

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
JULIE LEROUX

AMÉLIORATION DE LA QUALITÉ DE LA PÂTE DÉSENCRÉE PAR
OXYDATION AU TEMPO

AOÛT 2007

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

Je voudrais offrir mes sincères remerciements à certaines personnes sans qui je n'aurais pu mener à bien ce projet de maîtrise. En premier lieu, je désire remercier mon directeur de thèse, le Docteur Claude Daneault, pour son expérience et ses précieux conseils. Je tiens aussi à remercier mon codirecteur le Docteur Bruno Chabot, pour son implication et son expérience. Tous deux, m'ont offert une grande disponibilité, ont fait preuve de patience et m'ont offert un soutien moral qui a été très apprécié. Grâce à eux, j'ai pu développer une confiance en moi et mon autonomie afin de réaliser ce projet.

Je voudrais remercier aussi le Docteur Sylvain Robert, pour son implication, sa disponibilité et son écoute. Sans lui, bien des tâches auraient été difficiles à accomplir.

Je remercie également mes collègues à la maîtrise et le personnel du Centre intégré en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignés.

Je remercie aussi mes parents, Maurice et Hélène, pour l'encouragement et le soutien qu'ils m'ont témoignés.

Finalement, je voudrais souligner l'appui financier du Conseil national de la recherche en sciences naturelles et en génie du Canada et la chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papier à valeur ajoutée.

Résumé

Afin d'assurer la durabilité de l'industrie du papier recyclé, il faut trouver des solutions de remplacement économiquement viables et respectueuses de l'environnement qui permettent de réutiliser les déchets. L'une de ces solutions, est l'intégration de ces résidus dans un produit à valeur ajoutée.

Par contre, plusieurs problèmes sont associés à l'intégration du papier recyclé dans les procédés papetiers. Notamment, les contaminants et les encres résiduelles, mais aussi l'atténuation des forces physiques des fibres recyclées, dû au cycle de recyclage. Il est connu que produire des groupements carboxyliques à la surface de la fibre permet d'augmenter la création de liens entre les fibres afin d'accroître la force du papier.

Plusieurs méthodes d'oxydation permettent de créer de tels groupements. Certaines sont plus sélectives et plus spécifiques que d'autres, dont une est l'oxydation des hydroxyles primaires des polysaccharides en groupements carboxyliques. Cette méthode utilise l'hypobromite de sodium (NaOBr) comme agent oxydant en présence d'un médiateur et le radical stable 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO). Celle-ci est basée sur la régénération de l'agent oxydant, soit l'hypobromite de sodium (NaOBr) par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) en présence de bromure de sodium (NaBr). L'ajout de l'hypochlorite permet de régénérer « *in situ* » l'agent oxydant.

L'objectif de cette étude consiste à oxyder la pâte recyclée pour convertir les groupements alcools primaires de la cellulose en groupements carboxyliques, afin d'augmenter les forces entre les fibres. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode d'oxydation au TEMPO et avons déterminées les conditions opératoires pour une pâte désencrée. Par la suite, nous avons évalué l'aptitude de la pâte désencrée oxydée à subir un traitement de blanchiment afin de contrer le jaunissement. Nous avons également évalué l'efficacité d'une flottation sur la pâte oxydée afin de déterminer le potentiel de décrochage de l'encre résiduelle du procédé. L'effet de l'oxydation sur les fibres a été

déterminé en utilisant les méthodes standards de mesure de l'élongation, de la déchirure, de l'éclatement, de la blancheur et du contenu d'encre résiduelle (ERIC).

Après avoir déterminé les meilleures conditions d'oxydation offrant un meilleur compromis entre les propriétés physiques et optiques, nous avons optimisé la concentration des réactifs. Deux conditions ont été retenues, la première avec une concentration plus élevée en acides carboxyliques et l'autre avec une concentration plus basse.

Les deux pâtes modifiées ont été mélangées en différentes proportions avec de la pâte thermomécanique (TMP) pour évaluer l'impact de ces pâtes prétraitées comme source de fibres. Nos résultats montrent que l'ajout de fibres désencrées oxydées à de la pâte TMP permet d'augmenter les propriétés de résistance mécanique des papiers. Il en ressort, qu'il est préférable d'utiliser une pâte oxydée contenant une basse concentration en groupements acides pour obtenir le maximum d'effet bénéfique d'un mélange de pâte.

Suite à nos résultats, nous avons évalué l'impact environnemental du procédé d'oxydation. Des essais environnementaux [demande biologique en oxygène, demande chimique en oxygène, carbone organique total, matières en suspension, solides dissous et solides totaux] ont été effectués sur les filtrats de la réaction d'oxydation, les filtrats après un lavage acide de la pâte et l'eau blanche récupérée lors de la formation des papiers.

Mots Clés

Environnement, papier à valeur ajoutée, pâte désencrée, oxydation, TEMPO, propriétés physiques, blancheur, encre résiduelle, fibres de renforcements, liaison hydrogène, liens interfibres

Table des Matières

Remerciements	ii
Résumé	iii
Mots Clés	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xii
Liste des Équations	xiii
Liste des Abréviations.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Fibre recyclée	1
1.1.1 Marché	1
1.1.1.1 L'Éco-Logo	2
1.1.2 Recyclage.....	3
1.1.3 Développement durable	4
1.1.4 Contexte socio-économique actuel	4
1.1.5 Normes environnementales	5
1.2 Problématique	5
1.2.1 Rapport Coulombe.....	6
1.2.2 Fibres recyclées dans le papier à valeur ajoutée	6
1.2.2.1 Problèmes.....	7
1.2.3 Réduction de la force des fibres.....	9
1.2.3.1 Effet du recyclage sur la qualité des fibres.....	10
1.2.3.2 Effets sur le produit fini	11
1.2.3.3 Effets sur les propriétés de surface	12
1.2.3.4 Liaisons interfibres vs gonflement de la fibre	12

