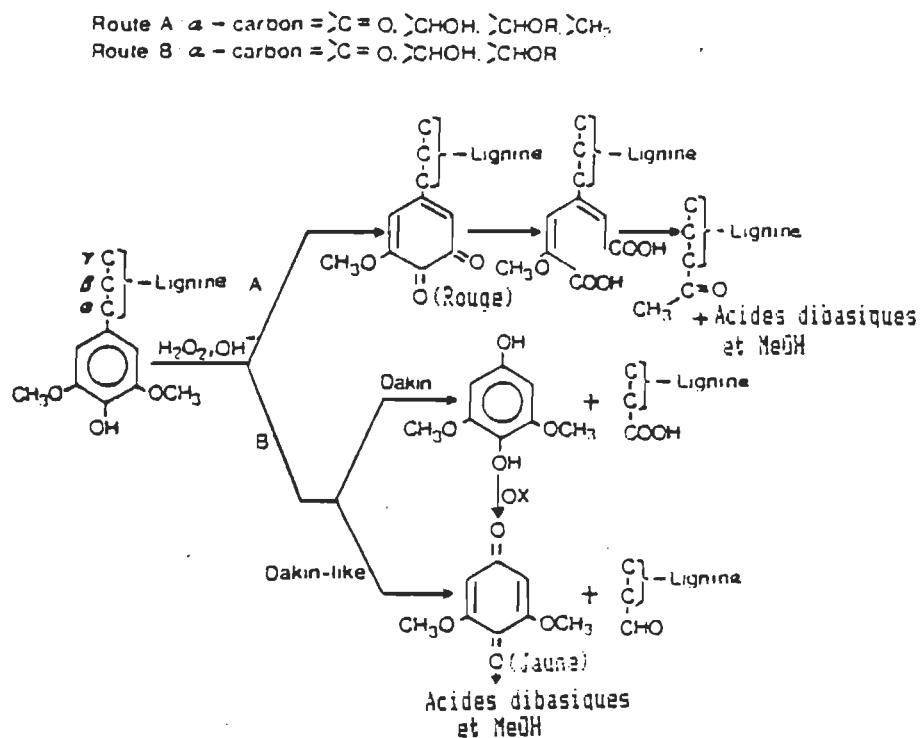
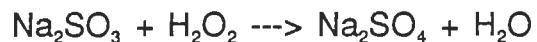


Figure 2.14 Séquences d'oxydation de la lignine
 par le peroxyde⁽¹⁶⁾

Le sulfite de sodium résiduel du procédé de mise en pâte chimico-thermomécanique décompose une partie du peroxyde.



La présence de métaux provoque une réaction de décomposition du peroxyde:





En milieu aqueux, il y a la dissociation du peroxyde et la formation de l'ion perhydroxyl HOO^- qui est l'ion actif dans le blanchiment.



Un milieu alcalin favorise la dissociation du peroxyde d'hydrogène. (figure 2.15)

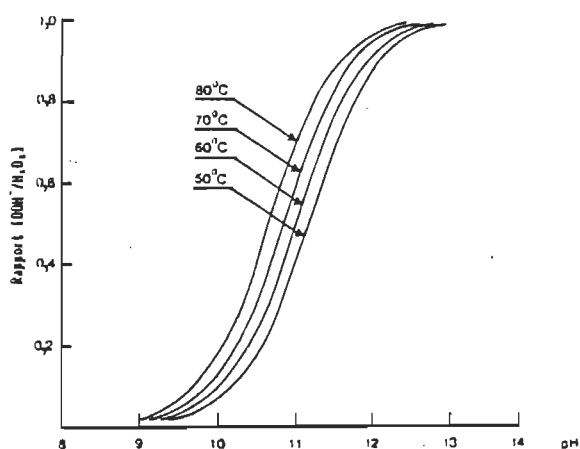


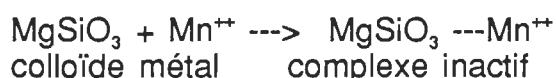
Figure 2.15 Dissociation du peroxyde en fonction du pH ⁽¹⁾

Cependant, un pH trop alcalin provoque la décomposition du peroxyde d'hydrogène.



Cette réaction de décomposition est catalysée par la présence d'ions métalliques, dont le manganèse, et l'effet de ces ions est plus grand quand l'alcalinité augmente. L'oxygène produit par la réaction de décomposition formerait de nouveaux chromophores par réaction avec la lignine.

Les ions métalliques présents dans la pâte et/ou dans l'eau doivent être chélatés dans la mesure du possible. L'addition de sulfate de magnésium et de silicate de sodium permet cette chélation et retarde la décomposition du peroxyde. Les deux produits chimiques réagissent pour former un colloïde de silicate de magnésium.



Même si le colloïde est présent dans la liqueur de blanchiment au moment de l'ajout, une partie du peroxyde se décompose puisque la chélation de métaux requiert un certain temps, pendant lequel les métaux sont libres de réagir avec le peroxyde. Ceci peut être minimisé en traitant la pâte avec un agent chélatant avant l'étape de blanchiment de pâte. L'agent chimique le plus couramment utilisé est le DTPA (acide diéthylène triamine pentaacétique). Le complexe organo-métallique formé entre le DTPA et les métaux est soluble, et peut être éliminé par pressage et/ou lavage de la pâte.

Une partie de l'alcalinité nécessaire est fournie par le silicate de sodium (le

silicate couramment utilisé est une solution basique à 41°Bé). Le reste provient de l'addition d'hydroxyde de sodium. Le taux d'alcalinité doit être optimisé, car le gain de blancheur dépend directement de cette variable. (figure 2.16)

Plusieurs réactions sont en cause pour expliquer la baisse de blancheur quand l'alcalinité augmente dans le blanchiment au peroxyde:

- 1) réaction de noircissement alcalin
- 2) décomposition du peroxyde par l'alcali
- 3) réversion de blancheur parce qu'il n'y pas eu suffisamment de peroxyde résiduel dans la pâte

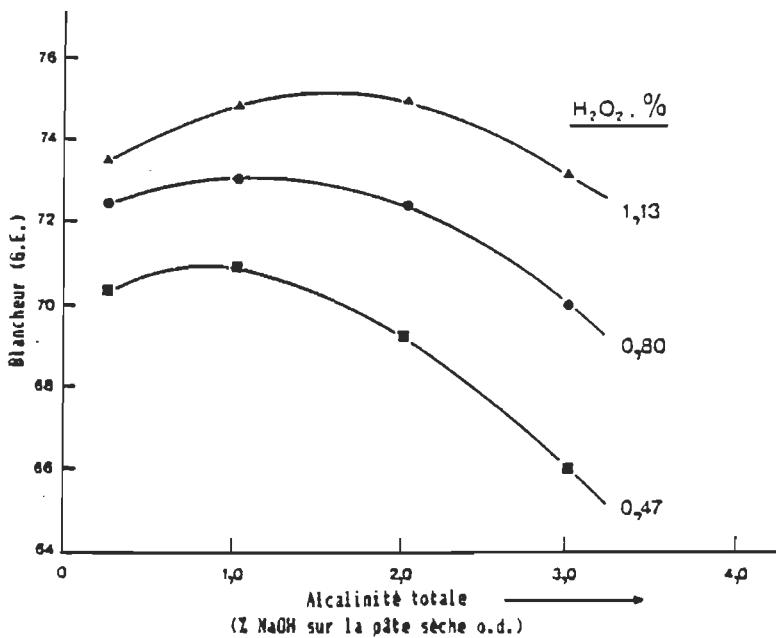


Figure 2.16 Effet de l'alcalinité sur la blancheur ⁽¹⁾

2.2.2- L'utilisation d'agents réducteurs

2.2.2.1- Le borohydrure de sodium (NaBH_4)

Le borohydrure de sodium, défini par la formule chimique NaBH_4 , est un agent de blanchiment réducteur. Il réagit principalement avec les groupements chromophores de la lignine et plus spécifiquement avec les carbonyles.



Ce produit est stable en solution aqueuse à des pH supérieurs à 9.0. A l'état solide, il est stable à l'air sec et se décompose lentement au contact de l'air humide. En milieu aqueux à un pH inférieur à 9.0, il y a l'hydrolyse du borohydrure de sodium ⁽¹⁾.



La réaction est catalysée par la présence de certains métaux, dont le fer, le cuivre, le cobalt et le nickel.

2.2.2.2- L'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

L'hydrosulfite de sodium, défini par la formule chimique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, est un agent de blanchiment réducteur des chromophores de la lignine. Andrews⁽¹⁷⁾ attribue la réaction de blanchiment à l'hydrosulfite à la réduction des quinones méthoxyliques et des carbonyles en leurs phénols et alcools correspondants, qui sont moins colorés que les produits de départ. La figure 2.17 montre un

schéma proposé pour la réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium.

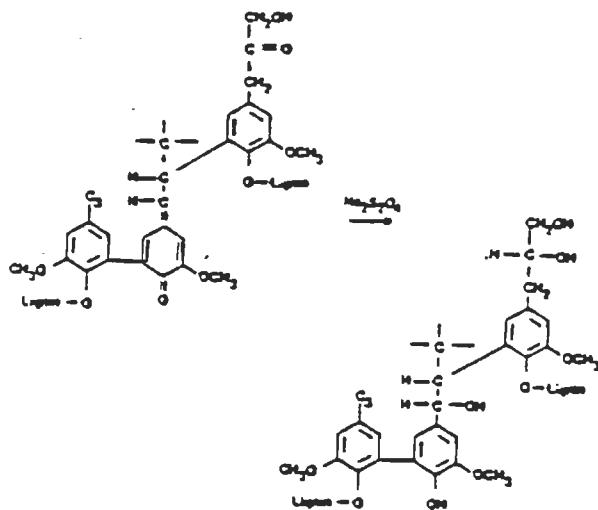


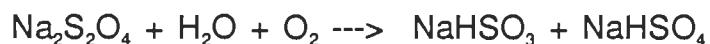
Figure 2.17 Enlèvement de la couleur par réduction des chromophores de la lignine⁽¹⁷⁾

Les ions actifs dans le blanchiment à l'hydrosulfite sont : $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et HS_2O_4^- . Le produit toutefois est relativement instable et nécessite une attention particulière. La décomposition de l'hydrosulfite augmente en abaissant le pH et/ou haussant la température. Les produits de décomposition de l'hydrosulfite sont le thiosulfate de sodium et le bisulfite de sodium.



L'hydrosulfite doit donc être utilisé en milieu acide (pH de 5.5) dans la réaction de blanchiment⁽¹⁾.

Au contact de l'oxygène l'hydrosulfite s'oxyde en bisulfite de sodium et en bisulfate de sodium. Cette réaction oxydante s'effectue rapidement.



Il y a un inconvénient quant à l'utilisation de l'hydrosulfite, ce dernier provoque une réversion de blancheur plus rapidement que les autres agents de blanchiment.

2.2.3- Effet des agents chimiques sur la blancheur ISO et la couleur des papiers

Dans la littérature⁽²⁾, l'on retrouve des résultats de blanchiment au peroxyde, au borohydrure et à l'hydrosulfite en un stade d'une pâte chimico-thermomécanique de sapin/épinette. Le blanchiment au peroxyde permet d'obtenir un gain de blancheur de 17 points. Le blanchiment à l'hydrosulfite et au borohydrure permet d'obtenir des gains de blancheur de 5 et 2 points respectivement. (figure 2.18)

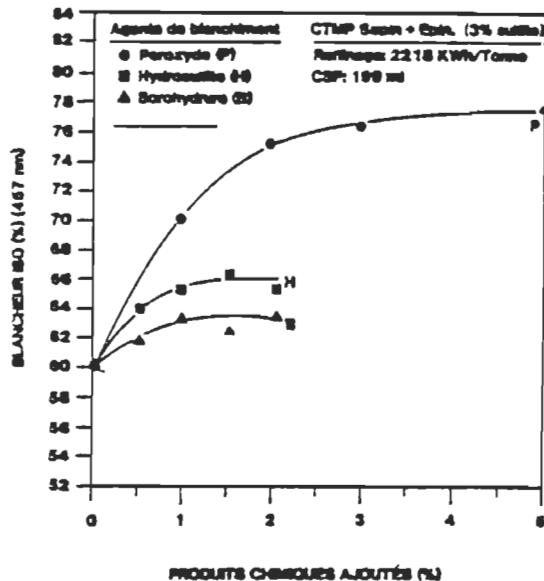


Figure 2.18 Relation entre la blancheur ISO et la charge de produit chimique ajouté⁽²⁾

Le blanchiment oxydant ou réducteur a un effet différent sur les couleurs des papiers. Les figures 2.19 et 2.20 illustrent des résultats de luminosité (L^*) versus les coordonnées de couleur a^* et b^* . Le blanchiment au peroxyde permet d'augmenter la luminosité. Le blanchiment au peroxyde et à l'hydrosulfite intensifie la teinte verte (a^* diminue) tandis que le blanchiment au borohydrure l'atténue. Cependant le peroxyde et le borohydrure sont efficaces pour atténuer la teinte jaune des papiers tandis que l'hydrosulfite a peu d'effet.

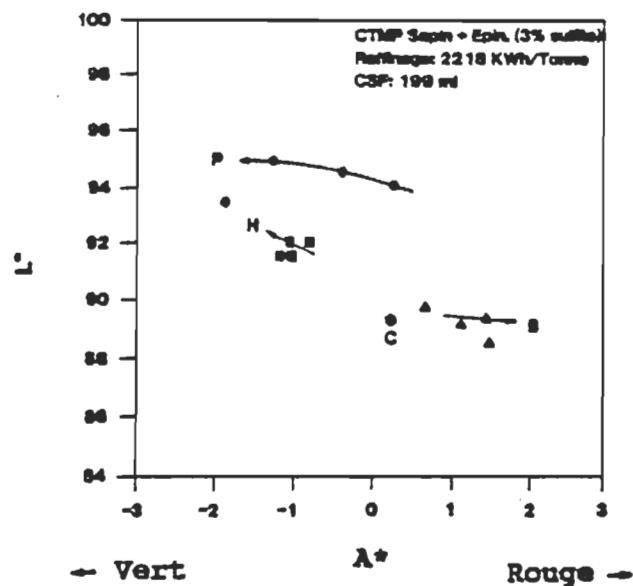


Figure 2.19 Relation entre la luminosité (L^*) et la coordonnée de couleur (a^*)⁽²⁾

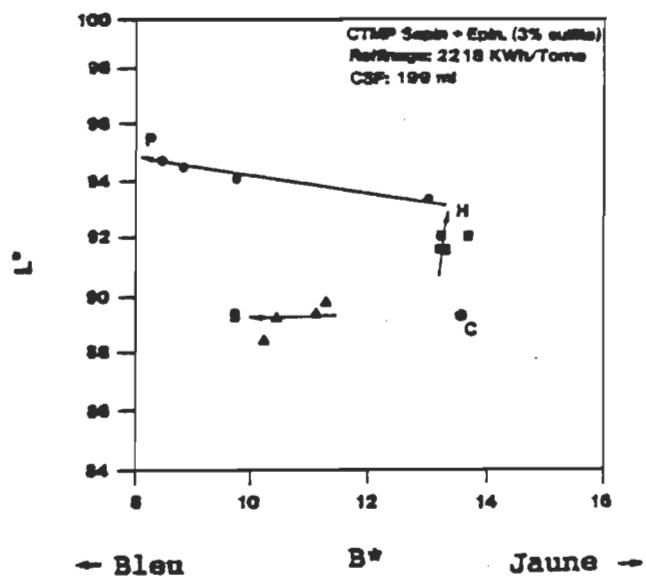


Figure 2.20 Relation entre la luminosité (L^*) et la coordonnée de couleur (b^*)⁽²⁾

2.3- Le blanchiment multistade

Les premières études sur le blanchiment multistade des pâtes mécaniques utilisant des combinaisons de peroxyde et d'hydrosulfite remontent à une trentaine d'années⁽¹⁸⁻²²⁾. Richardson⁽¹⁸⁾ compara les blanchiments de pâtes de meule à l'hydrosulfite de zinc et de sodium ainsi qu'au peroxyde d'hydrogène en 1 stade à des séquences en 2 stades utilisant successivement des agents oxydants et réducteurs, i.e. peroxyde-hydrosulfite (PY), hydrosulfite-peroxyde (YP) et hydrosulfite-peroxyde-hydrosulfite (YPY). Les résultats ont montré les bénéfices d'un blanchiment séquentiel par rapport au blanchiment au peroxyde en 1 stade au niveau des coûts de blanchiment impliqués pour obtenir une blancheur finale donnée. Utilisant les coûts des agents de blanchiment de l'époque, il fut démontré que la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) était la plus économique. Des coûts additionnels de 13.7% étaient obtenus pour la séquence hydrosulfite-peroxyde (YP) et de 34.7% pour le blanchiment au peroxyde en 1 stade (P). Pour la séquence hydrosulfite-peroxyde-hydrosulfite (YPY), il fut démontré que des réductions de 39.7% étaient possibles par rapport au blanchiment en 1 seul stade au peroxyde. Smedberg et Stalter⁽¹⁹⁾ comparèrent aussi les séquences de blanchiment peroxyde-hydrosulfite (PY) et hydrosulfite-peroxyde (YP). Bien que l'une ou l'autre des séquences donna des blancheurs finales équivalentes, ces derniers favorisèrent la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) à cause des coûts inférieurs en capitalisation d'équipement et des blancheurs plus élevées obtenues après le premier stade.

de blanchiment. Barton⁽²⁰⁻²¹⁾ a également étudié les séquences de blanchiment en deux stades combinant le peroxyde et l'hydrosulfite. Il fut conclu que la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) était supérieure à l'inverse à cause des gains de blancheur obtenus.

Dans les années qui ont suivi, les différentes recherches entreprises au niveau du blanchiment des pâtes ont démontré le potentiel intéressant du peroxyde d'hydrogène. Les conditions de blanchiment des pâtes furent optimisées en fonction de la consistance, la température et le temps de rétention. Parallèlement à ces travaux, toutefois d'autres recherches se sont orientées vers de nouveaux agents de blanchiment et de nouvelles séquences utilisant différents agents dont le borohydrure de sodium. Jansen et Lorås⁽²³⁾ ont publié une comparaison de quatre agents de blanchiment pour les pâtes mécaniques (hydrosulfite, borohydrure, peroxyde et acide peracétique). Dans leur étude, les conditions expérimentales utilisées pour le blanchiment au borohydrure étaient celles de Mayer et Donofrio⁽²⁴⁾. Avec une addition de 1% de chaque agent de blanchiment ces auteurs⁽²³⁾ ont obtenu des gains de 5.8 points avec le borohydrure, de 7.5 points avec l'hydrosulfite, de 6.4 points avec le peroxyde et de 6.6 points avec l'acide peracétique. Luner et Supka⁽²⁵⁾ ont étudié l'effet de la température (25 à 75°C) et de la consistance (2.5 à 15%) sur la consommation de borohydrure. Il fut démontré que les meilleurs gains de blancheur étaient obtenus avec les conditions les plus sévères, i.e. 15% de consistance et 75°C.

Des essais de blanchiment multistade utilisant trois agents de blanchiment, i.e. l'hydrosulfite, le peroxyde et le borohydure, ont été rapportés par Lorås et Soteland⁽²⁶⁾. Les séquences borohydure-peroxyde (BP) (en deux stades ou en mélange), peroxyde-hydrosulfite (PY) et borohydure-peroxyde-hydrosulfite (B PY) furent évalués. Pour le blanchiment d'une pâte de meule d'épinette de Norvège, des blancheurs maximales de 85%, 87% et 88% ISO respectivement furent obtenues. Les conditions expérimentales utilisées ont permis de gagner près de 10 points de blancheur par le pré-traitement de la pâte au DTPA pour ainsi obtenir des blancheurs initiales de 67% ISO. Il nous est permis de supposer que la pâte blanchie par ces auteurs ait été produite en laboratoire, et qu'elle était moins contaminée que celle qui a fait l'objet de la présente étude, qui fut prélevée dans une usine de papier journal de l'est du Canada.

Les travaux effectués dans les années qui ont suivi ont permis de mettre au point la technologie du blanchiment au peroxyde. Moldenius⁽²⁷⁾ a d'abord étudié les paramètres importants du blanchiment au peroxyde. de façon à bien optimiser le procédé. Par la suite, Moldenius, Koponen, Viljakainen et Edwards⁽²⁸⁾ ont développé un modèle mathématique utilisant les travaux de Moldenius qui permet de simuler le blanchiment d'une pâte au peroxyde en un ou deux stades. Ce nouvel outil donne maintenant la possibilité de réduire les coûts de blanchiment en milieu industriel. Lachenal, Bourson et Lachapelle⁽²⁹⁻³³⁾ ont également effectué des travaux sur le blanchiment d'une pâte de meule de sapin/épinette avec le peroxyde. Il fut démontré à l'aide d'une analyse

graphique des résultats que des blancheurs de 80 à 82% ISO pouvaient être obtenues en un ou deux stades en optimisant les charges de peroxyde et d'hydroxyde de sodium.

L'utilisation d'un agent réducteur dans le blanchiment multistade avec le peroxyde a provoqué récemment un grand intérêt dans l'industrie. Le procédé PRP breveté par Liebergott et Heitner⁽³⁴⁾ décrit l'utilisation de l'hydrosulfite et du borohydrure de sodium avec un blanchiment au peroxyde en deux stades. On retrouve⁽³⁴⁾ des exemples dans lesquels le réducteur est compris entre deux stades de blanchiment au peroxyde (PRP) ainsi que des exemples de blanchiment séquentiel RPRP (borohydrure-peroxyde-borohydrure-peroxyde). Des blancheurs de l'ordre de 79.4 à 84.2% sont rapportées pour le blanchiment de pâtes PCTM de sapin/épinette. Finalement, une autre combinaison d'agents réducteur et oxydant a été breveté par Tibbling⁽³⁵⁾: la séquence peroxyde-peroxyde-hydrosulfite (PPY). L'on rapporte que cette dernière permet d'atteindre des blancheurs de 83.5% ISO pour une pâte PCTM, comparativement à une blancheur de 78.7% ISO pour la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) discutée précédemment.

Les mérites de l'utilisation du borohydrure de sodium avec le peroxyde pour le blanchiment des pâtes en deux et trois stades fut discuté par Gagné, Barbe et Daneault⁽²⁾. Il fut démontré que les gains de blancheur et l'atténuation de la teinte jaune des pâtes étaient plus appréciables lorsque le borohydrure était

ajouté en premier stade plutôt qu'en deuxième (BP, BPP). Il fut conclu d'autre part que, malgré les bénéfices reliés à l'utilisation du borohydrure, son application devrait être restreinte à des produits à très haute valeur ajoutée, considérant son coût exorbitant. Lachenal, Bourson et Lachapelle⁽³²⁾, dans un article subséquent, ont discuté brièvement les séquences de blanchiment combinant des stades au peroxyde et à l'hydrosulfite et/ou au borohydrure. Ils ont conclu que l'addition d'un stade réducteur avant un stade de peroxyde (RP) ou entre deux stades de peroxyde (PRP) améliore la blancheur finale de la pâte, quoique selon eux "l'addition d'une quantité supplémentaire de peroxyde pourrait produire le même résultat".

Les comparaisons de l'hydrosulfite avec le borohydrure les ont amené à conclure que l'hydrosulfite était le plus efficace des deux agents réducteurs, et que l'intérêt d'inclure un de ces deux agents avec le peroxyde dans une séquence de blanchiment multistade serait fonction du coût des produits chimiques utilisés.

2.4- Utilisation de colorant et d'azureur optique

L'un des problèmes associé au blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques de pâtes de sapin et d'épinette se situe au niveau du reflet jaunâtre qui subsiste dans la pâte après blanchiment. Nous avons donc, à l'intérieur de notre étude, évalué le potentiel des colorants et azureurs optiques pour modifier leur teinte ou couleur. Il nous est apparu essentiel de reviser la théorie de leur utilisation dans l'industrie des pâtes et papiers^(6,7).

2.4.1- L'influence d'un colorant ou d'un azurier sur la teinte des papiers

Les composantes colorés du bois, qui sont responsables en grande partie de la teinte des papiers, constituent environ 30% de la matière première (lignine, matière extractible, complexe métallique, ...). Lors de la cuisson à bas rendement et du blanchiment des pâtes ces substances sont solubilisées ou dégradées et éliminées de la pâte. La figure 2.21 indique les courbes de réflectance d'une pâte de bois non blanchie au sulfite de bas rendement et d'une autre blanchie.

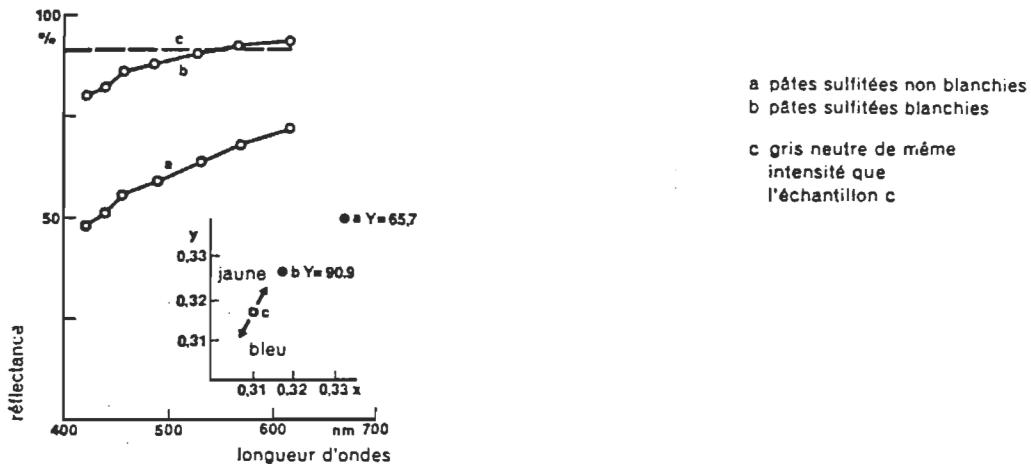


Figure 2.21 Courbes de réflectance d'une pâte de bois non-blanchie et d'une autre blanchie⁽⁶⁾

Les agents de blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques peuvent réduire le reflet jaunâtre des pâtes mais il ne peut pas l'éliminer complètement. Le blanchiment a pour effet d'augmenter la réflectance du papier dans l'ensemble du domaine spectral mais même en présence de pâtes fortement blanchies, le reflet jaunâtre demeure. Il est possible par contre d'utiliser un colorant bleu afin de faire disparaître le reflet jaunâtre du papier. La figure 2.22 montre l'influence du colorant sur la réflectance. Ce colorant bleu吸erce la lumière de grande longueur d'onde

dans le jaune et le rouge. La courbe de réflectance se trouve assimilée à celle d'un papier blanc. En surdosant on peut même atteindre facilement une pointe de bleu. L'inconvénient de l'usage d'un colorant par contre est de provoquer l'assimilation à la courbe d'un gris neutre par absorption de lumière. Mais l'effet bénéfique des colorants repose sur le fait que notre œil perçoit un papier gris neutre comme étant plus blanc qu'un autre dont la teinte est jaunâtre. Cet effet ne se produit que lors d'additions très faibles de colorant.

Avec l'utilisation des azureurs optiques, l'objectif est d'éliminer le reflet jaune d'une pâte de cellulose blanchie sans en diminuer la blancheur. L'agent chimique doit donc compenser l'absorption de la partie de lumière à onde courte sans diminuer la réflectance dans un autre domaine spectral visible. Les azureurs optiques répondent à cette exigence. Ces produits d'azurage sont des substances fluorescentes capables de transformer la lumière ultraviolette en lumière bleue visible. La lumière fluorescente s'additionne à celle de la lumière réfléchie par la cellulose et compense ainsi la partie absorbée. La figure 2.23 nous montre l'influence de l'azurage sur la réflectance du papier. L'azurage utilisé dans ce cas est le Blankophor.

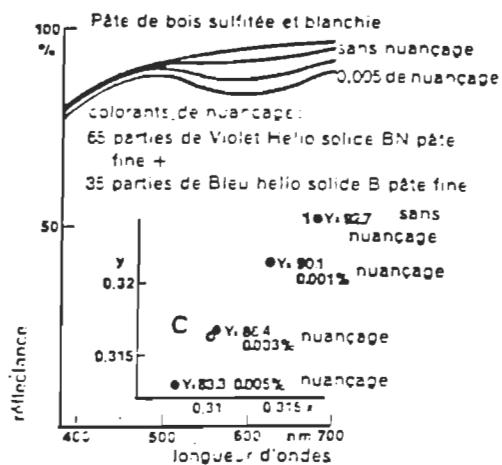


Figure 2.22 Influence d'un colorant de nuancage sur la réflectance⁽⁶⁾

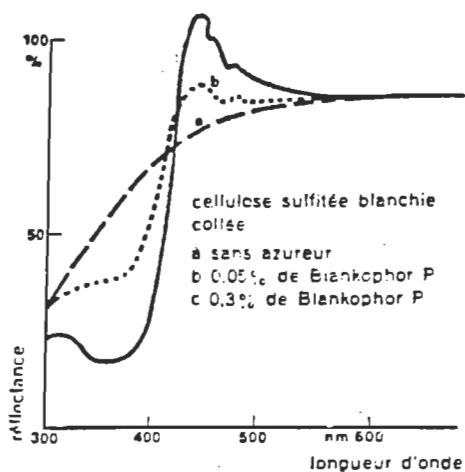


Figure 2.23 Influence de l'azureur sur la réflectance des papiers⁽⁶⁾

A la figure 2.23, on perçoit très nettement pour les papiers azurés la diminution de réflectance dans le domaine ultraviolet et l'augmentation de la réflectance dans le domaine du bleu visible. Il n'y a aucune influence sur la réflectance dans le domaine spectral à grandes longueurs d'onde. Les azureurs optiques augmentent la réflectance et par conséquent la luminance des papiers et ils déplacent leur teinte du jaune vers le bleu.

2.4.2- Description des colorants

Il existe deux sortes de colorants: les colorants organiques naturels et les colorants organiques synthétiques.

Dans l'industrie des pâtes et papiers, les colorants organiques naturels extraits des bois jaunes, rouges et des bois de campêche, ne sont plus utilisés et les colorants organiques synthétiques les ont complètement remplacés.

Les colorants organiques synthétiques forment le groupe le plus important du point de vue qualité et quantité. On les appelle souvent encore les colorants d'aniline ou colorants des dérivés du goudron de houille. L'anglais Perkin⁽⁷⁾ en 1856 trouva le premier colorant synthétique, la Mauvérine. Ce colorant n'est plus utilisé maintenant. Aujourd'hui il existe des milliers de colorants. Pour la teinture du papier, les colorants des classes suivantes sont utilisées principalement: colorants basiques, colorants acides, colorants directs et pigments.

Ces quatre groupes de colorants possèdent un comportement très différent en teinture. Chaque classe de colorant a une affinité caractéristique pour certaines matières premières en regard à la nature chimique de cette dernière.

Les colorants basiques sont souvent des sels chlorhydriques de bases colorantes. Un exemple typique d'un de ces colorants basiques soit le vert malachite est illustré à la figure 2.24 (a). Dans les colorants basiques on retrouve souvent la configuration triphénylméthane comme dans le méthyl violet. (figure 2.24 (b))



Figure 2.24 (a) Colorant basique, vert malachite⁽⁷⁾
 (b) Colorant basique, méthyl violet

Les colorants acides sont souvent des sels alcalins d'acides sulfoniques. Ces colorants sont dits azoïques avec leurs ponts azoïques caractéristiques: la double liaison entre les atomes d'azote -N = N-. (figure 2.25)

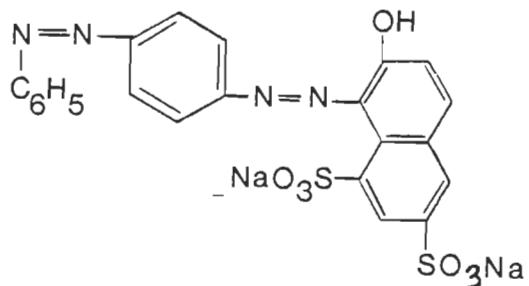


Figure 2.25 Colorant acide, écarlate ⁽⁷⁾

Les colorants directs sont principalement des sels de sodium de combinaisons azoïques avec des groupes sulfonés ou carboxyles. Ils sont proches des colorants azoïques de la gamme acide. (figure 2.26)

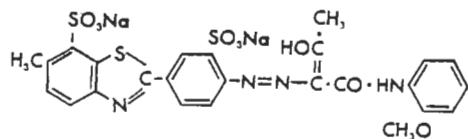


Figure 2.26 Colorant direct, jaune ⁽⁷⁾

Les pigments organiques sont des colorants insolubles dans l'eau. De nos jours, les pigments organiques sont utilisés le plus souvent sous forme de poudre fine dans lesquelles les pigments sont déjà en dispersion. (figure 2.27)

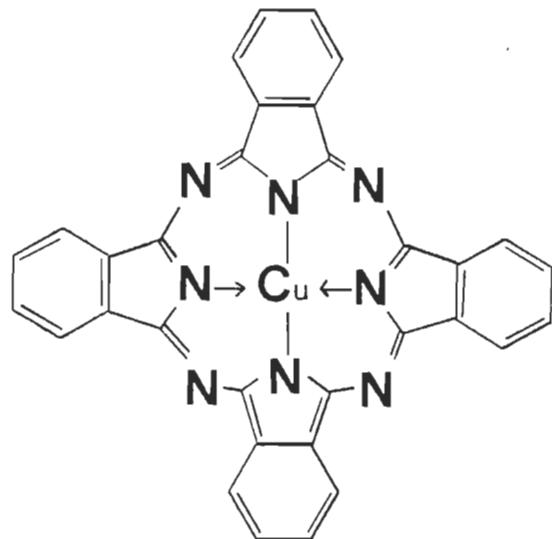


Figure 2.27 Pigment phthalocyanine, bleu ⁽⁷⁾

Cette subdivision des colorants est basée sur les mécanismes électrostatiques impliqués lors de leur addition à la matière première plutôt qu'à leur constitution chimique de leur molécule de base. Les groupes terminaux et la charge de la molécule sont donc plus significatifs. Les colorants basiques ont un groupe amine et sont cationiques (charge positive). Les colorants acides possèdent souvent plusieurs groupes sulfonés et sont anioniques (charge négative). Les colorants directs sont apparentés chimiquement aux colorants acides. La plupart des colorants directs sont anioniques mais il en existe certains qui sont cationiques. Puisque les pigments sont insolubles dans l'eau, ils ne forment ni cations ni anions. Cependant à l'aide de dispersants anioniques, il est possible de les rendre miscibles à l'eau. (figure 2.28)

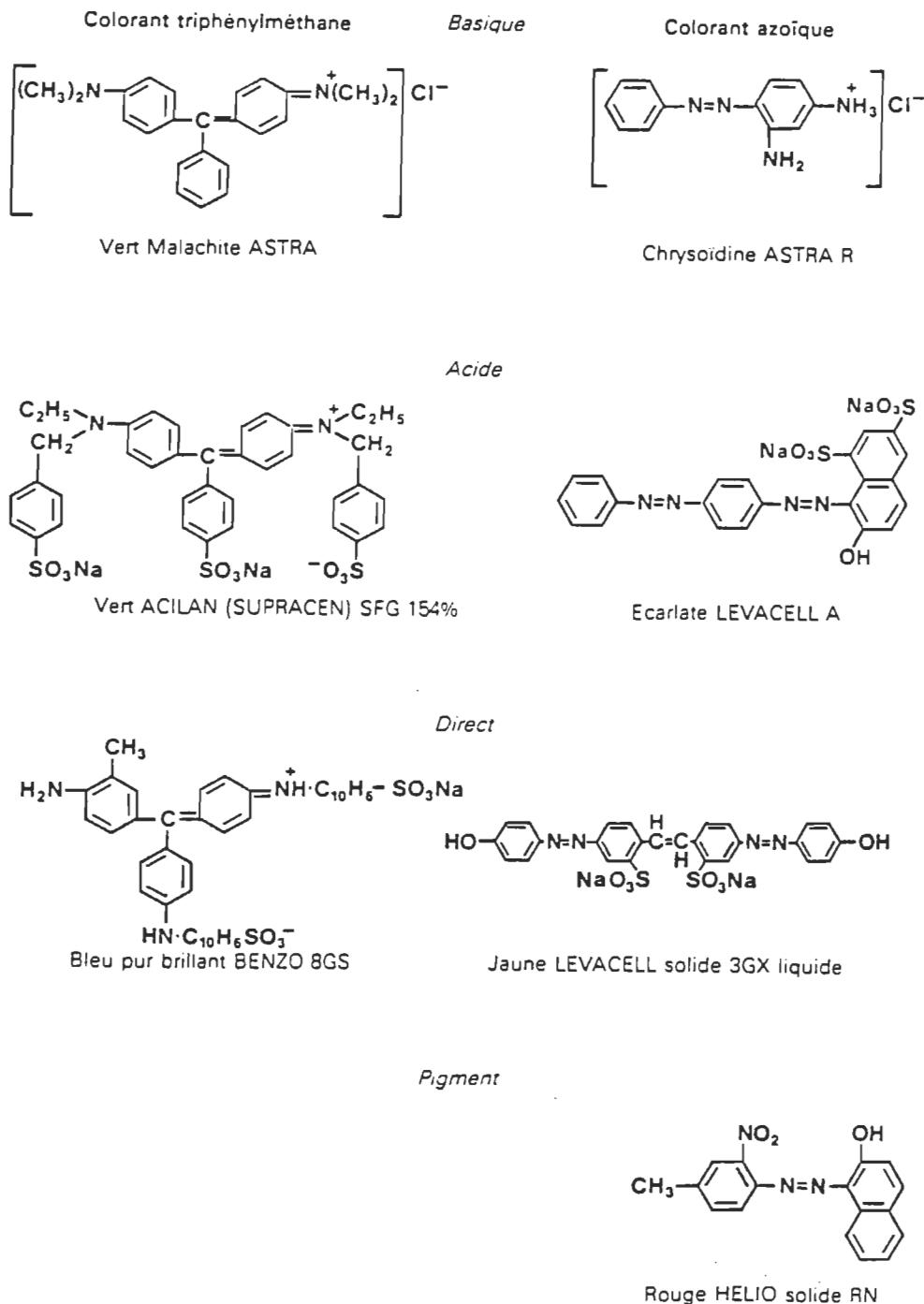


Figure 2.28 Charge de la molécule de colorant des différentes classes⁽⁷⁾

2.4.2.1- Bases théoriques de la teinture

Le processus de teinture s'effectue par des forces physiques et chimiques. Celui-ci consiste à extraire le colorant de l'eau dans laquelle il est dissout et de l'ancrer (i.e. l'adsorber) sur ou dans la fibre de papier. Les différents éléments impliqués dans le processus de teinture sont donc la fibre de papier, le colorant et le milieu aqueux.

2.4.2.1.1- La fibre de papier

Le bois est constitué de deux substances soient la cellulose et les matières incrustantes qui sont soit les hémicelluloses, la lignine, les sels minéraux et les résines. Celles-ci sont dissoutes en grande partie lors de la cuisson à bas rendement et du blanchiment. En ce qui concerne la cellulose blanchie, la fibre ne contient que des restes de matières incrustantes. Du point de vue chimique, la cellulose est constituée d'unité répétitive de cellobiose tel qu'ilustré à la figure 2.29. La cellulose possède un groupe carboxyle pour environ cent unités glucoses. Le nombre d'unité de glucose qui se réunissent pour former une molécule de cellulose est d'environ 5000-8000 pour le bois. Lors de la cuisson et du blanchiment, ce nombre peut être fortement réduit. Plus le degré de polymérisation moyen est élevé, plus la résistance de la fibre est importante.

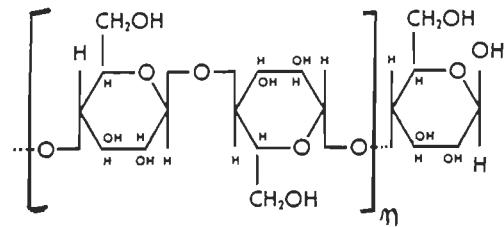


Figure 2.29 Cellobiose⁽⁷⁾

Les molécules linéaires de cellulose sont généralement parallèles les unes aux autres et forment des zones cristallines appelées micelles. Des zones amorphes non ordonnées et non cristallines sont disposées entre les micelles.
(figure 2.30)

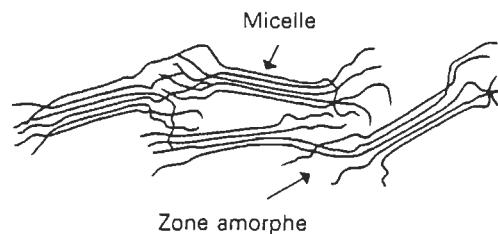
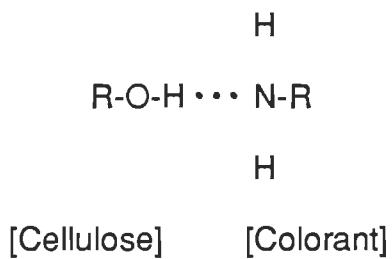


Figure 2.30 Zones amorphes et cristallines⁽⁷⁾

Plusieurs cordons micellaires se réunissent grâce aux valences secondaires ou aux ponts hydrogène pour former les microfibrilles. La fibre cellulosique visible est constituée d'un grand nombre de ces microfibrilles. Les zones amorphes de la cellulose représente environ 35-40% de la fibre. Elles absorbent particulièrement bien l'eau et les solutés des solutions. Avec cette structure de

microfibrilles et de micelles, la fibre cellulosique dispose d'un grand nombre de capillaires et de pores microscopiques visibles et invisibles.

La structure très allongée de la molécule de cellulose et la structure micellaire ou capillaire de ses zones les plus petites, ainsi que les groupes hydroxyles libres (groupes OH) des éléments constitutifs du glucose sont toutes d'importance lors de la teinture des papiers. Avec les colorants commerciaux actuellement sur le marché pour la teinture du papier, les groupes hydroxyles de la cellulose ne peuvent se lier au colorant par le biais de réactions chimiques ou de formation de sel ou d'estérification. Cependant les groupes OH peuvent former des ponts hydrogène. Donc l'hydrogène des groupes hydroxyles ou amines peut avoir des ponts avec l'oxygène ou l'azote du colorant alors que d'autres sites restent polaires. Donc dans certaines conditions, l'hydrogène d'un groupe OH appartient en partie également à l'azote d'un groupe amine.



Afin de couper un tel pont hydrogène, une énergie de 10-40 kJ par mole est nécessaire tandis que les liaisons atomiques possèdent des énergies de liaison

supérieures. Avec un grand nombre de ponts hydrogène, par contre une liaison bien solide peut cependant exister entre le colorant et la cellulose. De plus ces ponts hydrogène peuvent également se présenter entre deux groupes OH. Lors de la teinture de la cellulose, il est important que les fibres de cellulose aient une faible charge négative en suspension aqueuse. Ce phénomène est associé à leur faible teneur en groupes carboxyles. Les matières incrustantes sont les hémicelluloses et la lignine. Pour la teinture les hémicelluloses ne jouent pas un rôle important. La lignine est une substance amorphe dont la composition chimique est complexe et celle-ci varie d'une espèce à l'autre. La lignine contient des groupes hydroxyles aliphatiques et phénoliques, des résidus de carbonyles et de méthoxyles. La lignine exerce une influence importante sur l'aptitude à la teinture, à l'adsorption et sur d'autres propriétés de la fibre. Sa teneur en groupes phénoliques lui donne le caractère d'un acide faible.

2.4.2.1.2- Le colorant

Les colorants organiques synthétiques sont généralement composés, dans leur constitution chimique, d'un système de liaisons doubles conjuguées comme le montre la figure 2.31. Dans ce système, les électrons de liaisons doubles peuvent vibrer plus ou moins librement à l'intérieur de toute la molécule. L'énergie transmise par la lumière incidente augmente l'état vibratoire des électrons; une partie de l'énergie transmise est transformée, c'est-à-dire que le

colorant absorbe certaines parties du spectre. Pour le reste du spectre, la couleur complémentaire est réfléchie et perçue par l'oeil comme une couleur. La partie du spectre absorbée par le colorant dépend de la longueur du système à liaisons conjuguées et de la liberté de mouvement des électrons. Les chromophores sont des groupes d'atomes favorisant la mobilité des électrons. Certains exemples de chromophores sont le groupe azoïque, le groupe éthyle et le groupe carbonyle. Les substituants comme NH₂, OH, SO₃H, et COOH, intensifient la couleur et favorisent l'accrochage du colorant sur la fibre. On les nomme auxochromes.

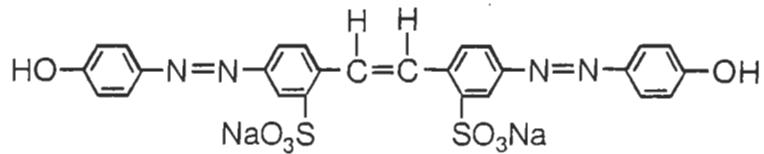


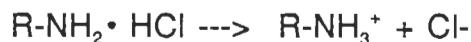
Figure 2.31 Systèmes à doubles liaisons conjuguées, jaune ⁽⁷⁾

2.4.2.1.3- Le milieu aqueux

Dans une solution aqueuse, les sels se divisent en cations et anions. Tous les colorants solubles sont des sels. Les acides et la plupart des colorants directs forment des anions:



Les colorants basiques forment des cations:



La dissociation d'un colorant est freinée par l'addition de sels comme par exemple le sulfate d'aluminium ce qui le rend moins soluble.

2.4.2.2- Processus de teinture

La teinture des papiers implique une diffusion de la molécule de colorant dans les capillaires et les pores de la fibre cellulosique suivi d'une adsorption de surface impliquant des effets de charge, de précipitation, et de forces intermoléculaires.

2.4.2.2.1- Effets de charge

Les pâtes non blanchies et les pâtes mécaniques contiennent des groupes de lignines acides chargées négativement. Les produits cationiques peuvent se lier directement avec ces charges négatives par le biais de forces ioniques même s'ils sont constitués d'une chaîne courte comme celle des colorants basiques. Les colorants basiques deviennent très cationiques en milieu acide et devraient s'adsorber facilement sur la fibre comme le montre la figure 2.32.

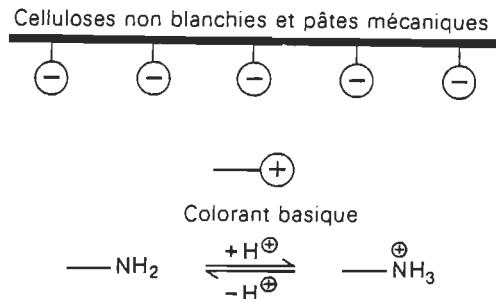


Figure 2.32 Mécanisme d'adsorption des colorants par effets de charges⁽⁷⁾

Bien que les pâtes blanchies possèdent un potentiel Zeta négatif celles-ci ne contiennent que peu de sites à charges négatives. Les produits cationiques ne peuvent ainsi s'adsorber de façon satisfaisante sur les pâtes blanchies que si leur chaîne moléculaire est assez longue. Les colorants basiques ont certes une affinité pour les pâtes blanchies mais celle-ci est souvent insuffisante.

2.4.2.2.2- Effets de précipitation

Les effets de précipitation sont caractérisés par la réaction des colorants avec un additif qui les rend moins solubles et provoque leur adsorption à la fibre. Dans le cas des colorants anioniques on se sert des groupes sulfonés pour former des précipités par addition d'acide, d'alun ou de fixateurs cationiques.

2.4.2.2.3- Forces intermoléculaires

Ce mécanisme de teinture est le plus compliqué car il implique une adsorption du colorant sur la fibre avec une réorganisation spatiale de la molécule et de la chaîne macromoléculaire. La molécule de colorant doit être allongée, se trouver dans un seul plan et ne contenir que peu de groupes solubles à l'eau. Les colorants directs et les azoreurs optiques remplissent ces conditions.

Le tableau 2.1 montre de façon schématique comment les colorants solubles pour papier peuvent être classés par rapport aux mécanismes d'adsorption décrits précédemment.

Classe de colorant	Forces ioniques		Forces inter-moléculaires	Précipitation
	Cellulose non blanchie	Cellulose blanchie		
Colorants directs			+	+
Colorants directs-cationiques	+	(+)	+	-
Colorants basiques	+	(+)		
Colorants acides				+

Tableau 2.1 Mécanisme d'adsorption de colorants pour le papier⁽⁷⁾

2.4.2.3- Effet du raffinage lors de l'utilisation d'un colorant

Le degré de raffinage d'une pâte de cellulose de bas rendement a également une influence importante sur l'efficacité d'une teinture. Avec une augmentation de la surface spécifique de la fibre l'on constate une plus grande fixation des colorants solubles sur celle-ci.

2.4.3- Description des azoreurs optiques

2.4.3.1- Chimie des azoreurs optiques

Dans l'industrie du papier, seuls les dérivés de l'acide diamino-stilbène-disulfonique sont utilisés. Ce sont des produits de condensation contenant un anneau de triazine. (figure 2.33)

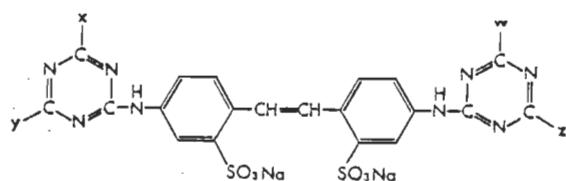


Figure 2.33 Structure des azoreurs optiques pour papier

Les différents types d'azoreurs ne se distinguent entre eux que par les groupes chimiques x, y, z et w. Ces azoreurs optiques sont anioniques c'est-à-dire qu'ils possèdent une charge électrique négative. Puisque l'azurage optique est un procédé où l'absorption de la lumière ultraviolette et l'émission de la lumière

bleue sont deux processus qui se déroulent simultanément. Tous les facteurs susceptibles d'intervenir avec l'un de ces processus affectera l'efficacité des azureurs optiques.

2.4.3.2- Mesures de l'effet des azureurs optiques

L'effet d'un azurage optique pour les papiers doit se mesurer à l'aide d'une lampe au xénon (lampe de lumière du jour). L'ELREPHO de la firme Zeiss est équipé d'une lampe au xénon. L'efficacité de l'azurage optique varie en fonction de sa concentration et des autres substances utilisées dans le milieu aqueux. Les azureurs se distinguent entre eux par le reflet de leur lumière fluorescente. Le Blankophor R fournit un blanc tirant sur le rouge. Le Blankophor G fournit un blanc tirant sur le vert. Et le Blankophor P fournit un blanc tirant sur le bleu. (figure 2.34)

2.4.3.3- Conditions expérimentales recommandées

L'azurage augmente considérablement aux faibles concentrations. Le domaine de grisage est le domaine où l'addition d'azurage n'apporte plus d'amélioration mais plutôt une diminution du blanc. Si l'azurage est utilisé à forte concentration il y aura un verdissage des papiers car à cette concentration l'azurage commence à absorber la lumière violette visible tout comme le ferait un colorant.

Les azureurs commerciaux ajoutés aux papiers sont des colorants substantifs,

c'est-à-dire qu'ils s'adsorbent sans addition de fixateur sur la fibre cellulosique.

De fortes quantités d'ions de fer dans l'eau utilisée peuvent affecter l'efficacité de l'azurage optique.

Les charges, tel que le kaolin, diminuent généralement l'effet des azureurs parce qu'elles présentent un reflet jaunâtre et absorbent dans la région UV.

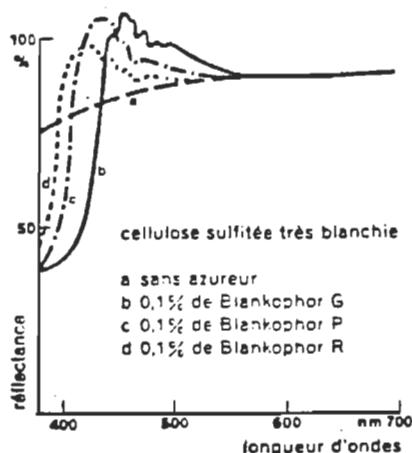


Figure 2.34 Courbes de réflectance de papiers azurés avec différents types de Blankophor⁽⁶⁾

3- DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES

3.1- Prétraitement de la pâte

Une pâte chimico-thermomécanique (PCTM) de sapin et d'épinette d'une usine de papier journal de l'est du Canada fut prétraitée selon la procédure expérimentale suivante avant blanchiment. Un agent chélatant; le DTPA (sel pentasodique de l'acide diéthylène-triaminepentaacétique) est d'abord ajouté à la pâte. Ce dernier élimine partiellement les ions métalliques (fer, manganèse, cuivre, etc) présents. Une addition de 0.4% de DTPA à la pâte est suivi d'une agitation de 15 minutes à une consistance de 3% et à une température de 60°C. La pâte est par la suite pressée jusqu'à 22% de consistance pour être blanchie. De l'eau déminéralisée est utilisée pour les étapes de prétraitement de la pâte, la préparation des solutions de blanchiment, la neutralisation et la fabrication des feuilles sur la formette Anglaise de laboratoire.

3.2- Les méthodes et les conditions de blanchiment

3.2.1- Blanchiment en un stade

3.2.1.1- Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P)

La liqueur de blanchiment consiste en des solutions de sulfate de magnésium, de silicate de sodium, d'hydroxyde de sodium, de DTPA et de peroxyde d'hydrogène. Les concentrations de chacun sont établies pour obtenir les concentrations en poids spécifiées aux tableaux 3.1 et 3.2.

TABLEAU 3.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES DE BLANCHIMENT POUR LES SEQUENCES DE BLANCHIMENT EN 1 ET 2 STADES

	<u>P</u>	<u>PP</u>		<u>BP ou PB</u>		<u>YP ou PY</u>	
	P	P	B	P	Y	P	
Consistance (%)	20	10	20	10	10	5	10
Température (°C)	70	70	70	70	70	70	70
Temps (min.)	90	90	90	20	90	30	90
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	11	11	11	8.1- 11.9	11	5.5	11
Na ₂ SiO ₃ (%)	3.0	3.0	3.0	---	3.0	---	3.0
MgSO ₄ (%)	0.05	0.05	0.05	---	0.05	---	0.05
NaOH (%)	1.8- 3.6	1.4- 1.8	1.2- 1.5	---	0.8- 2.1	---	0.7- 2.3
H ₂ O ₂ (%)	1.0- 5.0	0.5- 2.5	0.5- 2.5	---	0.5- 2.5	---	0.5- 4.0
NaBH ₄ (%)	---	---	---	0.01- 0.50	--	---	---
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	---	---	---	---	---	0.5- 1.0	---

TABLEAU 3.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES DE BLANCHIMENT POUR LES SEQUENCES DE BLANCHIMENT EN 3 STADES

	<u>BPP ou PBP</u>			<u>YPP ou PYP ou PPY</u>			<u>BPY</u>		
	B	P	P	Y	P	P	B	P	Y
Consistance (%)	10	10	20	5	10	20	10	15	5
Température (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Temps (min.)	20	90	90	30	90	90	20	90	30
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	8.1- 11.9	11	11	5.5	11	11	11.8	11	5.5
Na ₂ SiO ₃ (%)	---	3	3	---	3	3	---	3	---
MgSO ₄ (%)	---	0.05	0.05	---	0.05	0.05	---	0.05	---
NaOH (%)	---	0.8- 2.1	0.5- 2.8	---	0.7- 2.3	0.8- 2.0	---	0.9- 2.2	---
H ₂ O ₂ (%)	---	0.5- 2.5	0.5- 2.5	---	0.5- 4.0	0.5- 4.0	---	1.0- 8.0	---
NaBH ₄ (%)	0.01- 0.50	---	---	---	---	---	0.30	---	---
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	---	---	---	0.5- 1.0	---	---	---	---	0.5- 1.0

La liqueur de blanchiment est par la suite mélangée à un échantillon de 20 grammes secs de pâte dans un sac de plastique transparent. La pâte est

triturée afin d'obtenir un mélange homogène et elle est pressée par la suite pour mesurer le pH de la liqueur qui est ajusté à 11 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique si nécessaire. La liqueur extraite est par la suite remélangée avec la pâte.

L'air est enlevé du sac avant d'être scellé. Le sac est par la suite immergé dans un bain thermostaté dans les conditions de temps et de température spécifiées aux tableau 3.1 et 3.2. A la fin du temps de réaction, le sac est ouvert et un aliquot de liqueur est prélevé pour la lecture du pH final. Par la suite, le peroxyde résiduel est dosé.

Un échantillon de 7 grammes secs de pâte est prélevé et dilué à une consistance de 1%, puis neutralisé à un pH de 5.5 avec le métabisulfite de sodium. Par la suite, cette suspension fibreuse est pressée et filtrée jusqu'à une consistance de 18%. La neutralisation a pour but de décomposer le peroxyde résiduel et de stabiliser la blancheur. La solution de peroxyde d'hydrogène et le peroxyde résiduel sont dosés selon les normes CPPA (J.16).

3.1.2.1.2- Blanchiment au borohydrure de sodium (B)

La liqueur mère de blanchiment consiste en des solutions de borohydrure de sodium (12%) et d'hydroxyde de sodium (40%). Un certain volume de cette liqueur mère et le DTPA est ajouté à la pâte. Selon la procédure décrite précédemment une lecture du pH initial de la solution qui fut en contact avec la

pâte est faite. Le sac est scellé et immergé dans un bain thermostaté à une température fixe. A la fin du temps de rétention, le sac est ouvert et une lecture du pH final de la liqueur résiduelle est faite. Un échantillon de 7 grammes secs de pâte est prélevé, puis dilué à une consistance de 1% et neutralisé à un pH de 5.5 avec l'acide sulfurique. Par la suite cette suspension fibreuse est filtrée et épaissie jusqu'à une consistance de 18%.

3.2.1.3- Blanchiment à l'hydrosulfite de sodium (Y)

Une solution de DTPA est mélangé à la pâte tout en maintenant le pH de la pâte à 5.5 avec de l'acide sulfurique. Par la suite, de l'azote est introduit dans le sac de blanchiment pour éliminer l'oxygène présent et une solution d'hydrosulfite de sodium est mélangée avec la pâte. Le sac est scellé immédiatement et immergé dans un bain thermostaté.

A la fin du temps de réaction, le sac est ouvert et une lecture du pH final est effectuée. La pâte est diluée à une consistance de 1% et filtrée pour obtenir une consistance finale de 18%. Un échantillon de 7 grammes secs de pâte est prélevé et sert à la fabrication des feuilles.

La pureté de l'hydrosulfite de sodium est établi selon la norme CPPA (J.17).

3.2.2- Traitement interstade dans le blanchiment multistade

Pour les séquences suivantes: PP, PB, BP, PY, YP, PBP, BPP, PYP, YPP, PPY, BPY un traitement interstade fut effectué. Chacun des stades du blanchiment multistade a été effectué suivant les mêmes procédures que décrites précédemment. Quarante grammes secs de pâte toutefois est utilisée au départ. Un échantillon de 7 grammes secs de pâte est prélevé à la fin de chaque stade pour être traité pour faire les feuilles. Les lectures de blancheur ont été faites sur les feuilles à la sortie de chacun des stades de blanchiment bien que nous rapportions ici que les résultats obtenus après le dernier stade de blanchiment.

Des traitements interstades furent fait dans les blanchiments en 2 et 3 stades.

Entre un stade de peroxyde (P) et un autre stade de peroxyde (P), ou entre un stade de peroxyde (P) et un stade de borohydure (B), il y a dilution de la pâte à une consistance de 3% et filtration afin d'augmenter sa consistance pour le prochain stade de blanchiment. (Traitement impliqué dans les séquences PP, PB, PBP, PPY, BPP et YPP)

Entre un stade de borohydure (B) et un stade de peroxyde (P), il y a un pressage de la pâte uniquement. On augmente ainsi la consistance de la pâte pour l'étape de blanchiment suivante. Cette pratique est identique à celle de Loras⁽²⁶⁾. (Traitement impliqué dans les séquences BP, BPP et BPY)

Entre un stade de peroxyde (P) et un stade d'hydrosulfite (Y), la pâte est diluée à une consistance de 3% puis neutralisée avec du métabisulfite à un pH de 5.5 dans le but de détruire le peroxyde résiduel et ainsi ne pas décomposer l'hydrosulfite à l'étape suivante. La pâte est par la suite filtrée afin d'augmenter sa consistance pour le prochain blanchiment. (Traitement impliqué dans les séquences PY, PPY, PYP et BPY)

Entre un stade d'hydrosulfite (Y) et un stade de peroxyde (P), il y a dilution de la pâte à 1% de consistance et essorage par filtration de la suspension fibreuse en présence d'air par la suite. Des quantités additionnelles d'eau déminéralisée sont utilisées en cours de filtration. (Traitement impliqué dans les séquences YP, YPP et PYP)

Pour la présente étude, toutes les opérations impliquées dans les blanchiments multistades ont été faites les unes à la suite des autres en une seule journée.

3.3- Le mode d'addition du colorant et des azureurs optiques

Quatre méthodes expérimentales furent utilisées pour l'addition de colorant et des azureurs optiques:

Méthode A

La pâte est désintégrée avec de l'eau déminéralisée à une température de 65°C pour une période de 1,67 minutes (500 tours) à une consistance de

0.35%. L'addition du colorant METHYL-VIOLET ou de l'azureur optique BLEACHASSIST à la suspension de pâte et son mélange se fait par la suite pendant une période de 3,33 minutes (1000 tours). Les feuilles sont subséquemment faites à l'aide de la formette Anglaise.

Méthode B

Cette méthode d'addition fut utilisée avec l'azureur optique BLEACHASSIST. La pâte est désintégrée avec de l'eau déminéralisée à une température de 65°C pour une période de 5 minutes. L'azureur optique est ajouté et l'agitation favorisant un bon mélange continue pendant 10 minutes. Par la suite il y a rétention de cette suspension fibreuse pendant 20 minutes à la température de la pièce. Un mélange de 2 minutes dans le désintégrateur précède immédiatement la formation de la feuille.

Méthode C

Cette méthode d'addition fut utilisée avec l'azureur optique BLANCOPHOR. La pâte blanchie et neutralisée est diluée à une consistance de 0.3% approximativement. Une addition de BLANCOPHOR est faite dans la formette et la formation de la feuille est effectuée.

Méthode D

Cette méthode d'addition fut utilisée avec l'azureur optique BLANCOPHOR. Un pressage à 30% de consistance succède au blanchiment. Une quantité de BLANCOPHOR est ajoutée à la pâte et la consistance est ajustée à 10% et une rétention du sac de plastique se fait à 70°C pendant une heure dans le bain thermostaté. Par la suite, la pâte est diluée à une consistance de 1% et filtrée. Ces étapes précèdent la formation de la feuille.

3.4- La fabrication des feuilles, la lecture de la blancheur et des couleurs

Suite au blanchiment la pâte neutralisée est désintégrée pendant deux minutes à une consistance de 0.35% et deux feuilles de 3.5 grammes secs sont faites sur une formette anglaise standard en acier inoxydable selon la norme CPPA C.5. Finalement les feuilles sont pressées pendant deux minutes, puis conservées 24 heures à température (23°C) et humidité (50%) relative constantes. Les mesures de blancheurs sont effectuées à l'aide d'un photomètre Carl-Zeiss Elrepho. Les mesures de réflectance sont effectuées à l'aide des filtres #8, 9, 10 et 11. A partir de ces mesures, les coordonnées de couleur CIE Lab sont calculées.

4- RESULTATS

Puisque la stratégie de recirculation du peroxyde résiduel est nécessaire pour maintenir les coûts de blanchiment à des niveaux raisonnables⁽¹⁻³⁾ lorsque de hautes blancheurs sont requises, et que dans la pratique l'efficacité de récupération est fonction des équipements et de leur performance, nous présentons dans la présente étude à la fois des résultats en fonction du peroxyde ajouté et consommé lors du blanchiment multistade. Cette approche nous permet de comparer le mérite intrinsèque de chaque procédé de blanchiment au niveau de son efficacité à améliorer la blancheur des pâtes ainsi que d'influencer la teinte des papiers.

4.1- Optimisation de la charge de borohydrure de sodium dans le blanchiment en un ou plusieurs stades avec le peroxyde

4.1.1- Blanchiment en un stade : B

4.1.1.1- Optimisation de la charge d'hydroxyde de sodium

La première partie visant l'optimisation du borohydrure de sodium fut d'établir les conditions optimums de pH pour différentes charges de l'agent réducteur dans le blanchiment en un stade. Il est important de rappeler que la liqueur de blanchiment pour le borohydrure de sodium est constituée de 12% de borohydrure de sodium (NaBH_4) et de 40% d'hydroxyde de sodium (NaOH).

L'utilisation de la liqueur de blanchiment, sans ajout d'une charge

supplémentaire d'hydroxyde de sodium, à des charges croissantes de l'agent réducteur permet d'obtenir une augmentation de la blancheur. (figure 4.1)

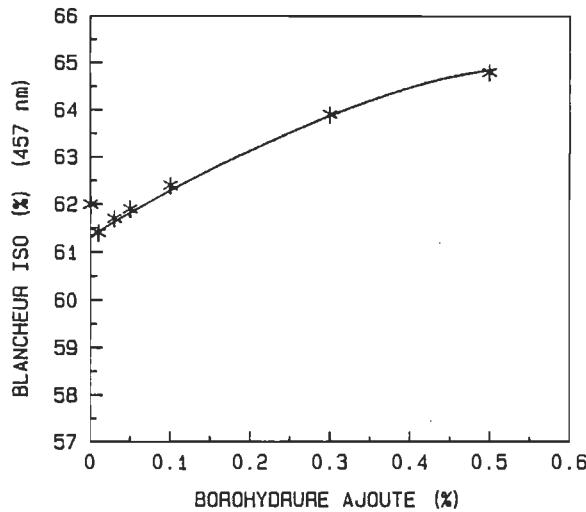


Figure 4.1 Relation entre la blancheur ISO et la charge de borohydrure de sodium (NaBH_4) ajouté

Lorsque la charge de borohydrure est inférieure à 0.1%, il y a une diminution de la blancheur par rapport à la blancheur initiale de la pâte. Ceci peut être expliqué par la forte charge d'hydroxyde de sodium présente dans la liqueur de blanchiment. La cellulose subit un fort gonflement et une fixation partielle de la base alcaline si la réaction se fait à froid. Si la réaction se fait à chaud et que la base est diluée, alors on assiste à un brunissement de la pâte. Finalement si la réaction se fait à chaud et si la base est concentrée, alors il y aura la

réaction de Peeling⁽³⁶⁾. (voir annexe 3 pour les réactions)

Le tableau 4.1 résume les gains de blancheur obtenus pour les différentes charges de borohydrure utilisé. Pour une charge de borohydrure de 0.5%, il y a un gain de blancheur de 2.8 points.

Tableau 4.1 Gain de blancheur pour différentes charges de borohydrure de sodium (NaBH_4) (0% d'hydroxyde de sodium supplémentaire)

charge NaBH_4 (%)	gain de blancheur
0.01	-0.6
0.03	-0.3
0.05	-0.1
0.10	+0.4
0.30	+1.9
0.50	+2.8

L'ajout d'une charge supplémentaire d'hydroxyde de sodium (NaOH), à la charge de NaBH_4 appliquée, provoque une diminution de la blancheur ISO. (figure 4.2)

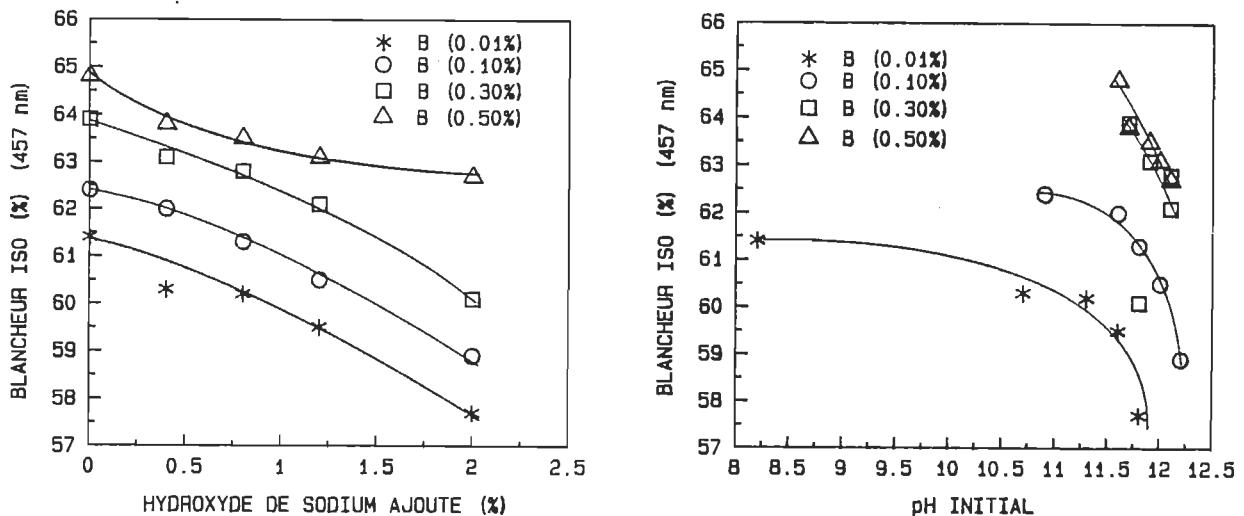


Figure 4.2 Relation entre la blancheur ISO et la charge d'hydroxyde de sodium (NaOH) ajouté et le pH initial pour différentes charges de borohydrure de sodium (NaBH_4)

La figure 4.3 illustre les relations entre les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* et la charge de borohydrure de sodium ajouté. L'augmentation de la charge de borohydrure donne une luminosité (L^*) équivalente ou supérieure à celle de la pâte initiale. Cependant l'on observe une augmentation de la teinte jaune de la pâte (valeur b^*). L'augmentation de la charge de l'agent réducteur a peu d'effet sur la teinte verte (valeur a^*).

La figure 4.4 illustre les relations entre les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* et la charge d'hydroxyde de sodium ajouté, pour différentes charges de borohydrure de sodium (NaBH_4). L'augmentation de la charge d'hydroxyde de

sodium a peu d'effet sur la luminosité (L^*) et l'on observe une légère atténuation de la teinte verte des papiers mais une augmentation de la teinte jaune de la pâte.

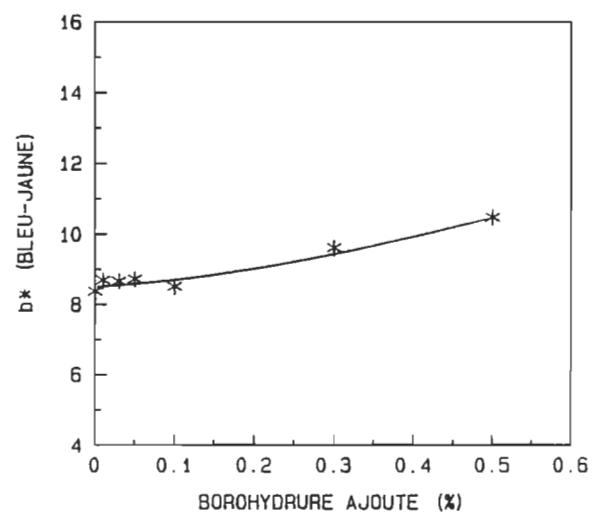
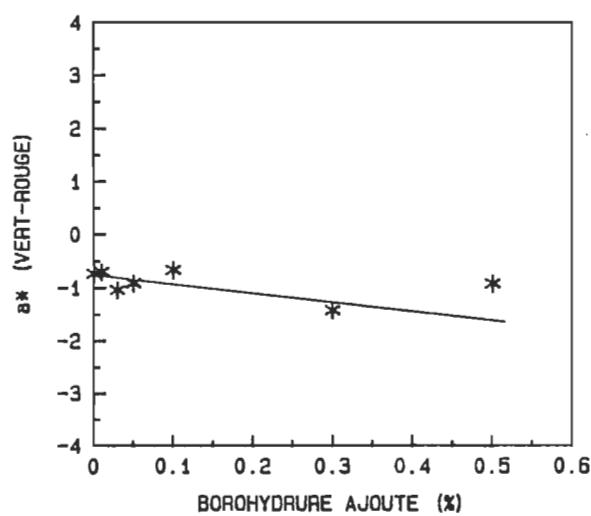
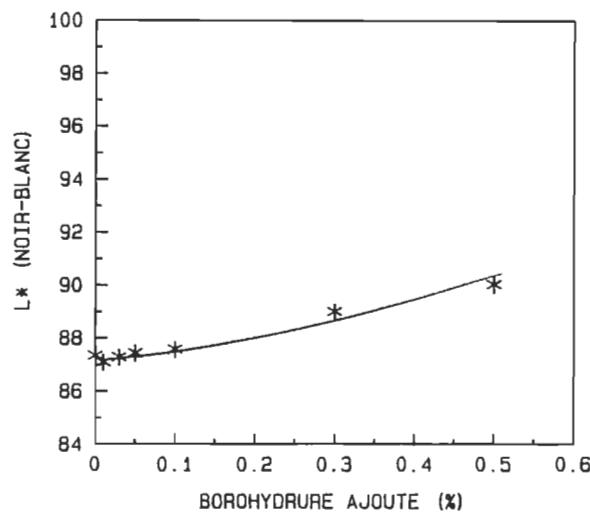


Figure 4.3 Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de borohydure de sodium ajouté sans addition supplémentaire d'hydroxyde de sodium

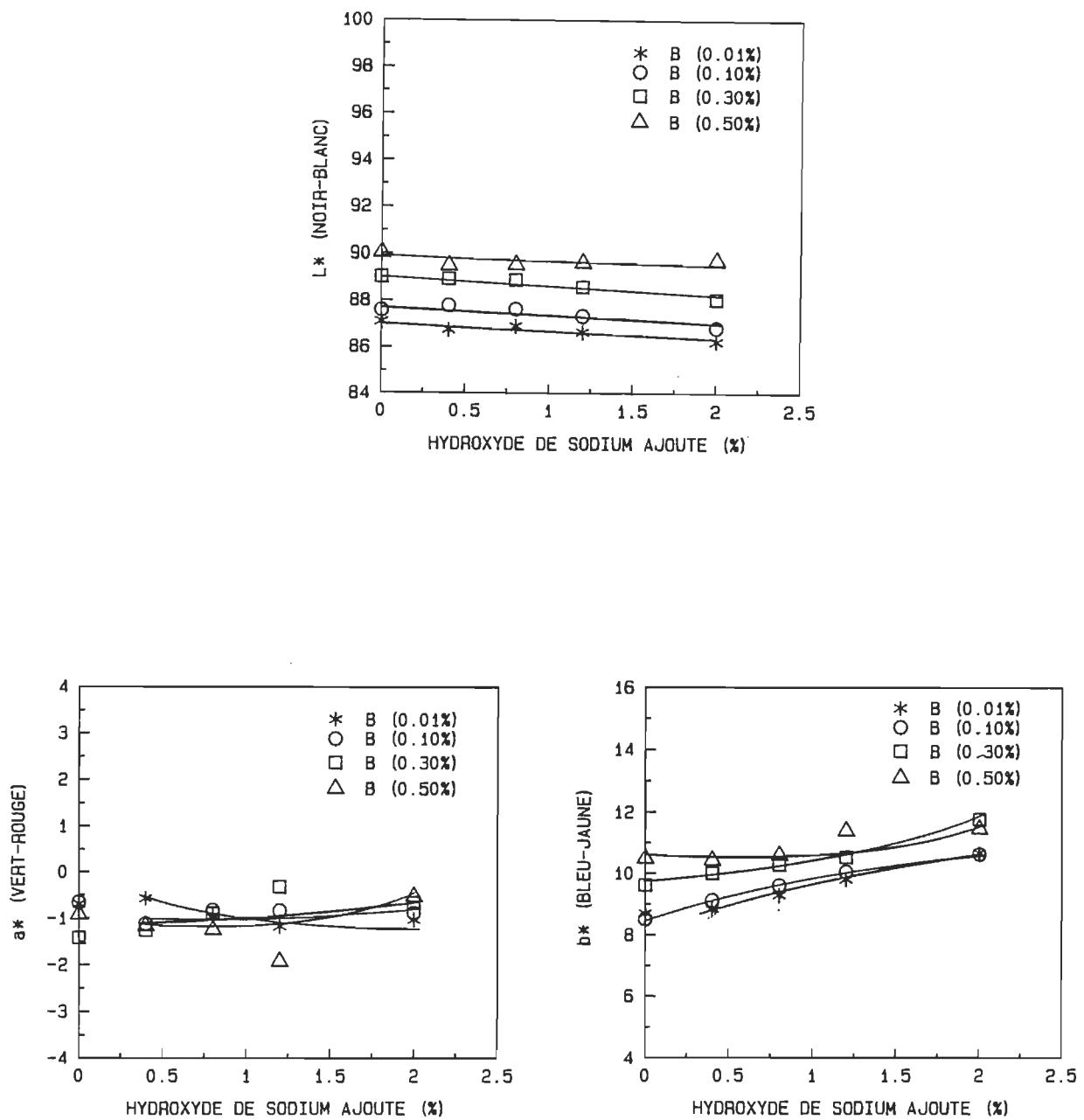


Figure 4.4 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour différentes charges de borohydrure de sodium ajouté avec une addition supplémentaire d'hydroxyde de sodium

4.1.2- Blanchiment en deux stades : PB et BP

Le but de l'étude sur le blanchiment en deux stades avec le borohydrure de sodium et le peroxyde était de déterminer si des blancheurs supérieures pouvaient être obtenues comparativement au blanchiment en un stade. Nous avons aussi évalué l'impact de l'ordre d'addition des agents de blanchiment i.e. si le stade de borohydrure de sodium devrait précéder ou succéder au stade de peroxyde d'hydrogène. Nous avons effectué une série de blanchiment avec le borohydrure avec des charges variant de 0.01% à 0.5% (tableau 4.2). L'on observe qu'une charge minimale de 0.3% en borohydrure était requise pour obtenir des gains de blancheur maximal qui sont supérieurs au blanchiment au peroxyde en un stade (P).

Tableau 4.2 Blancheur pour les séquences PB et BP

Séquence PB		Blancheur ISO				
Borohydrure ajouté (%)	Peroxyde ajouté (%)	0	0.5	1.0	1.5	2.5
0.00		62.0	66.5	70.5	72.9	76.0
0.01		62.0	65.9	69.5	71.2	72.6
0.03		62.0	65.8	69.5	70.3	72.1
0.05		62.0	65.9	70.0	70.5	72.0
0.10		62.0	66.2	70.3	70.6	72.1
0.30		62.0	65.1	70.3	70.0	71.7
0.50		62.0	64.8	69.0	70.0	71.3

Séquence BP		Blancheur ISO				
Borohydrure ajouté (%)	Peroxyde ajouté (%)	0	0.5	1.0	1.5	2.5
0.00		62.0	66.5	70.5	72.9	76.0
0.01		62.0	67.5	69.8	71.8	73.7
0.03		62.0	67.7	70.1	71.8	73.7
0.05		62.0	67.8	71.1	73.5	74.8
0.10		62.0	68.4	71.7	73.3	74.4
0.30		62.0	69.8	73.2	74.7	75.4
0.50		62.0	69.5	72.5	73.8	75.5

4.1.2.1- Effet sur la blancheur ISO

Les résultats de la figure 4.5 indiquent que l'utilisation du borohydrure dans la séquence BP est préférable à l'inverse (PB) car des blancheurs supérieures sont obtenues à des taux de peroxyde consommé identique.

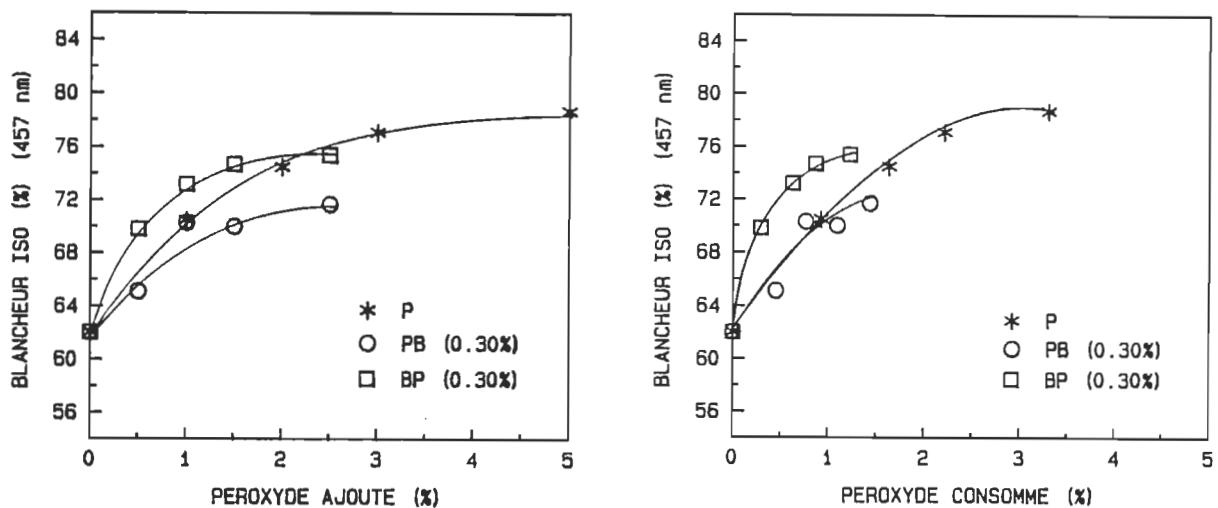


Figure 4.5 Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences P, PB et BP pour une charge de borohydrure de 0.3%

La séquence PB possède peu d'avantage sur la séquence P pour une même consommation de peroxyde. De plus faible gain de blancheur sont obtenu comparativement à la séquence P. (tableau 4.3)

Tableau 4.3 Gain de blancheur des séquences BP, PB et P

Séquence	Gain de blancheur	Peroxyde consommé (%)	Peroxyde ajouté (%)
BP (0.3%)	13.4	1.25	2.50
PB (0.3%)	9.7	1.25	2.50
P	10.3	1.25	1.33

4.1.2.2- Effet sur les couleurs

A la figure 4.6, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de peroxyde consommé.

Pour des consommations de peroxyde inférieures à 1.5% l'on observe que l'addition du borohydrure en premier stade (BP) résulte en des luminosités (L^*) plus élevées que pour le blanchiment en un stade (P). Cependant la séquence PB donne une diminution de la luminosité de 1.5 points comparativement à la séquence P. Le plateau de luminosité de la séquence BP toutefois est similaire à la séquence P; à des consommations de peroxyde supérieures à 1.5%

L'utilisation du borohydrure en deuxième stade (PB) contribue à atténuer la teinte verte (a^*) des papiers par rapport à la séquence P. Cependant la séquence utilisant le borohydrure en premier stade (BP) n'apporte aucun bénéfice et même accentue la teinte verte des pâtes.

L'utilisation du borohydrure avec le peroxyde diminue la teinte jaune des pâtes (b*) par rapport à la séquence P. La séquence BP est plus efficace que la séquence PB.

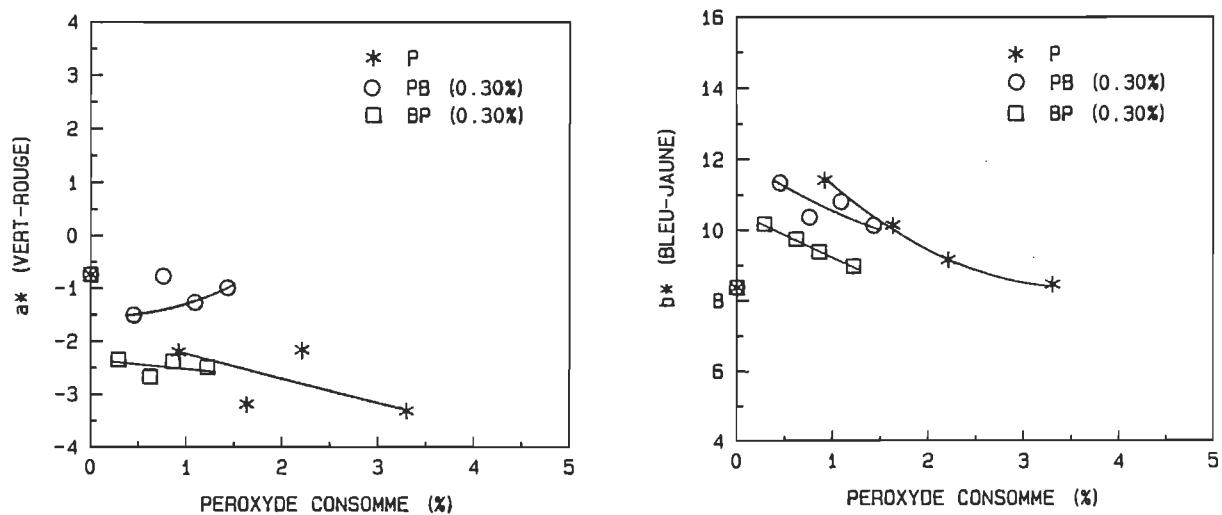
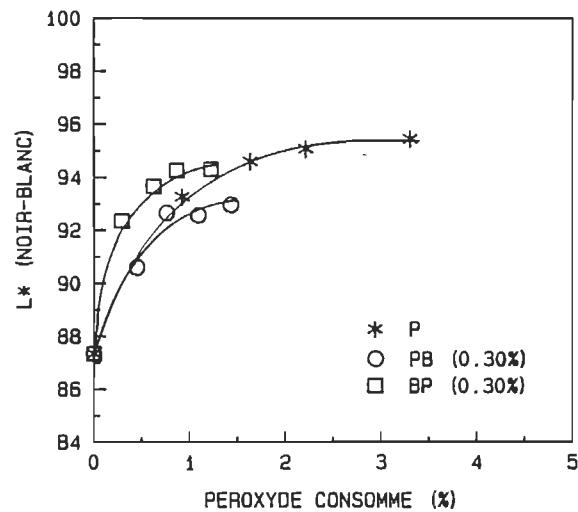


Figure 4.6 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour les séquences P, PB et BP pour une charge de borohydrure de 0.3%

4.1.3- Blanchiment en trois stades : PBP et BPP

Le but de l'étude sur le blanchiment en trois stades avec le borohydrure de sodium et le peroxyde était de déterminer si des blancheurs supérieures pouvaient être obtenues comparativement au blanchiment au peroxyde en deux stades. Nous avons aussi évalué l'impact de l'ordre d'addition des agents de blanchiment i.e. si le stade de borohydrure de sodium devrait précéder les deux stades de peroxyde (BPP) ou prendre place entre les deux stades de peroxyde (PBP). Dans un premier temps, nous avons établi la charge optimale de borohydrure à utiliser pour les séquences BPP et PBP. Dans un deuxième temps, nous avons déterminé la séquence optimale par rapport à la séquence de blanchiment en deux stades avec le peroxyde (PP).

Nous avons effectué une série de blanchiment avec le borohydrure avec des charges variant de 0.01% à 0.5%, il fut déterminé qu'une charge de 0.3% en borohydrure était requise pour obtenir des gains de blancheur maximal qui sont supérieurs au blanchiment au peroxyde en deux stades (PP). (tableau 4.4)

Tableau 4.4 Blancheur pour les séquences PBP et BPP

Séquence PBP		Blancheur ISO				
Borohydrure ajouté (%)	Peroxyde ajouté (%)	0	1.0	2.0	3.0	5.0
0.00	62.0	68.8	72.9	75.9	78.5	
0.01	62.0	69.6	73.6	76.6	77.9	
0.03	62.0	69.3	73.8	76.5	78.2	
0.05	62.0	70.3	74.2	76.8	78.1	
0.10	62.0	71.2	74.9	76.1	78.8	
0.30	62.0	72.3	76.6	77.9	79.0	
0.50	62.0	72.3	76.7	76.8	79.0	

Séquence BPP		Blancheur ISO				
Borohydrure ajouté (%)	Peroxyde ajouté (%)	0	1.0	2.0	3.0	5.0
0.00	62.0	68.8	72.9	75.9	78.5	
0.01	62.0	69.1	74.5	76.1	77.5	
0.03	62.0	69.4	74.8	76.0	77.2	
0.05	62.0	69.5	74.9	76.9	77.8	
0.10	62.0	71.9	75.6	76.9	78.5	
0.30	62.0	74.3	76.9	77.8	78.2	
0.50	62.0	74.4	76.3	77.5	77.8	

4.1.3.1- Effet sur la blancheur ISO

Les résultats du tableau 4.4 démontrent que pour les séquences PBP et BPP qu'une charge élevée de borohydrure permet d'atteindre le plateau de blancheur à des charges de peroxyde moindre en plus de permettre d'obtenir des valeurs de blancheur plus élevé à un même taux de peroxyde ajouté.

Lorsque la charge de borohydrure de sodium (NaBH_4) est de 0.03%, les séquences PBP et PP donnent sensiblement les mêmes résultats de blancheur. Cependant dans la littérature ⁽³⁴⁾, l'on rapporte des blancheurs supérieures pour de telle charge avec la séquence PBP. L'on observe par contre au tableau des bénéfices d'associer à une charge de 0.03% de borohydrure de sodium (NaBH_4) pour la séquence BPP.

Les résultats de la figure 4.7 montrent les bénéfices d'utiliser un stade de borohydrure avec le peroxyde par rapport au peroxyde en deux stades (PP) compte tenu des hauts niveaux de blancheur et de la consommation totale de peroxyde. Des valeurs de 78 à 80 % de blancheur ISO sont obtenues pour des consommation de peroxyde comprises entre 2 et 3.5%. Cependant les résultats obtenus avec la séquence BPP sont supérieurs à ceux de la séquence PBP. Pour une blancheur donnée, le borohydrure diminue la consommation totale de peroxyde. La séquence BPP permet des réductions de peroxyde des plus appréciables. (tableau 4.5)

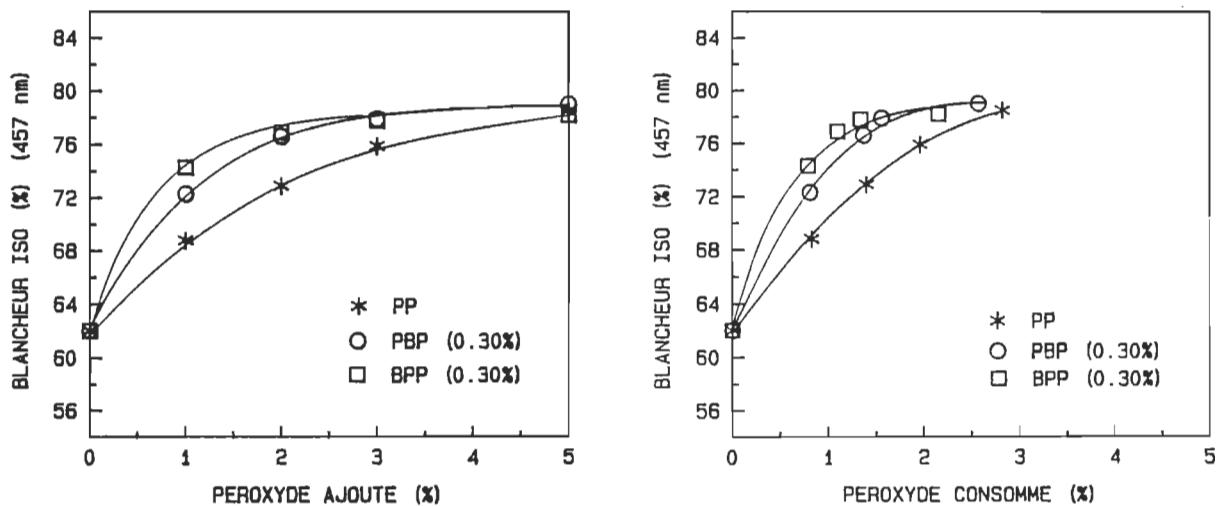


Figure 4.7 Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, PBP et BPP pour une charge de borohydure de 0.3%

Tableau 4.5 Résultats de peroxyde consommé et ajouté pour les séquences PP, PBP et BPP pour une blancheur ISO de 76% (charge de borohydre de 0.3%)

Séquence	Peroxyde consommé (%)	Peroxyde ajouté (%)
PP	2.00	3.05
PBP	1.25	1.79
BPP	1.00	1.68

4.1.3.2- Effet sur les couleurs

A la figure 4.8, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de peroxyde consommé.

Toutes les séquences atteignent un plateau de luminosité (L^*) similaire à de hautes consommations de peroxyde. Cependant la séquence utilisant le borohydrure en premier stade (BPP) atteint le plateau de luminosité (L^*) plus rapidement.

La séquence utilisant le borohydrure en deuxième stade (PBP) permet d'atténuer la teinte verte de la pâte plus efficacement que les séquence BPP et PP (a^* est plus faible). La séquence BPP donne une intensité de la teinte verte similaire à la séquence PP.

L'addition d'un stade réducteur permet d'atténuer la teinte jaune plus efficacement que la peroxyde en deux stades (PP) et ce pour une même consommation de peroxyde (b^* est plus faible). L'utilisation du borohydrure en premier stade (BPP) plutôt qu'en deuxième stade (PBP) est plus efficace.

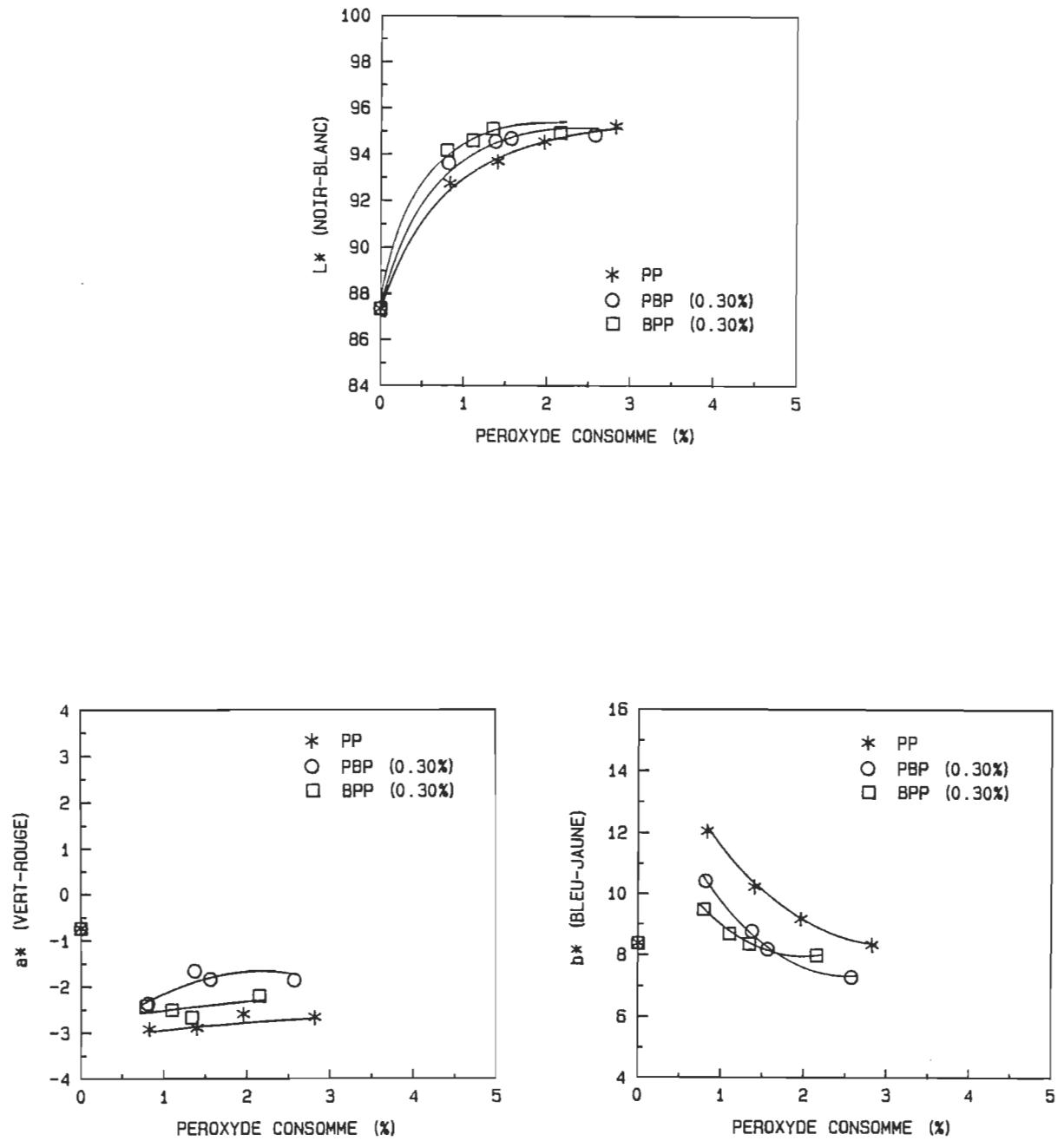


Figure 4.8 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour les séquences PP, PBP et BPP pour une charge de borohydrure de 0.3%

4.2- Optimisation de la charge d'hydrosulfite de sodium dans le blanchiment en un ou plusieurs stades avec le peroxyde

4.2.1- Blanchiment en un stade : Y

La figure 4.9 illustre la relation entre la blancheur ISO et la charge d'hydrosulfite ajoutée. Pour une charge de 1.5% d'hydrosulfite de sodium, un gain de blancheur de 6.3 points est obtenu. Ces résultats sont en accord avec ceux retrouvés dans la littérature pour des conditions expérimentales similaires⁽²³⁾. Le tableau 4.6 donne les gains de blancheur obtenus pour différentes charges d'hydrosulfite.