1.2.4	Réduction des propriétés optiques	13
1.2.4.1	Facteurs influençant le niveau de blancheur	14
1.2.4.2	Encre résiduelle	14
Chapitre 2 - Approche pour accroître la fibre recyclée dans les papiers.....		15
2.1	Développer la surface des fibres	15
2.1.1	Greffage	16
2.1.2	Oxydation	16
2.2	Relation entre groupements carboxyles et propriétés	18
2.3	Objectif du projet	19
Chapitre 3 - Modification chimique de la surface de la fibre.....		20
3.1	Oxydation des fonctions alcools	20
3.2	TEMPO.....	21
3.2.1	Mécanisme réactionnel	25
3.3	Blanchiment oxydant	27
3.4	Désencrage d'une pâte	30
Chapitre 4 - Méthodologies expérimentales		32
4.1	Pâtes utilisées.....	32
4.2	Méthodes d'oxydation	32
4.3	Dosage des groupements carboxyliques	33
4.4	Méthode de blanchiment.....	34
4.5	Processus de désencrage	35
4.6	Propriétés physiques des papiers.....	36
4.6.1	Fabrication des feuilles standards.....	36
4.6.1.1	Essais physiques des formettes de pâte	37
4.6.2	Longueur de rupture.....	37
4.6.3	Éclatement	37
4.6.4	Déchirure	38
4.7	Propriétés optiques.....	38
4.7.1	Niveau de blancheur	39
4.7.2	Encre résiduelle (ERIC).....	39

4.7.3	Spectroscopie UV-Visible	40
4.7.4	Spectroscopie Infrarouge	40
4.8	Paramètres environnementaux	40
4.8.1	Demande biologique en oxygène (DBO ₅)	40
4.8.2	Demande chimique en oxygène (DCO)	41
4.8.3	Carbone organique total (COT)	41
4.8.4	Matières en suspensions (MES).....	42
4.8.5	Solides dissous (SD).....	42
4.8.6	Solides totaux (ST).....	42
Chapitre 5 - Résultats et discussions.....		44
5.1	Première approche	44
5.1.1	Oxydation initiale	45
5.1.2	Ajustement des conditions.....	46
5.1.3	Modifications des conditions de réaction	49
5.2	Nouveau plan expérimental	51
5.2.1	Longueur de rupture.....	52
5.2.2	Indice d'éclatement.....	53
5.2.3	Indice de déchirure.....	55
5.2.4	Module de Young	56
5.2.5	Blancheur.....	57
5.2.6	Encre résiduelle	63
5.3	Optimisation.....	65
5.3.1	Acides carboxyliques.....	67
5.3.2	Longueur de rupture.....	68
5.3.3	Indice d'éclatement	68
5.3.4	Indice de déchirure.....	70
5.3.5	Module de Young	72
5.3.6	Niveau de blancheur	73
5.3.7	Encre résiduelle	75
5.4	Mélange de pâte	77
5.4.1	Longueur de rupture.....	77

5.4.2	Indice d'éclatement	78
5.4.3	Indice de déchirure.....	81
5.4.4	Module de Young	82
5.4.5	Blancheur	83
5.4.6	Encre résiduelle	84
5.5	Paramètres environnementaux	84
5.5.1	Demande biologique en oxygène (DBO ₅)	86
5.5.2	Demande chimique en oxygène (DCO).....	87
5.5.2.1	Indice de biodégradabilité	88
5.5.3	Matières en suspension (MES)	88
5.5.4	Solides totaux (ST)	89
5.5.5	Solides dissous (SD)	89
5.5.6	Carbone organique total (COT)	89
Chapitre 6 - Conclusion		90
Bibliographie.....		95
Annexes 1		106
Annexe 2		107
Annexe 3		108

Liste des Figures

Figure 1.1	Éco-Logo canadien	3
Figure 1.2	Propriétés en fonction du nombre de cycles de recyclage.	10
Figure 2.1	Mécanismes d'oxydation de la cellulose	17
Figure 3.1	4-acétamido-2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy (4-acetamido TEMPO)	22
Figure 3.2	Oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique	23
Figure 3.3	Mécanisme d'oxydation avec le réactif TEMPO de la cellulose	25
Figure 3.4	Mécanisme réactionnel du TEMPO avec les alcools primaires	26
Figure 3.5	Mécanisme cyclique concerté du sel d'oxoammonium.	27
Figure 3.6	Mécanisme de conversion d'un alcool primaire en acide carboxylique.	28
Figure 3.7	Mécanisme de flottation avec un savon de calcium	31
Figure 5.1	Concentration en acides carboxyliques de chacune de la pâte.	47
Figure 5.2	Concentration des acides carboxyliques en fonction de la concentration en lignosulfonates.	48
Figure 5.3	Concentration d'acides carboxyliques versus les conditions d'oxydation	50
Figure 5.4	Représentation schématique du plan expérimental	51
Figure 5.5	Longueur de rupture versus la concentration de réactifs après les différentes étapes.	53
Figure 5.6	Indice d'éclatement selon la concentration de réactifs après les différentes étapes.	54
Figure 5.7	Comparaison de la longueur de rupture et de l'élongation à la rupture pour les pâtes oxydées	55
Figure 5.8	Indice de déchirure versus la concentration de réactifs après les différentes étapes	56
Figure 5.9	Module de Young en fonction de la concentration de réactifs après les différentes étapes.	57
Figure 5.10	Blancheur selon la concentration de réactifs après les différentes étapes.	58
Figure 5.11	Effet de chacun des réactifs sur la blancheur de la pâte.	59
Figure 5.12	Spectre UV-Visible, des différentes concentrations en TEMPO.	61