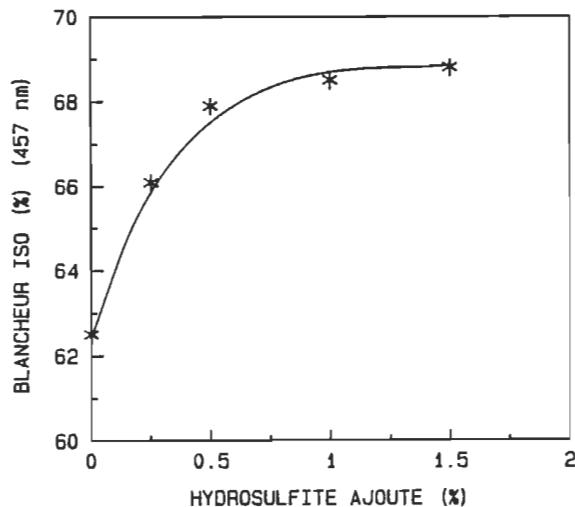


Figure 4.9 Relation entre la blancheur ISO et la charge d'hydrosulfite ajouté

Tableau 4.6 Gain de blancheur pour différentes charges d'hydrosulfite

charge Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	gain de blancheur
0.25	3.6
0.50	5.4
1.00	6.0
1.50	6.3

Les résultats des coordonnées de couleur L*, a*, b* sont illustrés à la figure 4.10. L'augmentation de la charge d'hydrosulfite permet d'augmenter la luminosité (L*), et à peu d'influence sur la teinte verte et la teinte jaune de la pâte.

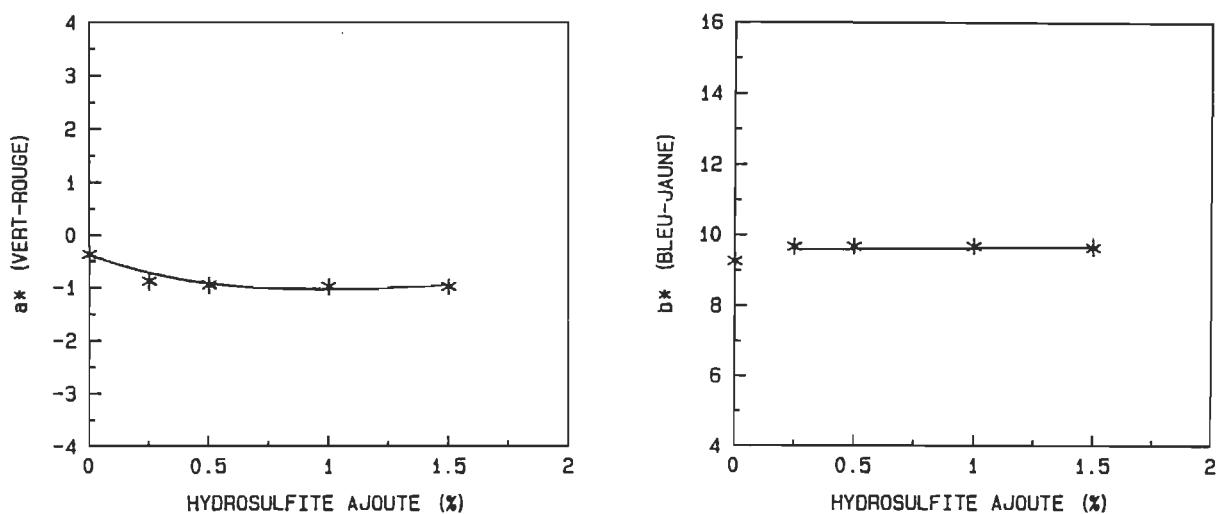
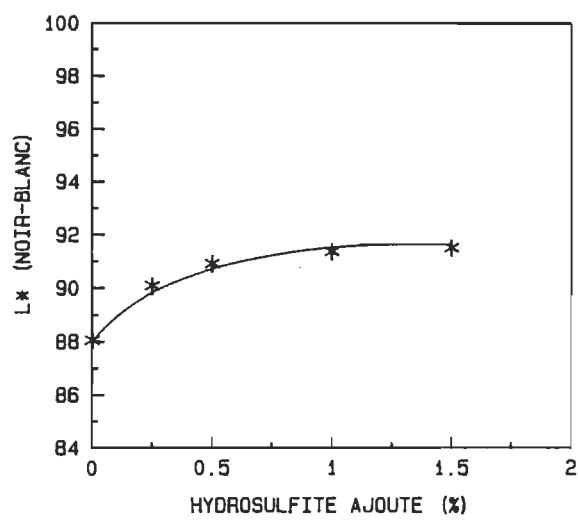


Figure 4.10 Cordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour la séquence Y

4.2.2- Blanchiment en deux stades : PY ou YP

Le but de l'étude sur le blanchiment en deux stades avec l'hydrosulfite de sodium et le peroxyde était de déterminer si des blancheurs supérieures pouvaient être obtenues comparativement au blanchiment au peroxyde en un stade. Nous avons aussi évalué l'impact de l'ordre d'addition des agents de blanchiment i.e. si le stade d'hydrosulfite de sodium devrait précéder ou succéder au stade de peroxyde d'hydrogène. Nous avons effectué une série de blanchiment avec l'hydrosulfite avec des charges de 0.5% et de 1.0%. Il fut déterminé que dans les conditions expérimentales choisies que des gains de blancheur obtenu avec des charges de 1.0% d'hydrosulfite n'étaient que très légèrement supérieurs à ceux obtenus avec 0.5% d'hydrosulfite. Nous avons donc choisi d'illustrer les résultats obtenus avec une charge de 0.5%. (tableau 4.7)

Tableau 4.7 Blancheur pour les séquences PY et YP

Séquence PY		Blancheur ISO					
		Peroxyde ajouté (%)					
Hydrosulfite ajouté (%)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0	
0.00	62.0	66.5	70.5	72.9	76.0	78.2	
0.50	62.5	71.4	73.0	75.2	76.5	77.5	
1.00	62.5	71.7	74.5	75.7	76.4	77.4	

Séquence YP		Blancheur ISO					
		Peroxyde ajouté (%)					
Hydrosulfite ajouté (%)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0	
0.00	62.0	66.5	70.5	72.9	76.0	78.2	
0.50	62.5	68.8	73.3	74.0	74.7	77.0	
1.00	62.5	69.9	72.7	74.0	74.8	76.7	

4.2.2.1- Effet sur la blancheur ISO

Les résultats de la figure 4.11 sont en accord avec des études antérieures de la littérature⁽²⁰⁻²²⁾ et confirment que la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) est préférable à la séquence hydrosulfite-peroxyde (YP); car elle permet d'obtenir un gain de blancheur supérieur à un même taux de peroxyde consommé. Pour une consommation de peroxyde de 1.25%, les gains de blancheur sont de 14.5, 13.2 et 10.3 points pour les séquences PY, YP et P respectivement. Certains auteurs⁽²⁰⁻²²⁾ ont conclu précédemment que les gains de blancheur

obtenus pour chacun des stades de blanchiment au peroxyde et à l'hydrosulfite (PY) étaient additifs. Nos résultats indiquent que les gains peuvent être additifs tant que le plateau de blancheur n'est pas atteint, mais qu'il en dépend aussi de l'ordre d'addition des agents de blanchiment (YP vs PY).

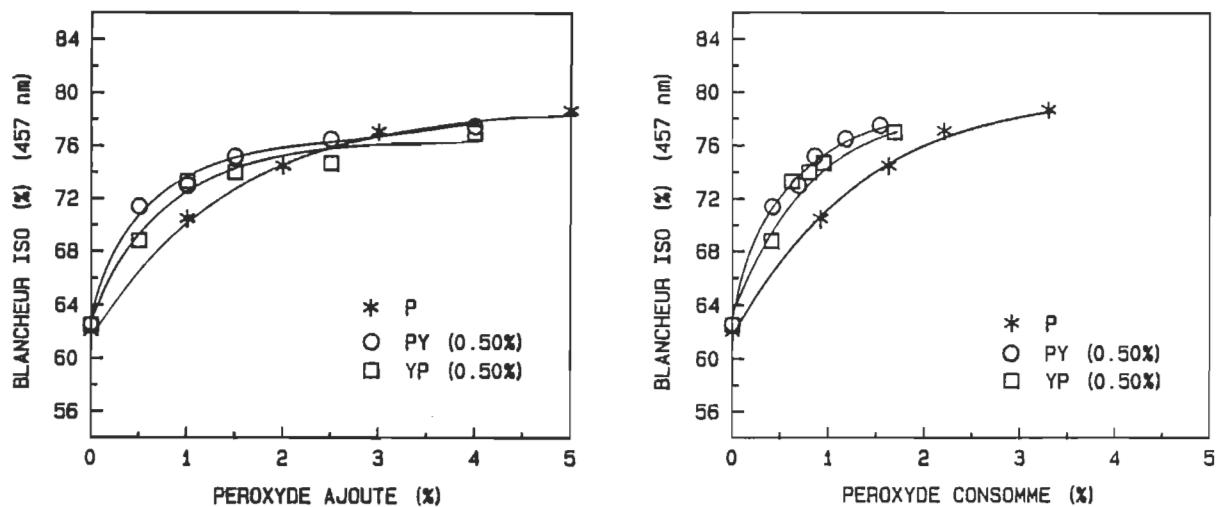


Figure 4.11 Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences P, PY et YP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

4.2.2.2- Effet sur les couleurs

A la figure 4.12, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de peroxyde consommé.

Pour des consommations de peroxyde inférieures à 1.5% l'on observe que

l'addition de l'hydrosulfite résulte en des luminosités (L^*) plus élevées que pour le blanchiment en un stade (P). Cependant l'utilisation de l'hydrosulfite en deuxième stade (PY) est plus efficace pour obtenir une luminosité (L^*) supérieure.

Les plateaux de luminosité des séquences PY et YP toutefois sont similaires à la séquence P; à des consommations de peroxyde supérieures à 1.5%

L'utilisation de l'hydrosulfite contribue à atténuer la teinte verte (a^*) des papiers par rapport à la séquence P. Cependant la séquence utilisant l'hydrosulfite en premier stade (YP) est plus efficace qu'en deuxième stade (PY).

L'utilisation de l'hydrosulfite avec le peroxyde diminue la teinte jaune des pâtes (b^*) par rapport à la séquence P. L'ordre d'utilisation de l'agent réducteur a peu d'effet; donc les séquences PY et YP atténuent la teinte jaune des pâtes d'une façon similaire.

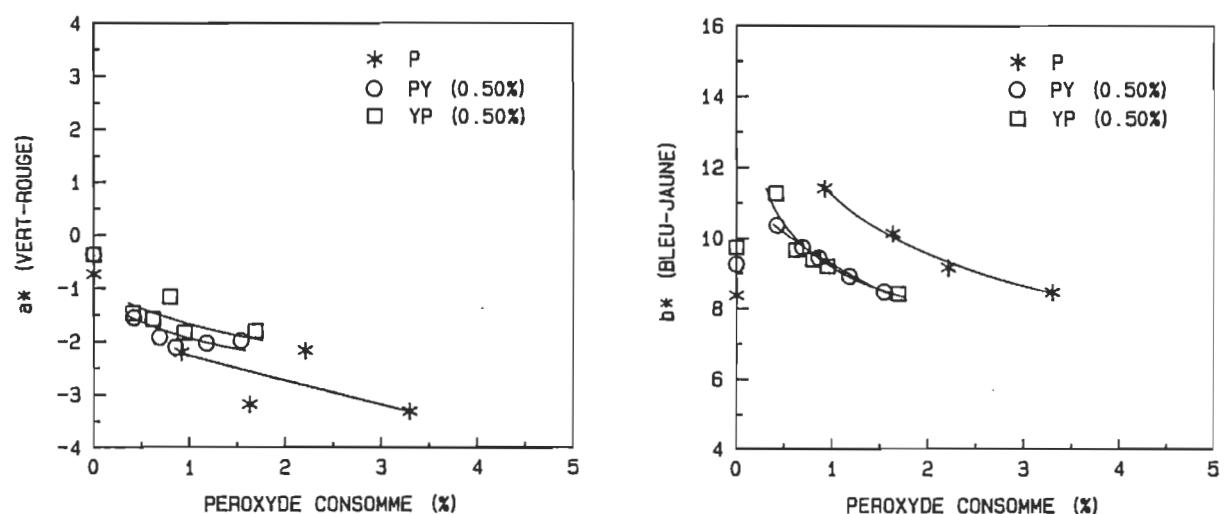
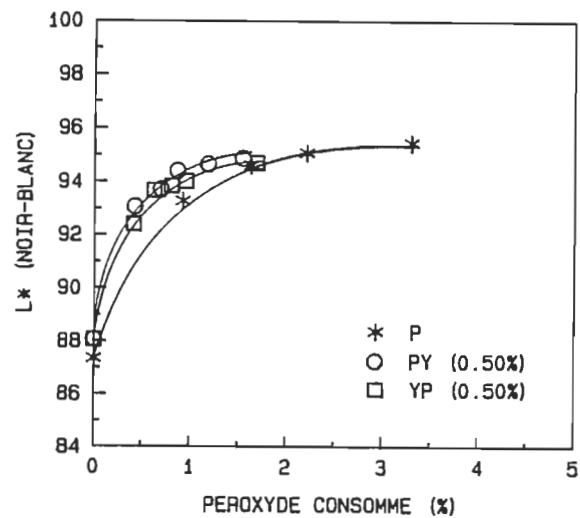


Figure 4.12 Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences P, PY et YP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

4.2.3- Blanchiment en trois stades : PPY ou PYP ou YPP

Le but de l'étude sur le blanchiment en trois stades avec l'hydrosulfite de sodium et le peroxyde était de déterminer si des blancheurs supérieures pouvaient être obtenues comparativement au blanchiment au peroxyde en deux stades. Nous avons aussi évalué l'impact de l'ordre d'addition des agents de blanchiment i.e. si le stade d'hydrosulfite de sodium devrait précéder les deux stades de peroxyde (YPP) ou prendre place entre les deux stades de peroxyde (PYP). De plus les séquences de blanchiment en trois stades permettent d'obtenir des niveaux de blancheur supérieurs. Dans un premier temps, nous avons établi la charge optimale d'hydrosulfite à utiliser pour les séquences YPP et PYP. Dans un deuxième temps, nous avons déterminé la séquence optimale par rapport à la séquence de blanchiment en deux stades avec le peroxyde (PP). Finalement la séquence optimale (YPP ou PYP) est comparée à la séquence PPY, soit la séquence où l'hydrosulfite est utilisé en troisième stade.

Nous avons effectué une série de blanchiment avec l'hydrosulfite avec des charges de 0.5% et de 1.0% et il fut déterminé que les gains de blancheur obtenus avec une charge de 1.0% d'hydrosulfite n'étaient que très légèrement supérieurs à ceux obtenus avec 0.5% d'hydrosulfite. Nous avons donc choisi d'illustrer les résultats pour une charge de 0.5%. (tableau 4.8)

4.2.3.1- Effet sur la blancheur ISO

Les résultats de la figure 4.13 montrent les bénéfices d'utiliser un stade d'hydrosulfite avec le peroxyde par rapport au blanchiment au peroxyde en deux stades (PP) compte tenu des hauts niveaux de blancheur et de la consommation totale de peroxyde. Des valeurs de 78% à 80% de blancheur ISO sont obtenues pour des consommations de peroxyde comprises entre 2 et 3.5 %. Les résultats obtenus avec la séquence YPP sont supérieurs à ceux de la séquence PYP. De plus l'hydrosulfite diminue la consommation totale de peroxyde pour une blancheur donnée.

Tableau 4.8 Blancheur pour les séquences PYP et YPP

Séquence PYP		Blancheur ISO					
Hydrosulfite ajouté (%)	Peroxyde ajouté (%)	0.0	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0
0.00		62.0	68.8	72.9	75.9	78.5	---
0.50		62.5	69.1	74.6	76.9	77.5	79.7
1.00		62.5	73.1	75.8	76.6	78.2	80.0
Séquence YPP		Blancheur ISO					
Hydrosulfite ajouté (%)	Peroxyde ajouté (%)	0.0	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0
0.00		62.0	68.8	72.9	75.9	78.5	---
0.50		62.5	71.7	75.7	77.0	78.9	79.6
1.00		62.5	71.4	75.7	76.8	79.0	80.5

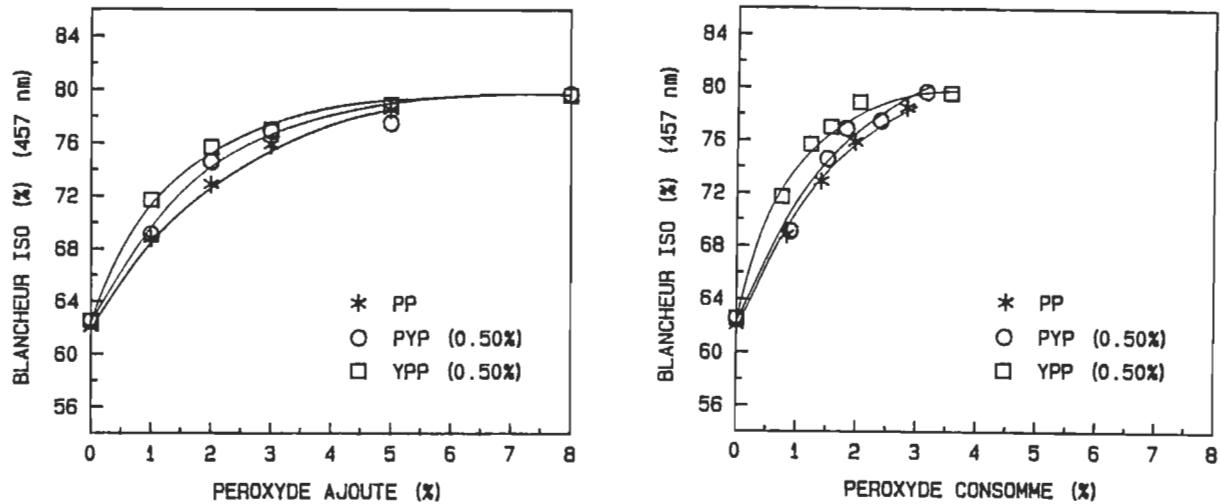


Figure 4.13 Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, PYP et YPP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

Puisque l'hydrosulfite était plus efficace en premier stade qu'en deuxième stade dans un blanchiment en 3 stades, nous avons comparé ultérieurement les séquences PP et YPP avec la séquence PPY tel que proposée par Tibbling⁽³⁵⁾. Les résultats sont illustrés à la figure 4.14. Il est démontré qu'il est préférable d'utiliser l'hydrosulfite en premier stade puisque des gains de blancheur supérieurs sont obtenus à une consommation de peroxyde identique et que les blancheurs maximales sont plus élevées.

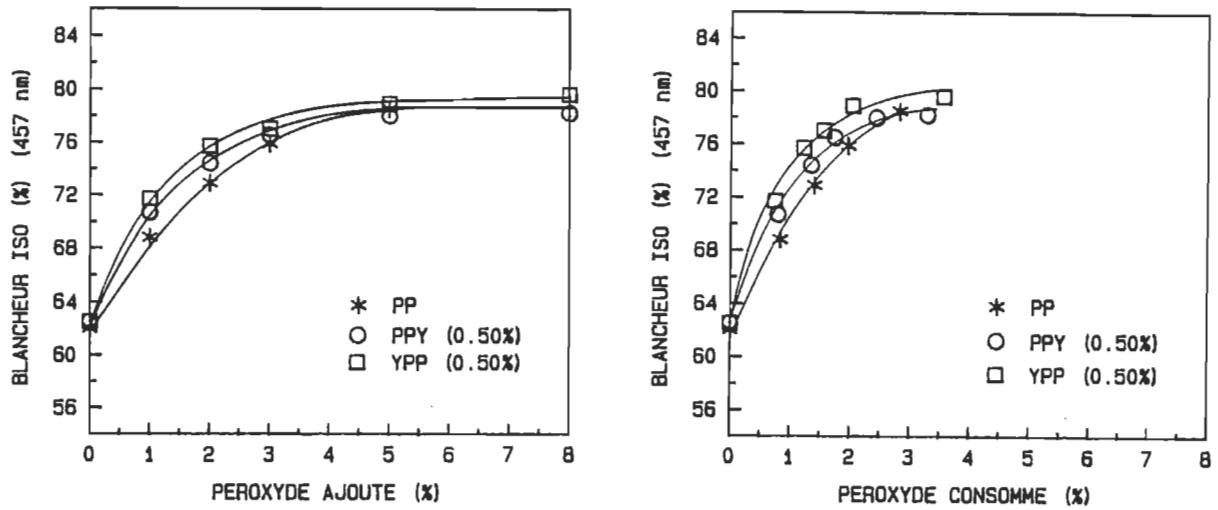


Figure 4.14 Relation entre la blancheur ISO et la charge de peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, YPP et PPy pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

4.3.2.2- Effet sur les couleurs

A la figure 4.15, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de peroxyde consommé.

Toutes les séquences atteignent un plateau de luminosité (L^*) similaire à de hautes consommations de peroxyde. Cependant la séquence utilisant l'hydrosulfite en premier stade (YPP) atteint le plateau de luminosité (L^*) à des charges de peroxyde inférieures.

La séquence utilisant l'hydrosulfite en deuxième stade (PYP) permet d'atténuer la teinte verte de la pâte plus efficacement que les séquences YPP et PP (a^* est plus faible). Cependant la séquence YPP permet d'atténuer la teinte verte de la pâte plus efficacement que la séquence PP.

L'addition d'un stade réducteur d'hydrosulfite à deux stades de blanchiment au peroxyde permet d'atténuer la teinte jaune des pâtes plus efficacement que le peroxyde seul utilisé en deux stades (PP) à une même consommation de peroxyde. L'utilisation de l'hydrosulfite en premier stade (YPP) plutôt qu'en deuxième stade (PYP) est plus efficace.

A la figure 4.16, l'on compare les séquences YPP et PPY au niveau des coordonnées de couleur Lab. Les résultats démontrent que la séquence utilisant l'hydrosulfite en premier stade (YPP) donne des valeurs de luminosité (L^*) légèrement supérieure à la séquence utilisant l'hydrosulfite en troisième stade (PPY). Au niveau de l'axe vert-rouge (a^*), la séquence utilisant l'hydrosulfite en troisième stade est préférable compte tenu de la teinte verte des pâtes. Au niveau de l'axe bleu-jaune (b^*), les résultats indiquent que la séquence utilisant l'hydrosulfite en premier stade (YPP) est la plus efficace compte tenu de l'atténuation de la teinte jaune des pâtes.

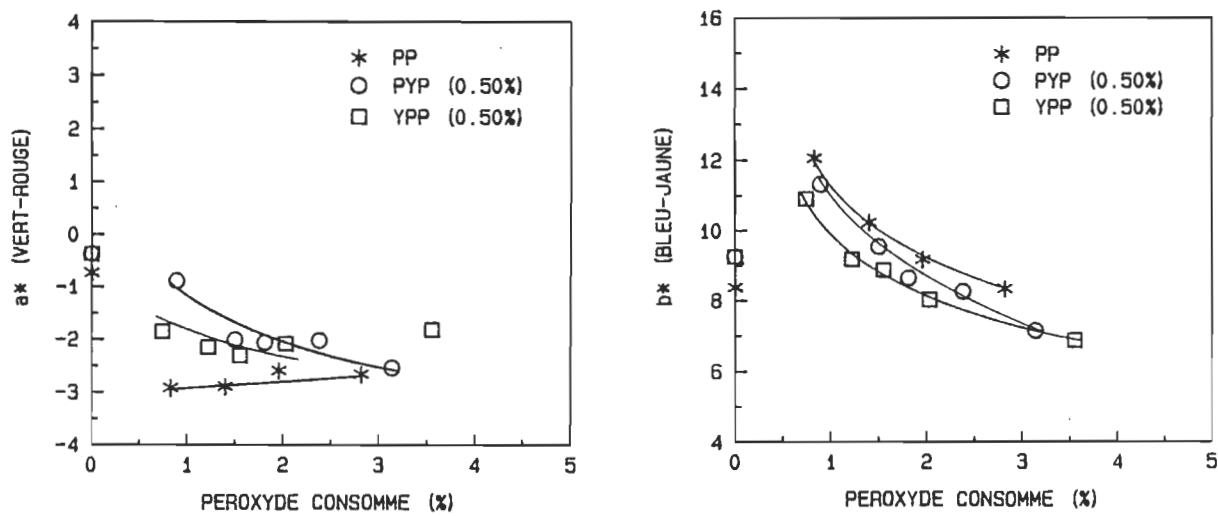
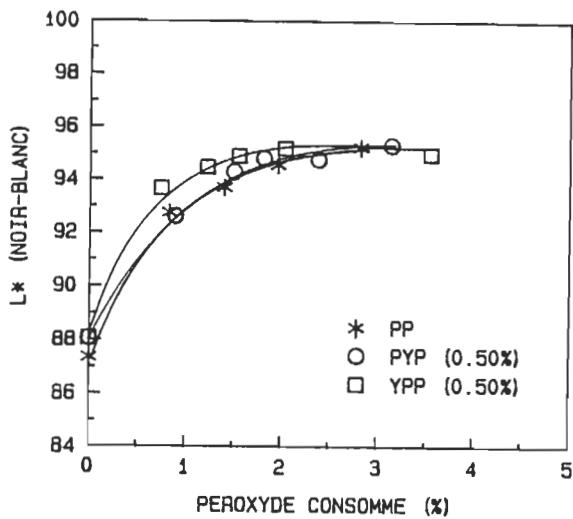


Figure 4.15 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour les séquences PP, PYP et YPP pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

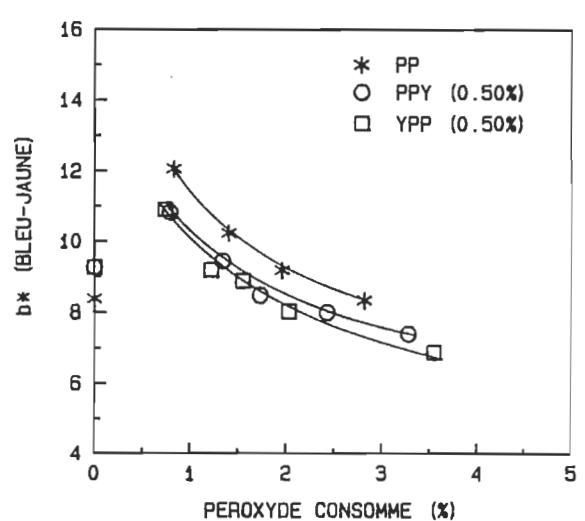
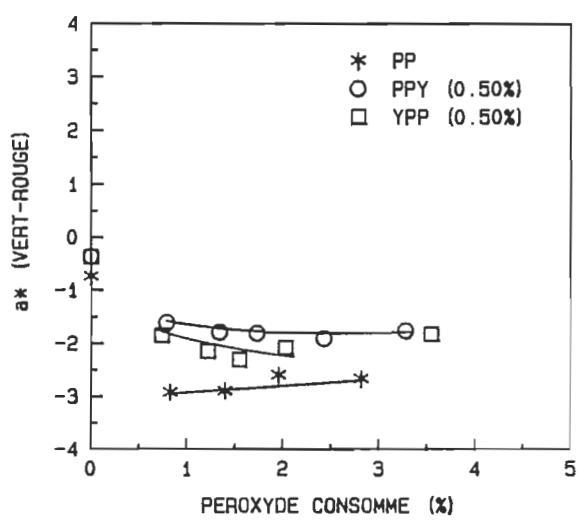
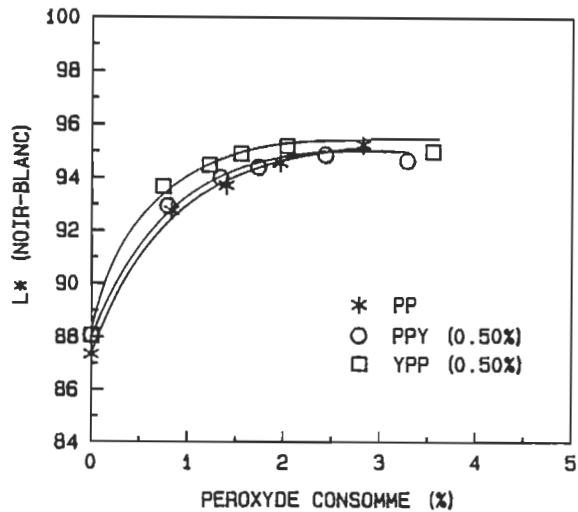


Figure 4.16 Cordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences PP, YPP et PPY pour une charge d'hydrosulfite de 0.5%

4.3- Comparaison des agents de blanchiment

Dans cette section, nous avons comparé les bénéfices d'associer à l'utilisation de deux agents réducteurs (borohydure et hydrosulfite) et d'un agent oxydant (peroxyde) servant au blanchiment en un stade ou en plusieurs stades.

4.3.1- Blanchiment en un stade (P, B, Y)

Pour les charges maximales d'agent chimique que nous avons utilisées, le peroxyde permet d'obtenir le plus grand gain de blancheur (16.7 points). L'hydrosulfite permet d'obtenir un gain de blancheur plus appréciable supérieur qu'avec le borohydure; des gains de 6.3 points sont obtenus comparativement à 2.8 points. (figure 4.17)

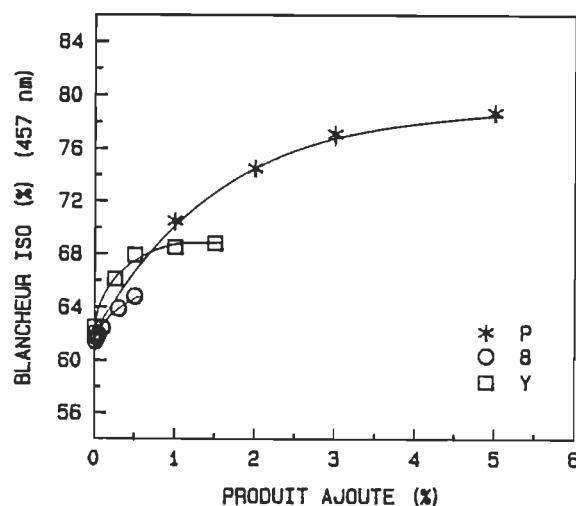


Figure 4.17 Relation entre la blancheur ISO et la charge d'agent chimique utilisé pour les séquences P, B et Y

A la figure 4.18, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en fonction de la charge d'agent chimique utilisé.

Le peroxyde permet d'obtenir une luminosité (L^*) supérieure comparativement au borohydrure ou à l'hydrosulfite. L'hydrosulfite donne une luminosité supérieure à celle du borohydrure pour une même charge d'agent réducteur utilisé. La luminosité plafonne pour le peroxyde et l'hydrosulfite à des charges supérieures à 3% et 1% respectivement.

Le peroxyde intensifie la teinte verte (a^*) de la pâte tandis que les deux agents réducteurs ont peu d'effet.

Il est à noter que l'utilisation de n'importe quel agent de blanchiment accentue la teinte jaune des pâtes par rapport à la pâte non blanchie prétraitée. Le peroxyde est le seul agent de blanchiment qui atténue la teinte jaune (b^*) de la pâte avec une augmentation de la charge utilisée. L'hydrosulfite a peu d'effet (figure 4.10) et le borohydrure intensifie la teinte jaune des pâtes (figure 4.3).

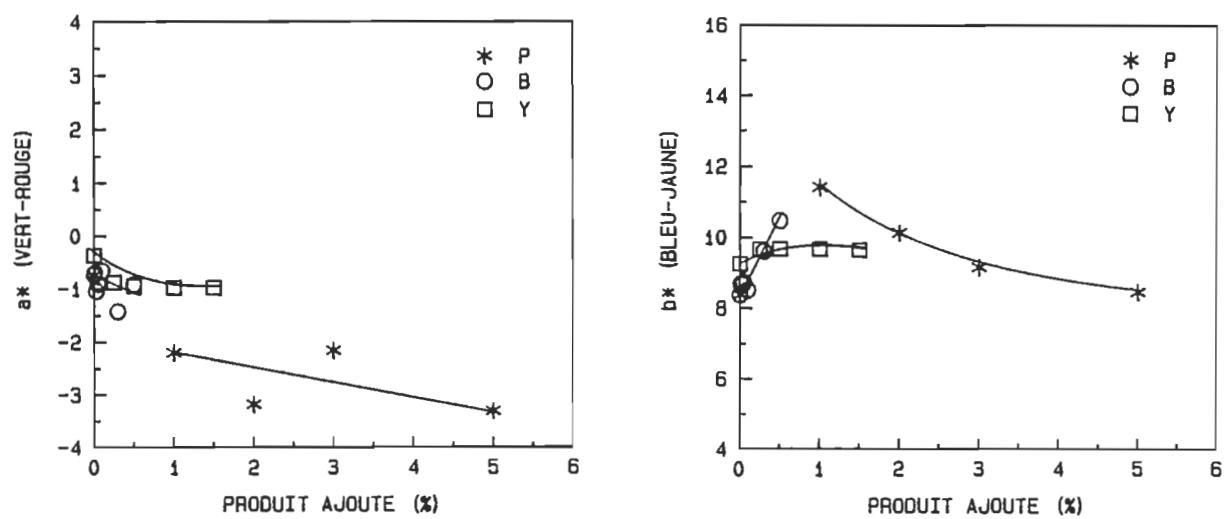
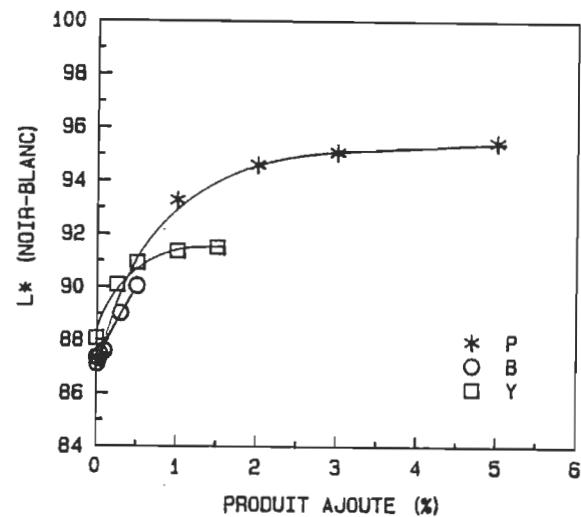


Figure 4.18 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour les séquences P, B et Y

4.3.2- Blanchiment en deux stades (PY, BP)

Dans cette section, nous comparons les séquences les plus avantageuses utilisant un agent réducteur combiné avec le peroxyde. Pour l'hydrosulfite, il fut déterminé à la section 4.2.2 que la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) avec une charge d'agent réducteur de 0.5% était supérieure à la séquence hydrosulfite-peroxyde (YP). Pour le borohydrure, il fut déterminé à la section 4.1.2 que la séquence borohydrure-peroxyde (BP) avec une charge d'agent réducteur de 0.3% était supérieure à la séquence peroxyde-borohydrure (PB).

La figure 4.19 illustre les résultats de blancheur pour les séquences P, BP et PY. Il nous apparaît que l'hydrosulfite est supérieur au borohydrure dans le blanchiment en 2 stades avec le peroxyde, puisque pour une même charge de peroxyde consommé de meilleures blancheurs finales sont obtenues. La séquence PY donne une blancheur de 76.5% ISO pour une consommation de peroxyde de 1.18%, alors que la séquence BP donne une blancheur de 75.4% ISO pour une consommation de peroxyde de 1.22%. Ces conclusions sont en accord avec celles de Lachenal, Bourson et Lachapelle suite à leurs études²⁴⁻
²⁶⁾.

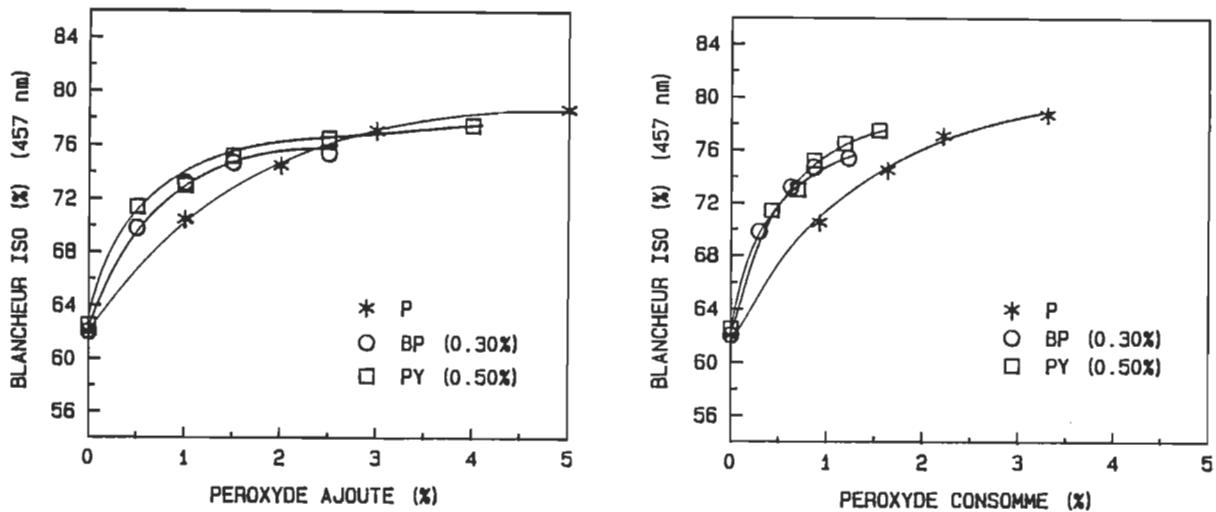


Figure 4.19 Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé dans une comparaison de deux agents réducteurs (B et Y) combinés avec le peroxyde en un stade

A la figure 4.20, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en fonction du peroxyde consommé. Pour une consommation de peroxyde supérieure à 1.5%, l'on obtient des luminosités (L^*) similaires avec les séquences BP, PY et P.

Toutefois, les séquences BP et PY permettent d'atteindre ce plateau à des charges de peroxyde inférieures aux autres séquences.

La séquence PY est supérieure à la séquence BP quant à l'atténuation de la

teinte verte (a^*) de la pâte. Il faut noter cependant que la séquence BP n'apporte aucun bénéfice par rapport au peroxyde en un stade (P). Elle contribue même à intensifier la teinte verte de la pâte.

La séquence BP atténue plus efficacement la teinte jaune (b^*) de la pâte comparativement à la séquence PY. Cependant l'utilisation d'un agent réducteur (borohydrure ou hydrosulfite) combiné avec le peroxyde contribue à une plus grande atténuation de la teinte jaune par rapport au peroxyde en un stade (P).

Donc la séquence PY est la séquence la plus efficace de toutes les séquences évaluées (P, YP, PY, BP, et PB) compte tenu des gains de blancheur, de l'augmentation de la luminosité, de l'atténuation des teintes verte et jaune des papiers.

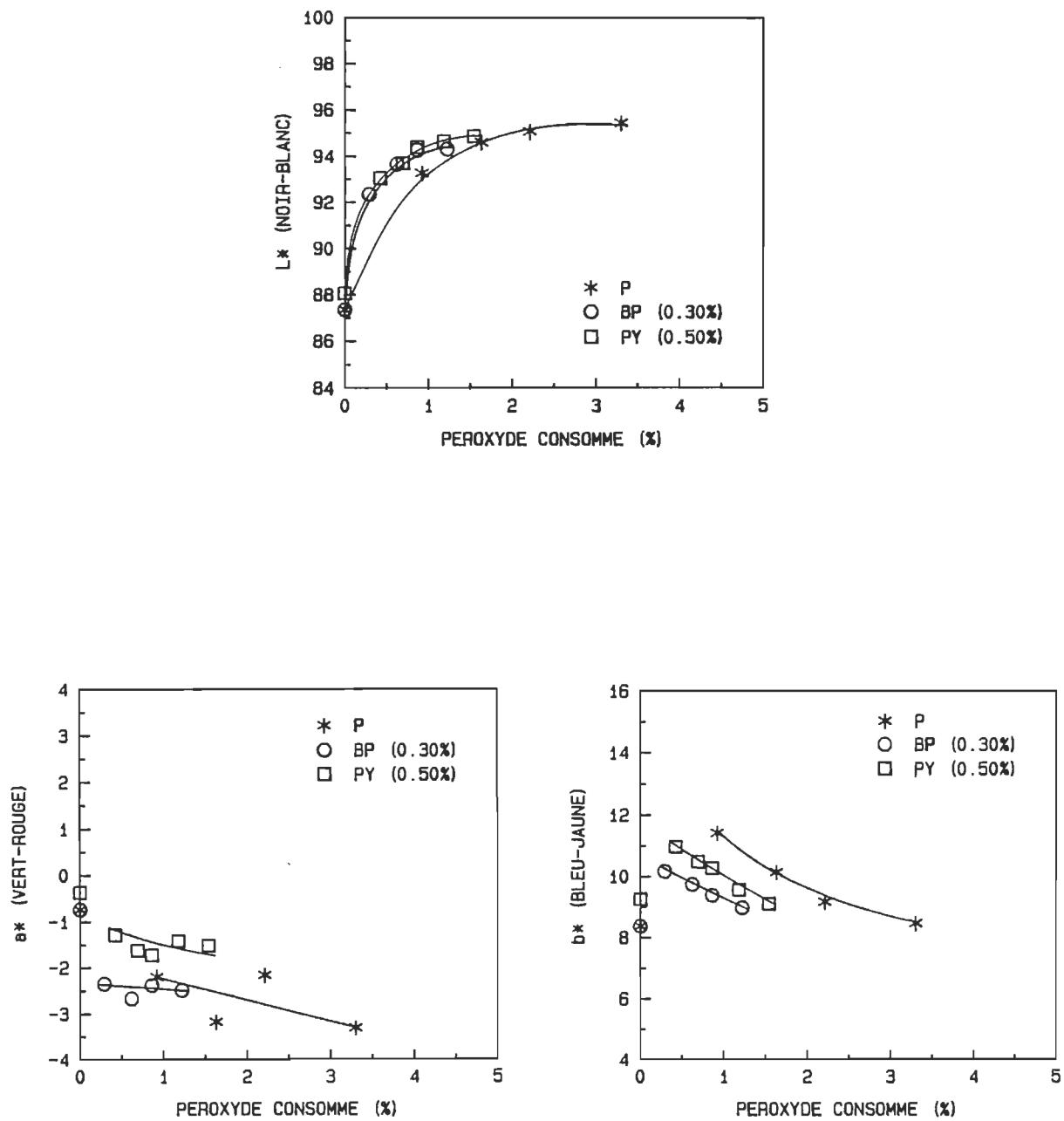


Figure 4.20 Cordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour les séquences P, BP et PY

4.3.3- Blanchiment en trois stades

4.3.3.1- Comparaison des séquences BPP et YPP

Dans cette section, nous comparons les séquences les plus avantageuses utilisant un agent réducteur combiné avec le peroxyde en trois stades. Pour l'hydrosulfite, il fut déterminé à la section 4.2.3 que la séquence hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (YPP) avec une charge d'agent réducteur de 0.5% était supérieure aux séquences PYP et PPY. Pour le borohydrure, il fut déterminé à la section 4.1.3 que la séquence borohydrure-peroxyde-peroxyde (BPP) avec une charge d'agent réducteur de 0.3% était supérieure à la séquence PBP.

La figure 4.21 démontre que, pour une consommation de peroxyde inférieure à 1.5%, la séquence BPP permet d'obtenir des niveaux de blancheurs supérieurs à ceux de la séquence YPP. Cependant la séquence YPP permet d'atteindre un plateau de blancheur plus élevé que la séquence BPP. Il est probable qu'un tel phénomène soit observé à cause de la haute charge d'hydroxyde de sodium présente lors du blanchiment combiné avec le peroxyde et le borohydrure.

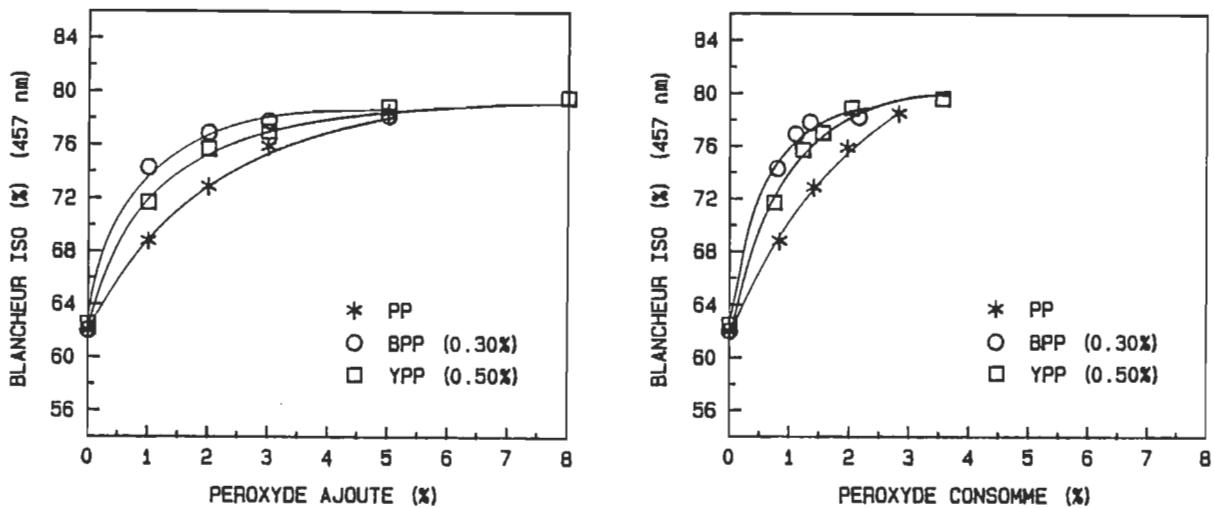


Figure 4.21 Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé dans une comparaison de deux agents réducteurs (B et Y) combinés avec le peroxyde en deux stades

A la figure 4.22, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphiques en fonction du peroxyde consommé.

Les séquences YPP et BPP obtiennent un plateau de luminosité (L^*) similaire au peroxyde en deux stades, mais la séquence BPP requiert moins de peroxyde consommé.

La séquence YPP atténue la teinte verte (a^*) plus efficacement que la séquence BPP. Cependant l'on observe l'inverse quant à l'atténuation de la

teinte jaune (b^*). Toutefois les deux séquences, YPP et BPP, atténuent les teintes verte et jaune des papiers plus efficacement que le peroxyde en deux stades (PP).

La séquence YPP est la plus efficace de toutes les séquences évaluées (PP, PYP, YPP, PBP, BPP) compte tenu des gains de blancheur, de l'augmentation de la luminosité et de l'atténuation des teintes verte et jaune des papiers.

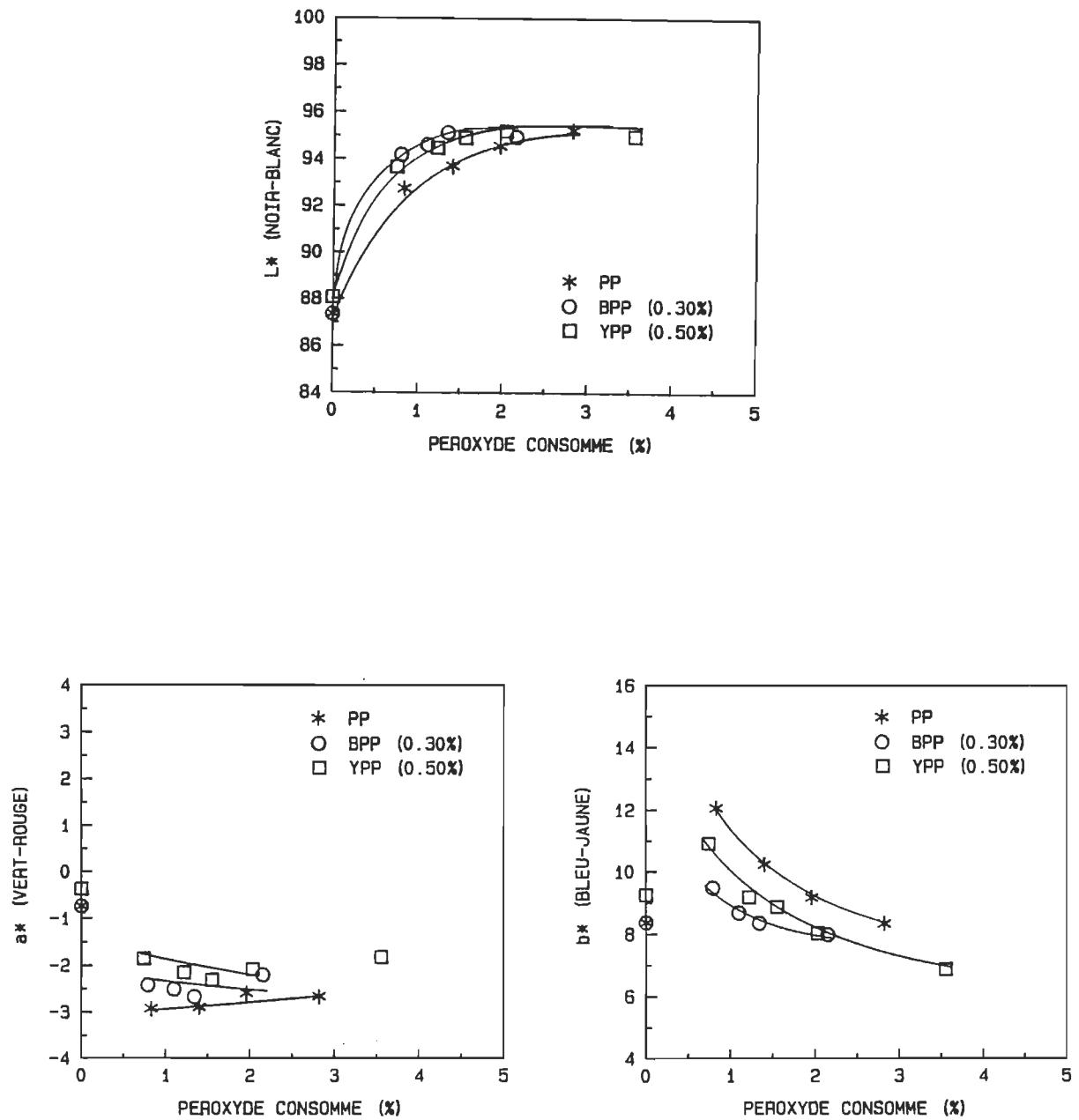


Figure 4.22 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour les séquences PP, BPP et YPP

4.3.3.2- Comparaison des séquences YPP et BPY

Dans cette section nous comparons la séquence BPY de Loras⁽²⁶⁾ avec les séquences YPP et PP. Il est intéressant de noter que la combinaison des séquences optimales dans le blanchiment en deux stades soit BP et PY donne la séquence BPY. Les résultats illustrés à la figure 4.23 confirment la supériorité de la séquence BPY sur les autres séquences puisque des gains de blancheur supérieurs sont obtenus à un niveau de consommation de peroxyde donné et que les blancheurs maximales obtenues sont plus élevées.