Figure 5.13	Simulation moléculaire de l' <i>ortho</i> -benzoquinone non substituée par la méthode ab initio (Hartree-Fock) utilisant un jeu de base 6-31G*	61
Figure 5.14	Spectres FTIR, des conditions d'oxydations, en unités Kubelka-Munk (Δ KM).	62
Figure 5.15	Encre résiduelle selon la concentration de réactifs après les différentes étapes.	64
Figure 5.16	Concentration d'acides carboxyliques selon les différentes conditions d'oxydation de l'optimisation.	67
Figure 5.17	Longueur de rupture selon la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).	69
Figure 5.18	Indice d'éclatement selon la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).	70
Figure 5.19	Indice de déchirure selon la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).	71
Figure 5.20	Module de Young selon la concentration de NaOCl et de NaBr (en haut) et la concentration d'acides carboxyliques (en bas).	72
Figure 5.21	Blancheur ISO en fonction de la concentration de NaOCl et de NaBr (en haut) et la concentration d'acides carboxyliques.(en bas).	74
Figure 5.22	Influence de la concentration de NaOCl et de NaBr par rapport à l'absorbance à 400 nm en unité de Kubelka-Munk (KM)	75
Figure 5.23	Concentration d'encre résiduelle en fonction de la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).	76
Figure 5.24	Longueur de rupture en fonction de la pâte désencrée oxydée ajoutée.	78
Figure 5.25	Indice d'éclatement selon les proportions de pâte désencrée oxydée ajoutée.	79
Figure 5.26	Longueur de rupture et élongation à la rupture en fonction de la concentration en COOH.	79
Figure 5.27	Indice d'éclatement en fonction de la densité des différents mélanges de pâtes.	80
Figure 5.28	Indice de déchirure selon les proportions de pâte désencrée oxydée ajoutée.	81
Figure 5.29	Module de Young selon la proportion de pâte désencrée oxydée ajoutée.	83
Figure 5.30	Blancheur ISO selon la proportion de pâte désencrée oxydée ajoutée.	83

Figure 5.31 Concentration d'encre résiduelle selon la proportion de la pâte désencrée oxydée ajoutée.

Liste des Tableaux

Tableau 4.1	Réactifs selon la charge de peroxyde (H_2O_2)	35
Tableau 5.1	Effet du temps et de la concentration de TEMPO sur la formation d'acide carboxylique.	45
Tableau 5.2	Conditions pour chacune des pâtes après deux heures d'oxydation	46
Tableau 5.3	Concentration des réactifs pour chacune des conditions d'oxydation.	49
Tableau 5.4	Concentrations et rapports molaires des réactifs pour l'optimisation de l'oxydation au TEMPO.	66
Tableau 5.5	Densité des feuilles en fonction de la proportion en pâte désencrée.	80
Tableau 5.6	Paramètres environnementaux des effluents après l'oxydation et après le lavage acide de la pâte.	86
Tableau 5.7	Paramètres environnementaux des effluents provenant de la formation des papiers.	87

Liste des Équations



Équation 3.1 26



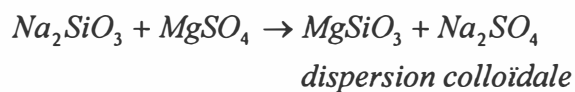
Équation 3.2 27



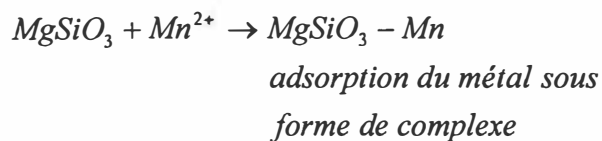
Équation 3.3 28



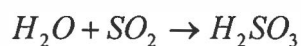
Équation 3.4 28



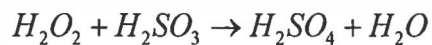
Équation 3.5 28



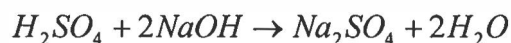
Équation 3.6 29



Équation 3.7 29



Équation 3.8 29



Équation 3.9 29



Équation 3.10 29

$$P \propto \sqrt{\varepsilon_{\min} * T_{\text{moy}}}$$

Équation 5.1 53

Liste des Abréviations

ATPPC	Association des techniques en pâtes et papier du Canada
BPC	Biphényle polychloré
BrO^-	Ion hypobromite
C2-C3	Lien entre le carbone numéro 2 et numéro 3 d'un glucose
CaCl_2	Chlorure de calcium
CHCl_3	Chloroforme
ClO^-	Ion hypochlorite
CMC	Carboxyméthyle cellulose
CO_2	Dioxyde de carbone ou gaz carbonique
COHA	Carbone organique halogéné adsorbable
COOH	Acide carboxylique ou groupement carboxyle
DAC	Dialdéhyde de cellulose
DBO_5	Demande biologique en oxygène, 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
DIP	Pâte désencrée
DRIFT	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier par réflectance diffuse
ERIC	Concentration d'encre résiduelle efficiente
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
H_2O	Eau
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
HCl	Acide hydrochlorique
HOB _r	Acide hypobromeux
HOCl	Acide hypochloreux
HOO^-	Ion perhydroxyle
KIO_4	Periodate de potassium
MES	Matières en suspension
MgSiO_3	Silicate de magnésium
MgSO_4	Sulfate de magnésium
Mn^{2+}	Ion magnésium II
N_2O_3	Trioxyde d'azote
N_2O_4	Tétroxyde d'azote
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Métabisulfite de sodium
Na_2SO_4	Sulfate de sodium
NaBH_4	Borohydrate de sodium
NaBr	Bromure de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaClO_2	Chlorite de sodium
NAD^+	Nicotiamide adénine dinucléotide
NaIO_4	Periodate de sodium
NaOBr	Hypobromite de sodium

NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaSiO ₃	Silicate de sodium
NO ⁺	Ion d'oxyde nitrique
NO ₂	Dioxyde d'azote
O ₂	Oxygène
OH	Alcool ou ion hydroxyle
OMG	Old magazine : Vieux magazine
ONP	Old newsprint : Vieux papier journal
PCE	Programme Choix Environnemental
ppm	Parties par million
R ₀	Réflectance
R _∞	Réflectance à l'infini
RTA	Ratio total alcali
SD	Solides dissous
SEPM	Groupe sapin, épinette, pin gris et mélèze
ST	Solides totaux
TEMPO	2,2,6,6-Tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TMP	Pâte thermomécanique
UV-Visible	Spectroscopie ultraviolet et visible

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Fibre recyclée

La qualité des fibres recyclées est d'une importance primordiale pour la production d'un papier résistant lors de sa formation ou de son passage dans les presses d'impression. Une fibre recyclée de plus grande qualité sera donc un enjeu majeur au cours des prochaines années [1]. Les coûts de transport contribuent en partie à maintenir les prix de la fibre recyclée plus élevés que ceux des fibres vierges, cet élément oriente actuellement le choix du client. L'industrie papetière est de cette façon, vulnérable aux fluctuations des prix [2].