Une blancheur maximale de 80.5% ISO est obtenue avec 2.3% de peroxyde consommé. Ce résultat est inférieur à ceux publiés par Loras et Soteland⁽²⁶⁾ puisqu'ils ont obtenu une blancheur ISO de 88%. On note toutefois que la blancheur initiale de la pâte était de 5 points supérieure dans leur étude comparativement à celle que nous avons utilisée.

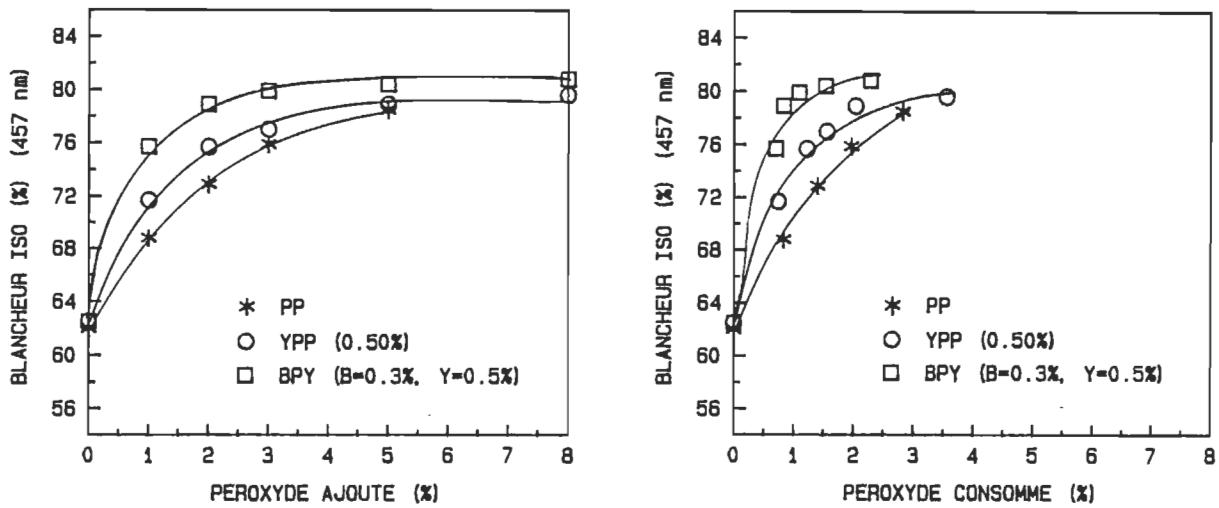


Figure 4.23 Relation entre la blancheur ISO et le peroxyde ajouté et consommé pour les séquences PP, YPP et BPY

Les résultats des coordonnées de couleur Lab sont illustrés à la figure 4.24 en fonction de la charge de peroxyde consommé identique. La séquence BPY donne une luminosité (L^*) légèrement supérieure à PP ou YPP à des charges de peroxyde consommé inférieures à 1.5%. L'on observe aussi une atténuation progressive des teintes vertes (a^*) et jaune (b^*) des pâtes dans l'ordre BPY > YPP > PP.

La séquence BPY est donc la plus avantageuse si l'on considère les gains de blancheur, la luminosité, la diminution de la teinte verte et jaune.

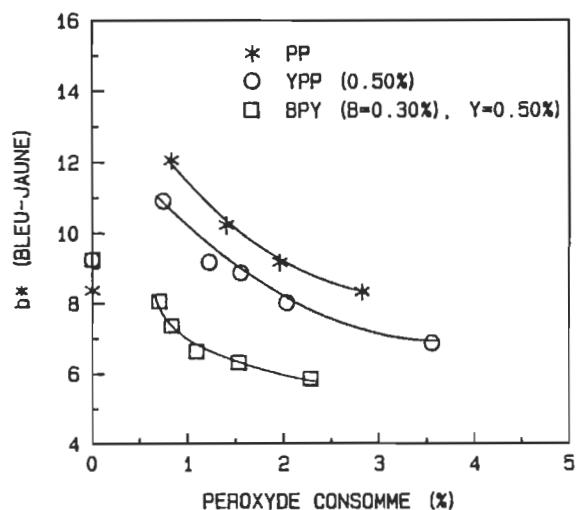
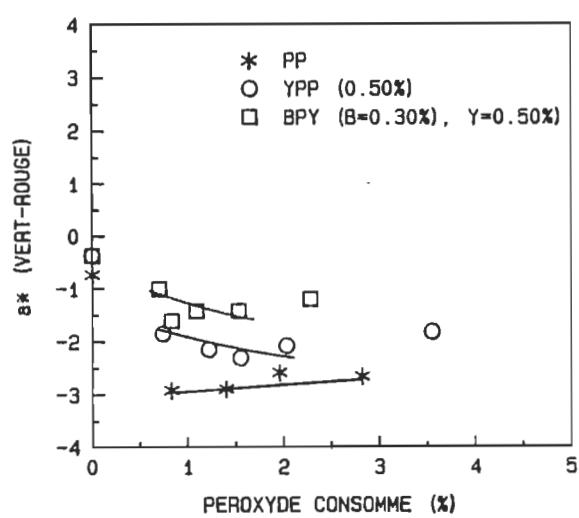
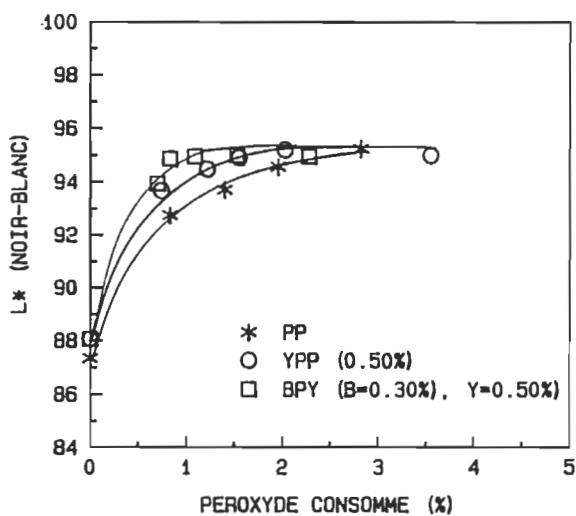


Figure 4.24 Cordonnées de couleur L*, a*, b* pour les séquences PP, YPP et BPY

4.4- Effet d'un colorant sur la blancheur et la teinte d'une pâte blanchie

Afin de promouvoir une utilisation plus répandue des pâtes chimico-thermomécaniques de sapin et d'épinette dans une gamme variée de produits papetiers la blancheur et la teinte de ces pâtes doivent être améliorées pour les rendre plus comparables aux pâtes kraft blanchies qu'elles doivent remplacer. Les procédés de blanchiment contribuent à augmenter la blancheur de la pâte et à atténuer les teintes verte et jaune de celle-ci. Cependant il subsiste un problème car la pâte PCTM blanchie de sapin et d'épinette possède encore une teinte jaune assez prononcée (tableau 4.9). L'utilisation d'un colorant bleu, soit le méthyl violet, permet par contre d'atténuer leur teinte jaune et leur teinte verte. Des colorants sont ainsi ajoutés de façon courante dans la fabrication de papier journal pour contrôler la teinte des papiers pour répondre aux critères de qualité du marché. Avec l'utilisation de ce colorant sur la pâte blanchie, nous déplaçons les coordonnées de couleur Lab. L'objectif est de rendre la teinte des pâtes PCTM comparable à la pâte Kraft blanchie. Le tableau 4.9 décrit la blancheur et les coordonnées de couleur Lab d'une pâte Kraft blanchie de résineux et de feuillus et de la pâte PCTM de sapin et d'épinette.

Tableau 4.9 Blancheur et coordonnées de couleur Lab de la pâte Kraft blanchie et d'une pâte PCTM de sapin et d'épinette

	KRAFT		PCTM
	Résineux	Feuillus	Sapin/Epinette
Blancheur ISO	88.6	89.5	78.5
L*	96.29	96.62	95.25
a*	-0.79	-0.69	-2.66
b*	1.72	1.50	8.33

Dans cette partie de notre étude, nous avons évalué l'effet du méthyl violet sur les propriétés optiques (ISO, L*, a*, b*) de pâtes qui furent blanchies par différents agents de blanchiment oxydant et réducteur selon les séquences P, PY, PP, YPP et BPY.

4.4.1- Séquence P

A la figure 4.25, les résultats de la blancheur ISO sont mis en graphique en fonction de la charge de méthyl violet, pour une pâte blanchie avec différentes charges de peroxyde ajouté en un stade (P). Ces résultats indiquent que l'augmentation de la charge de méthyl violet diminue légèrement la blancheur ISO de la pâte pour une charge de peroxyde inférieure à 3%. Cependant la perte de blancheur sera accentuée pour une charge de peroxyde supérieure à 3%. La perte de blancheur s'effectue rapidement car une faible charge de colorant provoque cet effet. De plus pour une charge de peroxyde de 8%, il y

a une perte de blancheur de 2.0 points approximativement.

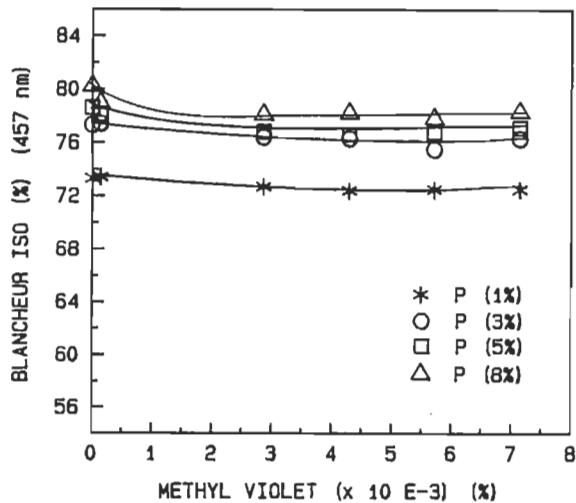


Figure 4.25 Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour différentes charges de peroxyde ajouté dans le blanchiment en un stade (P)

A la figure 4.26, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de méthyl violet, pour différentes charges de peroxyde ajouté en un stade de blanchiment.

Les résultats démontrent que l'utilisation du méthyl violet provoque une baisse considérable de la luminosité (L^*) quelque soit la charge de peroxyde utilisé. Une charge de méthyl violet de $7 \times 10^{-3}\%$ donne une diminution de luminosité

de 7 points approximativement pour une charge équivalente ou supérieure à 3% de peroxyde ajouté.

L'utilisation du méthyl violet contribue très efficacement à atténuer les teintes verte (a^* augmente) et jaune (b^* diminue) de la pâte blanchie. La teinte de la pâte se rapproche davantage de celles d'une pâte Kraft. Dans le but d'obtenir des valeurs égales à zéro pour les coordonnées a^* et b^* , la charge de colorant à utiliser sera inférieure pour une charge de peroxyde supérieure.

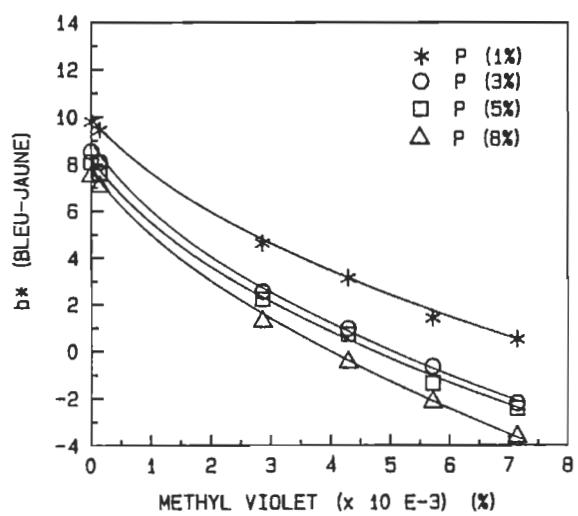
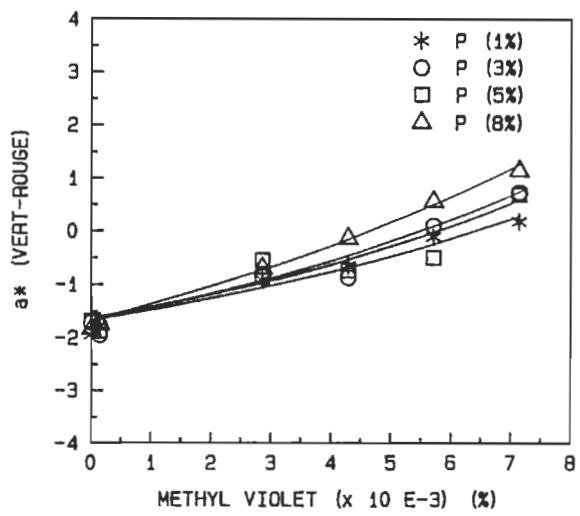
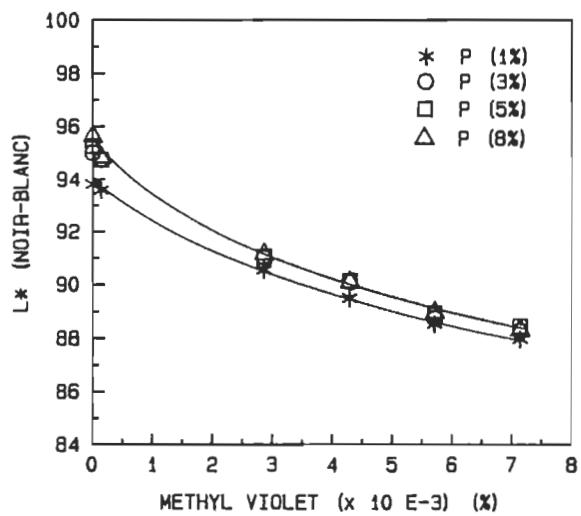


Figure 4.26 Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour la séquence P

4.4.2- Séquence PY

A la figure 4.27, les résultats de la blancheur ISO sont mis en graphique en fonction de la charge de méthyl violet, pour différentes charges de peroxyde ajouté dans le blanchiment en deux stades suivant la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY). La charge d'hydrosulfite est de 0.5%. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la charge de méthyl violet diminue légèrement la blancheur ISO de la pâte blanchie.

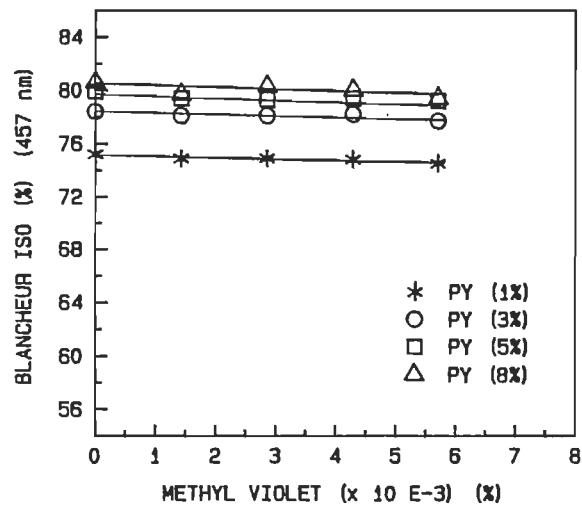


Figure 4.27 Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour différentes charges de peroxyde ajouté dans le blanchiment en deux stades selon la séquence PY

A la figure 4.28, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de méthyl violet, et ce pour différentes charges de peroxyde ajouté dans la séquence PY.

L'utilisation du méthyl violet provoque une diminution de la luminosité (L^*) quelque soit la charge de peroxyde ajouté. Cette perte de luminosité est de l'ordre de 3.5 points approximativement.

De plus ce colorant atténue les teintes verte (a^* augmente) et jaune (b^* diminue) de la pâte blanchie selon la séquence PY.

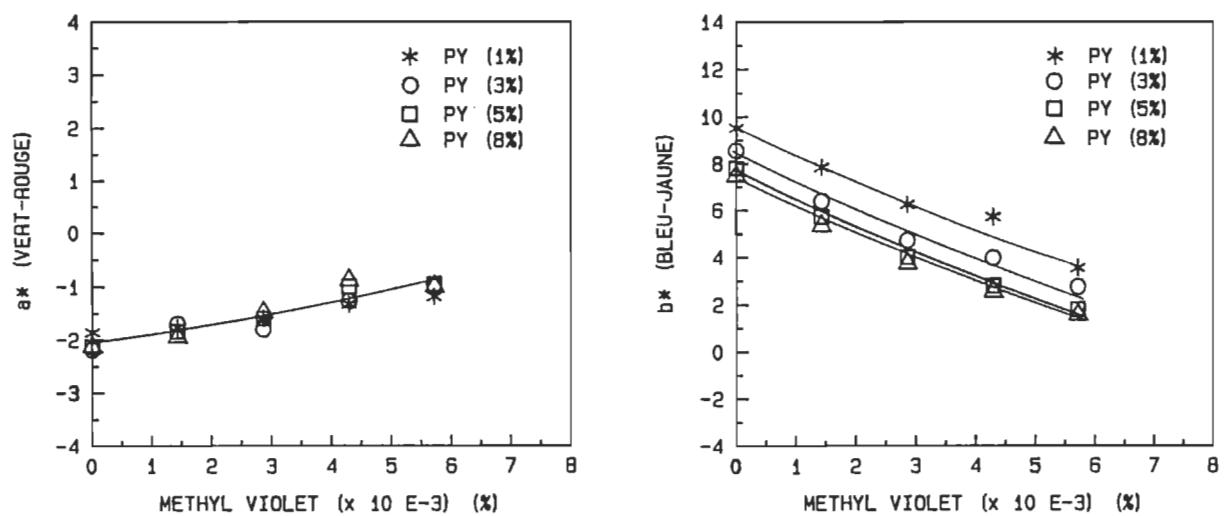
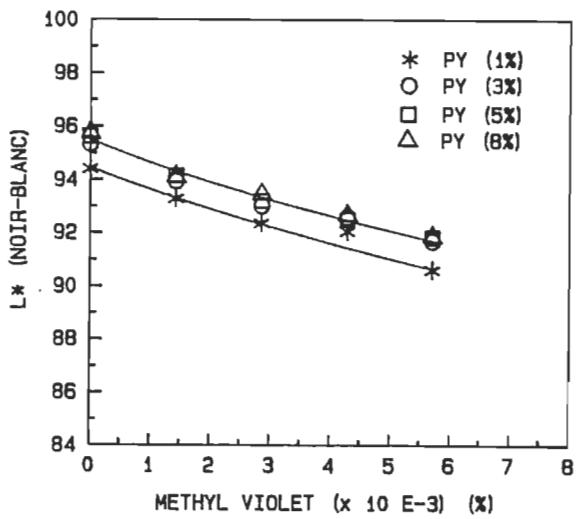


Figure 4.28 Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet et pour la séquence PY

4.4.3- Comparaison de séquences P et PY

Dans cette section nous comparons l'effet du méthyl violet sur des pâtes blanchies à l'aide des séquences P et PY pour une charge de peroxyde ajouté de 5%.

Suite à l'addition du méthyl violet, la perte de blancheur est supérieure sur une pâte blanchie au peroxyde en un stade (P) comparativement à une pâte blanchie à l'aide de la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY). (figure 4.29)

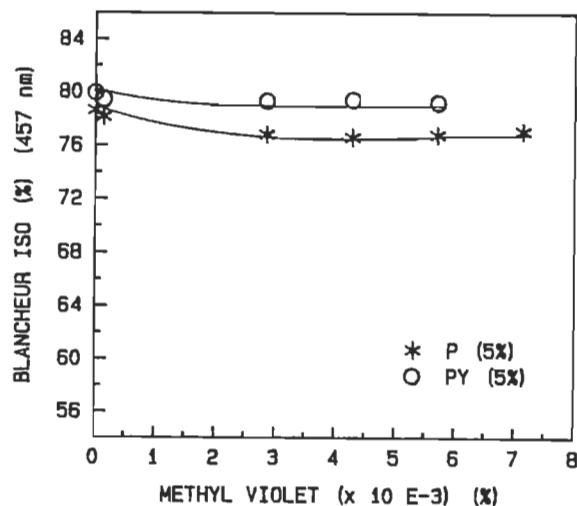


Figure 4.29 Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour les séquences P et PY

A la figure 4.30, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de méthyl violet, pour la comparaison des séquences P et PY.

Le méthyl violet produit des effets similaires au niveau de la luminosité (L^*) des pâtes blanchies à l'aide des séquences P et PY. Cependant la perte de luminosité est plus accentuée pour la pâte blanchie en un stade avec le peroxyde (P) pour une même charge de méthyl violet ajouté.

Le méthyl violet atténue les teintes verte (a^* augmente) et jaune (b^* diminue) plus efficacement sur une pâte blanchie avec le peroxyde en un stade (P) comparativement à une pâte blanchie selon la séquence PY.

Ces résultats démontrent que le méthyl violet se fixe d'avantage sur la pâte blanchie avec le peroxyde en un stade (P) comparativement à la pâte blanchie en deux stades selon la séquence PY. Les effets de diminution de la blancheur et de la luminosité ainsi que l'atténuation des teintes verte et jaune sont plus prononcés.

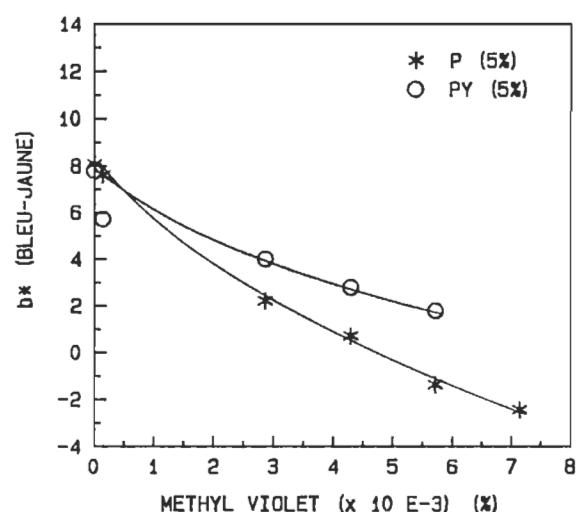
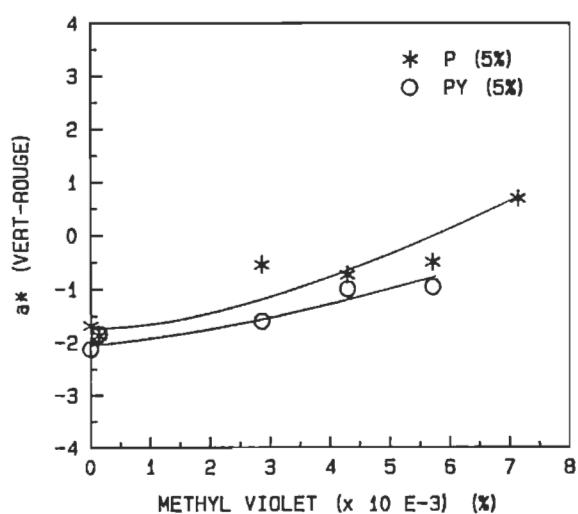
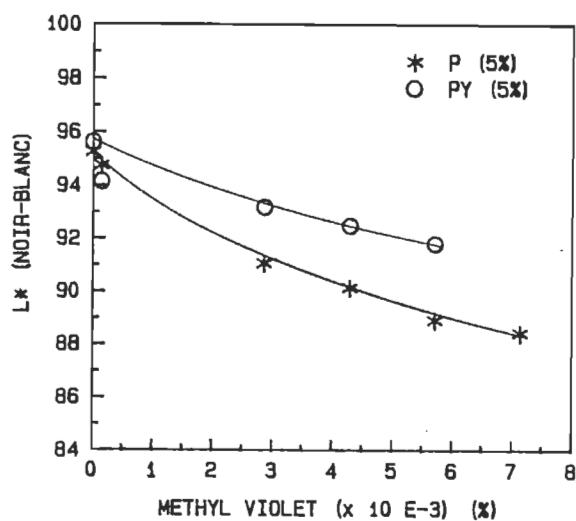


Figure 4.30 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour différentes charges de méthyl violet pour les séquences P et PY

4.4.4- Comparaison des séquences P et PP

Dans cette section nous comparons l'effet du méthyl violet sur des pâtes blanchies différemment selon les séquences P et PP; et ce pour une charge totale de peroxyde ajouté de 5%.

La figure 4.31 indique que le méthyl violet provoque une perte de blancheur supérieure sur une pâte blanchie au peroxyde en un stade (P) comparativement à une pâte blanchie à l'aide de la séquence peroxyde-peroxyde (PP).

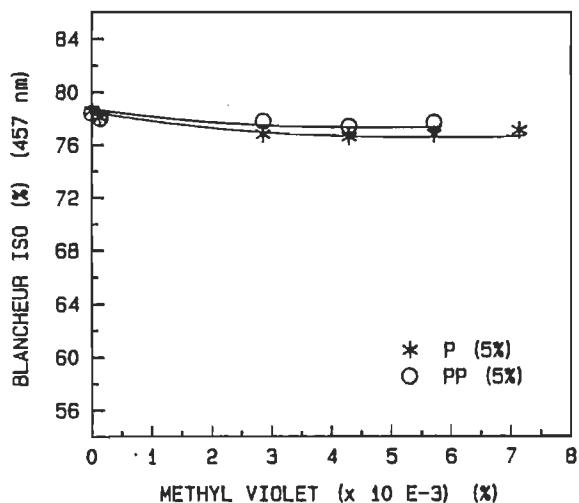


Figure 4.31 Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour les séquences P et PP

A la figure 4.32, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de méthyl violet, pour les séquences P et PP.

Le méthyl violet a le même effet sur les pâtes blanchies selon les séquences P et PP si l'on considère la diminution de luminosité (L^*). Cependant la perte de luminosité est plus accentuée pour la pâte blanchie en un stade avec le peroxyde (P) à même charge de méthyl violet ajoutée.

Le méthyl violet atténue les teintes verte (a^* augmente) et jaune (b^* diminue) plus efficacement sur une pâte blanchie avec le peroxyde en un stade (P) comparativement à une pâte blanchie selon la séquence PP.

Ces résultats démontrent que le méthyl violet se fixe davantage sur la pâte blanchie avec le peroxyde en un stade (P) que sur la pâte blanchie avec le peroxyde en deux stades (PP); car les effets (diminution de la blancheur et de la luminosité, atténuation des teintes vertes et jaune) sont plus prononcés.

Bref le colorant se fixe mieux sur la pâte blanchie en un stade avec le peroxyde (P) que sur une pâte blanchie en deux stades que ce soit pour la séquence PY ou PP. La différence qui existe entre ces différents procédés de blanchiment est le lavage interstade qui a pour but soit d'enlever le peroxyde résiduel dans le cas de la séquence PY ou de la nettoyer avant un deuxième stade oxydant dans le cas de la séquence PP. Ce lavage semble donc nuire à

la fixation du colorant sur la fibre. Celui-ci doit sûrement enlever des sites actifs où le colorant a beaucoup de facilité à se fixer.

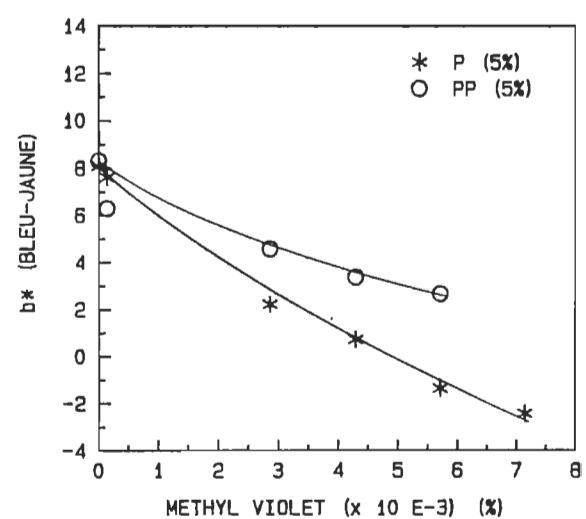
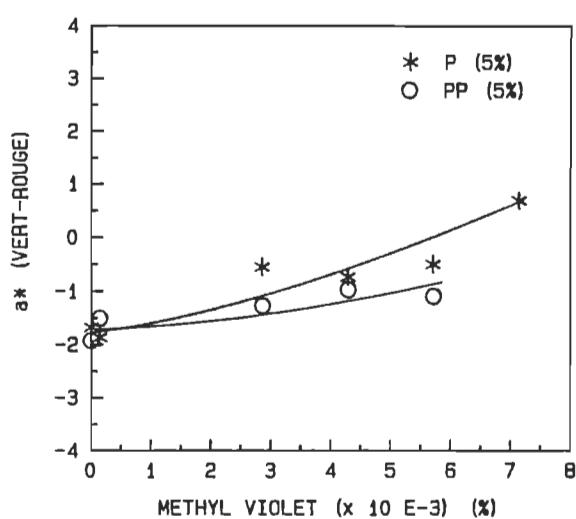
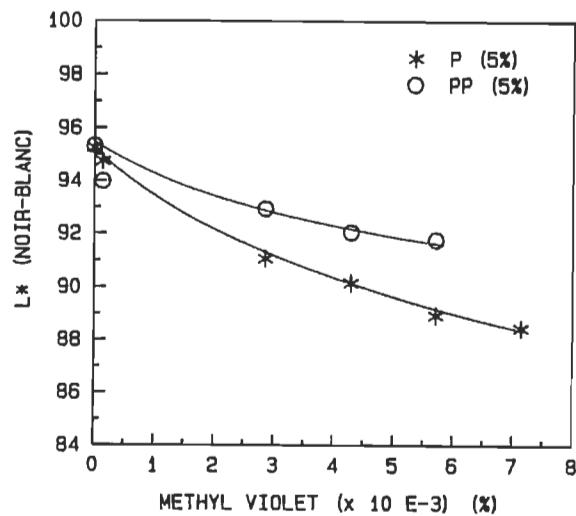


Figure 4.32 Cordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour les séquences P et PP

4.4.5- Comparaison des séquences PP, YPP, BPY

La figure 4.33 indique que le méthyl violet a peu d'effet sur la blancheur des pâtes blanchies pour les séquences PP, YPP et BPY.

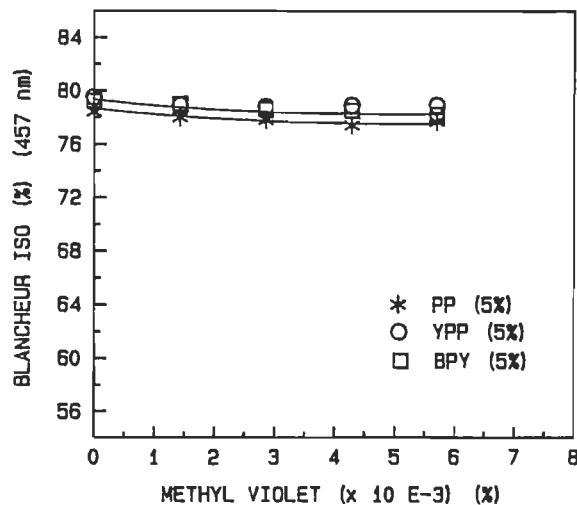


Figure 4.33 Relation entre la blancheur ISO et la charge de méthyl violet pour les séquences PP, YPP et BPY

A la figure 4.34, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique pour les séquences PP, YPP et BPY en fonction de la charge de méthyl violet.

Le méthyl violet a le même effet sur les pâtes blanchies différemment (PP, YPP et BPY) soient : une diminution de luminosité (L^*) et une atténuation des teintes verte (a^*) et jaune (b^*). Il faut noter que l'effet est de même grandeur

pour les séquences étudiées. Donc le colorant semble se fixer aussi bien sur une pâte blanchie en deux stades (PP) que sur une pâte blanchie en trois stades (YPP et BPY).

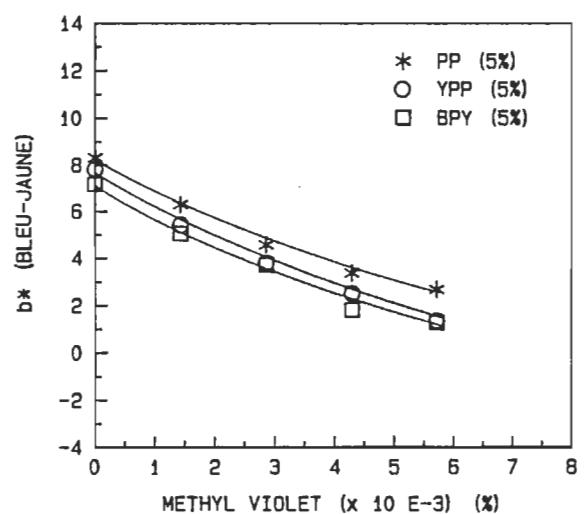
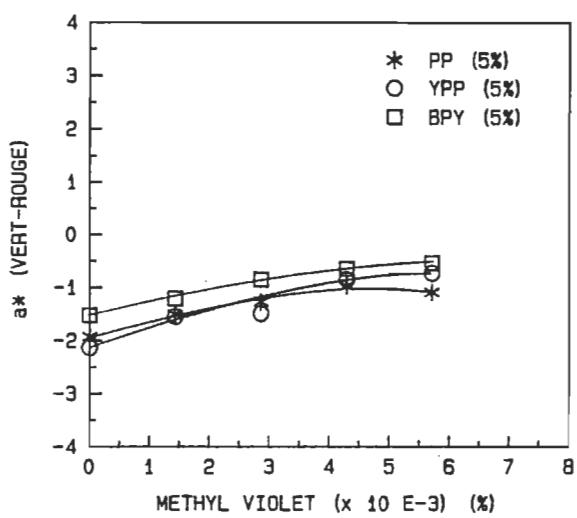
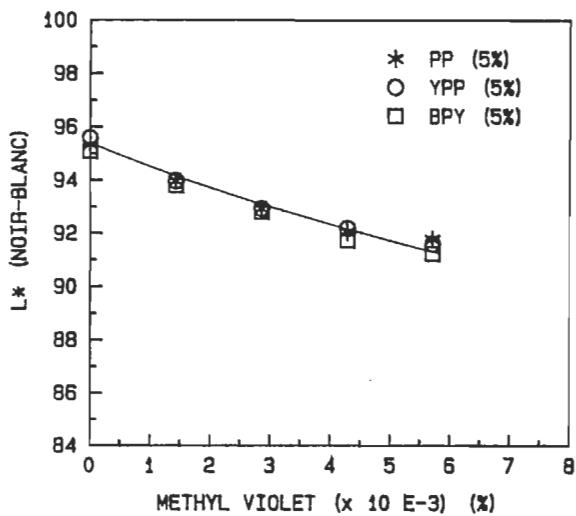


Figure 4.34 Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges de méthyl violet pour les séquences PP, YPP et BPY

4.5- Effet d'un azuréur optique sur une pâte blanchie

Dans cette section, nous avons analysé l'effet d'un azuréur optique sur une pâte blanchie au peroxyde en un stade (P) avec une charge de 1% de peroxyde ajouté dans le cas du bleachassist et de 5% dans le cas du blancophor. Il est important de rappeler que l'avantage d'utiliser un azuréur comparativement à un colorant est théoriquement de conserver la luminosité tout en atténuant la teinte jaune des papiers. Les résultats obtenus sont divisés en trois sections soient : l'azuréur sans additif, l'azuréur avec un additif et l'azuréur avec un temps de rétention supérieur.

4.5.1- Sans additif

Les figures 4.35 et 4.36 indiquent que l'addition de l'azuréur optique Bleachassist ou du Blancophor selon la méthode expérimentale C (addition d'azuréur optique dans la formette) n'a eu aucun effet apparent sur la pâte blanchie PCTM de sapin/épinette. Aucune variation de la blancheur ISO, de la luminosité (L^*), de la teinte verte (a^*) et jaune (b^*) des papiers fut observée. Cependant, l'addition de l'azuréur optique à une température élevée selon la méthode expérimentale D (70°C, 1 heure) n'influence pas la blancheur ISO mais diminue la luminosité et les teintes verte et jaune. Donc la température et le temps de rétention sont des variables qui influencent la teinte des papiers dans l'addition d'azuréur optique.

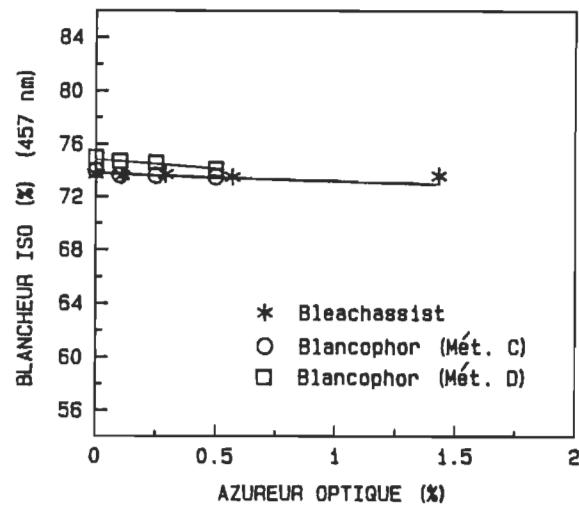


Figure 4.35 Relation entre la blancheur ISO de la pâte PCTM de sapin/épinette et la charge de l'azureur optique

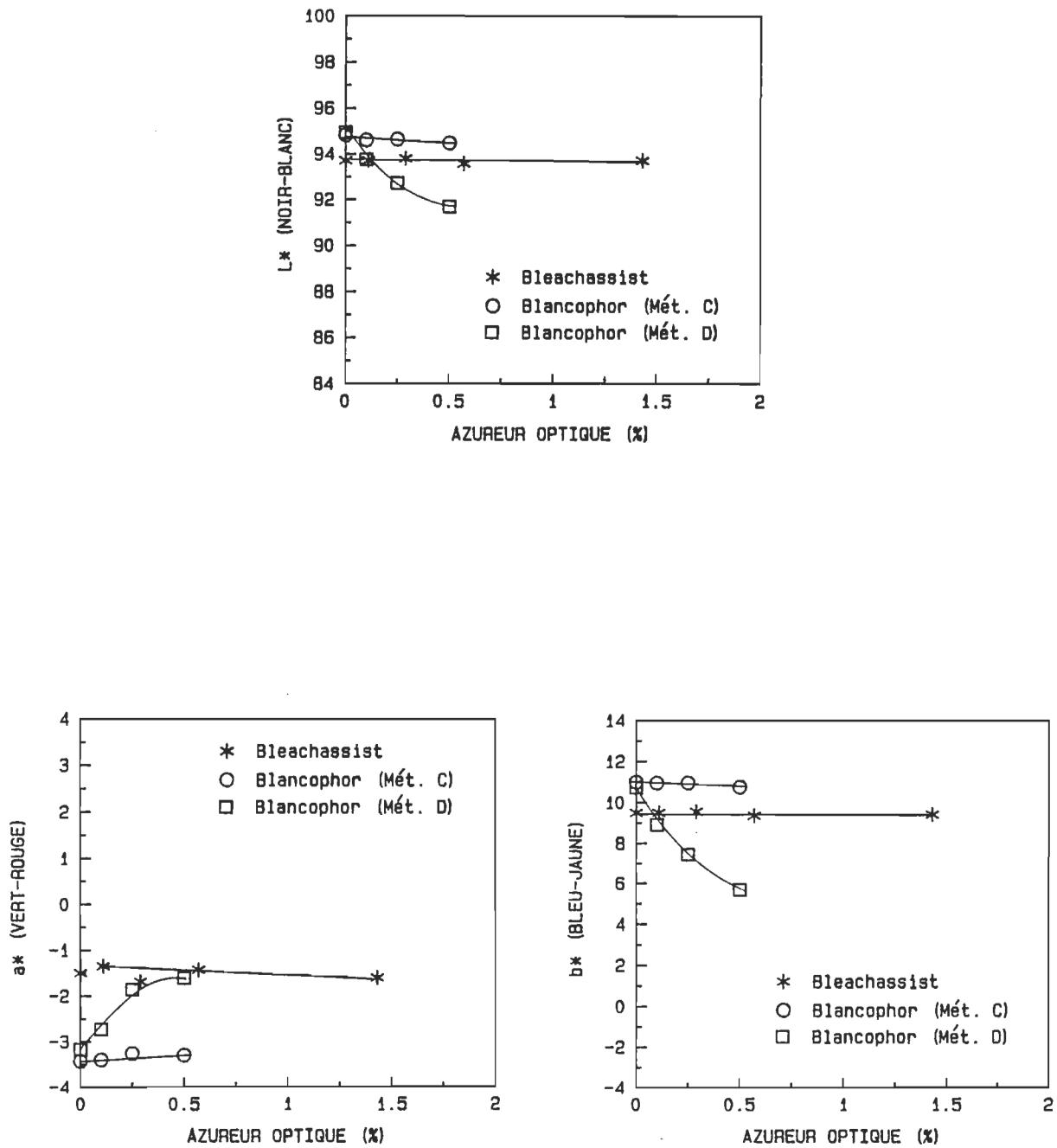


Figure 4.36 Coordonnées de couleur L*, a*, b* pour différentes charges d'azureur optique

4.5.2- Avec additif

Dans cette section, nous avons utilisé l'azureur Bleachassist avec un additif (le sulfate d'aluminium ou alun), sur la pâte PCTM de sapin/épinette blanchie au peroxyde en un stade (P).

La figure 4.37 démontre que l'utilisation du bleachassist combiné avec l'alun provoque une chute importante de la blancheur. La perte de blancheur est de 6 points approximativement pour une charge de 1.43% de bleachasist.

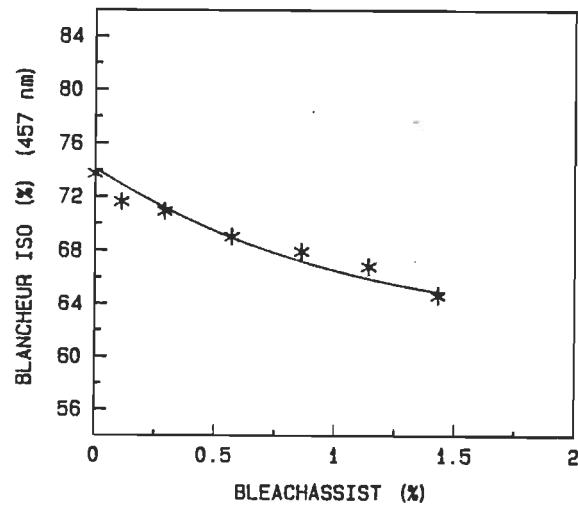


Figure 4.37 Relation entre la blancheur ISO et la charge de bleachassist (addition d'alun)

A la figure 4.38, les résultats des coordonnées de couleur Lab sont mis en fonction de la charge de bleachassist. Ces figures démontrent que l'alun

additionné au bleachassist provoque une diminution de la luminosité (L^*) et une atténuation des teintes verte (a^* augmente) et jaune (b^* diminue).

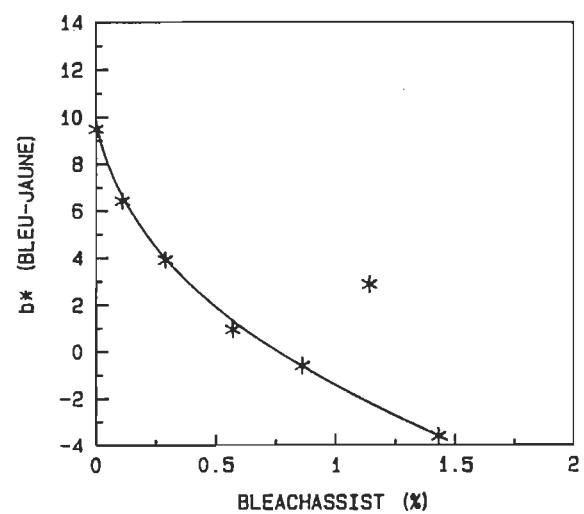
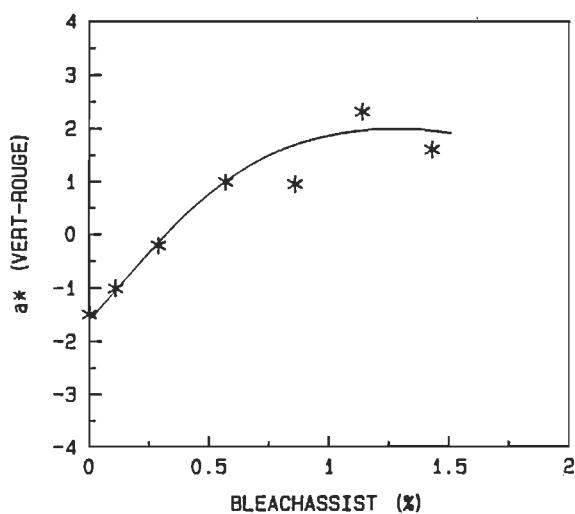
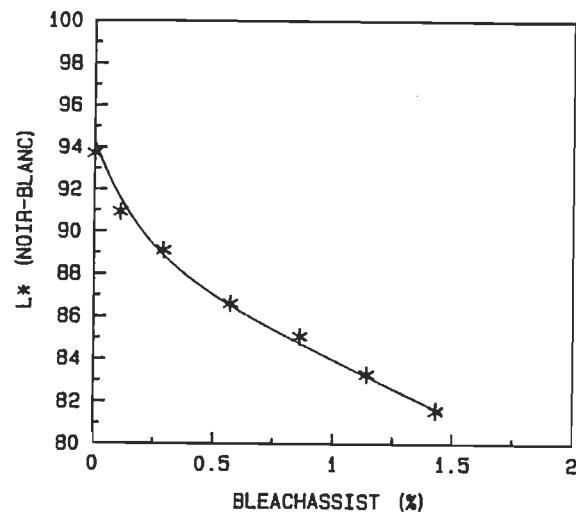


Figure 4.38 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour différentes charges de bleachassiste (addition d'alun)

4.5.3- Temps de rétention supérieur

Dans cette section, nous avons utilisé l'azurier Bleachassist mais à des concentrations plus élevées et avec un temps de rétention supérieur; et ce sur une pâte PCTM de sapin/épinette blanchie au peroxyde en un stade (P).

La figure 4.39 indique qu'une charge supérieure de bleachassist ainsi qu'un temps de rétention supérieur contribue à diminuer la blancheur ISO de la pâte blanchie.

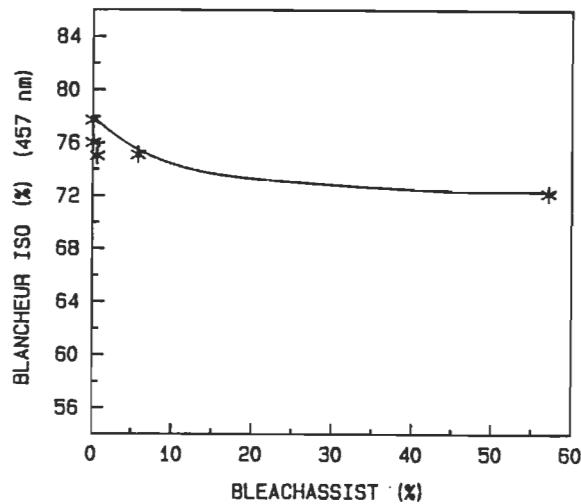


Figure 4.39 Relation entre la blancheur ISO et la charge de bleachassist (temps de rétention supérieur)

A la figure 4.40, les coordonnées de couleur Lab sont mis en graphique en fonction de la charge de bleachassist. Ceci démontre que la combinaison d'une charge plus élevée de l'azurier ainsi qu'un temps de rétention supérieur

contribue à diminuer la luminosité (L^*), à atténuer les teintes verte (a^* augmente) et jaune (b^* diminue).

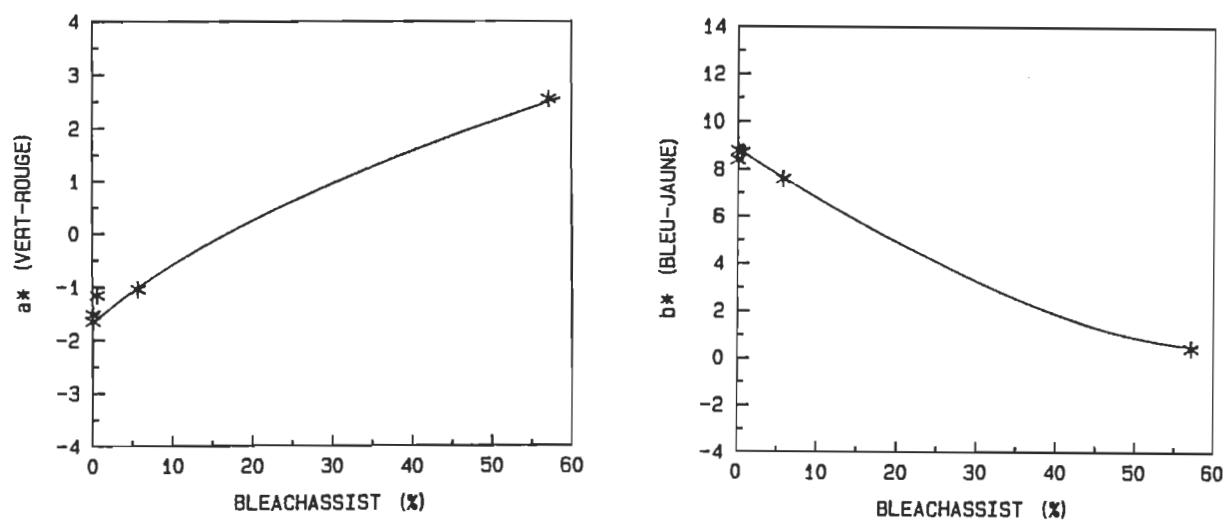
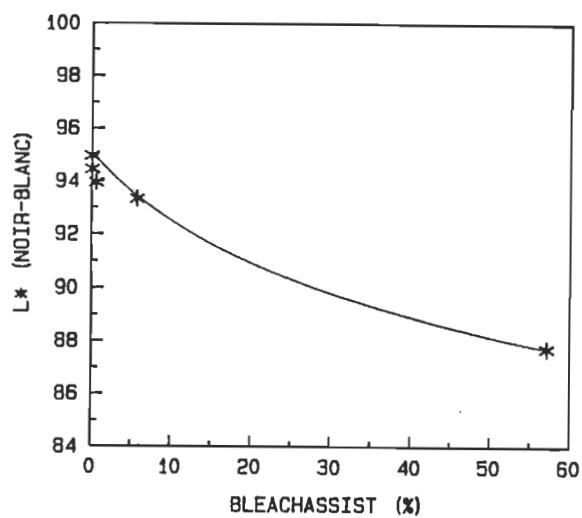


Figure 4.40 Coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* pour différentes charges de bleachassist (temps de rétention supérieur)

L'azurage optique consiste en deux processus qui se déroulent en même temps: l'absorption de la lumière ultraviolette invisible, et l'émission de lumière bleue suffisamment perceptible pour compenser la pointe de jaune du papier. Plus la matière première employée est blanche, plus l'azureur est efficace. Des pâtes cellulosiques et des pâtes de bois non blanchies ne deviennent guère plus claires sous l'effet des azureurs, car leur absorption UV empêche presque complètement l'excitation de ces derniers. L'absorption de la lumière bleue, c'est-à-dire le reflet jaunâtre, est tellement importante avec ces matières premières que l'action de l'azureur ne suffit pas à la compenser. Il faut supposer que dans le cas de l'addition du bleachassist sans additif, la teinte jaune de la pâte blanchie est tellement prononcée que l'azureur ne peut agir positivement.

Lors de l'addition de l'alun, l'azureur a précipité et a probablement formé un sel d'aluminium de l'azureur qui n'a qu'une faible fluorescence. C'est pourquoi on assiste à une forte baisse de la luminosité.

Lorsque le temps de rétention est supérieur et que la charge de l'azureur est supérieure, une fois de plus l'effet d'azurage n'apparaît pas.

Il faut peut-être en déduire que la méthode d'addition de l'azureur n'est pas adéquate ou que l'azureur ne se fixera que sur une pâte qui est très blanche et qui possède une très faible teinte jaune ou qu'il y a une chimie complexe entre la lignine et les azureurs optiques dans une pâte mécanique. Tous les travaux

antérieurs ont été rapportés avec des pâtes chimiques.

5- ANALYSE DE RENTABILITE DE L'UTILISATION D'UN AGENT REDUCTEUR (BOROHYDRURE ET HYDROSULFITE) DANS LE BLANCHIMENT MULTISTADE

Dans l'analyse des coûts de blanchiment, nous avons utilisé les coûts de blanchiment des produits chimiques donnés au tableau 5.1.

**TABLEAU 5.1 Coût des produits chimiques
(Moyenne des coûts des usines de l'est du Canada, 1987)**

PRODUIT	COUT (\$/kg)
Na ₂ SiO ₃ (41°Bé)	0.313
MgSO ₄ (100%)	0.431
D.T.P.A.	1.080
NaOH (100%)	0.198
H ₂ O ₂ (100%)	1.183
NaBH ₄ (100%)	20.500
Na ₂ S ₂ O ₄ (100%)	2.100
SO ₂	0.350

Les coûts de blanchiment des séquences en un et deux stades sont illustrés à la figure 5.1. L'addition d'un stade de blanchiment au borohydrure à un stade de blanchiment au peroxyde augmente en moyenne les coûts de plus de 150% pour atteindre une blancheur comprise entre 71.5% et 75.0% ISO. Avec

l'addition d'un stade d'hydrosulfite par contre, les coûts sont approximativement supérieurs de 17% à une blancheur ISO de 77% ISO. Cette augmentation peut être acceptable compte tenu de l'effet de l'hydrosulfite sur l'aspect jaunâtre des pâtes mécaniques et chimico-mécaniques. Il est étonnant de constater d'autre part qu'il n'existe plus aucun avantage monétaire à utiliser l'hydrosulfite en remplacement du peroxyde avec les coûts actuels des agents de blanchiment (Coût de l'est du Canada). Une blancheur inférieure est obtenue à un coût de blanchiment donné ou inversement des coûts plus élevés sont impliqués pour atteindre un certain niveau de blancheur.

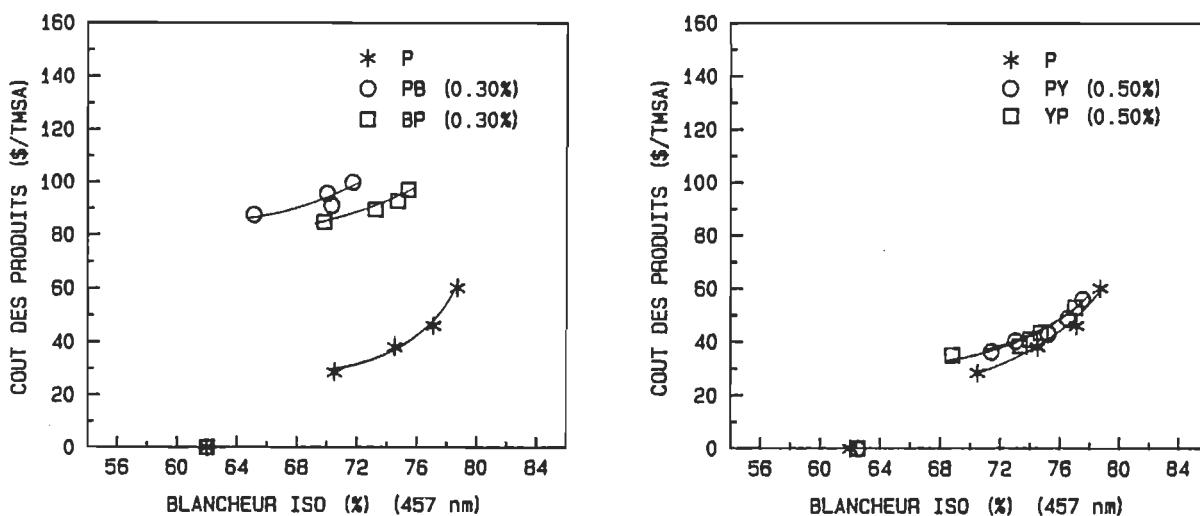


Figure 5.1 Comparaison des coûts de blanchiment en fonction de la blancheur ISO pour les séquences de blanchiment en un et deux stades

Les coûts de blanchiment des séquences en deux et trois stades sont illustrés à la figure 5.2. Pour obtenir une blancheur ISO de 77%, les coûts de blanchiment avec l'utilisation du borohydrure dans une séquence en trois stades augmente d'environ 112% plus élevés que pour la séquence PP. Les coûts sont en moyenne 20% supérieurs avec l'hydrosulfite et ce pour les séquences PYP et YPP. La séquence YPP est des plus avantageuse comparativement à la séquence PPY, puisque son coût est approximativement 11% supérieur à la séquence PP et approximativement 15% inférieur à la séquence PPY pour une blancheur ISO donnée. Les séquences les plus économiques sont celles où le réducteur est utilisé en premier stade (YPP et BPP).

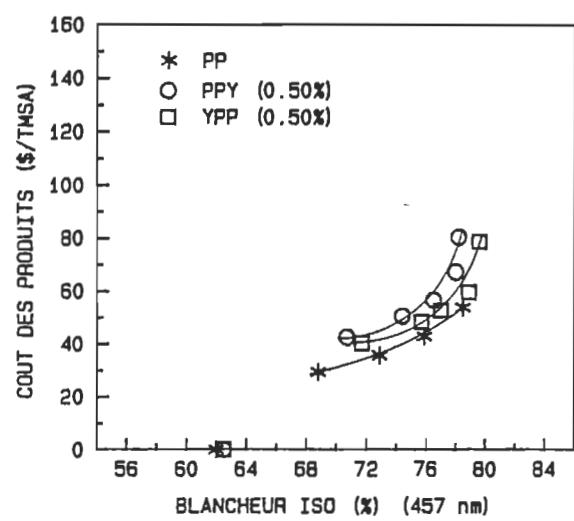
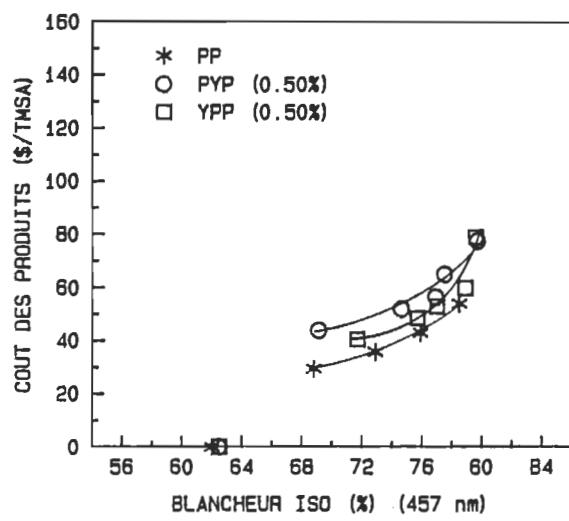
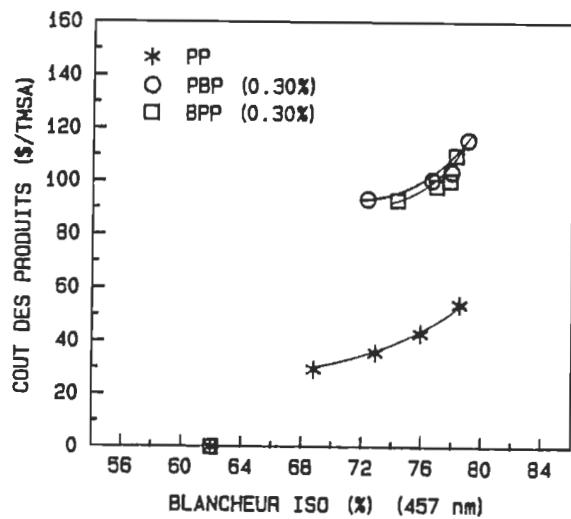


Figure 5.2 Comparaison des coûts de blanchiment en fonction de la blancheur ISO pour les séquences de blanchiment en deux et trois stades

Les résultats illustrés à la figure 5.3 montrent que pour une blancheur ISO de 77% les coûts de blanchiment de la séquence BPY sont 123% supérieurs aux coûts de blanchiment du peroxyde en deux stades (PP) et approximativement 102% supérieurs aux coûts de la séquence YPP.

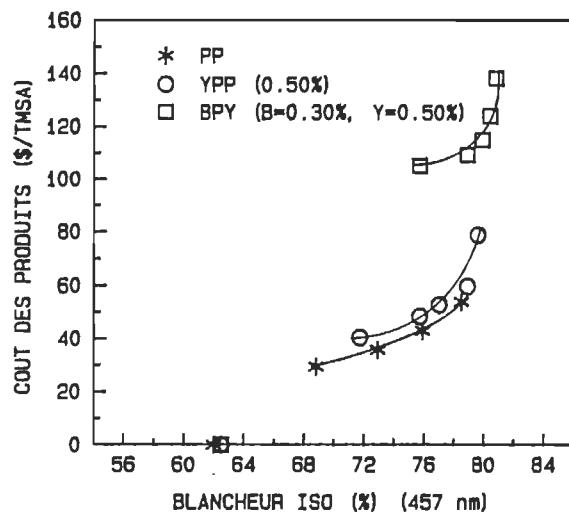


Figure 5.3 Comparaison des coûts de blanchiment en fonction de la blancheur ISO obtenue pour les séquences de blanchiment PP, YPP et BPY

Nous croyons qu'il est possible à l'aide d'un blanchiment multistade d'atteindre de hauts niveaux de blancheur tout en atténuant passablement la teinte jaune des pâtes. Le problème fondamental toutefois demeure les coûts de blanchiment associés aux différents agents chimiques utilisés. Nous avons donc fait une analyse de rentabilité de l'utilisation d'un agent réducteur dans le

blanchiment multistade. Pour réaliser des économies lors du blanchiment avec un réducteur, le coût du blanchiment multistade comprenant 2 stades de peroxyde et le réducteur doit être inférieur ou équivalent au coût du blanchiment comprenant 2 stades de peroxyde uniquement, i.e.

$$x (\% \text{ réducteur}) * (\text{prix/kg réducteur}) = y (\% \text{ H}_2\text{O}_2) * (\$1.183/\text{kg H}_2\text{O}_2)$$

où x et y sont les charges en poids des agents de blanchiment par rapport au poids sec de pâtes.

L'on détermine ainsi le taux de substitution c'est-à-dire le nombre de parties de peroxyde qu'un agent réducteur doit remplacer pour maintenir un seuil rentable acceptable. Nous calculons ainsi un taux de substitution pour le borohydrure de 17.3 et de 2.1 pour l'hydrosulfite.

Donc pour une blancheur iso donnée:

$$\text{Taux de substitution} = \frac{\% \text{ H}_2\text{O}_2 (\text{PP}) - \% \text{ H}_2\text{O}_2 (\text{RPP,PRP,PPR})}{\text{charge (\%) du réducteur (R)}}$$

L'on peut déterminer ainsi la charge maximale de l'agent réducteur qu'il nous est possible d'utiliser pour atteindre une blancheur donnée en demeurant dans le domaine économiquement rentable. Pour le borohydrure la charge maximale est de 0.13% et pour l'hydrosulfite elle est de 1.09%. La figure 5.4 illustre le domaine de rentabilité des agents réducteurs (zone grise) et le comportement

des séquences multistades que nous avons analysées. Les séquences BPP et YPP sont celles qui se rapprochent le plus de leur domaine respectif de rentabilité comparativement aux séquences PBP, PYP et PPY.

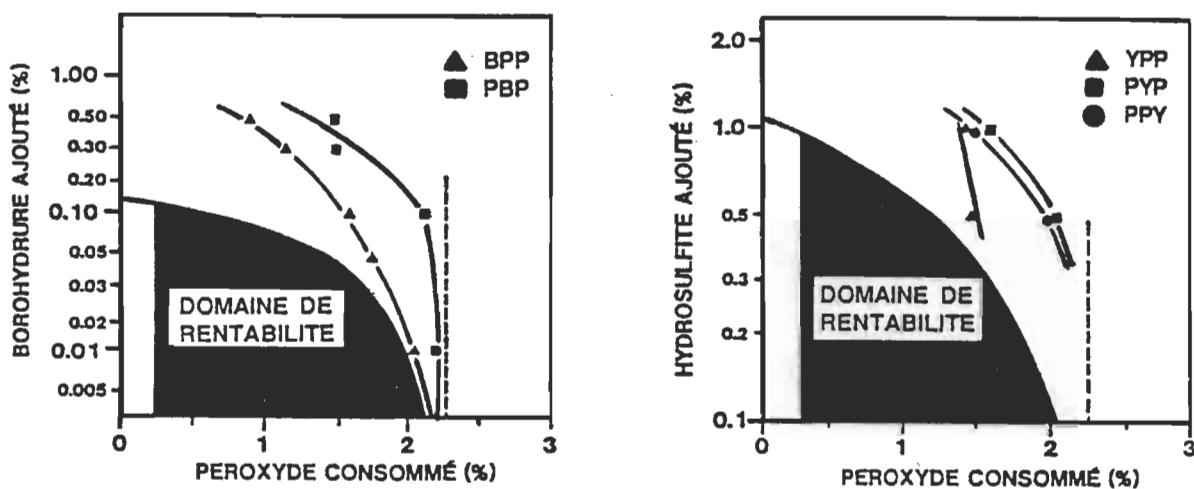


Figure 5.4 Analyse de rentabilité de l'utilisation du borohydrure et de l'hydrosulfite dans le blanchiment en trois stades avec le peroxyde. La zone grise représente le domaine de rentabilité de l'agent réducteur pour atteindre une blancheur ISO de 77%.

6- DIAGRAMME D'ÉCOULEMENT

Dans cette section, les diagrammes d'écoulement de certaines séquences de blanchiment sont décrits. Ceux-ci servent à schématiser les procédés de blanchiment industriels et découlent de plusieurs études de simulation par ordinateur et de résultats obtenus dans l'industrie.

La figure 6.1 illustre un schéma d'un diagramme d'écoulement de la séquence optimale du blanchiment en deux stades soit la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY).

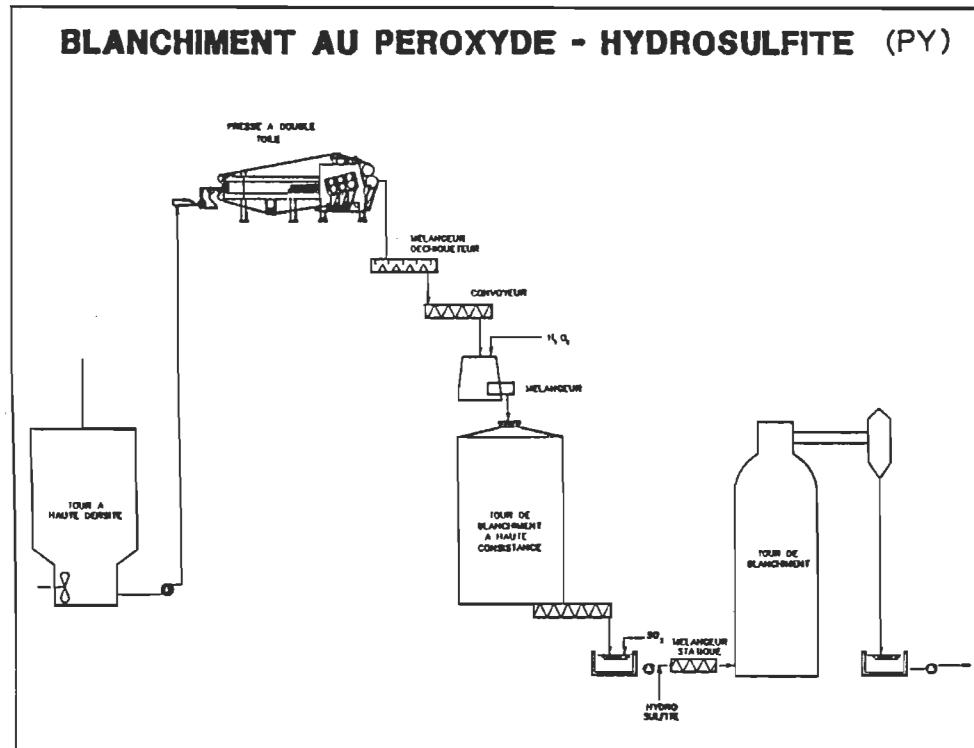


Figure 6.1 Diagramme d'écoulement de la séquence PY

On suggère pour ce procédé l'utilisation d'une presse à double toile pour augmenter la consistance de la pâte à de hauts niveaux qui provient de la tour à haute densité. Par la suite la pâte sera déchiquetée dans un mélangeur déchiqueteur. L'addition de peroxyde se fera dans un mélangeur avant la tour de blanchiment. Le blanchiment au peroxyde se fera à haute consistance afin de réduire le peroxyde résiduel et ainsi éliminer la nécessité de la récupération du peroxyde résiduel. La pâte sera ensuite neutralisée dans un cuvier avec SO₂ avant le blanchiment à l'hydrosulfite. Il y aura l'addition d'hydrosulfite et la rétention se fera dans une tour de blanchiment. Finalement, la pâte blanchie sera diluée dans un cuvier. Il faut noter que ce procédé possède la caractéristique qu'il peut s'adapter à une tour de blanchiment à l'hydrosulfite déjà existante.

La figure 6.2 illustre un schéma d'un diagramme d'écoulement de la séquence optimale du blanchiment en trois stades soit la séquence hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (YPP).

Dans ce diagramme d'écoulement, les lignes grasses représentent l'écoulement de la pâte et les lignes fines représentent l'écoulement de l'eau. De plus le lavage et la recirculation se fait à contre-courant.

La pâte, provenant de la section de mise en pâte PCTM (pâte chimico-thermomécanique), tombe dans un cuvier des épaisseurs et sera pompée jusqu'à une presse à vis de lavage par déplacement. Ceci sert à nettoyer la

pâte et enlever les solides dissous. Par la suite la pâte sera acheminée dans un convoyeur pour tomber dans un cuvier. L'addition de l'hydrosulfite se fera à la pompe (sortie du cuvier) et la rétention dans un tube chauffant. Par la suite il y aura un deuxième lavage de la pâte dans une deuxième presse à vis de lavage par déplacement. Celui-ci sert à enlever l'hydrosulfite résiduel afin qu'il ne contamine le plan de blanchiment au peroxyde car ces deux agent se neutralisent. Une première addition de peroxyde se fait dans un mélangeur avant la tour de blanchiment à moyenne consistance. Suite à cela la pâte sera diluée et pompée à une autre presse à vis de lavage par déplacement pour la nettoyer avant le deuxième stade de blanchiment. Une deuxième addition de peroxyde se fera dans un mélangeur avant la tour de blanchiment à haute consistance. Finalement la pâte sera diluée et pompée jusqu'à une presse à haute consistance soit une presse à double toile ce qui permettra de récupérer le peroxyde résiduel et de le recirculer dans le système et ainsi de réaliser des économies. Afin d'augmenter d'avantage la consistance, l'utilisation d'une presse secondaire peut être nécessaire avant le sécheur à pâte.

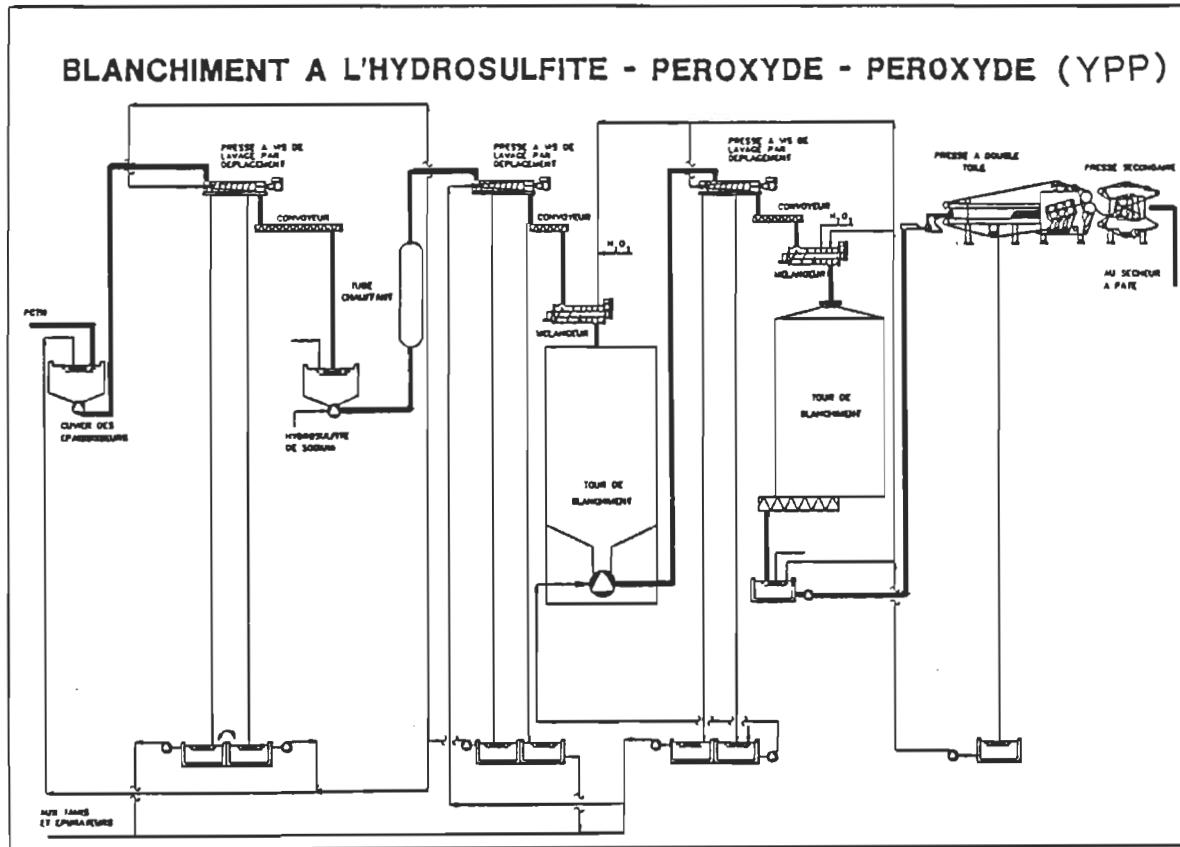


Figure 6.2 Diagramme d'écoulement de la séquence YPP

7- CONCLUSION

Notre étude avait pour but l'évaluation des différents procédés de blanchiment de pâte mécaniques et chimico-thermomécaniques en un, deux et trois stades, en terme de blancheur ISO, de coordonnées de couleur L*, a*, b* et de coûts de blanchiment. Les conclusions obtenues sont les suivantes :

A) Blanchiment en un stade (P, B, Y)

Cette étude confirme que le peroxyde d'hydrogène est l'agent chimique à utiliser dans le blanchiment en un stade. De hauts niveaux de blancheur sont obtenus comparativement aux deux agents réducteurs (hydrosulfite et borohydrure). Les autres conclusions de l'étude sont:

A1) Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

- Le peroxyde permet d'obtenir le plus grand gain de blancheur (16.7 points).
- Le peroxyde permet d'augmenter la luminosité, d'intensifier la teinte verte et d'atténuer la teinte jaune.

A2) Borohydrure de sodium ($NaBH_4$)

- La blancheur augmente en fonction de la charge de $NaBH_4$ si celle-ci est supérieure ou équivalente à 0.1%.
- La blancheur diminue en fonction de la charge d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) pour une même charge de $NaBH_4$, donc il est inutile d'ajouter une charge supplémentaire d'hydroxyde de sodium.

- Il y a une légère augmentation de la luminosité à partir de 0.3% en NaBH_4 sans addition supplémentaire de NaOH .
- Il y a un jaunissement de la pâte avec l'addition de NaBH_4 ou de NaOH .

A3) Hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

- L'hydrosulfite est l'agent réducteur à utiliser dans le blanchiment en un stade puisqu'il permet d'obtenir un gain de blancheur appréciable (6.3 points) comparativement au borohydrure (2.8 points).
- L'hydrosulfite permet d'augmenter la luminosité et a peu d'effet sur les teintes verte et jaune.

B) Blanchiment en 2 stades (P, PB, BP, PY, YP)

Cependant l'utilisation d'une combinaison d'agent oxydant et réducteur s'avère une alternative très intéressante dans le blanchiment multistade afin d'obtenir des gains de blancheur supérieurs.

Cette étude a démontré que la séquence optimale de blanchiment en deux stades est la séquence peroxyde-hydrosulfite (PY) compte tenu du gain de blancheur, de l'atténuation de la teinte jaune et des coûts de blanchiment. Les autres conclusions du blanchiment en 2 stades sont les suivantes:

B1) Borohydrure de sodium (NaBH_4)

- La séquence BP est supérieure aux séquences PB et P si l'on considère le gain de blancheur, une luminosité légèrement supérieure et une meilleure

atténuation de la teinte jaune de la pâte.

- Cependant la séquence PB est la plus efficace pour l'atténuation de la teinte verte de la pâte.

B2) Hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

- La séquence PY est supérieure aux séquences YP et P compte tenu du gain de blancheur obtenu, de la luminosité et de l'atténuation de la teinte jaune.

C) Blanchiment en 3 stades (PP, PBP, BPP, PYP, YPP, PPY, BPY)

Cette recherche indique que la séquence optimale dans le blanchiment en trois stades est la séquence hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (YPP) compte tenu du haut niveau de blancheur, de l'atténuation de la teinte jaune et du coût de blanchiment. De plus avec une charge d'hydrosulfite de 0.5%, cette séquence est la plus proche de son domaine économiquement rentable. Nous avons donc déposé une demande de brevet ⁽³⁷⁾ pour cette séquence.

C1) Borohydrure de sodium (NaBH_4)

- La séquence BPP est supérieure aux séquences PBP et PP si l'on considère le gain de blancheur, une luminosité légèrement supérieure et une meilleure atténuation de la teinte jaune de la pâte.
- Cependant la séquence PBP est la plus efficace pour l'atténuation de la teinte verte de la pâte.

C2) Hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

- La séquence YPP est supérieure aux séquences PYP, PPY et PP si l'on considère le gain de blancheur, la luminosité supérieure et une meilleure atténuation de la teinte jaune.

C3) Comparaison des séquences BPP et YPP

- La séquence YPP est supérieure à la séquence BPP car elle permet d'atteindre un plateau de blancheur plus élevé et elle atténue plus efficacement la teinte verte.
- Cependant la séquence BPP est plus efficace pour atténuer la teinte jaune.

C4) Comparaison des séquences YPP et BPY

- La séquence BPY est définitivement supérieure à la séquence YPP si l'on considère le gain de blancheur et l'atténuation des teintes verte et jaune.

Le borohydrure dans les séquences borohydrure-peroxyde (BP) et borohydrure-peroxyde-peroxyde (BPP) donne des résultats très intéressant mais son coût prohibitif ne permet pas présentement une application industrielle.

Un des avantages quant à l'utilisation du peroxyde est qu'industriellement il est possible de le recirculer dans le système ce qui réduit considérablement les coûts. Cependant une étude plus approfondie de simulation par ordinateur du procédé de blanchiment serait utile pour pouvoir contrôler tous les paramètres qui régissent la réaction.

L'utilisation de colorant tel que le méthyl-violet sur la pâte blanchie permet d'atténuer considérablement la teinte jaune de la pâte, cependant il y a une baisse considérable de la luminosité. Quant à l'utilisation d'azureur optique, il devra y avoir d'autre étude plus poussée afin d'obtenir des résultats satisfaisants.

Afin de promouvoir une utilisation plus répandue des pâtes chimico-thermomécaniques de sapin et d'épinette dans une gamme variée de produits papetiers (papiers spécialisés, tissus, essuie-mains et pâte à bourre) la blancheur et la teinte de ces pâtes doivent être améliorées pour les rendre plus comparables aux pâtes kraft blanchies qu'elles doivent remplacer. Le tableau 7.1 donne une liste des blancheurs ISO de différents produits papetiers.

Tableau 7.1 Blancheur ISO de produits papetiers

papier	blancheur ISO
papier journal standard	60%
papier couché de bas grammage	65 %
papier journal spécialisé	68 %
papier spécialisé à base de pâte de meule	72 %
papier essuie-main	73 %
carton pour produits alimentaires	75 %
papier non-couché et chargé	76 %
pâte à bourre	78 %
papier tissu	80 %
papier écriture et impression	82 - 85 %

Les procédés de blanchiment contribuent à augmenter la blancheur de la pâte et à atténuer les teintes verte et jaune de celle-ci. Cependant il subsiste un problème car la pâte PCTM blanchie de sapin et d'épinette possède encore une teinte jaune assez prononcée. L'utilisation d'un colorant bleu soit le méthyl violet permet par contre d'atténuer la teinte jaune et la teinte verte. Avec l'utilisation de ce colorant sur la pâte blanchie, nous déplaçons les coordonnées de couleur Lab. L'objectif est de rendre la teinte des Pâtes PCTMB comparables à la pâte Kraft blanchie.

Le tableau 7.2 résume les propriétés optiques de la pâte Kraft (résineux et feuillus), d'une PCTM de sapin/épinette blanchie, d'une pâte PCTM de tremble et de pâtes commerciales.

Tableau 7.2 Propriétés optiques (ISO, L*, a*, b*) de différentes pâtes

	KRAFT RESINEUX		KRAFT FEUILLUS		
ISO	88.6		89.5		
L*	96.29		96.62		
a*	-0.79		-0.69		
b*	1.72		1.50		

	CTMP (SAPIN/EPINETTE) (Laboratoire)				
	PP (5%)	YPP (5%)	BPY (5%)	YPP(8%)	BPY(8%)
ISO	78.5	78.9	80.4	79.6	80.8
L*	95.25	95.20	94.99	94.99	94.95
a*	-2.66	-2.08	-1.42	-1.82	-1.20
b*	8.33	8.02	6.32	6.87	5.86

	Pâtes commerciales		
	CASCADES (PORT-CARTIER)	TREMBLE CTMP	MILLAR WESTERN TREMBLE (CTMP)
ISO	79.1	85.2	86.9
L*	95.28	94.95	96.66
a*	-2.18	-1.17	-1.79
b*	8.51	2.21	4.04

Le tableau 7.2 confirme que les résultats de blanchiment obtenus avec la pâte de sapin/épinette (laboratoire) sont insuffisants car ces derniers ne sont pas comparables à ceux d'une pâte Kraft blanchie. La blancheur de la pâte de

sapin/épinette (séquence PP) devrait être 10 points supérieures et la valeur de la coordonnée b^* est de 8.33 comparativement à 1.50 pour une pâte Kraft blanchie. De plus, le blanchiment multistade ne peut compenser ces baisses même si la blancheur est plus élevée et la coordonnée b^* plus faible. Toutefois le blanchiment de la pâte de sapin/épinette pour la séquence PP donne des résultats similaires à la pâte commerciale de Cascades Port-Cartier.

Le tableau 7.2 confirme aussi que le tremble (pâtes commerciales) représente une alternative beaucoup plus intéressante car les propriétés optiques sont plus comparables à celles de la pâte Kraft blanchie. Cependant la blancheur iso devrait être 4 points supérieures et la coordonnée b^* plus faible.

L'utilisation de colorant sur la pâte de sapin épinette (laboratoire) représente une alternative intéressante pour rendre ce type de pâte plus comparable à celle de la pâte Kraft blanchie. (tableau 7.3)

Tableau 7.3 Propriétés optiques (ISO, L*, a*, b*) de différentes pâtes (Kraft et PCTM sapin/épinette après l'addition de colorant)

	KRAFT RESINEUX	KRAFT FEUILLUS
ISO	88.6	89.5
L*	96.29	96.62
a*	-0.79	-0.69
b*	1.72	1.50

CTMP (SAPIN/EPINETTE)		
	PP (5%)	HPP (5%)
ISO	78.0	79.2
L*	91.83	92.50
a*	-1.13	-1.17
b*	3.00	3.00
MV ($\times 10^{-3}\%$)	5.61	4.12
		BPH (5%)
		78.2
		92.33
		-0.74
		3.00
		3.61

Cependant l'addition de colorant sur la pâte PCTM de sapin/épinette blanchie est insuffisante car les propriétés optiques ne sont pas encore comparables à ceux de la pâte Kraft blanchie. La blancheur iso devrait être de 10 points supérieures, la luminosité de 4 points supérieures et la coordonnée b* plus faible.

Donc d'autres avenues de recherche doivent être exploitées pour améliorer les propriétés optiques de la pâte PCTM de sapin/épinette. La recherche sur le blanchiment au peroxyde n'est pas terminée. La pâte PCTMB commerciale représente un marché très important pour les papetières. Une recherche plus

exhaustive sur les paramètres et les constituants de la liqueur de blanchiment serait sûrement très utile afin de mieux contrôler et optimiser le procédé. L'optimisation des séquences de blanchiment sera à faire pour améliorer la qualité de la pâte. La recherche devrait aussi s'axer vers de nouveaux agents oxydants ou réducteurs pour le procédé de blanchiment. L'utilisation de nouveaux colorants ou d'azureurs optiques pourrait éventuellement atténuer la teinte jaune de la pâte PCTM plus efficacement. De plus il serait fort utile de connaître quelle est la réversion de blancheur à laquelle on doit s'attendre suite à un blanchiment de ce type. Cependant la combinaison d'agent oxydant comme le peroxyde et d'agent réducteur comme l'hydrosulfite offre des perspectives très intéressantes car celles-ci permettent d'obtenir de hauts niveaux de blancheur et d'atténuer la teinte jaune de la pâte PCTM. L'optimisation des conditions de blanchiment multistade reste à faire pour rentabiliser davantage ce type de blanchiment.

REFERENCES

1. Gagné, C., "Blanchiment des Pâtes Mécaniques et Chimico-thermomécaniques", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1988).
2. Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Comparaison de Procédés de Blanchiment de Pâtes Mécaniques et Chimico-mécaniques", Conférence Technologique Estivale, Pointe-au-Pic, 11-22 (juin 1988); Entretiens Jacques-Cartier, Montréal, 14-21 (octobre 1988).
3. Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Comparison of Bleaching Processes for Mechanical and Chemimechanical Pulps", prétrès, Tappi Pulping Conference, New Orleans, 497-507 (octobre 1988); Tappi Journal, 71 (11), 89-98 (novembre 1988).
4. Bergmans J., "La Vision des Couleurs", Dunod, Paris, 1960, pages 5-27.
5. Chisholm, A.J., "Colour Measurement and Control in the Paper Industry", Appita, 40 (6) 455-460 (novembre 1987).
6. Muller, F., "Blankophor dans l'Industrie Papetière", Bayer Farben Revue, 4ième édition, (septembre 1970).
7. Kopp, J., et al, "La Teinture du Papier", Bayer Farben Revue, (1984).
8. Evans,B.E., Colling, F., "Closed Loop Colour Control and Papermaking Dyes", Paper Technology Industry (PTI), 27 (5) 208-211 (août/septembre 1986).
9. Richardson, J.E. JR, "On-line Monitors Improve Shade Control at Federal Paper", Pulp and Paper, 55 (8) 100-104 (août 1981).
10. De Remigis, J., Macmillan, F.A., "On-line Measurement and Control of Colour, Opacity and Brightness", Appita, 29 (1) 41-45 (juillet 1975).
11. De Remigis, J., Hamilton, J., "New Optical Sensor Opens Way to Online Computer Control of Color", Pulp and Paper, 48 (12) 65-68 (novembre 1974).
12. Gupta V.N., "Carbonyl Chomophores in Eastern Canadian Groundwood", Pulp and Paper Magazine of Canada, 73 (6): 71-77 (172).

13. Gellerstedt G. and Agnemo R., "The Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide Part III. The Oxydation of Conjugated Carbonyl Structures", Acta Chemica Scandinavica, 34, (4): 275-280 (1980).
14. Bailey C.W. and Dence C.W., "Reactions of Alkaline Hydrogen Peroxide with Softwood Lignin Model Compounds, Spruce Milled-Groundwood Lignin and Spruce Groundwood", TAPPI, 52 (3): 491-500 (1969).
15. Kindron R.R., "The Bleaching of Mechanical Pulps Part I. Bleaching Theory", Mechanical Pulping Course, CPA, (1985).
16. Singh R.P., "The Bleaching of Pulp", Monograph 43, Technical Association for Pulp and Paper Industries, New York, pages 211-274 (1979).
17. Andrews D.H., "The Bleaching of Mechanical Pulps Part I: Bleaching Theory", Mechanical Pulping Course: 195-200 (1982).
18. Richardson, C.A., "Multistage Bleaching of Groundwood", Tappi, 39 (6) 189A-190A (juin 1956).
19. Smedberg, G.E., Stalter, N.J., "How to Bleach Mechanical Pulp Made from Chips", Paper Trade Journal, 141 (51) 20-25 (décembre 1957).
20. Barton, R.W., "Bleaching of Groundwood Pulp with Combinations of Peroxide and Hydrosulfite", Tappi, 41 (3) 161A-165A (mars 1958).
21. Jacques, H.F., Barton, R.W., "Two-stage Groundwood Bleaching", Tappi, 43 (1) 235A-238A (janvier 1960).
22. Liebergott, N., Joachimides, T., "Choosing the Best Brightening Process", Pulp and Paper Canada, 80 (12) T391-T395 (décembre 1979).
23. Jansen, O., Lorås, V., "Bleached Mechanical Pulp- its Paper Printability and Colour Reversion", Norsk Skogindustri, 22 (10) 342-353 (octobre 1968).
24. Mayer, W.C., Donofrio, C.P., "Reductive Bleaching of Mechanical Pulp with Sodium Borohydride", Pulp and Paper Magazine of Canada, 59 (10) 157-163, 166 (octobre 1958).
25. Luner, P., Supka, R., "Brightness of High Yield Pulps. III. Further Studies in Bleaching with Sodium Borohydride", Tappi, 44 (9) 620-624 (septembre 1961).
26. Lorås, V., Soteland, N., "High Brightness Bleaching of Mechanical Pulp", Norsk Skogindustri, 26 (10) (octobre 1972).

27. Moldenius, S., "Some Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps", thèse de doctorat, The Royal Institute of Technology, Stockholm (1983).
28. Strand, E., Moldenius, S., Koponen, R., Viljakainen, E., Edwards, L.L., "Optimization of Peroxide Bleaching Systems", Tappi Journal, 71 (7) 130-134 (juillet 1988).
29. Lachenal, D., "Obtention de Pâtes Mécaniques à Haut Degré de Blancheur", Conférence ATIP, Grenoble (France) (décembre 1986).
30. Bourson, L., "Le Peroxyde d'Hydrogène dans le Blanchiment des Pâtes à Papier", Conférence ATIP, Grenoble (France) (décembre 1986).
31. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Two-stage Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp", International Pulp Bleaching Conference, Orlando (Floride), 227-230 (juin 1988).
32. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Blanchiment des Pâtes à Haut Rendement Jusqu'à des Niveaux de Blancheur Très Elevés", Deuxièmes Entretiens Jacques-Cartier, Montréal (Québec), 9-14 (octobre 1988).
33. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Two-stage Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp", 75th Meeting Technical Section CPPA, Montréal (Québec), B193-B196 (janvier 1989).
34. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage Brightening of High Yield and Ultra High-yield Wood Pulps", demande de brevet européen EP0187477.
35. Tibbling, P., "Multiperoxide Stage Mechanical Pulp Bleaching", demande de brevet européen EP191756.
36. Viallet, A., Robert, A., Revue Association des élèves ingénieurs de l'Ecole Française de Papeterie, p. 35-41 (1974).
37. Barbe, M.C., Gagné, C., Leduc, C., Daneault, C., "Bleaching Process for the Production of High Bright Pulps", demande de brevet déposée.

ANNEXE 1

BLANCHIMENT DE PATES CHIMICO-MÉCANIQUES: UNE COMPARAISON DE SÉQUENCES OXYDANTES ET RÉDUCTRICES EN PLUSIEURS STADES.

C. LEDUC⁽¹⁾, C. GAGNÉ, M.C. BARBE⁽²⁾

HYMAC LTÉE,
2995 boul. Le Corbusier
LAVAL, QUÉBEC, CANADA H7L 3M3

C. DANEAULT

CENTRE DE RECHERCHE EN PATES ET PAPIERS
Université du Québec à Trois-Rivières,
C.P. 500
TROIS-RIVIÈRES, QUÉBEC, CANADA G9A 5H7

RÉSUMÉ

Des séquences de blanchiment multistades, dans lesquelles le borohydrure de sodium (B) et/ou l'hydrosulfite de sodium (H) sont utilisés conjointement avec le peroxyde d'hydrogène (P), ont été étudiées. La séquence peroxyde-hydrosulfite (PH) est la plus avantageuse en deux stades lorsque comparée aux séquences P, HP, BP et PB. De hauts niveaux de blancheur sont obtenus, et la teinte jaune des pâtes est de beaucoup atténuée. Les coûts de blanchiment sont toutefois environ 17% plus élevés comparativement à la séquence P (77% de blancheur iso). La séquence hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (HPP) est la séquence en trois stades la plus avantageuse lorsque comparée aux séquences PP, PHP, PPH, BPP et PBP. De hauts niveaux de blancheur sont obtenus pour une même charge de peroxyde consommé alors que la teinte jaune des pâtes est grandement atténuée. Les coûts en blanchiment sont d'environ 11% plus élevés pour la séquence HPP comparativement à la séquence PP (77% de blancheur iso). Le borohydrure de sodium dans les séquences BP, BPP et BPH offre des bénéfices au niveau des blancheurs et de la teinte des pâtes, mais les coûts de blanchiment sont de 100 à 150% plus élevés que pour le blanchiment au peroxyde.

INTRODUCTION

Afin de promouvoir une utilisation plus répandue des pâtes chimico-mécaniques dans une gamme variée de produits papetiers (papiers spécialisés, tissus, essuie-mains et pâte à bourre) la blancheur et la teinte de ces pâtes doivent être améliorées pour les rendre plus comparables aux pâtes kraft blanchies qu'elles doivent remplacer. Il nous serait alors permis

(1) Étudiante graduée, M.Sc.A.(pâtes et papiers)

(2) Professeur associé, Université du Québec à Trois-Rivières et directeur de la recherche, Hymac Ltée.

de conserver des luminosités élevées après l'addition de colorant, en plus de pouvoir tolérer la réversion de blancheur de celles-ci dans les papiers d'impression, tel les papiers couchés de bas grammage, les papiers supercalandrés et les papiers fins.

Dans le but de contribuer à l'avancement de la technologie existante dans le domaine du blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-mécaniques, un programme conjoint de recherche et de développement fut élaboré par HYMAC Ltée et le Centre de Recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Dans des publications antérieures⁽¹⁻³⁾ nous avons comparé les effets de différents agents de blanchiment ainsi que de différentes séquences de blanchiment en 2 et 3 stades. En plus de discuter des résultats de gains de blancheur iso, nous avons aussi traité de la teinte ou couleur des pâtes utilisant les coordonnées LAB du système de référence CIE et des coûts de blanchiment. Suite à ces travaux préliminaires, nous avons entrepris une étude plus approfondie du blanchiment en multistade⁽⁴⁾. Il nous apparaît que la combinaison d'agents oxydants et réducteurs, agissant différemment sur la lignine, permet des réactions avec les chromophores qui ne seraient autrement pas favorisés avec le peroxyde seul. Les effets de ces réactions et l'ordre dans lequel elles ont lieu se répercutent au niveau des blancheurs et de la teinte des pâtes obtenues.

Les premières études sur le blanchiment multistade des pâtes mécaniques utilisant des combinaisons de peroxyde (P) et d'hydrosulfite (H) remontent à une trentaine d'années, où plusieurs auteurs⁽⁵⁻⁹⁾ comparèrent les blanchiments de pâtes à l'hydrosulfite et au peroxyde d'hydrogène en 1 stade à des séquences en 2 stades utilisant successivement des agents oxydants et réducteurs, i.e. peroxyde-hydrosulfite (PH), hydrosulfite-peroxyde (HP) et hydrosulfite-peroxyde-hydrosulfite (HPP). Ces études ont démontré les bénéfices d'un blanchiment séquentiel (PH et HPP) par rapport à un blanchiment au peroxyde en un stade.

Dans une étude subséquente, des séquences de blanchiment utilisant trois agents de blanchiment, i.e. l'hydrosulfite (H), le peroxyde (P) et le borohydrure (B), dans les séquences borohydrure-peroxyde (BP) (en deux stades ou en mélange), peroxyde-hydrosulfite (PH) et borohydrure-peroxyde-hydrosulfite (BPH) furent évaluées⁽¹⁰⁾. Pour le blanchiment d'une pâte de meule d'épinette de Norvège, des blancheurs

maximales de 85%, 87% et 88% iso respectivement furent obtenues. Les conditions expérimentales utilisées avaient permis de gagner près de 10 points de blancheur par le pré-traitement de la pâte au DTPA, pour ainsi obtenir des blancheurs initiales de 67% iso. Il est étonnant que ces travaux n'aient jamais été confirmés subséquemment par d'autres laboratoires de recherche. Il nous est permis de supposer que la pâte utilisée par ces auteurs, ait été produite en laboratoire, et qu'elle était moins contaminée que celle qui a fait l'objet de la présente étude, qui fut prélevée dans une usine de papier journal de l'est du Canada.