La couleur due à l'encre résiduelle, la qualité moindre des fibres et la présence de contaminants, sont aussi des aspects négatifs de ces fibres. Les coûts additionnels engendrés par les bris d'équipements, leur nettoyage, l'usure excessive de l'équipement et l'augmentation du taux de rejets ont également un impact économique mineur.

1.1.1 Marché

Dans les pays en voie de développement, l'accroissement démographique et l'élévation du niveau de vie, entraînent une formidable demande de papiers, de produits d'emballage et de fibres. Dans les pays industrialisés, le papier continue d'avoir un rôle de première importance ainsi que d'un rôle complémentaire en tant que support, et ce, malgré l'avènement de l'autoroute électronique [2].

Malgré la présence de la demande en produits papetiers, on constate des changements quant aux types de papiers qui sont utilisés. La demande de papiers impression écriture et de papiers à valeur ajoutée s'accroît au détriment des catégories de papiers de moindre qualité [3].

Au cours de la dernière décennie aux États-Unis, l'industrie s'est vue imposée des normes quant à la teneur en fibres secondaires que doit avoir entre autre, le papier

journal. La majorité des états américains exigent maintenant un contenu minimum en fibres secondaires dans le papier journal. Comme près de 75% de la production canadienne est dédiée à l'exportation principalement aux États-Unis, les producteurs ont du s'adapter à la demande s'ils désiraient demeurer compétitif sur le marché [4].

Par contre, le taux d'utilisation des papiers et des cartons récupérés se situait à 8,4 % en 1980 contre 25,6 % aujourd'hui. La fibre récupérée est de plus en plus utilisée notamment en raison de pressions environnementales et des exigences de contenu de fibres récupérées dans le papier et le carton [5].

L'industrie se doit également d'innover par la mise au point de papiers plus minces contenant moins de fibres vierges mais qui soit tout aussi résistant que les papiers actuels. Il convient de noter que même si le recyclage a en quelque sorte été imposé aux producteurs canadiens de papiers journal, cette pratique s'est généralement révélée avantageuse, car elle a donné lieu à une diminution de leur coûts de production. Par exemple, la compagnie Cascades est le plus important recycleur de vieux papiers au Canada et le neuvième en importance dans le monde. Cette compagnie produit des papiers tissés et des cartons à partir de 100% de fibres recyclées et sont fabriqués selon des procédés rigoureusement écologiques, c'est-à-dire avec 80% moins d'eau que la moyenne de l'industrie [6].

1.1.1.1 L'Éco-Logo

Le programme choix environnemental (PCE), le programme d'éco-étiquetage d'Environnement Canada, a été créé en 1988 pour offrir une incitation commerciale aux fabricants et aux fournisseurs de produits et services respectueux de l'environnement [7]. L'emploi de l'Éco-Logo [8] (Figure 1.1) par certains fabricants et consommateurs, est soumis aux règles de ce programme qui est géré par le gouvernement canadien. Les papiers qui affichent l'Éco-Logo doivent contenir au moins 50% de fibres recyclées, y compris 10% de fibres de post consommation [9].



Figure 1.1 Éco-Logo canadien

1.1.2 Recyclage

Le papier et les produits des papetières représentent plus d'un tiers des déchets des municipalités canadiennes [1]. Aujourd'hui, il est reconnu qu'il faut réduire considérablement le volume des rebuts de papier, et ce, sans tarder. Non seulement de nombreuses villes font face à un manque de sites d'enfouissement, mais la viabilité de nos ressources forestières est la plus grande préoccupation. Un moyen évident de réduire la qualité des rebuts de papier et de conserver nos ressources forestières, consiste à recycler ces derniers. On estime que moins d'un quart des six millions de tonnes de papiers et de cartons utilisés annuellement au Canada, sont recyclée. L'ensemble des papetières québécoises recycle près de 2 millions de tonnes de vieux papiers et cartons par année, ce qui représentent des achats de plusieurs dizaines de millions de dollars.

Il faut donc refermer la boucle, en augmentant la demande de produits contenant du papier recyclé. Heureusement, certains organismes gouvernementaux et privés ont fait leur part en mettant en œuvre des politiques qui favorisent l'achat de produits contenant des fibres de papier recyclé.

1.1.3 Développement durable

Par définition, le développement durable est qu'on accorde autant d'importance au développement économique, qu'à la protection de l'environnement, afin que les humains aient les moyens d'assumer un développement soutenable et de répondre aux besoins du présent, sans compromettre les possibilités pour les générations futures de satisfaire les leurs [10]. Depuis 1990, l'industrie canadienne des pâtes et papiers a investi 6 milliards de dollars dans la plus importante opération environnementale visant à améliorer ses usines [3]. Au cours de la même période, l'industrie s'est dotée de matériel pour accroître sa capacité de recyclage. Cette initiative a permis au Canada d'être un chef de file en matière de production de produits de papier de haute qualité, contenant de la fibre recyclée.

1.1.4 Contexte socio-économique actuel

Le recyclage demeure donc une solution à envisager, d'autant plus que c'est la sauvegarde des espaces urbains et non l'ensemble de l'espace d'enfouissement disponible qui est le principal moteur du recyclage [1]. Un effort de recherche accru devra être réalisé afin de réduire la production et l'effet des résidus des opérations de désencrage. Bien que beaucoup de questions ne semblent pas encore résolues, il n'en demeure pas moins que la pensée verte est là pour rester et que le recyclage est désormais incontournable. Dans le contexte actuel, le recyclage trouve tout son sens tant sur le plan économique qu'environnemental [11].

Cependant depuis quelques années, des augmentations vertigineuses du coût des vieux papiers ont fait chuter la rentabilité des fibres recyclées par rapport aux fibres vierges. Les procédés de désencrage comparativement à la production de fibres vierges, sont devenus plus coûteux.