L'utilisation d'un agent réducteur (R) dans le blanchiment multistade avec le peroxyde a provoqué récemment un grand intérêt dans l'industrie. Le procédé PRP décrit l'utilisation de l'hydrosulfite et du borohydrure de sodium avec un blanchiment au peroxyde en deux stades. On retrouve dans le brevet⁽¹¹⁾ des exemples dans lesquels le réducteur est compris entre deux stades de blanchiment au peroxyde (PRP) ainsi que des exemples de blanchiment séquentiels RPRP (borohydrure-peroxyde-borohydrure-peroxyde). Des blancheurs de l'ordre de 79.4 à 84.2% sont rapportées pour le blanchiment de pâtes PCTM de sapin/épinette. Récemment, une autre combinaison d'agents réducteurs et oxydants, la séquence peroxyde-peroxyde-hydrosulfite (PPH) fut proposée⁽¹²⁾. Dans le brevet des blancheurs de 83.5% iso pour une pâte PCTM, comparativement à une blancheur de 78.7% iso avec la séquence peroxyde-hydrosulfite (PH) sont rapportées.

Dans des publications antérieures⁽¹⁻³⁾, nous avons discuté des mérites de l'addition du borohydrure de sodium lors de blanchiment avec le peroxyde en deux et trois stades. Il fut démontré que les gains de blancheur et l'atténuation de la teinte jaune des pâtes étaient plus appréciables lorsque le borohydrure était ajouté en premier stade plutôt qu'en deuxième (BP, BPP). Il fut conclu d'autre part que, malgré les bénéfices reliés à l'utilisation du borohydrure, son application devrait être restreinte à des produits à très haute valeur ajoutée, considérant son coût exorbitant. Suite à nos travaux, d'autres auteurs⁽¹³⁻¹⁴⁾ ont discuté brièvement les séquences de blanchiment combinant des stades au peroxyde et à l'hydrosulfite et/ou au borohydrure. Ces derniers confirmèrent que l'addition d'un stade réducteur avant un stade de peroxyde (RP) ou entre deux stades de peroxyde (PRP) améliorait la blancheur finale de la pâte. Ces auteurs de

plus, dans une étude comparative, conclurent que l'hydrosulfite était plus efficace que le borohydrure, et que l'addition d'une quantité supplémentaire de peroxyde dans un blanchiment en deux stades produirait le même résultat et que l'intérêt d'inclure un réducteur avec le peroxyde dans une séquence de blanchiment multistade reposait sur les réductions potentielles des coûts de blanchiment.

Dans cet article, nous rapportons les résultats de notre étude, où les différents procédés de blanchiment multistade ci-haut mentionnés, ainsi que de nouvelles séquences de blanchiment sont comparées dans des conditions de blanchiment similaires. Dans un premier temps, nous comparons le blanchiment en 1 stade au peroxyde avec les séquences en deux stades utilisant le peroxyde (P) et l'hydrosulfite (H) ou le borohydrure (B), soit les séquences PH, HP, BP et PB. Le blanchiment en deux stades au peroxyde (PP) est comparé par la suite à différentes séquences en trois stades, i.e. les séquences HPP, BPP, PHP, PSP, PPH et BPH. On rapporte des résultats de blancheur iso, de luminosité (L^*), de teinte ou couleur des pâtes (coordonnées A* et B*) en fonction du peroxyde consommé, ainsi que des coûts de blanchiment au niveau des produits chimiques requis en fonction des blancheurs iso obtenues.

RESULTATS

Puisque la stratégie de recirculation du peroxyde résiduel est nécessaire pour maintenir les coûts de blanchiment à des niveaux raisonnables⁽¹⁻³⁾ lorsque de hautes blancheurs sont requises, et que dans la pratique l'efficacité de récupération est fonction des équipements et de leur performance, nous avons choisi dans la présente étude de présenter nos résultats en fonction du peroxyde consommé lors du blanchiment. Cette approche nous permet de comparer le mérite intrinsèque de chaque procédé de blanchiment étudié au niveau de son efficacité à améliorer la blancheur des pâtes ainsi que d'influencer la teinte des papiers.

Blanchiment 2 stades

A la figure 1, les séquences de blanchiment en 2 stades utilisant un agent réducteur (hydrosulfite (H) ou borohydrure(B)) et le peroxyde (P) sont comparées à un procédé de blanchiment au peroxyde en un stade. Des résultats furent obtenus avec des charges de 0.5% et 1% en hydrosulfite. Puisque les gains de blancheur avec 1% d'hydrosulfite n'étaient que très légèrement supérieurs à ceux obtenus

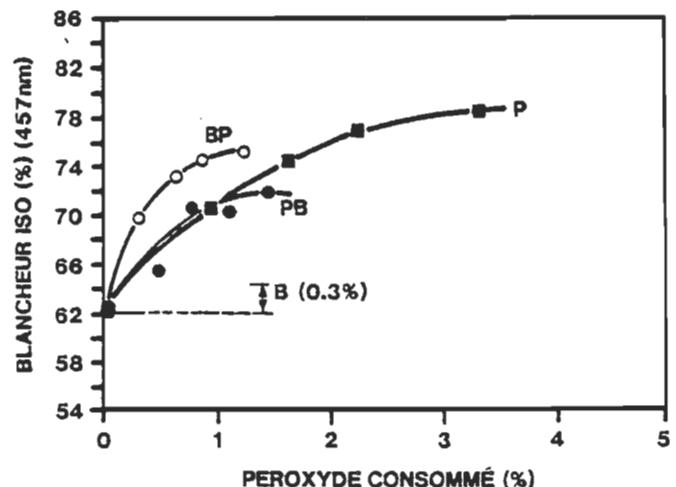
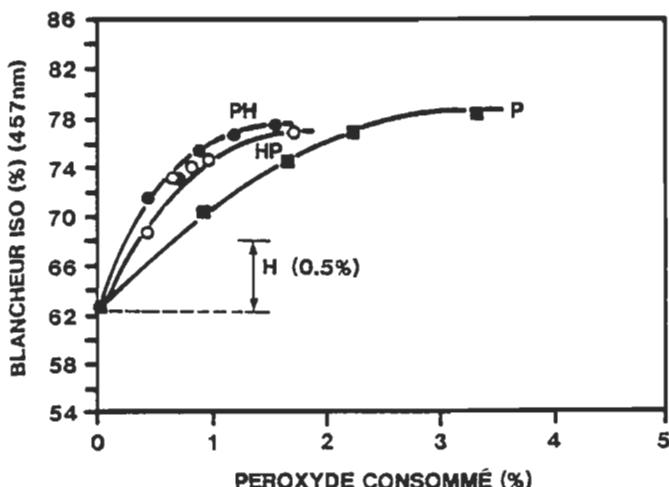


Figure 1. Comparaison des séquences de blanchiment en 2 stades; PH, HP, PB et BP avec le blanchiment au peroxyde en 1 stade (P). Dans les séquences PH et HP, 0.5% d'hydro-sulfite (H) fut utilisé. Dans les séquences PB et BP, 0.3% de borohydrure (B) fut utilisé. Les vecteurs illustrés par H (0.5%) et par B (0.3%) indiquent les gains obtenus avec les agents réducteurs aux concentrations indiquées sans l'addition de peroxyde.

avec 0.5%, nous avons choisi d'illustrer les résultats pour une charge de 0.5%. Les résultats de la figure 1 sont en accord avec des études antérieures de la littérature⁽⁷⁻⁹⁾ et confirment que la séquence peroxyde-hydrosulfite (PH) est préférable à la séquence hydrosulfite-peroxyde (HP). Pour 1.25% de peroxyde consommé, les gains de blancheur sont de 14.5, 13.2 et 10.3 points pour les séquences PH, HP et P respectivement. Certains auteurs^(7,9) ont conclu précédemment que les gains de blancheur suite à un blanchiment au peroxyde et à l'hydro-sulfite (PH) sont additifs. Nos résultats indiquent que les gains peuvent être additifs tant que le plateau de blancheur n'est pas atteint, mais qu'il en dépend aussi de l'ordre d'addition des agents de blanchiment (HP vs PH). Suite à des travaux préliminaires, où nous avons effectué une série de blanchiment avec le borohydrure avec des charges variant de 0.01% à 0.5%, nous avons déterminé qu'une charge de 0.3% en borohydrure était optimale. Les résultats de la figure 1 indiquent que l'utilisation du borohydrure comme agent réducteur dans la séquence BP est préférable à l'inverse (PB). Avec le borohydrure, pour 1.25% de peroxyde consommé, les gains de blancheur sont de 13.4, 9.7 et 10.3 points pour les séquences BP, PB et P respectivement. Il nous apparaît de plus que l'hydrosulfite est supérieur au borohydrure dans le blanchiment en 2 stades avec le peroxyde, puisque pour une même charge de peroxyde consommé les séquences utilisant l'hydrosulfite donnent de meilleures blancheurs finales. La séquence PH donne une blancheur maximale de

77.0% alors que la séquence BP donne une blancheur de 75.4% pour une consommation de peroxyde de 1.25%. A la figure 2, les résultats des coordonnées de couleur LAB sont mis en graphique en fonction de la charge de peroxyde consommé. Pour des consommations de peroxyde inférieures à 1.5% l'on observe que l'addition d'un réducteur résulte en des luminosités (L^*) plus élevées que pour le blanchiment au peroxyde en 1 stade (exception faite de la séquence PB). Les plateaux en luminosité toutefois sont similaires à des consommations de peroxyde supérieures à 1.5%. Les séquences PH, HP et BP donnent des L^* similaires alors que la séquence utilisant le borohydrure en deuxième stade (PB) possède un L^* inférieur d'environ 1.5 points. Les agents réducteurs dans les séquences HP, PH et PB atténuent la teinte verte (axe A^*) des papiers par rapport à la séquence P. La séquence utilisant le borohydrure en premier stade (BP) n'apporte aucun bénéfice et même accentue la teinte verte des pâtes. L'utilisation d'un agent réducteur avec le peroxyde diminue la teinte jaune des pâtes (axe B^*) par rapport à la séquence P. Les séquences PH, HP et BP produisent des effets similaires, alors que la séquence PB est moins efficace. Dans nos travaux antérieurs⁽¹⁻³⁾, nous avons démontré que le blanchiment à l'hydrosulfite en un stade n'affectait pas la teinte jaune des papiers. Il est donc remarquable d'observer l'effet de synergie résultant de son utilisation combiné avec le peroxyde. Les coûts de blanchiment des séquences comparés aux figures 1 et 2 sont illustrés à la figure 3. Nous avons utilisé les

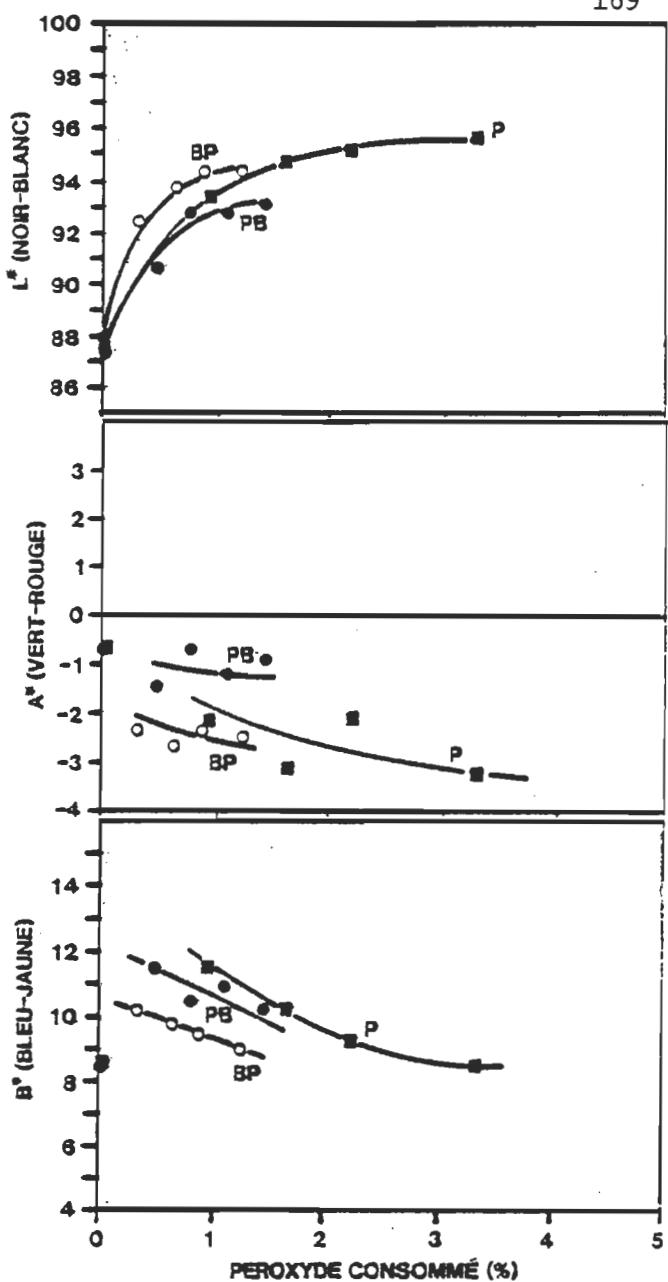
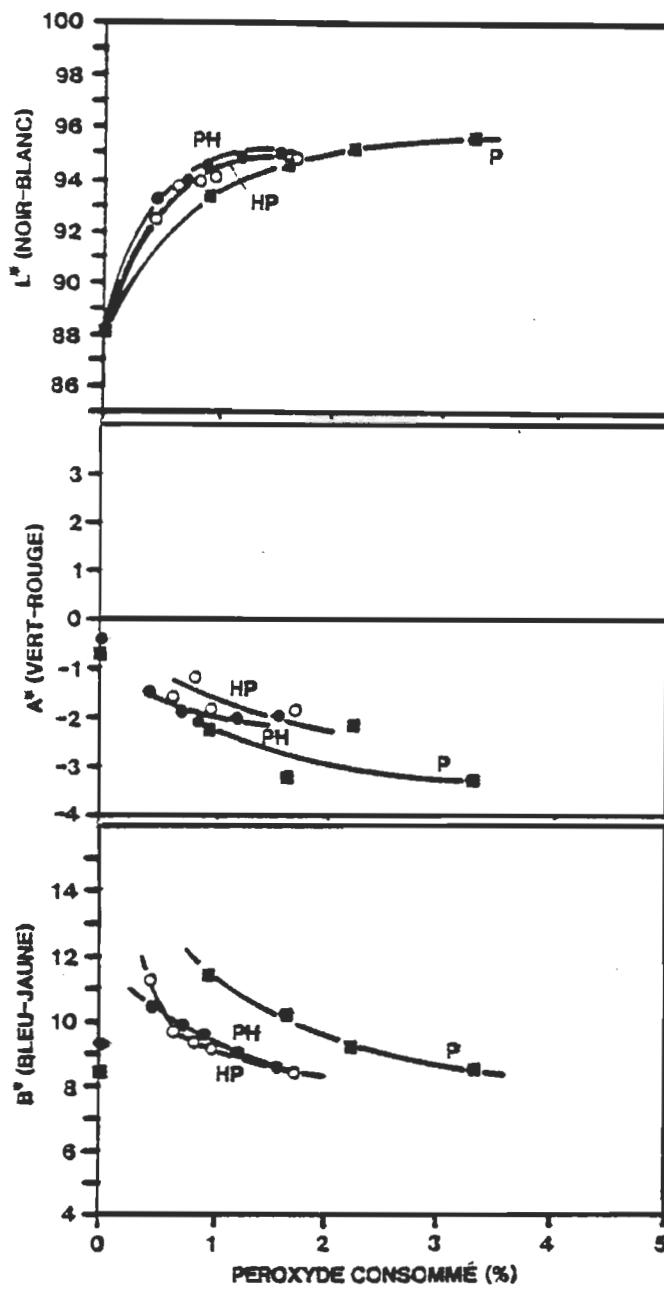


Figure 2. Comparaison des coordonnées LAB du système de référence CIE pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 1. L'utilisation d'un réducteur avec le peroxyde permet d'atténuer la teinte jaune des pâtes à des taux de peroxyde consommé identiques.

coûts de blanchiment des produits chimiques donnés au tableau 1. L'addition d'un stade de blanchiment au borohydrure à celui d'un stade de blanchiment au peroxyde augmente en moyenne les coûts de plus de 150% pour atteindre une blancheur comprise entre 71.5 et 75.0% iso. Avec l'addition d'un stade d'hydro sulfite par contre, les coûts sont approximativement supérieurs de 17% à une blancheur iso de 77%. Cette augmentation peut être acceptable compte tenu de l'effet de l'hydro sulfite sur l'aspect jaunâtre des pâtes. Il est étonnant de constater d'autre part qu'il n'existe plus aucun avantage monétaire à utiliser l'hydro sulfite en

TABLEAU 1: COUTS DES PRODUITS CHIMIQUES

PRODUIT	COUT (\$/kg)
Na ₂ SiO ₃	0.313
MgSO ₄	0.431
D.T.P.A.	1.080
NaOH	0.198
H ₂ O ₂	1.183
NaBH ₄	20.500
Na ₂ S ₂ O ₄	2.100
SO ₂	0.350

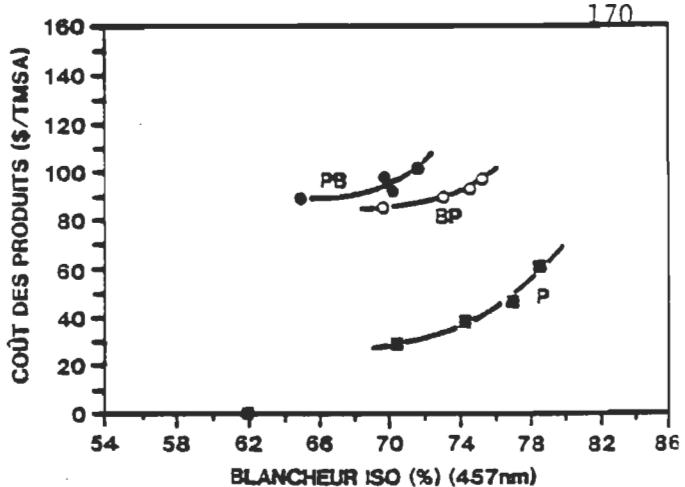
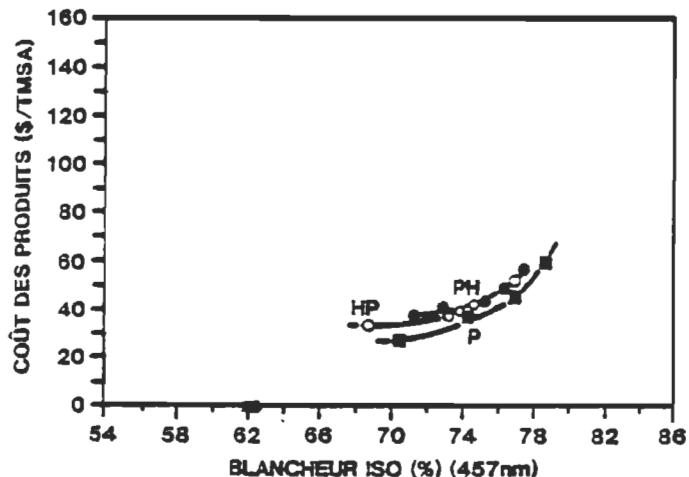


Figure 3. Comparaison des coûts de blanchiment (produits chimiques) en fonction de la blancheur iso obtenue pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 1.

remplacement du peroxyde avec les coûts actuels des agents de blanchiment. Une blancheur inférieure est obtenue à un coût de blanchiment donné ou inversement des coûts plus élevés sont impliqués pour atteindre un certain niveau de blancheur.

Blanchiment en 3 stades

Dans cette partie de notre étude nous avons comparé le blanchiment au peroxyde en deux stades avec des séquences de blanchiment en 3 stades utilisant le borohydrure et/ou l'hydro-sulfite avec le peroxyde.

Séquences : PP vs PRP vs RPP ($R = H$ ou B)

Les résultats de la figure 4 montrent les bénéfices d'utiliser un stade réducteur avec le peroxyde par rapport à un blanchiment au peroxyde en 2 stades (PP) compte tenu des hauts

niveaux de blancheur et de la consommation totale de peroxyde. Des valeurs de 78 à 80% de blancheur iso sont obtenues pour des consommations de peroxyde comprises entre 2 et 3.5%. Les résultats obtenus avec les séquences RPP sont supérieurs à ceux des séquences PRP, indépendamment de l'utilisation du borohydrure ou de l'hydro-sulfite comme agent réducteur. Pour une blancheur donnée, l'agent réducteur diminue la consommation totale de peroxyde. Les séquences avec le borohydrure, et particulièrement BPP, sont celles qui permettent les réductions les plus appréciables de peroxyde. Les séquences employant l'hydro-sulfite permettent toutes d'atteindre des blancheurs plus élevées que celles avec le borohydrure. A la figure 5, les résultats des coordonnées de couleur LAB sont mis en graphique en fonction de

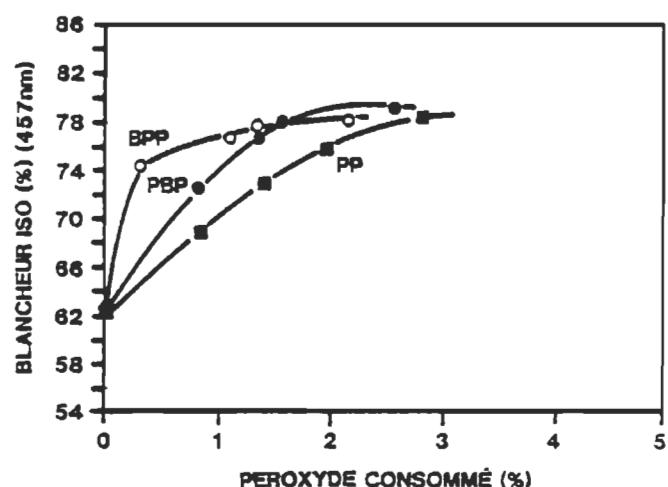
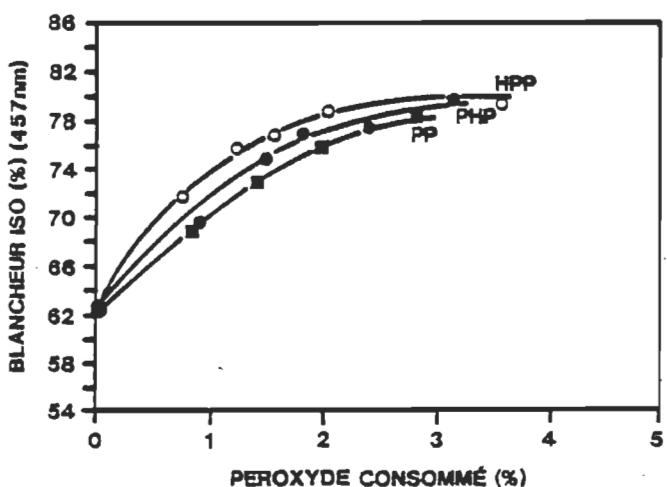


Figure 4. Comparaison des séquences de blanchiment HPP, PHP, BPP et PBP avec le blanchiment au peroxyde en deux stades (PP). Dans ces séquences, 0.5% d'hydro-sulfite (H) et 0.3% de borohydrure (B) furent ajoutés. L'addition du réducteur en premier stade est préférable à son addition en deuxième stade.

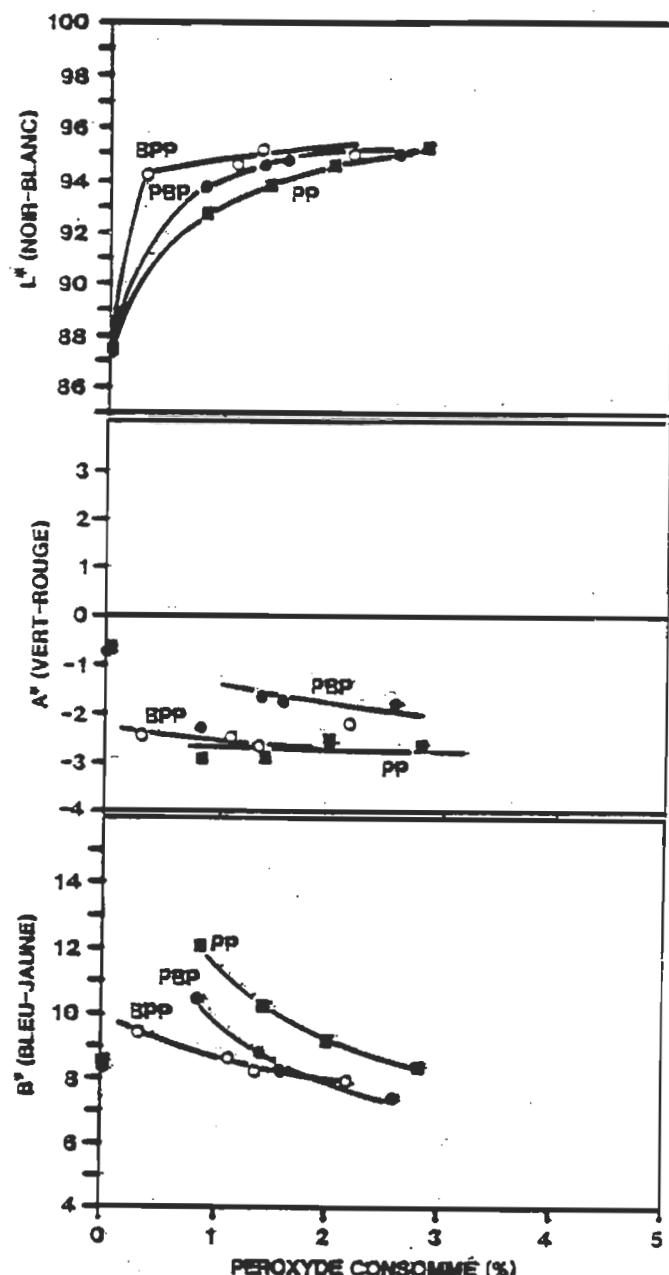
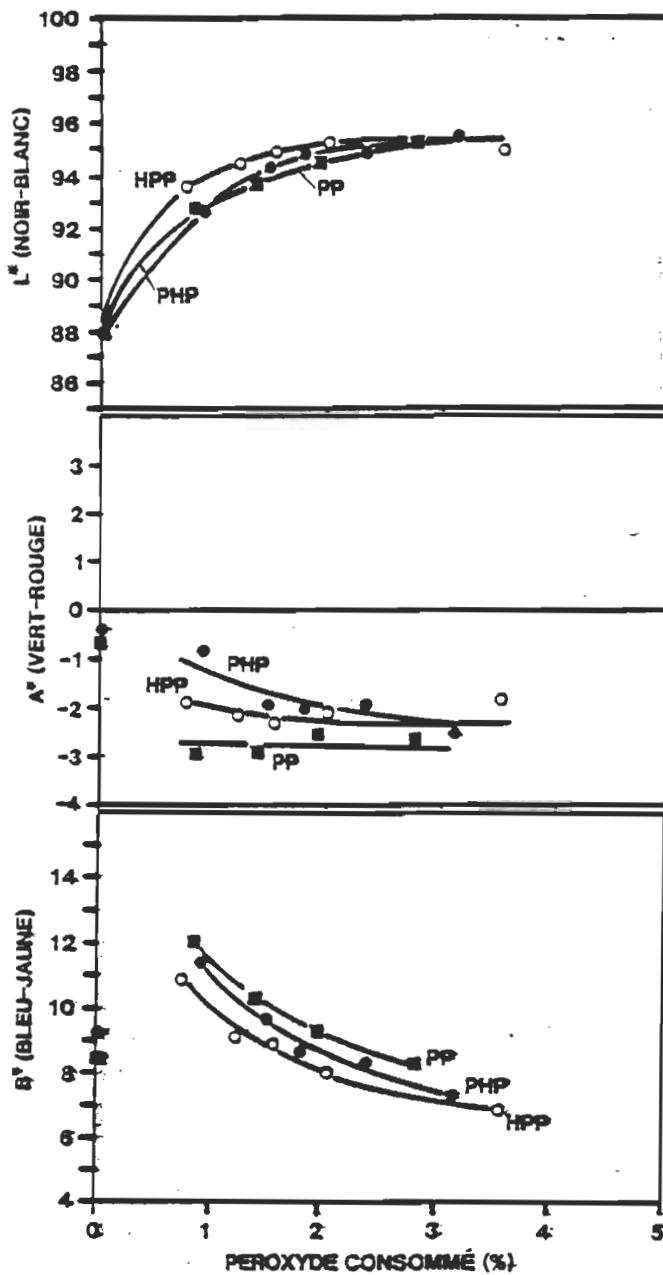


Figure 5. Comparaison des coordonnées LAB du système de référence CIE pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 4. L'addition du réducteur en premier stade permet d'atténuer davantage la teinte jaune des pâtes.

la charge de peroxyde consommé. Toutes les séquences atteignent un plateau de luminosité (L^*) similaire à de hautes consommations de peroxyde. Les séquences utilisant le borohydrure ou l'hydrosulfite en premier stade (RPP) atteignent leur plateau de luminosité (L^*) plus rapidement. La séquence BPP est particulièrement remarquable. Les séquences PRP atténuent le plus efficacement la tinte verte des pâtes (axe A^*). L'hydrosulfite dans les séquences HPP offre aussi certains avantages par rapport à la séquence PP, alors que le borohydrure dans la séquence BPP n'a aucun effet. La tinte jaune des pâtes, tel que représenté par l'axe B^* , est

atténuée avec l'utilisation d'un agent réducteur comparativement à la séquence PP. L'utilisation du réducteur en premier stade (RPP) plutôt qu'en deuxième stade (PRP) est plus efficace. Comme illustré à la figure 6, pour obtenir une blancheur iso de 77%, les coûts de blanchiment avec l'utilisation du borohydrure dans une séquence en trois stades sont environ 112% plus élevés que pour la séquence PP. Les coûts sont en moyenne 20% supérieurs avec l'hydrosulfite. Les séquences les plus économiques sont celles où le réducteur est utilisé en premier stade (RPP).

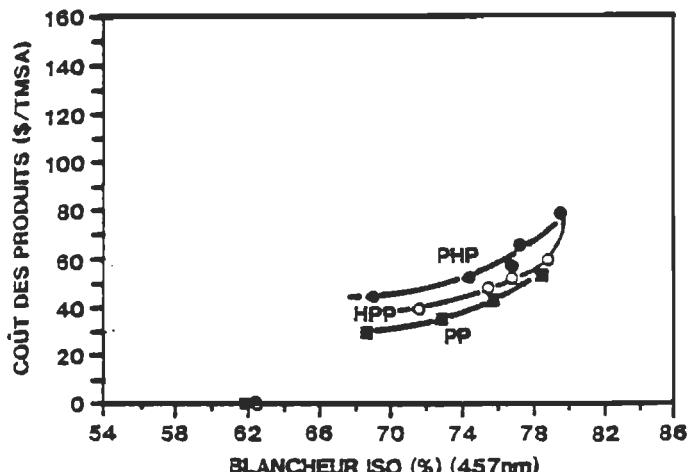


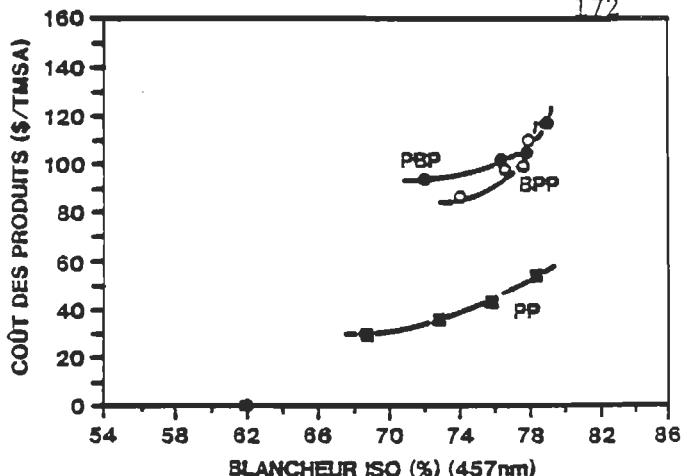
Figure 6. Comparaison des coûts de blanchiment (produits chimiques) en fonction de la blancheur iso obtenue pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 4. Les coûts en boro-hydrure limitent son utilisation à des produits papetiers à très haute valeur ajoutée.

Séquences : PP vs HPP vs PHP

Nous avons comparé dans cette section la séquence traditionnelle PP avec la meilleure des séquences précédentes, soit HPP et la séquence PHP tel que proposé récemment(12). Les résultats illustrés à la figure 7 montrent qu'il est préférable d'utiliser l'hydrosulfite en premier stade, puisque des gains de blancheur supérieurs sont obtenus à une consommation de peroxyde identique, et que les blancheurs maximales sont plus élevées. Les résultats des coordonnées de couleur LAB, illustrés à la figure 8, démontrent que la séquence utilisant l'hydrosulfite en premier stade (HPP) donne des valeurs de luminosité (L^*) légèrement supérieures à la séquence utilisant l'hydrosulfite en troisième stade (PHP). Au niveau de l'axe vert-rouge (A^*), la séquence utilisant l'hydrosulfite en troisième stade est préférable. Au niveau de l'axe bleu-jaune (B^*), les résultats indiquent que la séquence utilisant l'hydrosulfite en premier stade (HPP) est la plus efficace pour atténuer la teinte jaune des pâtes. Les coûts de blanchiment illustrés à la figure 9 montrent que la séquence HPP est la plus avantageuse. Son coût est approximativement 11% supérieur à la séquence PP et approximativement 15% inférieur à la séquence PHP pour une blancheur iso donnée.

Séquences PP vs HPP vs BPH

Dans cette section nous comparons la séquence BPH⁽¹⁰⁾ avec les séquences HPP et PP. Les résultats de la figure 10 confirment que la séquence est plus efficace que les autres séquences, puisque des gains de blancheur supérieurs sont obtenus à un niveau de consommation de peroxyde donné et que les blancheurs maximales sont plus élevées. Une blancheur de 80.5% iso est obtenue avec 2.3% de peroxyde



consommé. Ces résultats sont inférieurs à ceux cités précédemment⁽¹⁰⁾ puisque l'on rapporte une blancheur iso de 86%. Les résultats des coordonnées de couleur LAB sont illustrés à la figure 11 en fonction de la charge de peroxyde consommé. La séquence BPH donne une luminosité (L^*) légèrement supérieure aux autres séquences à des charges inférieures à 1.5%. La séquence BPH est des plus efficace pour atténuer la tinte verte (A^*) et jaune (B^*) des pâtes. Les résultats de la figure 12 montrent que pour une blancheur iso de 77% les coûts de blanchiment de la séquence BPH sont 123% supérieurs aux coûts de blanchiment au peroxyde en 2 stades (PP) et approximativement 102% supérieurs aux coûts pour la séquence HPP.

Analyse de rentabilité

Les résultats de la présente étude démontrent qu'il est possible à l'aide d'un blanchiment multistade d'atteindre de hauts niveaux de blancheur tout en atténuant la teinte jaune des pâtes. Le problème fondamental toutefois demeure les coûts de blanchiment associés aux différents agents chimiques utilisés. Pour réaliser des économies par exemple lors d'un blanchiment en trois stades utilisant un seul agent réducteur, le coût du blanchiment multistade avec le réducteur doit être inférieur ou équivalent au coût du blanchiment avec le peroxyde en deux stades, i.e.

$$\frac{\text{charge} (\%) * \text{prix/kg}}{\text{réducteur}} < \frac{\text{charge} (\%) * 1.183 \$/kg}{\text{peroxyde consommé}}$$

Le taux de substitution du peroxyde par l'agent réducteur, avec les coûts actuels (Tableau 1) des agents de blanchiment, est de 2.1 pour l'hydrosulfite et de 17.3 pour le borohydrure.

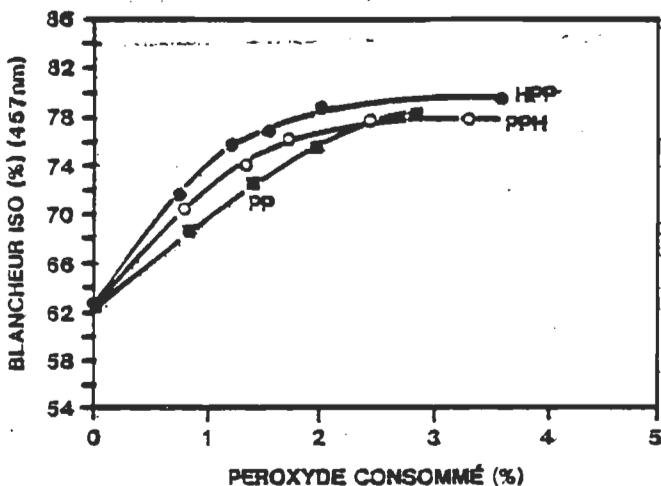


Figure 7. Comparaison des séquences de blanchiment HPP et PPH avec le blanchiment au peroxyde en 2 stades (PP). Dans les deux séquences, 0.5% d'hydro sulfité fut ajouté. L'addition de l'hydro sulfite en premier stade est préférable à son addition en troisième.

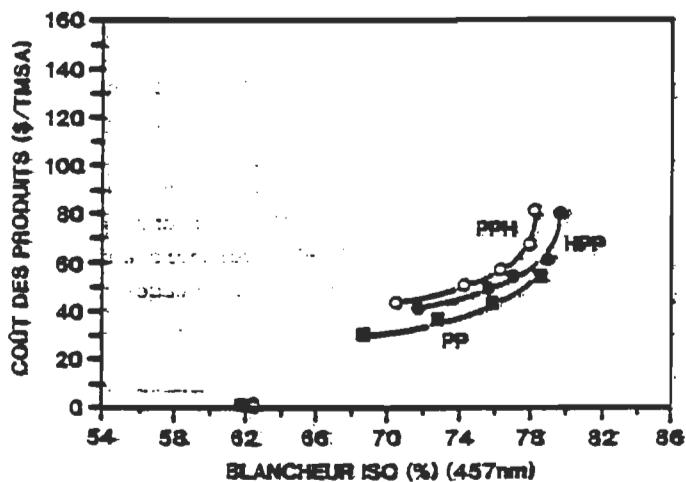


Figure 9. Comparaison des coûts de blanchiment (produits chimiques) en fonction de la blancheur iso obtenue pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 7.

La figure 13 donne la charge du réducteur ajouté, sur une échelle logarithmique, en fonction du peroxyde consommé nécessaire pour atteindre une blancheur de 77% iso. Sans l'addition d'agents réducteurs, une charge de 2.26% de peroxyde est requise (asymptote représentée par la ligne pointillée). Le domaine de rentabilité de la substitution du peroxyde par l'agent réducteur correspond aux charges où le taux de substitution est supérieur à 2.1 et 17.3, et est représenté par la zone grise.

Les séquences HPP et BPP sont celles qui se rapprochent le plus de leur domaine respectif de rentabilité comparativement aux séquences PHP,

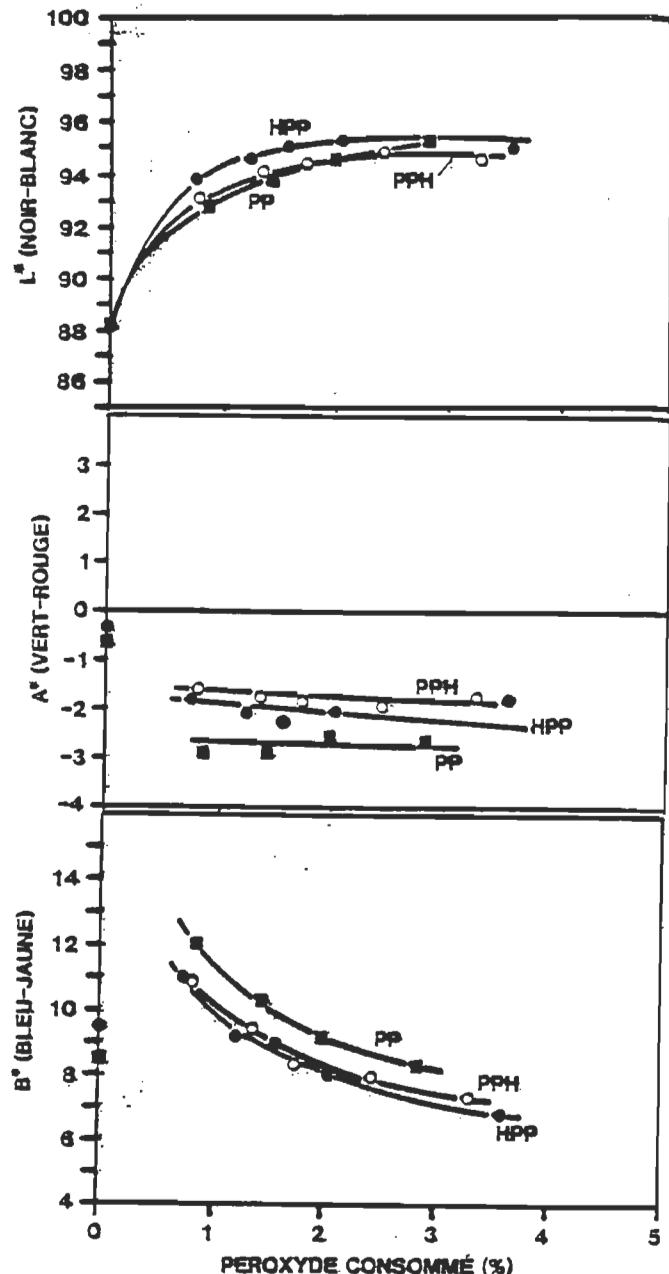


Figure 8. Comparaison des coordonnées LAB du système de référence CIE pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 7.

PPH et BPP.

CONCLUSION

Les conclusions de la présente étude sont les suivantes:

1. L'utilisation d'un réducteur (R) avec le peroxyde (P) dans un blanchiment en 2 stades permet d'atteindre des blancheurs plus élevées que le peroxyde en 1 stade à des taux de peroxyde consommé identiques (à l'exception de PB). (i.e. RP, PR > P)
2. Les gains de blancheur de la séquence PH sont supérieurs à ceux de la séquence HP.
3. Les gains de blancheur de la séquence BP

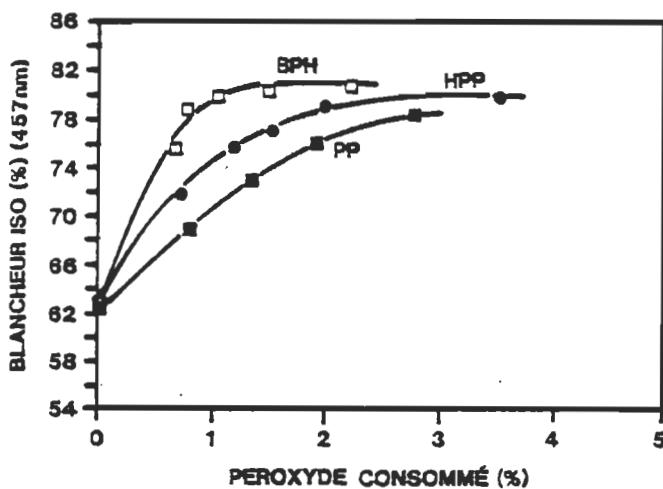


Figure 10. Comparaison des séquences de blanchiment BPH et HPP avec le blanchiment au peroxyde en deux stades (PP). Dans chacune des séquences, 0.3% de borohydure et 0.5% d'hydro sulfit furent ajoutés. L'utilisation de deux réducteurs (BPH) permet d'atteindre des blancheurs plus élevées.

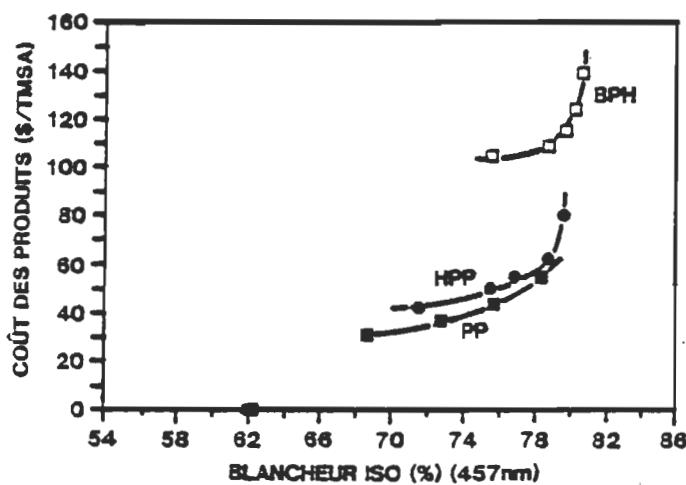


Figure 12. Comparaison des coûts de blanchiment (produits chimiques) en fonction de la blancheur iso obtenue pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 10.

sont supérieurs à ceux de la séquence PB.

4. L'utilisation d'un réducteur (R) avec le peroxyde (P) permet d'atténuer la teinte jaune des pâtes plus efficacement que le peroxyde en 1 stade à des taux de peroxyde consommé identiques. (i.e. RP, PR > P)

5. L'atténuation de la teinte jaune est similaire pour les séquences PH, HP et BP.

6. Les coûts des séquences BP et PB sont approximativement 150% supérieurs aux coûts du blanchiment avec le peroxyde en 1 stade pour une blancheur de 77% iso.

7. Les coûts des séquences HP et PH sont similaires et sont approximativement 17% plus

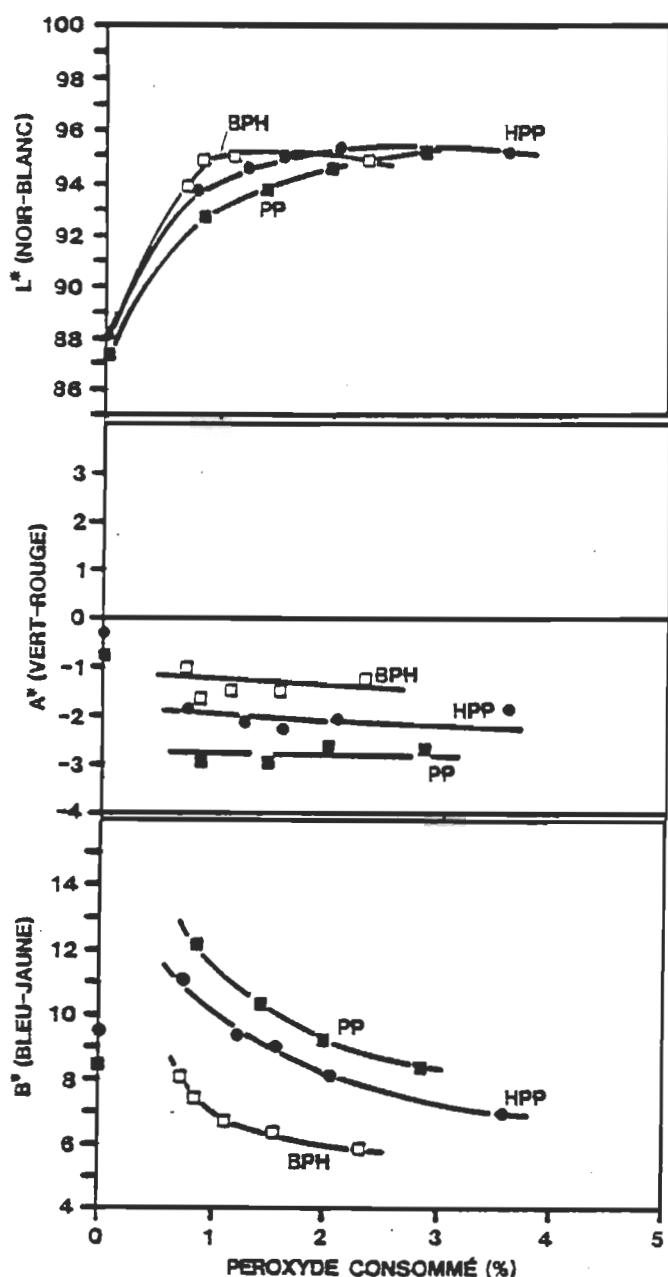


Figure 11. Comparaison des coordonnées LAB du système de référence CIE pour les séquences de blanchiment illustrées à la figure 10. L'utilisation de deux réducteurs (BPH) permet d'atténuer davantage la teinte jaune des pâtes.

élevés que les coûts du blanchiment au peroxyde en un stade (77% iso).

8. La séquence PH est supérieure aux autres séquences compte tenu des gains de blancheur, de l'impact sur la teinte jaune et des coûts de blanchiment.

9. L'utilisation d'un réducteur avec le peroxyde dans un blanchiment en 3 stades permet d'atteindre des niveaux de blancheur plus élevés que le blanchiment au peroxyde en 2 stades (PP). (i.e. RPP, PRP > PP)

10. Les gains de blancheur de la séquence HPP sont supérieurs à ceux de la séquence PHP.

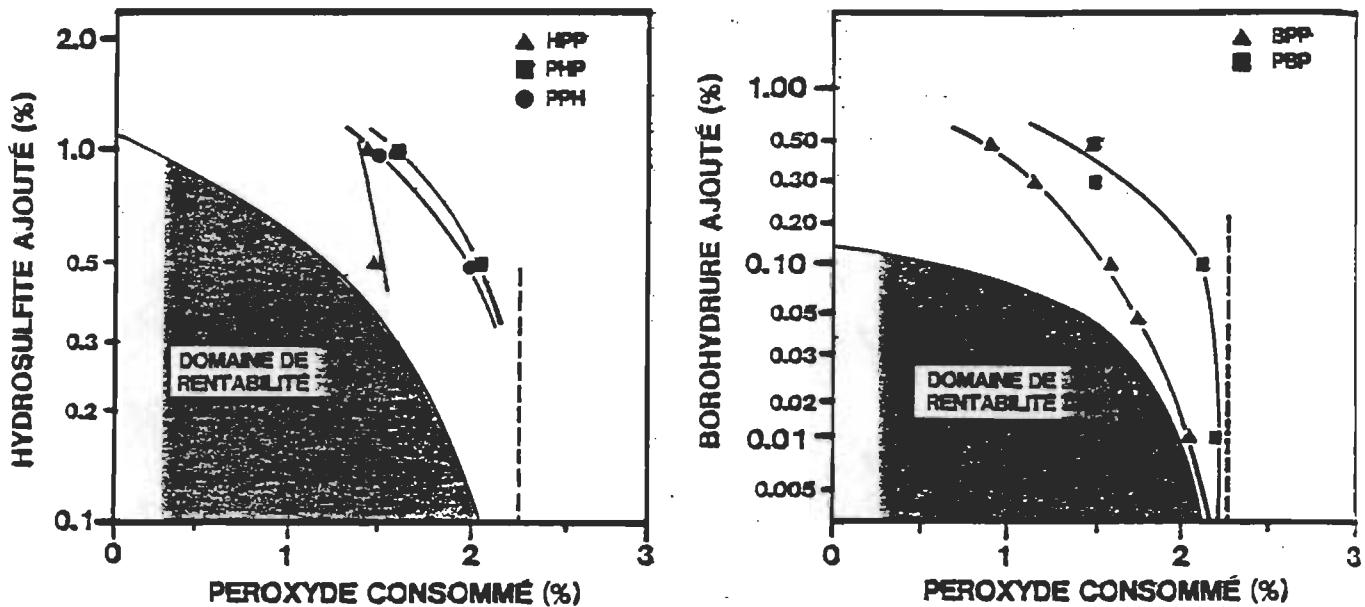


Figure 13. Analyse de rentabilité de l'utilisation du borohydure et de l'hydrosulfite dans le blanchiment en trois stades avec le peroxyde. La zone grise représente le domaine de rentabilité de l'agent réducteur pour atteindre une blancheur iso de 77%. Les séquences RPP sont celles qui se rapprochent le plus de leur domaine respectif de rentabilité.

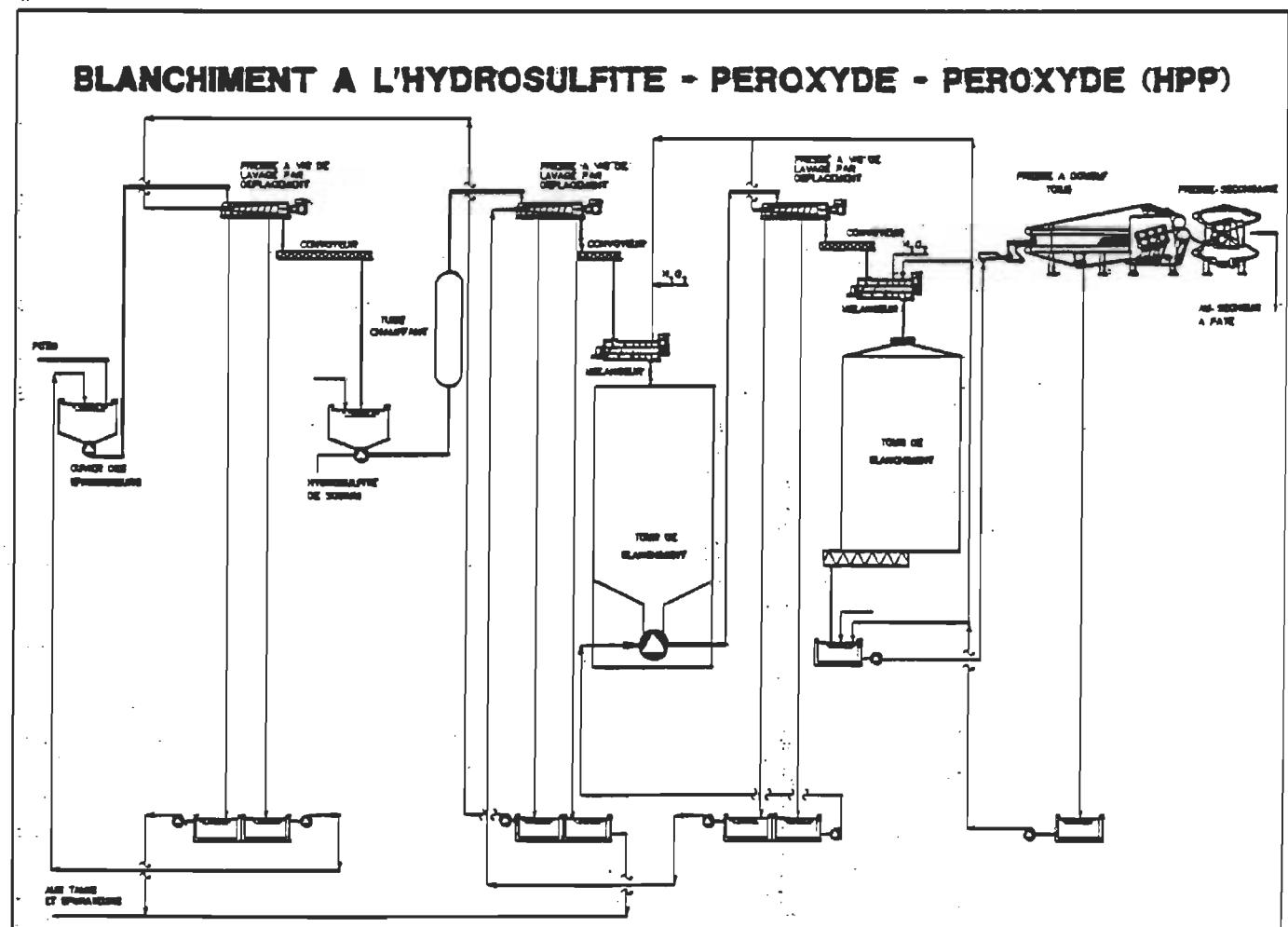


Figure 14. Diagramme d'écoulement des pâtes d'une usine de blanchiment à l'hydrosulfite-peroxyde-peroxyde (HPP) avec récupération du peroxyde résiduel et lavage à contre-courant des pâtes.

11. Les gains de blancheur de la séquence BPP sont supérieurs à ceux de PBP.
12. L'utilisation d'un réducteur (R) avec le peroxyde (P) permet d'atténuer la teinte jaune des pâtes plus efficacement que le peroxyde en 2 stades. (i.e. RPP, PRP > PP)
13. L'utilisation d'un réducteur (R) en premier stade permet une plus grande atténuation de la teinte jaune des pâtes. (i.e. RPP > PRP)
14. Les coûts des séquences BPP et PBP sont plus de deux fois supérieurs aux coûts du blanchiment avec le peroxyde en 2 stades.
15. Les coûts des séquences HPP et PHP sont approximativement 20% en moyenne plus élevés que les coûts du blanchiment au peroxyde en 2 stades (77% iso).
16. La séquence HPP est supérieure aux autres séquences, compte tenu des gains de blancheur, de l'impact sur la teinte jaune et des coûts de blanchiment. Nous proposons pour cette séquence le diagramme d'écoulement illustré à la figure 14. Dans cette usine de blanchiment, on effectue une récupération du peroxyde résiduel et un lavage à contre-courant des pâtes par l'addition d'eau fraîche à la fin du procédé.

EXPÉRIMENTATION

Une pâte chimico-thermomécanique (PCTM) de sapin et d'épinette d'une usine de papier journal de l'est du Canada fut utilisée dans la présente étude. Une description détaillée des procédures expérimentales pour le pré-traitement de la pâte, le blanchiment en un stade, les traitements interstades, la fabrication des feuilles et les mesures de blancheurs sont décrites ailleurs⁽¹⁻⁴⁾. Les charges des agents chimiques ainsi que les conditions de tempé-

rature, temps, consistance et pH sont données au tableau 2 pour le blanchiment en 1 et 2 stades, et au tableau 3 pour le blanchiment en 3 stades.

REMERCIEMENTS

Les auteurs désirent remercier Sophie Janknecht, François Tremblay, Mavi Pizzolitto, Nathalie Barbe et Jean de Villers pour leur assistance technique.

RÉFÉRENCES

1. Gagné, C., "Blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1988).
2. Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Comparaison de procédés de blanchiment de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques", Conférence Technologique Estivale, Pointe-au-Pic, 11-22 (juin 1988); Entretiens Jacques-cartier, Montréal, 14-21 (octobre 1988).
3. Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., pré-tirés, Tappi Pulping Conference, New Orleans, 497-507 (octobre 1988); Tappi Journal, 71 (11), 89-98 (novembre 1988).
4. Leduc, C., "Blanchiment d'une pâte chimico-thermomécanique: une comparaison de séquences oxydantes et réductrices en plusieurs stades", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1990).
5. Richardson, C.A., "Multistage bleaching of grounwood", Tappi, 39 (6) 189A-190A (juin 1956).

TABLEAU 2: CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE BLANCHIMENT POUR LES SÉQUENCES DE BLANCHIMENT EN 1 ET 2 STADES

	P	PP	B	BP ou PB	H	HP ou PH
	P	P	B	P	H	P
Consistance (%)	20	10	20	10	10	5
Température (°C)	70	70	70	70	70	70
Temps (min.)	90	90	90	20	90	30
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	11	11	11	8.1-11.9	11	5.5
Na ₂ SiO ₃ (%)	3	3	3	---	3	---
MgSO ₄ (%)	0.05	0.05	0.05	---	0.05	0.05
NaOH (%)	1.8-3.6	1.4-1.8	1.2-1.5	0.03-1.67	0.8-2.1	0.7-2.3
H ₂ O ₂ (%)	1.0-5.0	0.5-2.5	0.5-2.5	---	0.5-2.5	0.5-4.0
NaBH ₄ (%)	---	---	---	0.01-0.50	---	---
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	---	---	---	---	0.5-1.0	---

TABLEAU 3: CONDITIONS EXPERIMENTALES DE BLANCHIMENT POUR LES
SEQUENCES DE BLANCHIMENT EN 3 STADES

	BPP ou PBP			HPP ou PHP ou PPH			BPH		
	B	P	P	H	P	P	B	P	H
Consistance (%)	10	10	20	5	10	20	10	15	5
Température (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Temps (min.)	20	90	90	30	90	90	20	90	30
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	8.1-11.9	11	11	5.5	11	11	11.8	11	5.5
Na ₂ SiO ₃ (%)	---	3	3	---	3	3	---	3	---
MgSO ₄ (%)	---	0.05	0.05	---	0.05	0.05	---	0.05	---
NaOH (%)	0.03-1.67	0.8-2.1	0.5-2.8	---	0.7-2.3	0.8-2.0	1.0	0.9-2.2	---
H ₂ O ₂ (%)	---	0.5-2.5	0.5-2.5	---	0.5-4.0	0.5-4.0	---	1-8	---
NaBH ₄ (%)	0.01-0.50	---	---	---	---	---	0.30	---	---
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	---	---	---	0.5-1.0	---	---	---	---	0.5-1.0

6. Smedberg, G.E., Stalter, N.J., "How to bleach mechanical pulp made from chips", Paper Trade Journal, 141 (51) 20-25 (décembre 1957).
7. Barton, R.W., "Bleaching of groundwood pulp with combinations of peroxide and hydro-sulfite", Tappi, 41 (3) 161A-165A (mars 1958).
8. Jacques, H.F., Barton, R.W., "Two-stage groundwood bleaching", Tappi, 43 (1) 235A-238A (janvier 1960).
9. Liebergott, N., Joachimides, T., "Choosing the best brightening process", Pulp and Paper Canada, 80 (12) T391-T395 (décembre 1979).
10. Lorås, V., Soteland, N., "High brightness bleaching of mechanical pulp", Norsk Skogindustri, 26 (10) (octobre 1972).
11. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage brightening of high yield and ultra high-yield wood pulps", demande de brevet européen EP0187477.
12. Tibbling, P., "Multiperoxide stage mechanical pulp bleaching", demande de brevet européen EP191756.
13. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Blanchiment des pâtes à haut rendement jusqu'à des niveaux de blancheur très élevés", Deuxièmes Entretiens Jacques-Cartier, Montréal (Québec), 9-14 (octobre 1988).
14. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Two-stage peroxide bleaching of mechanical pulp", 75th Meeting Technical Section CPPA, Montréal (Québec), B193-B196 (janvier 1989).

ANNEXE 2

BLEACHING OF CHEMIMECHANICAL PULPS: A COMPARISON OF OXIDIZING AND REDUCING MULTISTAGE SEQUENCES.

C. LEDUC⁽¹⁾, C. GAGNÉ, M.C. BARBE⁽²⁾

HYMAC LTD
2995 Le Corbusier Blvd
LAVAL, QUÉBEC, CANADA H7L 3M3

C. DANEAULT

CENTRE DE RECHERCHE EN PATES ET PAPIERS
Université du Québec à Trois-Rivières
C.P. 500
TROIS-RIVIÈRES, QUÉBEC, CANADA G9A 5H7

ABSTRACT

Several multistage bleaching sequences, in which sodium borohydride (B) and/or sodium hydrosulfite (H) are used with hydrogen peroxide (P) have been studied. Of several two stage bleaching sequences evaluated it was concluded that the sequence peroxide-hydrosulfite (PH) offered interesting benefits when compared to the sequences P, HP, BP and PB. High brightness levels were obtained, and the yellow shade of the pulps was greatly reduced. However, the costs of the bleaching chemicals were evaluated to be about 17% higher than those for the sequence P to reach an iso-brightness level of 77% (Eastern Canadian chemical costs). The sequence hydrosulfite-peroxide-peroxide (HPP) is the preferred three-stage bleaching process over those evaluated i.e. the sequences PP, PHP, PPH, BPP and PBP. High brightness values are obtained at a given charge of peroxide consumed, while the yellow shade of the pulps is greatly diminished. The costs of the bleaching chemicals are about 11% higher for the sequence HPP compared to the sequence PP (77% iso-brightness). Sodium borohydride (B) offers benefits in the sequences BP, BPP and BPH in terms of the brightnesses obtained and the yellow shade of the pulps, but the bleaching costs are at least twice the costs of those for peroxide bleaching in either one or two stages.

INTRODUCTION

Mechanical and chemi-mechanical pulps, such as TMP and CTMP, are extensively being used in the manufacture of newsprint. Today, these pulps are finding more and more acceptance in other paper grades, such as lightweight coated papers, supercalendered papers, and specialty products such as tissue, towel, and fluff pulps. To speed their acceptance and extend their use into fine paper products, the quality and uniformity of these pulps must be further improved.

(1) Graduate student, M.Sc.A. (Pulp and Paper Science)

(2) Associate professor, Université du Québec à Trois-Rivières and Director of Research, Hymac Ltd.

In terms of pulp quality, improvements are required in brightness, color (or yellowness), and rapid reversion characteristics (occurring with yellowing).

In previous publications (1-3), the effects of different bleaching agents used in one, two or three stages were compared. Results were discussed in terms of iso-brightness, luminosity, the color or shade of the pulps, using the CIE LAB reference system (Figure 1), and the bleaching costs of the different chemicals. In the present publication, we wish to present results obtained following a more elaborate study⁽⁴⁾. Several multistage bleaching sequences in which we have used sodium borohydride (NaBH_4 , designated as B), sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, designated as H) and hydrogen peroxide (H_2O_2 , designated as P) are compared. We believe that a combination of oxidizing and reducing bleaching agents allow for reactions with lignin. These would not be possible with the use of peroxide alone. The effects of these reactions, and the sequence in which they take place influence the brightness obtained and the shade of the pulps as it will be demonstrated in this paper.

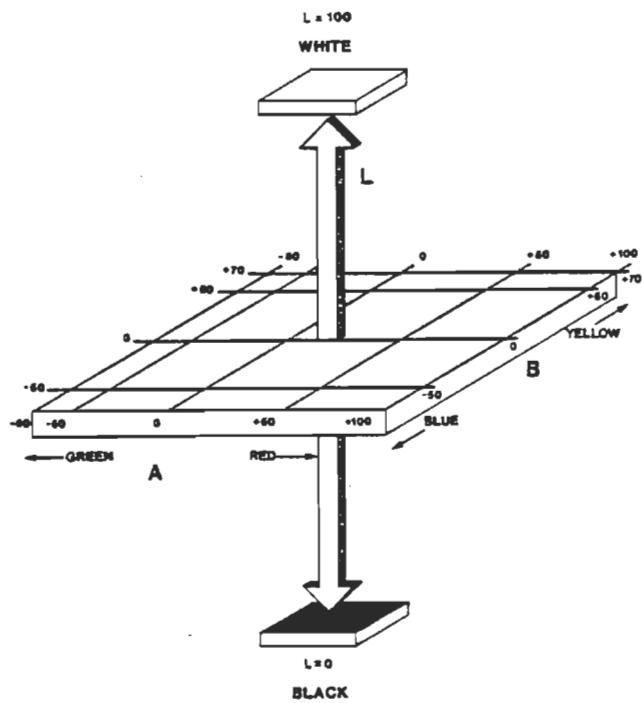


Figure 1. The spatial diagram of the colors and luminosity of the CIE LAB system, allows us to quantify changes of colors in terms of the Parameters A and B.

From a review of the literature on the bleaching of mechanical and chemimechanical pulps it can be established that only a few articles have been published in the area of multistage bleaching with different bleaching agents. The first studies using both peroxide (P) and hydrosulfite (H) have been done about 30 years ago. Several authors (5-9) have compared the bleaching of pulps with hydrosulfite or peroxide in one stage to sequences using successively oxidizing and reducing agents in two or three stages, e.g. peroxide-hydrosulfite (PH), hydrosulfite-peroxide (HP) and hydrosulfite-peroxide-hydrosulfite (PHH). These studies showed the benefits of the bleaching sequences (PH and PHH) over single stage peroxide bleaching (P). One study in the area of multistage bleaching with different bleaching agents is noteworthy (10). The authors evaluated sequences using three bleaching agents, e.g. hydrosulfite (H), peroxide (P) and borohydride (B) in the sequences borohydride-peroxide (BP) (in two successive stages or mixed together in one stage), peroxide-hydrosulfite (PH) and borohydride-peroxide-hydrosulfite (BPH). For these sequences, maximum iso-brightness values of 85, 87 and 88% respectively were reported (groundwood from Norwegian Spruce). The experimental conditions used produced gains in brightness of 10 points upon the pretreatment of the pulp with DTPA, resulting in an initial brightness of 67% iso. Surprisingly, although these results were extremely positive and approximately 10 points above the brightness levels achievable with peroxide in one stage, no other laboratory pursued this work on multistage bleaching, nor have these results ever been confirmed by other research laboratories.

The use of a reducing agent (R) in multistage bleaching with peroxide has had a renewed interest from the industry lately. Two processes have received attention. In one process, the PRP process, hydrosulfite or borohydride is used in the reduction stage (R) combined with two stages of peroxide bleaching. The process patent (11) gives examples in which the reducing agent is added between two peroxide stages (PRP) and other examples with the sequence RPRP (borohydride-peroxide-borohydride-peroxide). Brightnesses of 79.4 to 84.2% iso are reported after bleaching of CTMP spruce/balsam pulps. Another process involving a reducing agent uses a two-stage peroxide treatment followed by hydrosulfite (PPH) (12). With this sequence, a brightness of 83.5% iso was reported to be obtained, compared to a value of 78.7% iso with the sequence peroxide-hydrosulfite (PH).

In previous studies (1-3), we discussed the benefits of the addition of borohydride with peroxide in two or three stages. It was shown that brightness gains and reductions in the yellow shade of the pulps were more appreciable when borohydride was added in the first stage with peroxide (BP and BPP). Upon

an analysis of the bleaching costs involved, it was concluded however that its use would be restricted to very high added value products. The cost of sodium borohydride is prohibitive. Other authors (13-14) subsequently reported results for the bleaching sequences combining peroxide with hydrosulfite or borohydride. They confirmed that the addition of a reducing stage before a peroxide stage (RP) or between two peroxide stages (PRP) offered benefits in terms of the final brightness. These authors (13-14) also concluded that hydrosulfite was more efficient than borohydride, and that the addition of a greater amount of peroxide in a two-stage bleaching sequence could give the same result. They concluded that the interest of adding a reducing stage could nevertheless be related to the reductions in bleaching costs.

In this article, we present both bleaching results for the sequences mentioned above, and new bleaching sequences. The results were obtained under similar bleaching conditions. Peroxide bleaching in one stage (P), is first compared with two stage sequences using peroxide (P) combined with hydrosulfite (H) or borohydride (B), e.g. the sequences PH, HP, BP and PB. Peroxide bleaching in two stages (PP) is subsequently compared with sequences in three stages; HPP, BPP, PHP, PBP, PPH and BPH. Results for iso-brightness, luminosity (L^*), color or shade of the pulps (A^* and B^* coordinates) are reported. These have been plotted as a function of the peroxide consumed. We have also evaluated the cost of the bleaching chemicals, and these were plotted as a function of the iso-brightness obtained.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In single or double stage peroxide bleach plants, a recirculation strategy of the residual peroxide is necessary to maintain reasonable bleaching costs especially if high brightnesses (1-3) levels are to be obtained. The efficiency of chemical recovery is a function of the equipment used and its performance. We have chosen to present our results as a function of the peroxide consumed by the bleaching reactions. It is then possible to compare the intrinsic value of each bleaching process and its ability to improve the brightness of the chemimechanical pulps and the shade of papers.

Bleaching in two stages

Figure 2 compares several two-stage bleaching sequences using reducing agents, namely hydrosulfite (H) or borohydride (B) with peroxide (P). The sequences PH and HP are compared to a single stage peroxide bleaching process (P). From preliminary results which had been obtained with hydrosulfite charges of 0.5 and 1.0%, it was established that the brightness gains obtained with 1.0% hydrosulfite were only

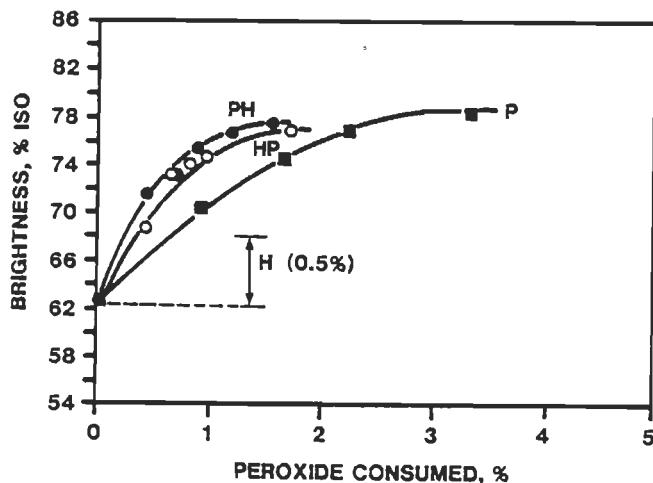


Figure 2. Comparison of two-stage sequences; PH, HP, PB and BP with one stage peroxide bleaching (P). In the sequences PH and HP, 0.5% of hydrosulfite was added to the pulp. In the sequences PB and BP, 0.3% of borohydride was added. The vectors H (0.5%) and B (0.3%) show the brightness gains obtained with the indicated charges of the reducing agents for a single stage bleaching.

slightly higher than those with 0.5%. We thus chose the results obtained with the latter charge to compare the sequences. The results of Figure 2 are in agreement with those of studies reported in the literature⁽⁷⁻⁹⁾. It is confirmed that the bleaching sequence peroxide-hydrosulfite (PH) is superior to the sequence hydrosulfite-peroxide (HP). The brightness gains obtained for 1.25% peroxide consumed are 14.5, 13.2 and 10.3 points for the sequences PH, HP and P respectively. Some authors^(7,8) concluded that the brightness gains obtained with peroxide and hydrosulfite are additive with the two-stage sequence PH. Our results indicate that the gains can be additive when the maximum brightness is not obtained, but that the additivity is also dependent on the sequence of addition of the chemicals (PH vs HP) is also of importance. In Figure 2, sequences using borohydride with peroxide are also compared, e.g. BP and PB. From a series of bleaching trials with borohydride charges varying from 0.01% to 0.5%, it was determined that a minimum charge of 0.3% was required to obtain improvements in brightness gains over peroxide bleaching, and/or to reduce the peroxide consumption. We have therefore chosen to illustrate in the figures the results obtained with 0.3% charge. Results of Figure 2 confirm previous findings⁽¹⁻³⁾ and show that borohydride in a two-stage sequence should be used in the first stage (BP) rather than in the second (PB). With a peroxide consumption of 1.25%, the brightness gains obtained are 13.4, 9.7 and 10.3 points for the sequences BP, PB and P respectively. The final brightness with hydrosulfite is superior to borohydride when used in two stages with peroxide for a constant level of peroxide consumed. The sequence PH gives a maximum brightness of 77.0% while a brightness of 75.4% is obtained with the sequence BP.

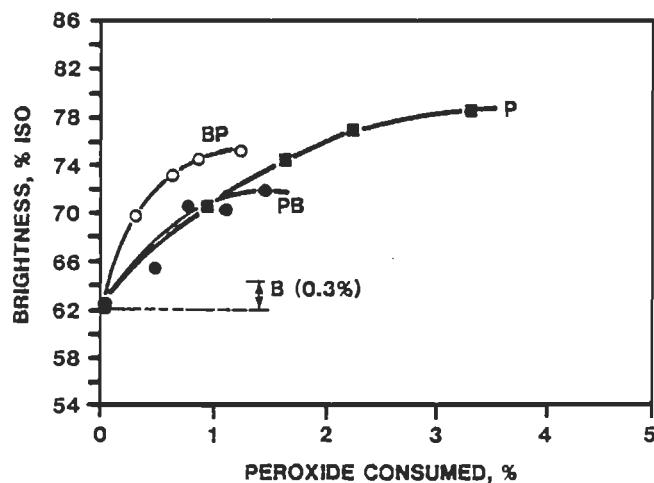


Figure 3 shows the LAB coordinates as a function of the peroxide consumed of 1.25%. For levels of peroxide consumed lower than 1.5%, all of the two-stage sequences (with the exception of PB) have greater luminosity (L^*) values compared to single stage peroxide bleaching. However, at higher levels of peroxide consumed, the maximum gains in luminosity are similar for single and double-stage sequences. The sequences PH, HP and BP give similar L^* , while the sequence using borohydride in the second stage (PB) has a L^* inferior by about 1.5 points. When compared to the sequence P, the reducing agents in the sequences HP, PH and PB decrease the green shade (A^* axis) of papers. The most interesting effect of the reducing agent however is on the yellow shade of the pulps. A reducing agent used with peroxide contributes to decrease the yellow shade (B^* axis) more efficiently than peroxide alone. The sequences PH, HP and BP produce similar effects, while the sequence PB is the less efficient. In previous studies⁽¹⁻³⁾, we have shown that hydrosulfite bleaching of pulp in one stage had no effect on the yellow shade of papers. It is therefore interesting to note the synergistic effect of the combination of hydrosulfite with peroxide.

The bleaching costs of the sequences compared in figures 2 and 3 are shown in Figure 4. The costs of the chemicals used are those given in Table 1. The combination of borohydride with peroxide in a two-stage sequence increases the bleaching costs by 150% for a final brightness between 71.5 and 75.0% iso. However, the use of hydrosulfite in the reducing stage increases the costs by only 17% for a final brightness of 77% iso. We believe that this increase may be reasonable considering the beneficial effect of hydrosulfite on reducing the yellow shade of papers. Lower concentrations of dyes would

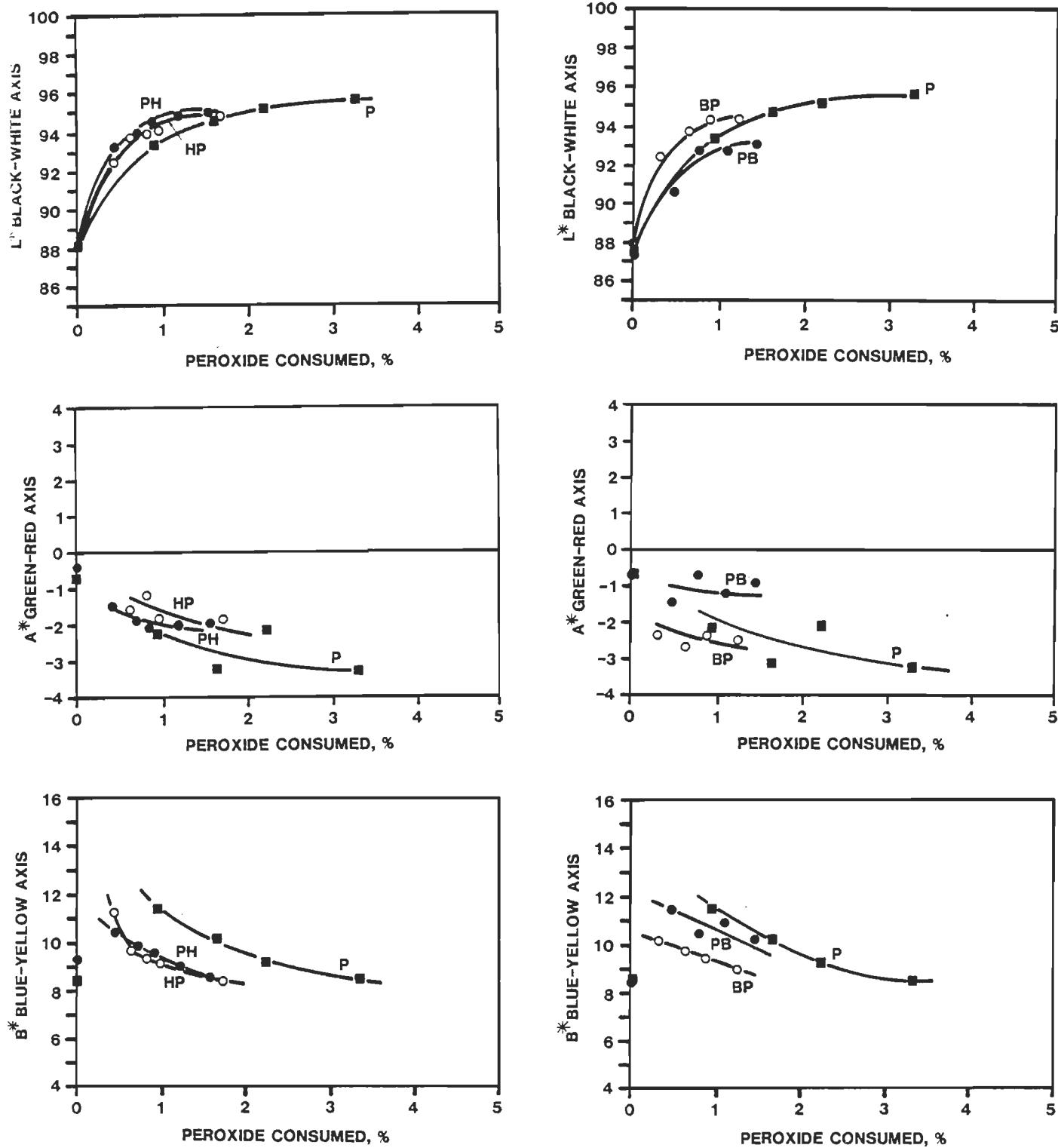


Figure 3. Comparison of LAB coordinates for the bleaching sequences illustrated in Figure 2. The use of a reducing agent with peroxide attenuates the yellowness of the pulp at a same level of peroxide consumed.

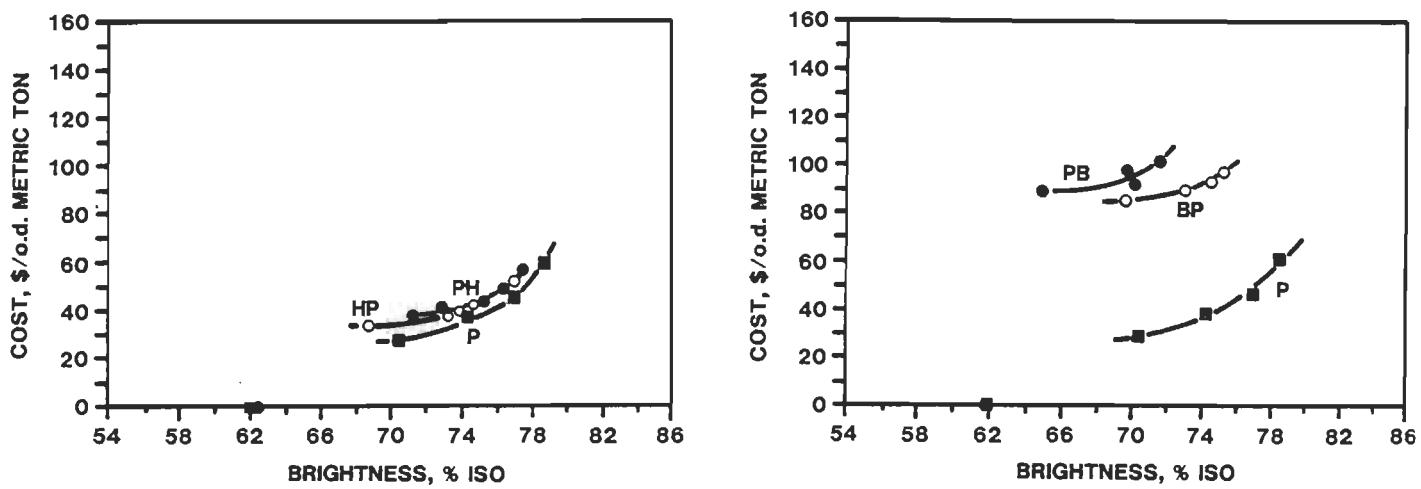


Figure 4. Comparison of the cost of the bleaching chemicals as a function of the iso-brightness obtained for the sequences illustrated in Figure 2.

PEROXIDE - HYDROSULFITE BLEACHING (PH)

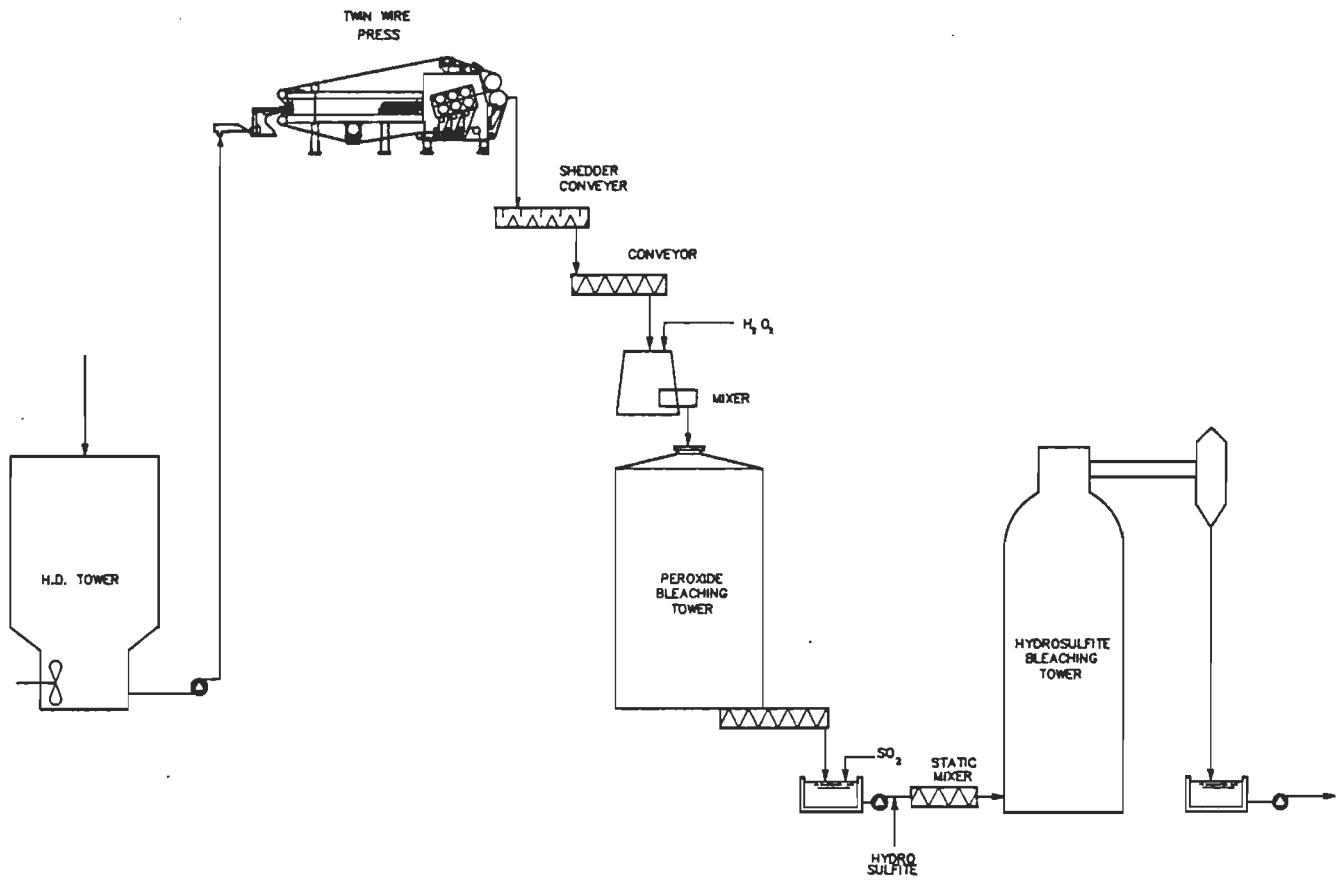


Figure 5. The process flow diagram of the bleaching sequence peroxide-hydrosulfite (PH).

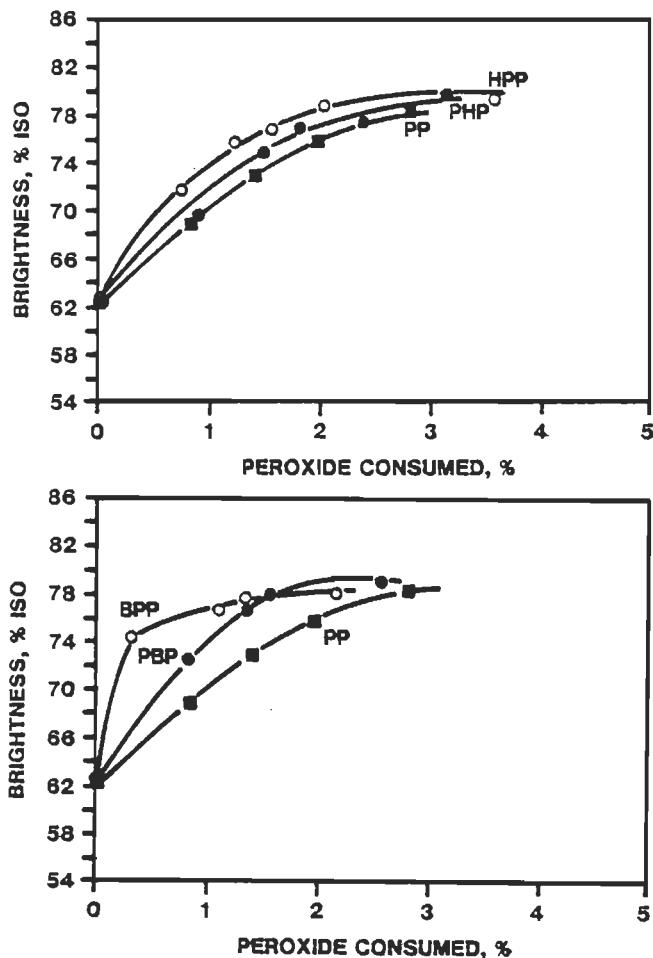


Figure 6. Comparison of the sequences HPP, PHP, BPP and PBP with two-stage peroxide bleaching (PP). In these sequences, 0.5% of hydrosulfite (H) and 0.3% of borohydride were added. The addition of the reducing agent is preferable in the first stage.

be required to reach shade neutrality, leading to higher luminosity values at a given peroxide charge, or lower peroxide requirements at a given luminosity value. Surprisingly, there is no benefit in using hydrosulfite to replace part of the peroxide in the bleaching of pulps considering the present costs of bleaching agents in Eastern Canada. A lower brightness is obtained at higher cost, or inversely higher costs are involved to reach a given brightness level. It should be noted however that the cost of the bleaching agents may be highly site-specific, so that some benefits may be associated with the use of hydrosulfite in other parts of the world.

Process flow diagram.

The combined potential reduction in cost resulting from the chemicals or related to the more effective use of the dyes makes the sequence peroxide-hydrosulfite (PH) interesting. Figure 5 illustrates a process flow diagram for this bleaching sequence. The peroxide bleaching stage is done at high consistency which minimizes residual peroxide while achieving high brightness levels. After neutralization of the pulp at the outlet of the peroxide bleaching tower, the pulp is fed to an upflow tower for hydrosulfite bleaching.

Bleaching in three stages

We have also compared results for a two-stage peroxide bleaching process (PP) with bleaching sequences in three stages, using borohydride and/or hydrosulfite with peroxide. The results are discussed in three parts.

Sequences PP vs PRP vs RPP (R=H or B)

Figure 6 shows the benefits of using a reducing agent in a bleaching process in three stages compared to double-stage peroxide bleaching. High brightnesses are obtained at a given charge of peroxide consumed. Brightness values of 78 to 80% iso have been reached with 2 to 3.5% of peroxide consumed. The sequence RPP is superior to the sequence PRP for both hydrosulfite and borohydride in the reducing stage. For a given brightness value, the reducing agent decreases the total peroxide consumption. The sequences using borohydride, and more specifically BPP, allow for the most appreciable reductions. Higher brightnesses are obtained with sequences using hydrosulfite compared to those using borohydride in the reducing stage.

In Figure 7, the shade of papers is shown as a function of the peroxide consumed for the different three-stage bleaching processes. The maximum luminosity (L^*) obtained is similar for all sequences at high levels of peroxide consumed. The sequences using either hydrosulfite, or borohydride in the first stage (RPP), reach a maximum

TABLE 1: COST OF BLEACHING CHEMICALS

PRODUCT	COST (\$/kg)
Na_2SiO_3 (41°Bé)	0.313
MgSO_4 (100%)	0.431
D.T.P.A.	1.080
NaOH (100%)	0.198
H_2O_2 (100%)	1.183
NaBH_4 (100%)	20.500
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (100%)	2.100
SO_2	0.350

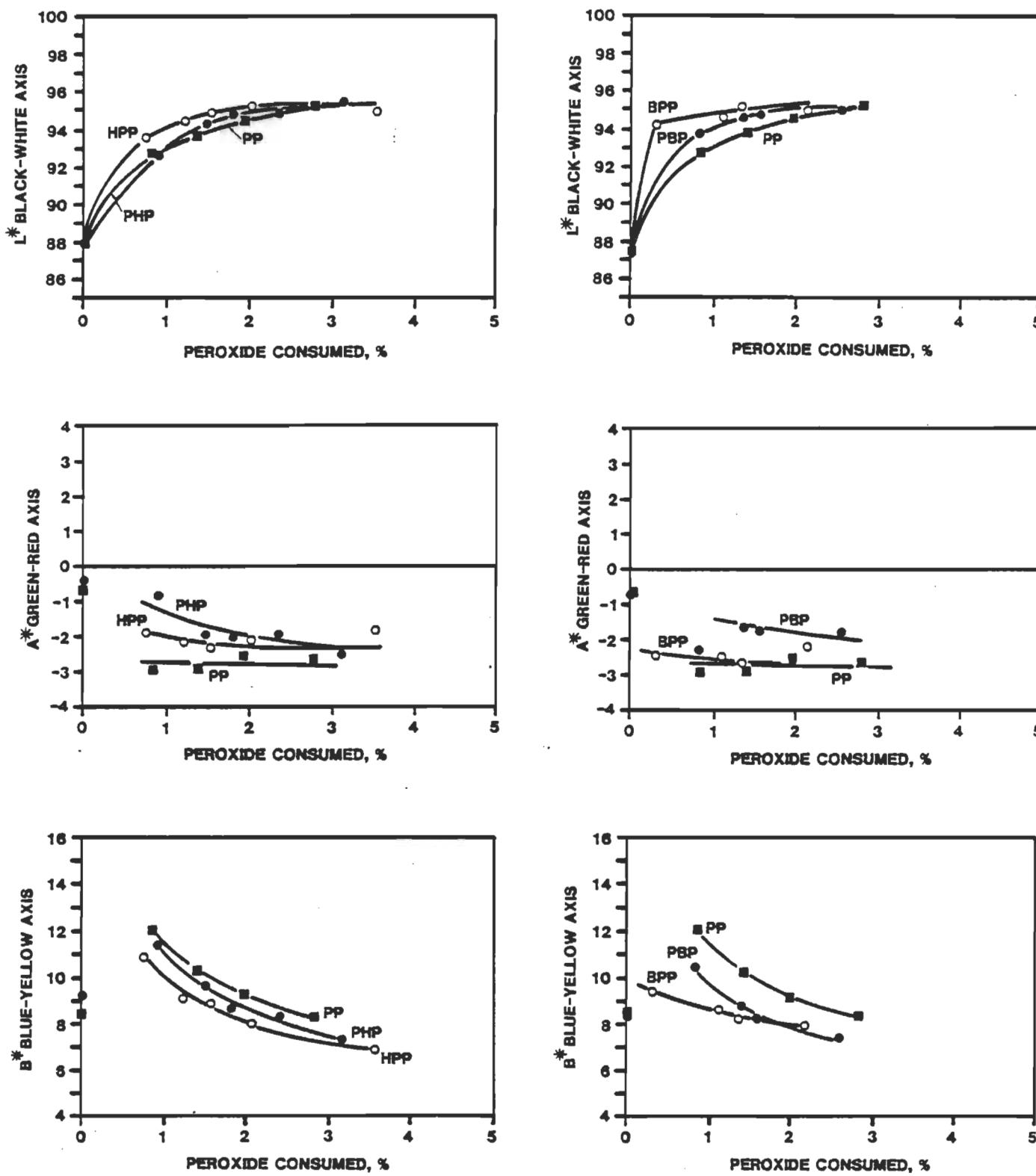


Figure 7. Comparison of the LAB coordinates for the bleaching sequences illustrated in Figure 6. The addition of a reducing agent in the first stage attenuates the pulp yellowness more effectively than in the second stage.

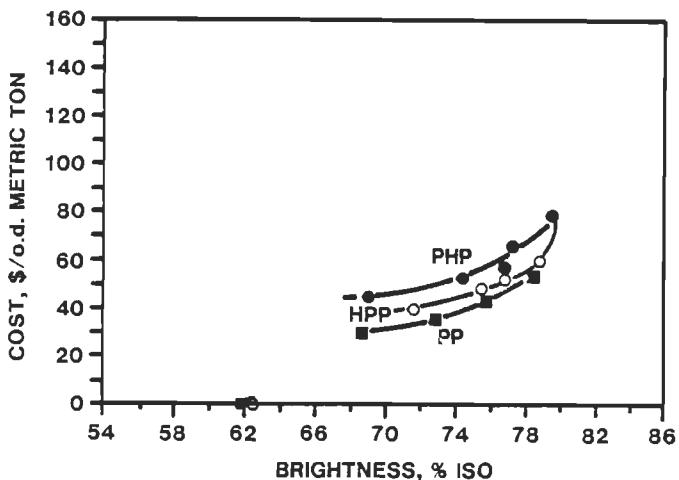


Figure 8. Comparison of the cost of the bleaching chemicals as a function of the iso-brightness obtained for the bleaching sequences illustrated in Figure 6. The costs of boro-hydride limit its use to very high added value paper products.

luminosity (L^*) faster than the sequences PRP. The sequence BPP is particularly remarkable. The sequence PRP decreases the most efficiently the green shade (A^* axis) of papers. Hydrosulfite in the sequence HPP also offers benefits over the sequence PP. Borohydride in BPP has no effect on the green shade compared to PP. The yellow shade (B^* axis) of the pulps is decreased more appreciably with the use of a reducing agent in the three-stage bleaching sequences compared to the sequence PP. The use of a reducing agent in the first stage (RPP) is more efficient than in the second stage (PRP).

Figure 8 shows that the costs of the three-stage sequences using borohydride are about 112% higher than for peroxide bleaching in two stages peroxide (PP) (final brightness of 77% iso). When using hydrosulfite in the reducing stage, the costs are on the average 20% superior. The most economical sequences are those using the reducing agent in the first stage (RPP).