Pour les procédés de pâte thermomécanique par exemple, le coût de production est actuellement plus avantageux malgré la consommation énergétique élevée. Les augmentations successives des coûts de l'électricité des dernières années et les hausses

de plus de 10% depuis 2007, risquent d'être un frein important aux nouveaux investissements.

1.1.5 Normes environnementales

Le règlement concernant les pâtes et papiers établit des normes de rejets pour les matières en suspension (MES), la demande biologique en oxygène, 5 jours (DBO₅), les carbones organiques halogénés adsorbables (COHA), les hydrocarbures, les biphényles polychlorés (BPC), les dioxines et furannes chlorés, le pH, la toxicité et la température [12]. Pour les eaux domestiques et les eaux provenant des aires de stockage, qui ne sont pas traitées avec les eaux de procédé, le règlement fixe une norme de rejet dans l'environnement de 30 mg/L pour les MES et de 30 mg/L pour la DBO₅. De plus, le règlement oblige les fabriques à submerger les émissaires et exige qu'aucune écume ne soit visible à la surface du cours d'eau. Il interdit la dilution d'un effluent mais permet, sous certaines conditions, la combinaison de deux effluents.

1.2 Problématique

En plus de l'augmentation du coût de l'électricité qui touche grandement l'industrie papetière, les recommandations du rapport Coulombe sont maintenant des éléments majeurs à considérer [13]. Ce rapport confirme la surexploitation des forêts au Québec et recommande la diminution des coupes en stipulant que d'ici deux ans, l'approvisionnement en nouvelles fibres résineuses doit être réduite de 20% pour le groupe sapin-épinette-pin-gris-mélèze (SEPM). L'industrie devra donc se tourner vers une autre source de fibres. Des fibres de feuillus, des fibres désencrées ou des fibres alternatives autres que des fibres de bois deviendront donc des fibres à être considérées dans la fabrication de papiers et de cartons. Quel que soit le type de fibres qui seront incorporées dans les formulations de papiers, la qualité du produit fini devra être la même.

Industriels et chercheurs doivent travailler de concert pour mettre au point de nouvelles méthodes, de nouveaux produits qui seront à la fois plus efficace énergétiquement, plus

économique tout en étant plus écologique. Au cours des prochaines années, le défi est donc de trouver une alternative pour compenser la baisse en approvisionnement en fibres résineux tout en réduisant la consommation énergétique des procédés.

1.2.1 Rapport Coulombe

Ce rapport recommande une réforme en profondeur des pratiques de l'industrie forestière (pâtes et papiers et bois d'œuvre). Un cadre de mise en œuvre des recommandations est proposé pour réaliser la transition et coordonner les changements. C'est dans une perspective de développement durable, que la Commission a tenté de répondre, de manière équilibrée, aux préoccupations et aux aspirations d'ordre social, économique et environnemental. Une réduction de 20% de leur approvisionnement en fibres vierges, peut signifier une fermeture d'usines ou une modification des usines par l'incorporation de feuillus ou de charges minérales dans la préparation de leur pâte.

Considérant la baisse imposée pour le groupe de bois SEPM, il faudra s'assurer que les volumes autorisés à la récolte pour les essences feuillues n'excèdent pas la possibilité dans ces peuplements, si l'on utilise ces essences feuillues en remplacement du groupe SEPM. L'influence d'une surutilisation pourrait être fort dommageable sur la récolte de feuillus en peuplements mixtes [14].

Il faut également être conscient que cette réduction imposée en matière de fibres vierges par le rapport Coulombe fera augmenter le coût de la matière première.

1.2.2 Fibres recyclées dans le papier à valeur ajoutée

Par définition, un papier à valeur ajoutée est un papier dont les caractéristiques d'imprimabilité et de surfaces ont été améliorées. Ces améliorations peuvent inclure la modification des fibres lignocellulosiques ou bien l'ajout de minéraux et de produits chimiques dans la feuille ou à la surface de la feuille [13]. Pour la fondation «Greenpeace», l'utilisation de fibres recyclées pour la fabrication de papier, est un type de papier à valeur ajoutée [15]. D'ailleurs, l'usine Kruger de Trois-Rivières investira au cours des prochaines années dans un plan de pâte désencrée pour produire un papier

journal, un papier super calandré et éventuellement un papier couché à l'aide de fibres recyclées, qui remplaceront entièrement les fibres de pâte mécanique [16].

1.2.2.1 Problèmes

La demande pour les fibres recyclées est toujours croissante. Plus la demande est forte, plus la qualité des sources de papiers sera appelée à diminuer. Donc, les papiers recyclés seront de plus en plus contaminés et ces contaminants se retrouveront concentrés dans les eaux de procédés puisque la fermeture des circuits a tendance à prendre de l'ampleur dans les usines. Nombre de contaminants entrent dans la composition de certains grades de papiers. Ces additifs aboutissent dans les circuits de désencrage et ont des répercussions sur l'équilibre physicochimique de tout le système. Ces produits sont les encres résiduelles, les produits de couchage, les additifs et les contaminants externes. Le recyclage des vieux papiers influe sur les propriétés optiques du produit fini, mais aussi, l'action de recyclage affaiblit les fibres de différentes façons et donc influe aussi sur les propriétés physiques du papier [17]. La perte de force, l'encre résiduelle et les contaminants sont des paramètres qui réduisent l'utilisation de la pâte recyclée.

a) Perte de force

Comme nous le verrons dans une prochaine section, le recyclage affecte les forces de fibres. Les sessions de séchage et de calandrage ont davantage d'effets. La réduction de la résistance de la fibre est proportionnelle à la réduction du gonflement de la fibre. L'effondrement des parois des fibres est aussi responsable de la perte de résistance. Cet effondrement peut être causé par le calandrage intense et par le raffinage [11]. Lors de la formation de nouveaux papiers à partir de fibres recyclés, il peut aussi y avoir la présence de charges minérales qui ont pour effet de réduire la perméabilité de l'eau dans le direction «z», ce qui influe fortement sur la formation du matelas fibreux. Par conséquent, la résistance physique de la feuille aura tendance à réduire.

b) Encre résiduelle

Le fait qu'il soit impossible d'enlever complètement les encres d'imprimerie, peut mener à l'abaissement de la blancheur du papier recyclé. On sait que le détachement de l'encre est difficile, surtout si le papier imprimé a vieilli pendant un certain temps. Ce phénomène qui rend difficile le détachement de l'encre, est dû au vieillissement de l'encre qui rend les liens plus forts entre le pigment et la fibre [18]. Ce problème du vieillissement de l'encre est attribuable à l'oxydo-polymérisation des huiles ou les résines d'alkyde utilisé comme véhicule lors de l'impression. Dans ce type d'impression, les encres sont séchées par la pénétration du véhicule dans le papier. Cependant, les huiles et résine résidant à la surface, peuvent réagir lentement avec l'oxygène de l'air, ce qui formera un polymère tridimensionnel à la surface du papier. Pour ce type de problème, l'emploi d'un agent antioxydant, pourrait ralentir le processus de polymérisation à la surface du papier [19].

Afin de détacher l'encre de la surface du papier, une étape de trituration est alors requise [20]. C'est lors de la trituration que s'effectue le décrochage de l'encre et des autres contaminants. Le décrochage de l'encre est favorisé par une action mécanique alliée à un traitement chimique approprié [21]. Par contre, lorsque le temps de trituration est plus long, les particules d'encre détachées se fractionnent en particules plus petites, ce qui favorise leur entrée par les ouvertures dans la fibre et leur adsorption sur la surface du lumen. Ce phénomène est malheureusement irréversible [22] et est accentué avec un temps de trituration plus long [23].

c) Contaminants (stikies)

Les fibres secondaires influent sur la qualité des feuilles de papier produites en raison des contaminants résiduels qu'elles contiennent. Ces contaminants se composent d'une proportion d'agglomérats collants qu'on appelle stickies [17]. Les stickies sont, en général, considérés comme le contaminant organique causant les problèmes majeurs de production et de formation du produit. Les sources de contaminants peuvent être soit

naturels, comme la poix, soit issue d'un procédé chimique, comme les agents d'encollage, les sauces de couchage ou certains additifs [24].

Les stickies sont divisés selon deux classes : les microstickies qui ne sont pas retenus par un filtre de 150 μm , alors que, les macrostickies sont retenus par ce même filtre. Ces agglomérats collants se combinent avec les fines qui ne sont pas retenues dans le matelas fibreux et forment des dépôts tenaces. Ces dépôts vont se déposer tout au long de la table de formation de la feuille, des presses et de la sécherie et ainsi créer des trous et affaiblir la feuille [25].

1.2.3 Réduction de la force des fibres

Avant d'entrer de nouveau dans la composition d'un papier, les fibres subissent plusieurs traitements qui modifient leurs propriétés. Les propriétés physiques des fibres qui sont modifiées par le recyclage sont : la résistance à la traction, la longueur des fibres, la capacité de gonflement ou la plasticité et le pouvoir de liaison. La faible résistance des fibres recyclées est plus attribuable à une réduction du pouvoir de liaison qu'à la force de la fibre [11].

Le recyclage a pour effet d'assouplir les fibres et de réduire leur pouvoir de liaison. Pour que deux fibres puissent se lier, il faut que les fibres aient la possibilité de se rapprocher. Cette possibilité est en grande partie dépendante de la capacité de gonflement de la fibre. La propriété de surface joue donc un rôle important sur la formation de liens.

Les séchages répétés au cours du recyclage sont la cause principale de la perte de plasticité et de gonflement. Le phénomène de durcissement est causé par l'accroissement du nombre de liaison hydrogène entre les microfibrilles d'une même fibre, c'est ce qui cause la rigidité de la paroi de la fibre. Le fait que la fibre soit plus dense, son pouvoir de liaisons se trouve donc réduit.

Nous pouvons constater sur la Figure 1.2 [26], qu'il y a une variabilité dans les propriétés des fibres selon le nombre de fois que ces fibres ont été recyclées, mais après quatre cycles de recyclage, les propriétés se stabilisent.

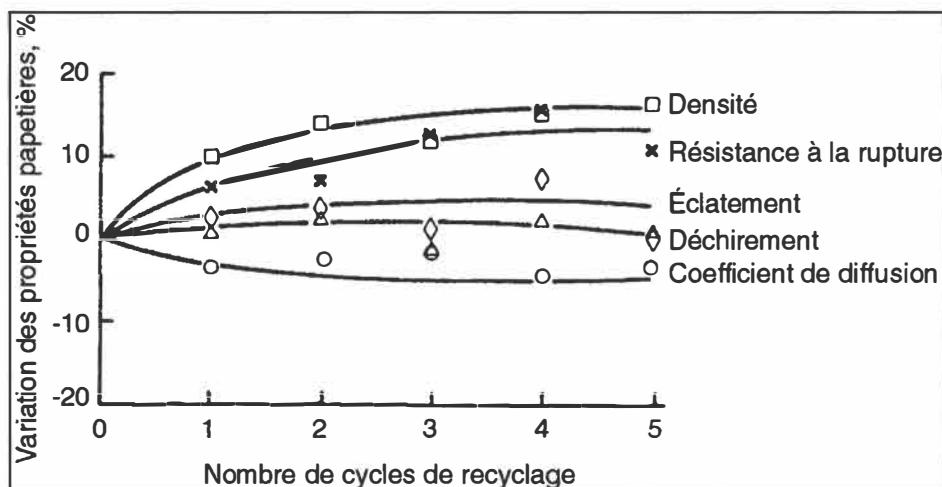


Figure 1.2 Propriétés en fonction du nombre de cycles de recyclage.