Sequences PP vs HPP vs PPH

In this part, we compare the sequence PP with the best of the three-stage sequences studied before, e.g. HPP, and the sequence PPH, that has been proposed recently⁽¹²⁾. In both sequences, a charge of 0.5% hydrosulfite was used. The results of Figure 9 show that it is preferable to use hydrosulfite in the first stage. The brightness gains are superior at a given level of peroxide consumed, and the maximum brightnesses are higher.

The LAB color coordinates, illustrated in Figure 10, demonstrate that the sequence HPP gives final L^* values slightly superior to the sequence PPH. For the green shade of papers (A^* axis), the sequence using hydrosulfite in the third stage gives better results. The sequence HPP is the most

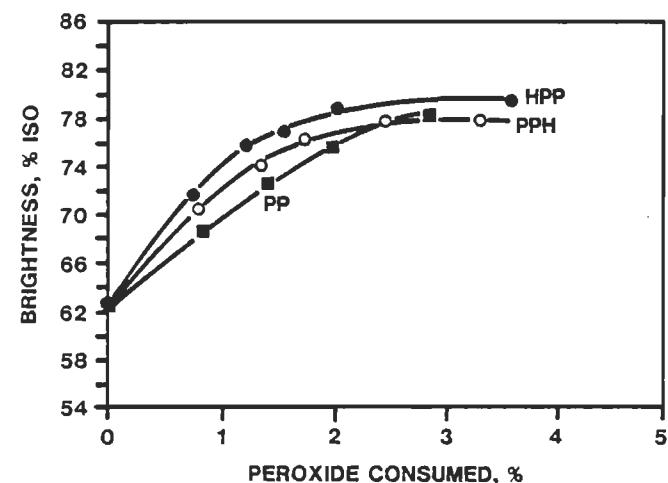
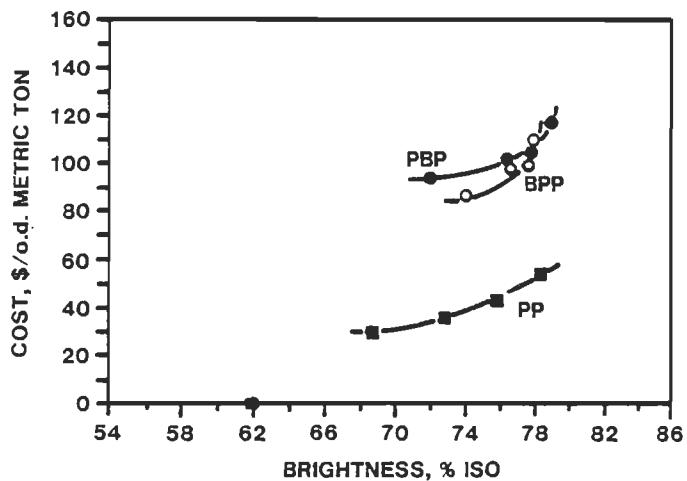


Figure 9. Comparison of the sequences HPP and PPH with the two-stage peroxide bleaching (PP). In both sequences, 0.5% of hydrosulfite was added. The addition of hydrosulfite in the first stage is preferable.

efficient to reduce the yellow shade (B^* axis) of the pulps however.

The bleaching costs, illustrated in Figure 11, show that the sequence HPP offers greater benefits compared to PPH. The costs for HPP are about 11% superior to the sequence PP, but are 15% inferior to the sequence PPH at a given brightness level.

Sequences PP vs HPP vs BPH

In this part, the sequence BPH is compared to the sequences HPP and PP. The results shown on Figure 12 confirm that the sequence BPH is more efficient than the others, as the brightness gains obtained at a given charge of peroxide consumed are superior. The maximum brightness is also

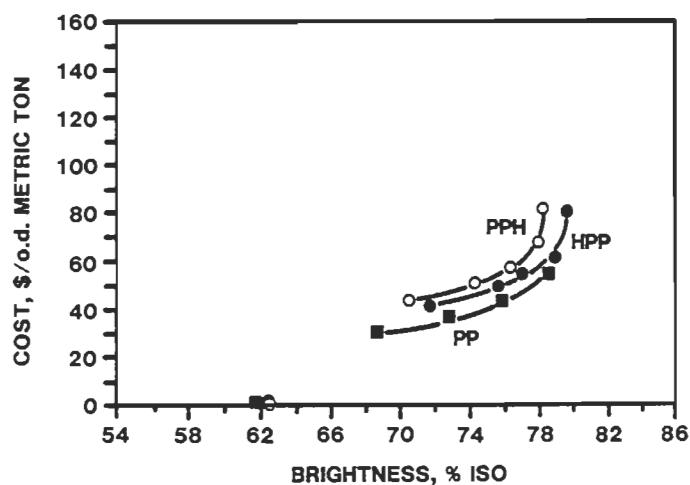
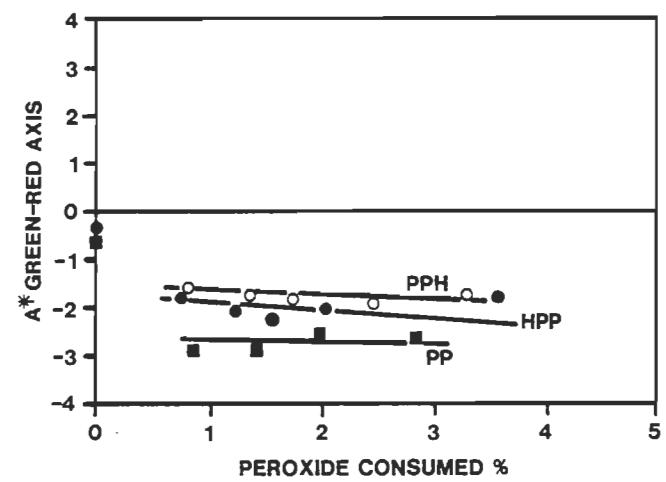
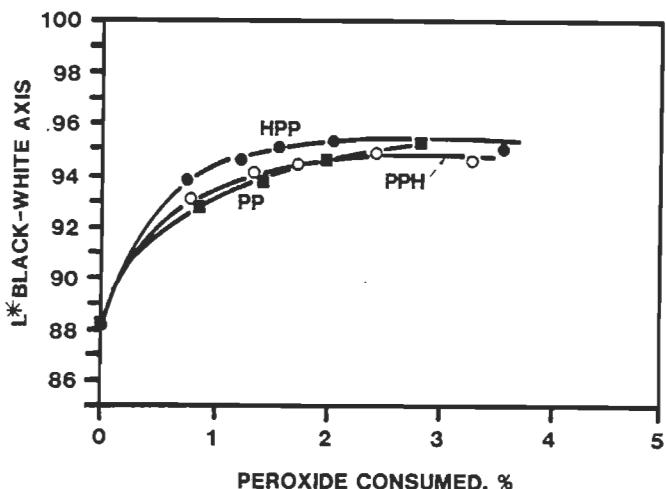


Figure 11. Comparison of the cost of the chemicals as a function of the iso-brightness obtained for the bleaching sequences illustrated in Figure 9.

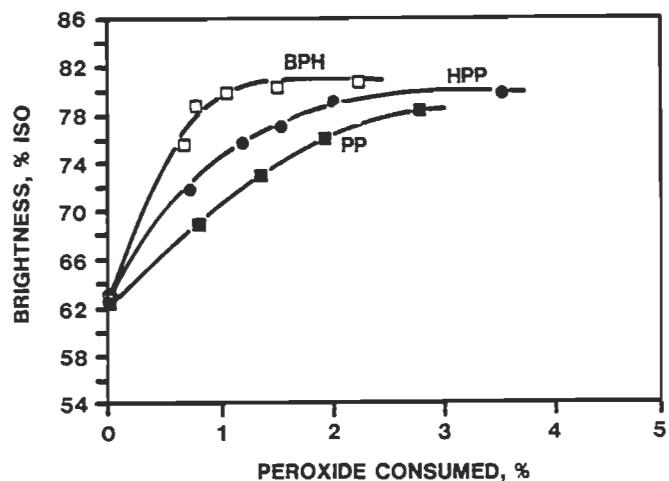


Figure 12. Comparison of the sequences BPH and HPP with the two-stage peroxide bleaching sequence (PP). 0.3% of borohydride and 0.5% of hydrosulfite were added.

higher. A brightness of 80.5% is obtained with 2.3% of peroxide consumed. These results are inferior to those published⁽¹⁰⁾, as a final brightness of 88% was obtained in that study. We are therefore, inclined to believe that the pulp bleached in reference 10, might have been produced in the laboratory with fresh wood, and would be therefore less contaminated than the pulp used in the present study, that was sampled in an Eastern Canadian newsprint mill.

The LAB coordinate results are shown in Figure 13 as a function of the peroxide consumed. The sequence BPH gives a luminosity (L^*) slightly higher than the other sequences for peroxide charges lower than 1.5%, and is very efficient to reduce the green and yellow shades of the pulps.

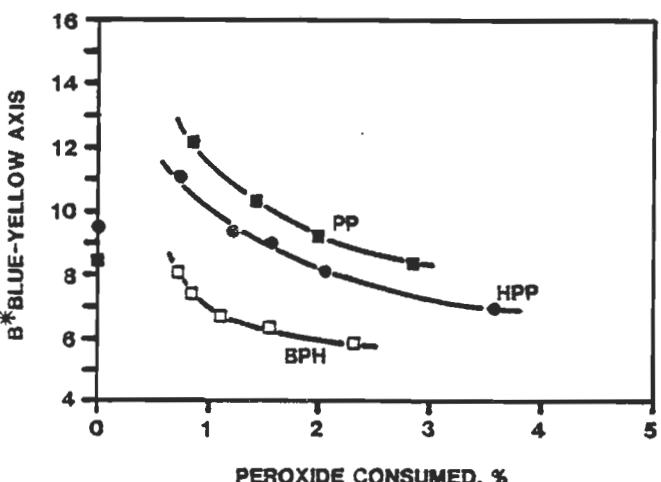
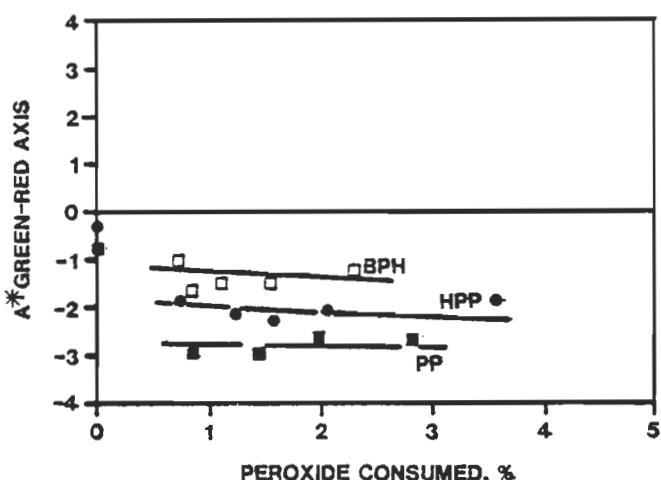
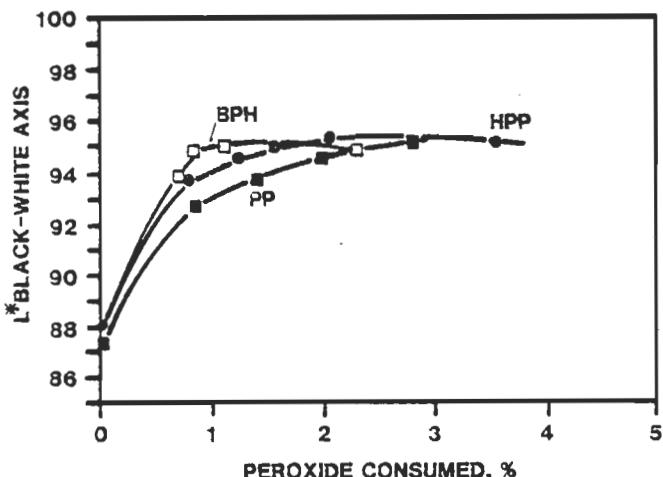


Figure 13. Comparison of LAB coordinates for the bleaching sequences illustrated on Figure 12. The use of two reducing agents attenuates pulp yellowness more effectively than one.

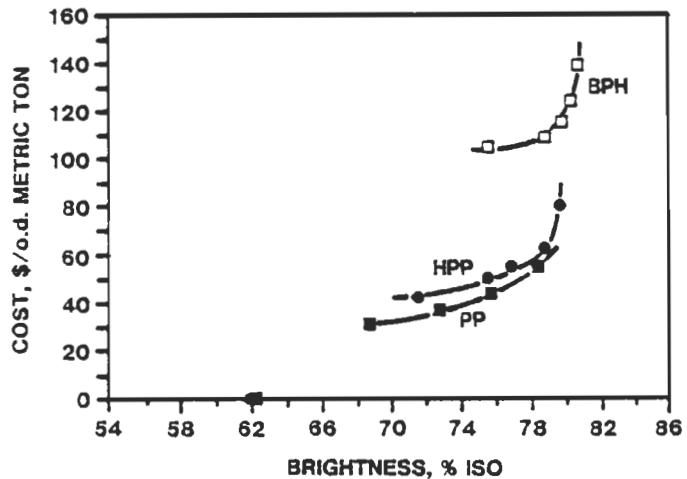


Figure 14. Comparison of the costs of the bleaching chemicals as a function of the iso-brightness obtained for the bleaching sequences illustrated in Figure 12.

Figure 14 shows that for a final brightness of 77%, the bleaching costs with the sequence BPH are 123% superior to the costs of the sequence PP and 102% higher than for HPP.

Process flow diagram

It therefore appears that, of all the three stage bleaching sequences evaluated, that the sequence HPP is superior to the others considering the brightness gains, its effectiveness of reducing the yellow shade of the pulps, while the bleaching costs are reasonable. We propose for this sequence the process flow diagram illustrated in Figure 15. In this bleaching process, the residual peroxide is recovered, and there is a counter-current washing of the pulp by addition of fresh water at the end of the bleaching plant.

Profitability analysis

The results of this study show that it is possible with multistage bleaching processes to obtain papers with high brightness levels while reducing their yellow shade. However, the costs of the chemicals used remain the major issue. In order for a new three-stage bleaching process, using one reducing stage with peroxide for instance to be economical with respect to a double stage to peroxide bleaching process, the cost of the chemicals used in the three stage sequence must be inferior, or at least equal, to the cost of the chemicals used in a two stage peroxide bleaching sequence, e.g.

$$\frac{\text{charge}(\%) * \text{price/kg}}{\text{reducing agent (PRP, RPP, PPH)}} < \frac{\text{charge}(\%) * 1.183 \text{ $/kg}}{\text{peroxide consumed (PP)}}$$

HYDROSULFITE - PEROXIDE - PEROXIDE BLEACHING (HPP)

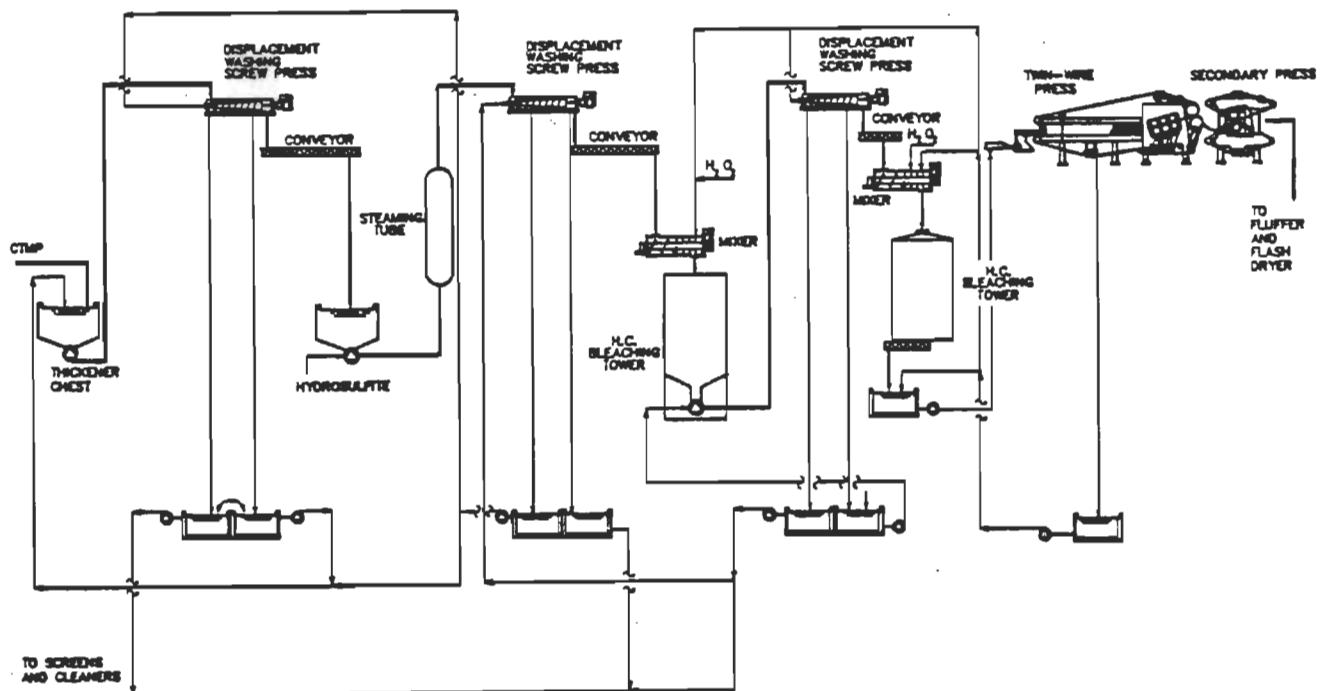


Figure 15. The process flow diagram of the bleaching sequence hydrosulfite-peroxide-peroxide (HPP) in which recovery of the residual bleaching chemicals is made with counter-current washing.

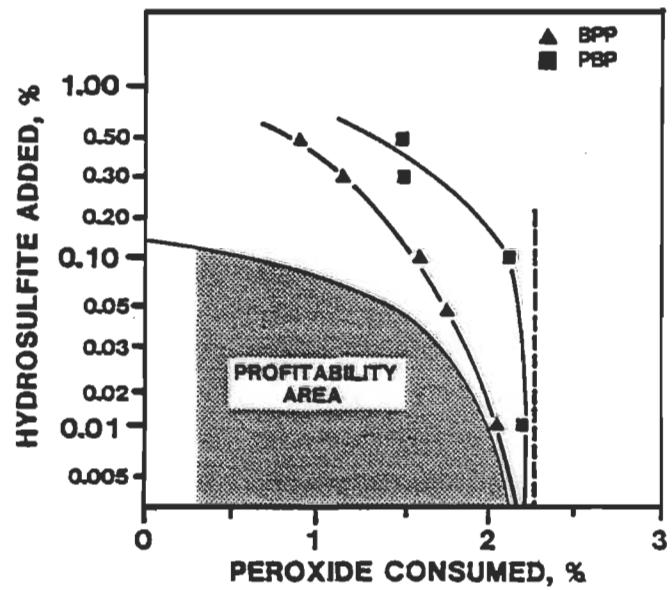
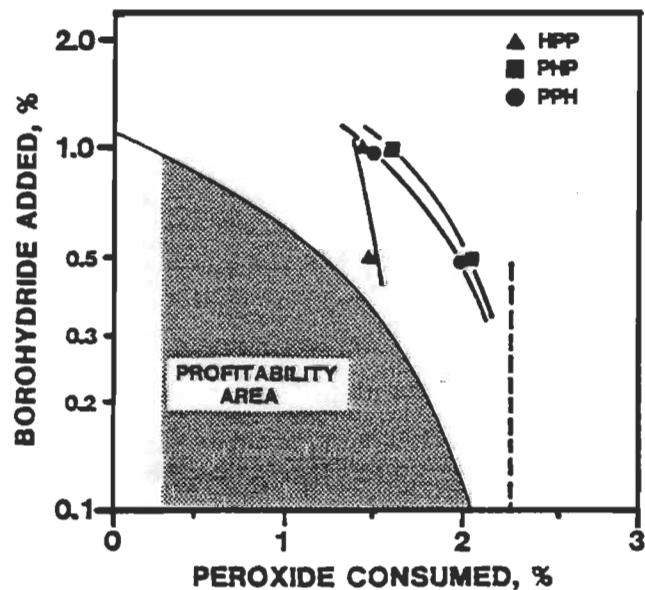


Figure 16. Profitability analysis of the use of borohydride and hydrosulfite in three stage bleaching processes with peroxide. The grey area represents the various combinations of charges of the bleaching chemicals under which the replacement of peroxide by the reducing agent is economical while the brightness would be 77% iso. The sequences RPP are those nearer to the profitability area.

The substitution rate of peroxide by a reducing agent with the costs of bleaching chemicals given in Table 1, is 2.1 for hydrosulfite, and 17.3 for borohydride.

Figure 16 gives the charge of the reducing agents, on a logarithmic scale, as a function of the peroxide consumed to obtain an iso brightness of 77% for the three-stage bleaching sequences evaluated in this study. With no reducing agent, 2.26% of peroxide consumed is needed to reach this brightness level (asymptote represented by the dotted line). The grey area represents the various combinations of charges of the bleaching chemicals under which a brightness value of 77% iso could be obtained while the replacement of peroxide by the reducing agent is economical, e.g. reduces the bleaching costs. This corresponds to charges where the substitution rate is greater than 2.1 (hydrosulfite) and 17.3 (borohydride). It can be seen from this figure that the sequences HPP and BPP compared to PHP, PPH and PBP are closer to the area where the substitution is economical. Upon optimization work, it is possible that the RPP process can be economical.

CONCLUSION

The conclusions of this work are as follows:

1. The use of a reducing agent (R) with peroxide (P) in a two-stage bleaching sequence yields higher brightness levels than peroxide in one stage at a constant charge of peroxide consumed (e.g. RP, PR > P) (with the exception of PB).
2. The brightness gains are higher with the sequence PH compared to the sequence HP.
3. The brightness gains with the sequence BP are higher than those obtained with the sequence PB.
4. The use of a reducing agent (R) with peroxide (P) decreases the yellow shade of the pulps more appreciably than peroxide alone at a constant charge of peroxide consumed. (e.g. RP, PR > P)
5. The decrease of the yellow shade is similar for the sequences PH, HP and BP.
6. The costs of the sequences BP and PB are about 150% higher than those for single stage peroxide bleaching (brightness of 77%).
7. The costs of the sequences HP and PH are similar and are about 17% higher than those for single stage peroxide bleaching (77% brightness).
8. The sequence PH is superior to the other two-stage sequences considering the brightness gains and the reduction of the yellow shade of the pulps while the bleaching costs involved are reasonable.

9. The use of a reducing agent (R) with peroxide (P) in a three-stage sequence allows one to reach higher brightness levels than those obtained with two-stage peroxide bleaching (PP). (e.g. RPP, PRP > PP)

10. The brightness gains of the sequence RPP are superior to those obtained with the sequence PRP. (e.g. RPP > PRP)

11. The use of a reducing agent (R) with peroxide in a three-stage bleaching process removes pulp yellowness more effectively than with peroxide only in a two-stage bleaching process.

12. The use of the reducing agent in the first stage of the three-stage bleaching process is more efficient at reducing pulp yellowness. (e.g. RPP > PRP, PPH)

13. The cost of the sequences BPP and PBP are at least twice the cost of the two-stage peroxide bleaching process (PP).

14. The cost of the sequences HPP and PHP are on the average approximately 20% higher than the cost of those for two-stage peroxide bleaching (77% iso).

15. The cost for HPP is about 11% superior to the sequence PP, but is 15% inferior to the sequence PPH.

16. The sequence BPH is the most efficient three-stage sequence considering the brightness gains obtained, the reduction of the yellow shade of the pulps. The cost involved are approximately 123% superior to these for a two-stage peroxide bleaching process (PP).

17. On the overall, the sequence HPP is superior to the other three-stage sequences, considering the brightness gains and the reduction of the yellow shade of the pulps, while the bleaching costs are reasonable.

EXPERIMENTAL

A Spruce/Balsam chemithermomechanical pulp (CTMP) of an Eastern Canadian newsprint mill has been used in this work. A detailed description of experimental procedures followed for pulp pretreatment, bleaching, interstage treatment, sheetmaking and brightness/color measurements can be found elsewhere^[1-4]. The charges of chemicals, temperature, time, consistency and pH are given in Table 2 for one and two-stage bleaching, and in Table 3 for three-stage bleaching.

ACKNOWLEDGEMENTS

The technical assistance of Sophie Janknecht, Christian Viel, Jean de Villers, François Tremblay, Nathalie Barbe, Mavi Pizzolitto, Michel Provençal and Paulette Gauvin is gratefully acknowledged.

TABLE 2: EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR SINGLE AND DOUBLE STAGE BLEACHING

	P	PP		BP ou PB		HP ou PH	
	P	P	P	B	P	H	P
Consistency (%)	20	10	20	10	10	5	10
Temperature (°C)	70	70	70	70	70	70	70
Time (min.)	90	90	90	20	90	30	90
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	11	11	11	8.1-11.9	11	5.5	11
Na ₂ SiO ₃ (%)	3.0	3.0	3.0	---	3.0	---	3.0
MgSO ₄ (%)	0.05	0.05	0.05	---	0.05	---	0.05
NaOH (%)	1.8-3.6	1.4-1.8	1.2-1.5	---	0.8-2.1	---	0.7-2.3
H ₂ O ₂ (%)	1.0-5.0	0.5-2.5	0.5-2.5	---	0.5-2.5	---	0.5-4.0
NaBH ₄ (%)	---	---	---	0.01-0.50	---	---	---
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	---	---	---	---	---	0.5-1.0	---

TABLE 3: EXPERIMENTAL CONDITIONS OF THREE STAGES BLEACHING SEQUENCES

	HPP ou PHP			HPP ou PHP ou PPH			BPH		
	B	P	P	H	P	P	B	P	H
Consistency (%)	10	10	20	5	10	20	10	15	5
Temperature (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Time (min.)	20	90	90	30	90	90	20	90	30
DTPA (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	8.1-11.9	11	11	5.5	11	11	11.8	11	5.5
Na ₂ SiO ₃ (%)	---	3.0	3.0	---	3.0	3.0	---	3.0	---
MgSO ₄ (%)	---	0.05	0.05	---	0.05	0.05	---	0.05	---
NaOH (%)	---	0.8-2.1	0.5-2.8	---	0.7-2.3	0.8-2.0	---	0.9-2.2	---
H ₂ O ₂ (%)	---	0.5-2.5	0.5-2.5	---	0.5-4.0	0.5-4.0	---	1.0-8.0	---
NaBH ₄ (%)	0.01-0.50	---	---	---	---	---	0.30	---	---
Na ₂ S ₂ O ₄ (%)	---	---	---	0.5-1.0	---	---	---	---	0.5-1.0

REFERENCES

- Gagné, C., "Blanchiment des pâtes mécaniques et chimico-thermomécaniques", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1988).
- Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Comparaison de procédés de blanchiment de pâtes mécaniques et chimico-mécaniques", Conférence Technologique Estivale, Pointe-au-Pic, Québec, 11-22 (June 1988); Entretiens Jacques-cartier, Montréal, Québec, 14-21 (October 1988).
- Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., Tappi Pulping Conference, New Orleans, 497-507 (October 1988); Tappi Journal, 71 (11), 89-98 (November 1988).
- Leduc, C., "Blanchiment d'une pâte chimico-thermomécanique: une comparaison de séquences oxydantes et réductrices en plusieurs stades", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (1990).
- Richardson, C.A., "Multistage bleaching of groundwood", Tappi, 39 (6) 189A-190A (June 1956).
- Smedberg, G.E., Stalter, N.J., "How to bleach mechanical pulp made from chips", Paper Trade Journal, 141 (51) 20-25 (December 1957).
- Barton, R.W., "Bleaching of groundwood pulp with combinations of peroxide and hydrosulfite", Tappi, 41 (3) 161A-165A (March 1958).
- Jacques, H.F., Barton, R.W., "Two-stage groundwood bleaching", Tappi, 43 (1) 235A-238A (January 1960).
- Liebergott, N., Joachimides, T., "Choosing the best brightening process", Pulp and Paper Canada, 80 (12) T391-T395 (December 1979).
- Lorås, V., Soteland, N., "High brightness bleaching of mechanical pulp", Norsk Skogindustri, 26 (10) (October 1972).

11. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage brightening of high yield and ultra high-yield wood pulps", European patent application EP0187477.
12. Tibbling, P., "Multiperoxide stage mechanical pulp bleaching", European patent application EP191756.
13. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Blanchiment des pâtes à haut rendement jusqu'à des niveaux de blancheur très élevés", Deuxièmes Entretiens Jacques-Cartier, Montréal (Québec), 9-14 (October 1988).
14. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Two-stage peroxide bleaching of mechanical pulp", 75th Meeting Technical Section CPPA, Montréal (Québec), B193-B196 (January 1989).

On connaît les acides sacchariniques en C₄ et en C₆. L'acide saccharinique en C₆ est l'acide lactique :



Remarque. — La plupart des acides ci-dessus donnent très facilement des lactones.

II. LA REACTION DE « PEELING »

a) LES TROIS ETAPES DE LA REACTION DE « PEELING » :

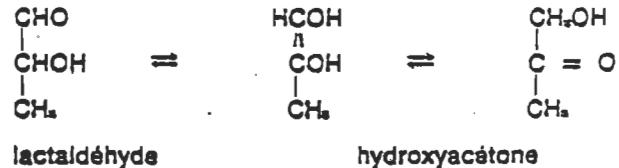
Les acides sacchariniques sont connus depuis la fin du siècle dernier. En 1934, DAVIDSON (1) émit l'hypothèse selon laquelle l'attaque alcaline a lieu à l'extrémité réductrice des polysaccharides. ISBELL (2) en 1944 en proposait un mécanisme correct, à savoir l'élimination du groupement alkoxy en position 3 du carbonyl. Le grand mérite des chercheurs anglais, en particulier KENNER (3) et RICHARDS (4) est d'avoir entre 1953 et 1960 apporté les preuves expérimentales du mécanisme proposé.

Cependant, pour les polysaccharides liés en 1 → 4 (cas de la cellulose), la réaction ne peut avoir lieu avant qu'un groupement carbonyl soit en position 3 de l'alkoxy. Ceci se réalise par une transposition, découverte en 1895 par LOBRY DE BRUYN et ALBERTA VAN EKENSTEIN et qui porte leurs noms (5).

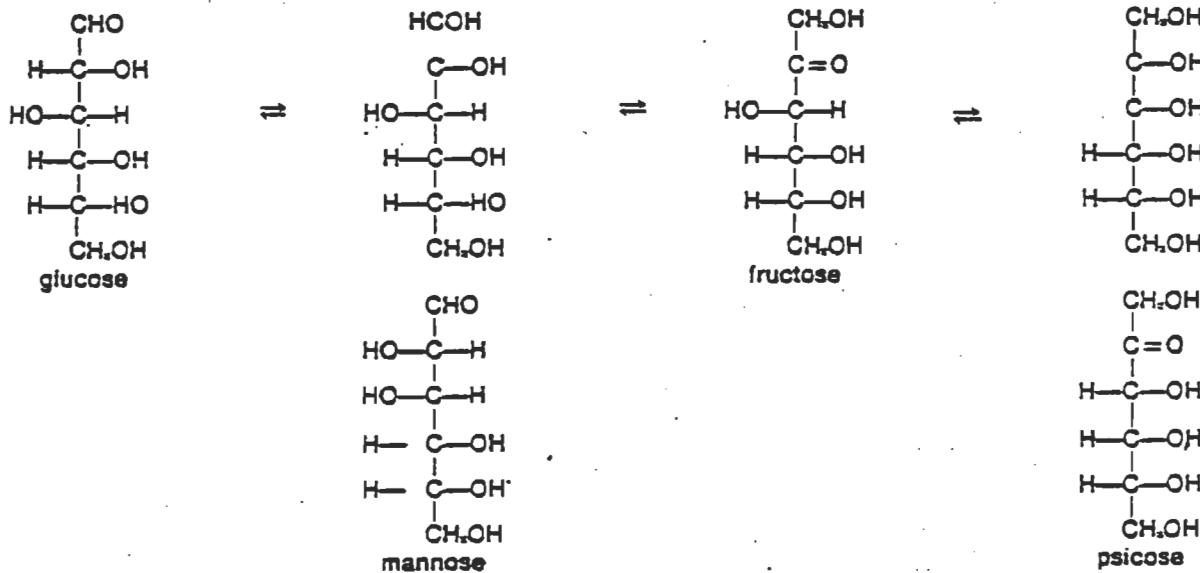
1) Transposition de LOBRY DE BRUYN et ALBERTA VAN EKENSTEIN

Elle concerne les carbonyles en = d'un hydroxyl et aboutit à une transposition des deux fonctions. Elle est catalysée généralement par les bases mais peut l'être aussi par les acides et les enzymes. Elle procède par l'intermédiaire d'un enediol.

Exemple :



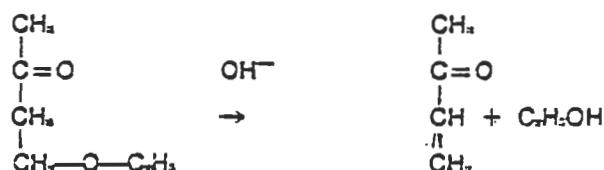
Appliquée au glucose, on obtient



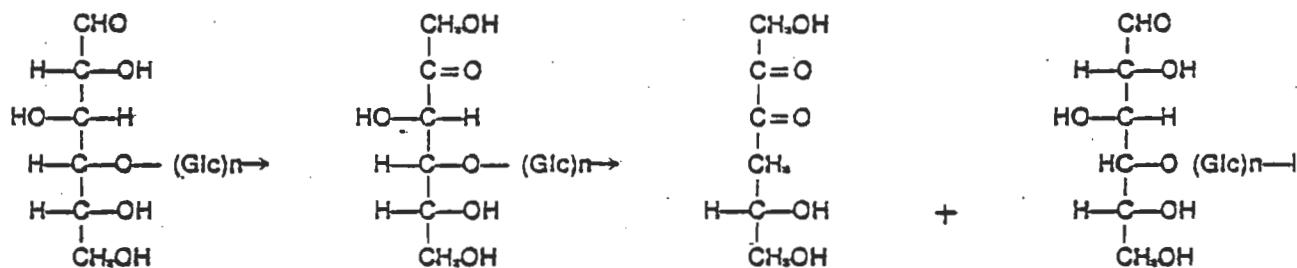
La formation de l'enediol qui théoriquement pourrait se poursuivre le long du squelette carboné du glucose, n'affecte en fait que les carbones 1 et 2 ou 2 et 3, pas au-delà.

2) Elimination de l'alkoxy en β du carbonyl

Elle a lieu en milieu alcalin. C'est la réaction de peeling proprement dite puisqu'elle aboutit à l'élimination du monomère terminal. On en connaît des exemples en dehors de la chimie des hydrates de carbone.



Appliquée à la cellulose, la transposition de LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN suivie de l'élimination de l'alkoxy donne (11) :



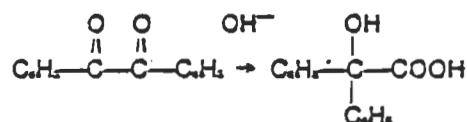
Glc = unité glucose

IV = désoxy-4, D glycéro hexosidulose 2-3

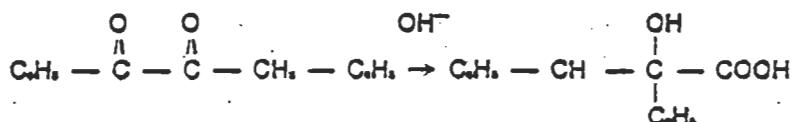
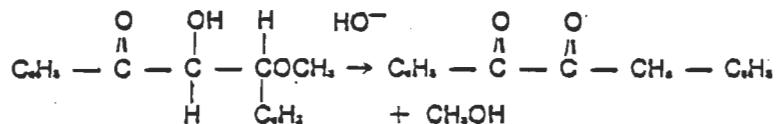
IV

3) Transposition benzylique

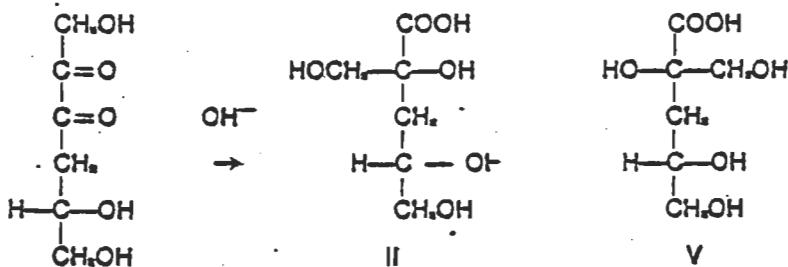
Applicable aux dicarbonyles vicinaux, elle donne un acide alcool sous l'influence des bases. Exemple :



On connaît également des transpositions benzyliques qui sont précédées par une élimination en β d'un carbonyle :



Dans le cas du composé IV, on obtient :



II — acides = D isosaccharinique

V — acide β D isosaccharinique

En résumé :

La réaction de « peeling » sur la cellulose est donc une suite de trois réactions élémentaires connues et dont on a pu donner des exemples pris en dehors de la chimie des sucres. Elle aboutit :

1) à la formation d'acide isosaccharinique caractéristique de la réaction et stable en milieu alcalin, via un dicarbonyle

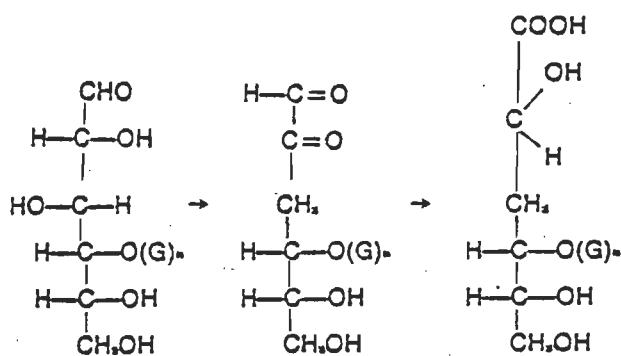
2) à la libération d'un nouveau motif terminal réducteur qui peut subir la même dégradation.

Remarques I : Les polysaccharides liés en 1 → 3 subissent d'autant plus facilement la réaction de « peeling » qu'initialement l'alkoxy est en position β du carbonyl. La réaction produit les 2 acides glucometasacchariniques.

Remarques II : Les xylanes, bien que liés en 1 → 4 comme la cellulose sont bien moins sensibles à la réaction de peeling, ce qui explique que les pâtes kraft soient relativement riches en xylanes.

b) LA REACTION D'ARRET

Théoriquement, la réaction de « peeling » pourrait se poursuivre jusqu'au dernier motif monomère. En fait, il n'en est rien et on estime, pour la cellulose, qu'elle s'arrête lorsqu'elle a éliminé en moyenne 50 motifs glucose. Il intervient alors une réaction d'arrêt avec formation d'acide métasaccharinique substitué comme principal produit, avec peut-être aussi de l'acide glucosaccharinique substitué tous deux stables. On admet le mécanisme suivant (6) :



Si ce schéma est exact et il semble bien qu'il le soit, la réaction d'arrêt provient du fait que la transformation benzylique a lieu avant la réaction de β élimination.

c) LES REACTIONS SECONDAIRES

La formation d'acides sacchariniques est le résultat de la réaction principale. En fait, on a pu mettre en évidence et même doser, un grand nombre de sous-produits de la réaction, outre ceux que nous avons cités précédemment.

Ce sont principalement des acides (4) :

- acide formique — HCOOH
- acide glycolique — CH₂OH — COOH
- acide acétique — CH₃—COOH
- acide lactique — CH₃—CHOH—COOH
- acides métasacchariniques en C₄ C₅ et C₆

En outre du milieu réactionnel, se dégage au moins un composé carbonylé, le méthyl glyoxal (ou aldéhyde pyruvique) CH₂—CO—CHO.

Le mécanisme de la formation de ces corps est inconnu. Une chose est sûre, ils peuvent prendre naissance au cours de la réaction de la soude sur le dicarbonyle intermédiaire. On peut imaginer qu'au cours de la réaction qui fait certainement intervenir une transposition benzylique, ou peut-être une réaction de CANNIZARO, des réactions d'aldolisation directes ou inverses ont lieu.

III. CONSEQUENCES PRATIQUES

a) PROCEDES ALCALINS DE DELIGNIFICATION DES VEGETAUX

Les conditions favorables à la réaction de « peeling » se trouvent satisfaites dans les traitements industriels de végétaux par les procédés alcalins (soude ou kraft). En effet, les températures de traitement sont élevées, de 160 à 170° C, et les concentrations initiales en alcali élevées, de 50 à 60 g/litre de soude. Ceci entraîne un certain nombre de conséquences en général néfastes, dont les plus importantes sont :

1) Réduction de la longueur des chaînes cellulosiques : diminution du DPm

Relativement à la cellulose, la réaction de peeling intervient sur les molécules initiales, et surtout après l'hydrolyse alcaline, contribuant ainsi à diminuer finalement le DPm. Mais son importance reste malgré tout limitée et les pâtes cellulosiques alcalines ont des DPm satisfaisants et tout à fait comparables à ceux de pâtes correspondantes obtenus par les procédés au « bisulfite ».

2) Elimination des glucomannanes et galactoglucomanananes. Diminution du rendement en pâte écrue

La réaction de « peeling » porte plus spécialement sur les polyholosides du type hexosanes. Outre la cellulose, ce sont les hémicelluloses du type glucomannanes et galactoglucomanananes qui sont les plus touchées. Polyholosides de faible DP, l'action conjuguée de l'hydrolyse alcaline et du « peeling » les transforme dans des proportions importantes, en molécules faiblement condensées finalement solubles en milieu alcalin. En conséquence, les pâtes écrues obtenues par les procédés alcalins sont très pauvres en hémicelluloses du type hexosanes, ce qui justifie les rendements très faibles auxquels conduisent les procédés alcalins de délimification (rendements inférieurs en général à 50 %). Au contraire, les procédés au « bisulfite » dits aux bases solubles (Mg(SO₃H)₂ ou NaSO₃H) qui conservent les fractions mannanes de végétaux conduisent, à taux de délimification équivalent, et pour une même espèce végétale, à des rendements de l'ordre de 55 à 60 %. C'est là un des inconvénients majeurs du procédé au sulfate auquel on s'est efforcé de remédier au cours des dernières années.

3) Consommation en soude

Dans les procédés alcalins, l'action essentielle de la soude devrait consister en l'élimination des constituants secondaires (résines, corps gras, tanins, etc.) et surtout de la lignine. Or, ces réactions ne nécessitent qu'une quantité relativement peu importante d'alcali, environ 30 à 35 % de la consommation totale. La majeure partie de la soude mise en œuvre est utilisée d'une part à l'hydrolyse des groupements acétyles des hémicelluloses et surtout à la neutralisation des acides sacchariniques et des acides de plus faibles masses moléculaires provenant de leur dégradation. On estime que 50 à 60 % de la soude mise en œuvre dans une cuisson alcaline sont consommés, en pure perte pour le papetier, pour neutraliser les produits acides résultant de la réaction de « peeling ».

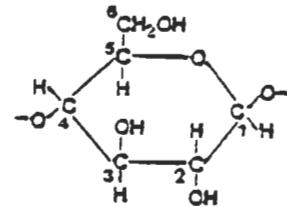
Ce très bref exposé met l'accent sur la conséquence particulièrement néfaste qu'entraîne la réaction de « peeling » : chute de DPm de la cellulose, élimination de la majeure partie des hexosanes avec diminution du rendement en pâte écrue, consommation anormalement élevée en soude.

b) PHASES ALCALINES DANS LES SEQUENCES DE BLANCHIMENT DES PATES ECRUES

Compte tenu des conditions très modérées des traitements alcalins après chloration ou blanchiment par le bioxyde de chlore (température de l'ordre de 40 à 80° C, faible concentration en alcali), la réaction de « peeling » reste très limitée et ses conséquences sont minimales quant au rendement final en pâte blanchie.

Par contre, il n'en est pas tout à fait de même en ce qui concerne le DPm de la cellulose. En effet, pour qu'il y ait « peeling », il faut la présence d'une fonction carboxyle sur une unité monomère. Or de telles fonctions peuvent être créées au cours du blanchiment par oxydation de fonctions alcools portées par les carbones 2, 3 ou 6 unités anhydroglucoses.

Ces fonctions sont toutes en position β d'une liaison acétal glucosidique, et la présence d'une fonction carbonyle sur de tels sites sensibilise la liaison glucosidique et la rende très sensible à l'hydrolyse alcaline.



Un cas un peu particulier de blanchiment reste à envisager : c'est celui du traitement oxygène-soude des pâtes écrues. Les conditions de la réaction sont favorables au « peeling » : température pouvant atteindre 120 à 130° C, concentration en soude variable mais relativement élevée surtout en début de réaction.

Pour les pâtes au sulfate qui ont déjà suivi le phénomène de « peeling » lors de leur préparation, les molécules de polyholosides sont stabilisées par la présence des fonctions carboxyles sur les unités monomères terminales, et le « peeling » n'interviendrait qu'après coupure éventuelle de polyholosides.

Toutefois, lors du blanchiment oxygène-soude, la concentration en soude diminue très rapidement par neutralisation des produits de dégradation de la lignine, et les effets de la réaction de « peeling » doivent finalement être assez limités.

c) MOYEN DE LIMITER LE « PEELING »

C'est surtout dans le cas des cuissages kraft qu'il serait intéressant de limiter le « peeling » de façon à augmenter très sensiblement le rendement en pâtes écrues et à diminuer la consommation en soude.

Deux solutions sont possibles :

- favoriser la réaction d'arrêt
- transformer la fonction réductrice des unités monomères terminales de polyholosides soit en alcool par réduction, soit en acide par oxydation.

Pour développer la réaction d'arrêt, il faut favoriser la transposition benzyllique au détriment de la réaction de β -élimination.

L'hydroxyde de calcium semble agir dans ce sens et des résultats positifs ont été obtenus au laboratoire. Cependant, le procédé ne semble pas présenter actuellement d'intérêt sur le plan industriel.

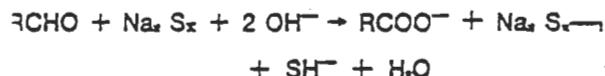
En ce qui concerne la transformation de la fonction carbonyle des unités terminales des polyholosides deux voies sont possibles :

1. Réduction en alcool — L'opération est réalisable par l'emploi de borohydrides alcalins.

2. Oxydation en acide aldonic — Le brome et l'iode en milieu alcalin ou le chlorite permettent d'atteindre cet objectif.

Mais ces deux techniques expérimentées avec succès au laboratoire restent, pour des raisons économiques, inapplicables au stade industriel.

Cependant, l'utilisation de polysulfures en milieu alcalin, en oxydant la fonction réductrice en acide, apporte sur le plan industriel une solution au problème.



La limitation du « peeling » permet d'augmenter le rendement de 1 % environ en valeur absolue par % de soufre ajouté sous forme Na_2S_x avec un maximum de l'ordre de 5 à 6 %.

Cette technique appliquée industriellement ne va pas sans inconvénient. La régénération des liqueurs noires et des polysulfures est difficile, il y a des problèmes de corrosion et surtout la résistance au déchirement des pâtes obtenues est inférieure de 10 à 20 % à celle des pâtes au sulfate correspondantes.

Il nous faut signaler également dans ce domaine d'excellentes recherches relatives à des cuissons en deux stades des végétaux, le 1er stade consistant essentiellement en un traitement par l'acide sulfhydrique H_2S en milieu tamponné suivi d'un traitement alcalin classique. Les rendements en pâte s'en trouvent ainsi améliorés.

CONCLUSION

Depuis une vingtaine d'années, des découvertes très importantes ont été réalisées dans le domaine de la dégradation alcaline des oses et des polyholosides en général et de la cellulose en particulier. Elles ont donné une explication satisfaisante à des phénomènes observés couramment au laboratoire et dans l'industrie. Mais tout n'est pas résolu sur le plan théorique, et il reste beaucoup d'efforts à faire pour trouver des applications pratiques rentables. Ces dernières devraient conduire à une amélioration des conditions de production, et des qualités des pâtes papetières.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

1. DAVIDSON - J. Textile Inst. 1934 - 25 - T 174.
 2. ISBELL - J. Res. Nat. Bur. Stand. - 1944 - 32 - 45.
 3. KENNER et RICHARDS - J. of the Chem. Soc. - 1957 - 3019 et références précédentes.
 4. RICHARDS et SEPHTON - J. of the Chem. Soc. - 1957 - 4492.
 5. LOBRY DE BRUYN - ALBERDA VAN EKENSTEIN. Transformation - J.C. Speck J.R. - dans Advances in carbohydrate chemistry - Vol. 13 - 1958 - p. 63 - 94.
 6. MACHELL et RICHARDS - J. of Chem. Soc. - 1957 - 4500.
 7. RYDHOLM - Pulping process - p. 596 et suivantes.
- Voir aussi
- R.L. WHISTLER et J.N. BEMILLER - Alkaline degradation of polysaccharides dans Advances in carbohydrate chemistry - Vol. 13 - p. 289 - 328 - 1958.