1.2.3.1 Effet du recyclage sur la qualité des fibres

Pour produire un papier de qualité, il est essentiel de préserver, voire d'améliorer, les propriétés physiques et les propriétés de surface des fibres recyclées. Au cours des vingt dernières années, plusieurs études ont été réalisées afin de déterminer l'apport de la fibre recyclée dans un papier [11]. En général, ces études ont démontrées que les fibres recyclées donnent des papiers présentant de moins bonnes propriétés mécaniques. La déchirure, l'élongation et la blancheur sont les propriétés les plus touchées par l'incorporation de fibres recyclées dans les papiers.

La demande augmentant, l'industrie papetière est aux prises avec une qualité de vieux papiers, qui se dégradent sans cesse depuis quelques années. Le nombre croissant de fois où les fibres sont soumises au recyclage affaiblit également la qualité des fibres.

Les contaminants contenus dans la fibre recyclée et dans la pâte recyclée constituent un des problèmes rencontrés lorsque les usines recyclent les vieux papiers et cartons. Les

papiers et les emballages souillés de nourriture ou de graisse, les corps étrangers tels les métaux, les plastiques et le verre, sont des contaminants qui contribuent à diminuer la qualité de la fibre. Avant d'entrer de nouveau dans la composition d'un papier, les fibres subissent plusieurs traitements qui modifient les propriétés. Les dimensions des fibres sont modifiées par action mécanique (tritrateurs ou raffineurs); les fibres subissent des coupures et une détérioration de leur surface. Les propriétés de surfaces sont aussi affaiblies par les traitements chimiques comme le blanchiment. Par contre, le procédé ayant le plus d'effet négatif sur la qualité de la fibre, est le séchage que la fibre vierge a dû subir au cours son premier cycle de vie. Les fibres recyclées sont en général plus courtes que les fibres de pâte vierge et leur capacité de gonflement est plus faible.

1.2.3.2 Effets sur le produit fini

Les fibres secondaires influent sur la qualité des feuilles de papier produites en raison, non seulement des contaminants résiduels qu'elles contiennent, mais aussi de leur teneur en fibres courtes et en fines. Le mélange de différentes sortes de vieux papiers permet de compenser la perte de longueur de fibre [11].

À titre d'exemple de l'effet du recyclage de la fibre, dans la section des presses, la présence d'une plus grande quantité de fines obstruent plus rapidement les pores des toiles et ont tendance à réduire la perméabilité à l'eau dans la direction « z » du papier. Le ralentissement subséquent de l'égouttage influe de façon défavorable sur la formation du matelas fibreux par suite d'une réduction de la résistance physique des feuilles et d'une modification de la distribution des fibres.

La présence de contaminants non fibreux joue également un rôle important sur les propriétés physiques du papier (i.e. l'élongation, la déchirure et l'éclatement) alors que les fines agissent plutôt sur les propriétés optiques de la feuille pour en réduire le niveau de blancheur et en modifier la teinte.

1.2.3.3 Effets sur les propriétés de surface

Les propriétés des fibres modifiées par le recyclage sont essentiellement la résistance à la traction, la longueur de la fibre, la capacité au gonflement et le pouvoir de liaison [27]. Lorsque la concentration d'acides carboxyliques augmente, la surface de la fibre devient plus hydrophile [28]. L'établissement de liaisons entre les fibres est fonction des possibilités de rapprochement des sites de liaison. Les propriétés de surface des fibres ont donc un effet déterminant sur la formation des liaisons. Ces liaisons dépendent des aptitudes des chaînes cellulosiques à former des ponts hydrogène [27]. Le recyclage, quant à lui, améliore la capacité des fibres de pâte mécanique à faire des liens. Ceci est causé par l'augmentation de la flexibilité des fibres, due à une augmentation de la fibrillation interne [28].

1.2.3.4 Liaisons interfibres vs gonflement de la fibre

Dans une matière cellulosique, les liens hydrogène ont habituellement lieu lorsque qu'un groupement hydroxyle (OH) se lie avec un atome électronégatif comme l'oxygène. Aussi, le groupement carboxylique (COOH) peut aussi participer aux liens hydrogène. Normalement dans le papier, seul les groupements hydroxyles participent aux liaisons hydrogènes. Le groupement hydroxyle existe aussi dans les hémicelluloses et dans la lignine. Tout dépendant de la structure de la macromolécule, ces molécules peuvent contribuer aux liens hydrogènes entre elles et les fibres [29].

Il a été prouvé que les liens hydrogène sont le facteurs le plus important dans le gonflement de la fibre dans un réseau fibreux. Pour qu'il y ait gonflement des fibres de cellulose dans un solvant, il faut que les molécules de solvant puissent pénétrer dans le réseau fibreux. La pénétration des molécules de solvant dans le réseau se produit par l'intermédiaire de trois mécanismes principaux: le premier, l'écoulement libre du solvant selon un gradient de température ou par capillarité; le deuxième, diffusion de vapeur par la présence de l'air dans le réseau; et le troisième, les liens moléculaires que créent la diffusion solvant limité par les murs de la cellule. Les chaînes de polymère de cellulose sont fortement cristallines et ne sont pas soluble dans la plupart des solvants. Par

conséquent le réseau tridimensionnel des fibrilles constitué par des segments cristallins de cellulose, est incapable de se dissoudre dans l'eau et dans tout solvant organique [30].

La directionnalité des liens hydrogène combinés à la rigidité des molécules de celluloses et des fibrilles, rajoutent des contraintes à la formation des liens hydrogène entre les fibres sèches. À l'état humide, les fibres et les fibrilles sont plus flexibles et ont la possibilité de former plus de liens qu'à l'état sec. Certains groupements chimiques (comme les acides carboxyliques) se dissocient dans l'eau, permettent le gonflement de la fibre et contribuent à la flexibilité de la fibre. Une concentration élevée en groupements carboxyliques à la surface des fibres peut aussi augmenter les forces des liens interfibrilles.

1.2.4 Réduction des propriétés optiques

La plupart des usines utilisant la pâte recyclée dans leur procédé, sont capables de produire une pâte désencrée avec les paramètres de qualité qui sont principalement la blancheur et la propreté. Un contenu typique d'alimentation pour produire le papier journal réutilisé est de 70/30 ONP/OMG (vieux journal/vieux magazine). Les fibres entièrement blanchies augmentent la blancheur de la pâte, alors que la teneur en minéraux, provenant des enduits, aide lors de la flottaison de la pâte [31]. Comme il a déjà été mentionné, l'encre est retirable jusqu'à une certaine limite. Il est possible d'augmenter la vitesse des tritrateurs, mais ceci occasionne d'autres problèmes, notamment, la redéposition des particules d'encre. Le procédé de désencrage peut rencontrer une autre difficulté : l'effet de la température. La chaleur de l'été accentue le vieillissement des encres sur le papier, ce qui a pour effet d'augmenter la force du lien entre la particule d'encre et la fibre. Pour contrer cet effet, les usines doivent utiliser plus de produits chimiques, travailler à des températures plus élevées, utiliser des temps de réaction plus long [31].

1.2.4.1 Facteurs influençant le niveau de blancheur

Dans une pâte recyclée constituée majoritairement de fibres mécaniques, il est possible d'augmenter le niveau de blancheur en utilisant du peroxyde d'hydrogène pour modifier les groupements chromophores. Pour une pâte recyclée constituée en majeure partie de pâte chimique, l'utilisation d'hypochlorite de sodium permet de réduire la concentration de certaines impuretés; soit les bûchettes et les particules de saletés [32].

Une des composantes de la pâte, les hémicelluloses, est un facteur important de la perte de blancheur avec le temps. Cette perte est causée par un jaunissement dû à la présence de groupements carbonyles. Les groupements chromophores de la lignines contribuent au jaunissement de la pâte [33].

1.2.4.2 Encre résiduelle

La présence de particules d'encre résiduelle conduit à une réduction du niveau de blancheur et cette réduction n'est pas linéaire. La plus importante baisse observée survient lorsqu'il y a beaucoup de petites particules. Ces particules sont très petites et possèdent une surface spécifique très grande et ainsi elles causent une plus grande perte de blancheur. Une présence de 0,1% en particules d'encres résiduelles entraîne une baisse de 16% de la blancheur d'un papier journal et de 35% d'un papier blanc. Des particules d'encre plus grosses, affectent l'homogénéité des feuilles faits de fibres recyclées et entraînent une apparence contaminée, car ces particules sont visibles à l'œil nu [34].

Chapitre 2 - Approche pour accroître la fibre recyclée dans les papiers

2.1 Développer la surface des fibres

Depuis longtemps, les scientifiques tentent de modifier la surface des fibres, tout en s'assurant que les propriétés de ces fibres soient préservées [35]. Les propriétés de surface des fibres, ont une grande importance dans les applications s'étendant des produits de papiers et tissus aux matières composites. L'interaction aux interfaces, comme les liens interfibres, la force d'une feuille de papier, le mouillage, le taux de pénétration d'un liquide et l'adhésion d'un matériel non polaire, sont contrôlés par la composition chimique et morphologique de la surface de la fibre [36]. En plus de l'influence sur le gonflement de la fibre, la charge des fibres est aussi importante pour l'adsorption des produits chimiques dans la partie humide pendant le drainage sur les toiles, lors du pressage et lors de la formation de liens interfibres, que pendant le séchage [28].

Il est bien connu que plusieurs propriétés de surface des fibres, dépendent de la composition chimique à la surface. Cette dernière est dictée par la présence et par le type de composants polaire ou non polaire et de l'état physique, comme la cristallinité et la rugosité de la surface. La surface des fibres est très complexe parce qu'elle est composée de différents constituants, comme la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les matières extractibles [36].

La modification chimique de la surface de la cellulose, a souvent été utilisée pour produire des polymères cellulosiques, comme l'acétate de cellulose, la nitrocellulose et le carboxyméthylcellulose (CMC) [35]. La modification de surface comprend aussi le greffage de polymères à la surface des fibres.

2.1.1 Greffage

Le greffage est une des méthodes utilisées pour modifier la cellulose [37]. Les propriétés de la cellulose peuvent être modifiées en changeant la structure physique et chimique de la surface [38]. Les polyélectrolytes ont été largement utilisés à cette fin. Le comportement des polymères aux interfaces, a une grande importance sur une variété d'applications dans les procédés papetiers, incluant les traitements de l'eau. La force des liens entre les fibres cellulosiques, joue un rôle principal en répondant aux exigences de forces sèches de divers produits papetier. Dans les cas où la force peut être améliorée, il y a possibilité de réduire le poids de base, en utilisant moins de fibres dispendieuses et en employant des remplisseurs minéraux moins coûteux [39].

Une méthode prometteuse pour préparer les échanges ioniques des fibres est une polymérisation par greffage, qui permet d'introduire divers types de groupements fonctionnels dans la structure de la fibre, de divers type [40]. La greffe sur la cellulose est possible par la croissance d'une chaîne de polymère sur les emplacements actifs de l'épine dorsale de la cellulose. Pour parvenir à faire croître une chaîne de polymère, l'amorçage radicalaire est le plus fréquemment utilisé sur les substrats cellulosiques. Dans nos travaux, nous n'avons pas privilégiée cette avenue malgré que l'oxydation est un procédé qui peut servir à initier une polymérisation sur notre pâte.

2.1.2 Oxydation

Plusieurs réactions d'oxydation peuvent permettre de modifier ou d'ajouter une nouvelle fonctionnalité à la cellulose [37]. En fonction du type d'oxydants, la cellulose peut s'enrichir de groupements carbonyles ou carboxyles. Plusieurs travaux ont été effectués sur l'oxydation de la cellulose, comme par exemple, la modification chimique de la cellulose ou le blanchiment oxydant de la lignine résiduelle de la pâte chimique. À titre d'exemple, l'ozone est un agent oxydant utilisé dans le blanchiment des pâtes chimiques, il s'attaque préférentiellement à la lignine, mais selon les conditions d'application, les polysaccharides peuvent subir des modifications et ainsi entraîner une dégradation de la cellulose [41], l'ozone étant considéré comme non sélectif.

Les réactions d'oxydations et de modifications chimiques appliquées à la cellulose, sont partiellement résumées à la Figure 2.1 [37].

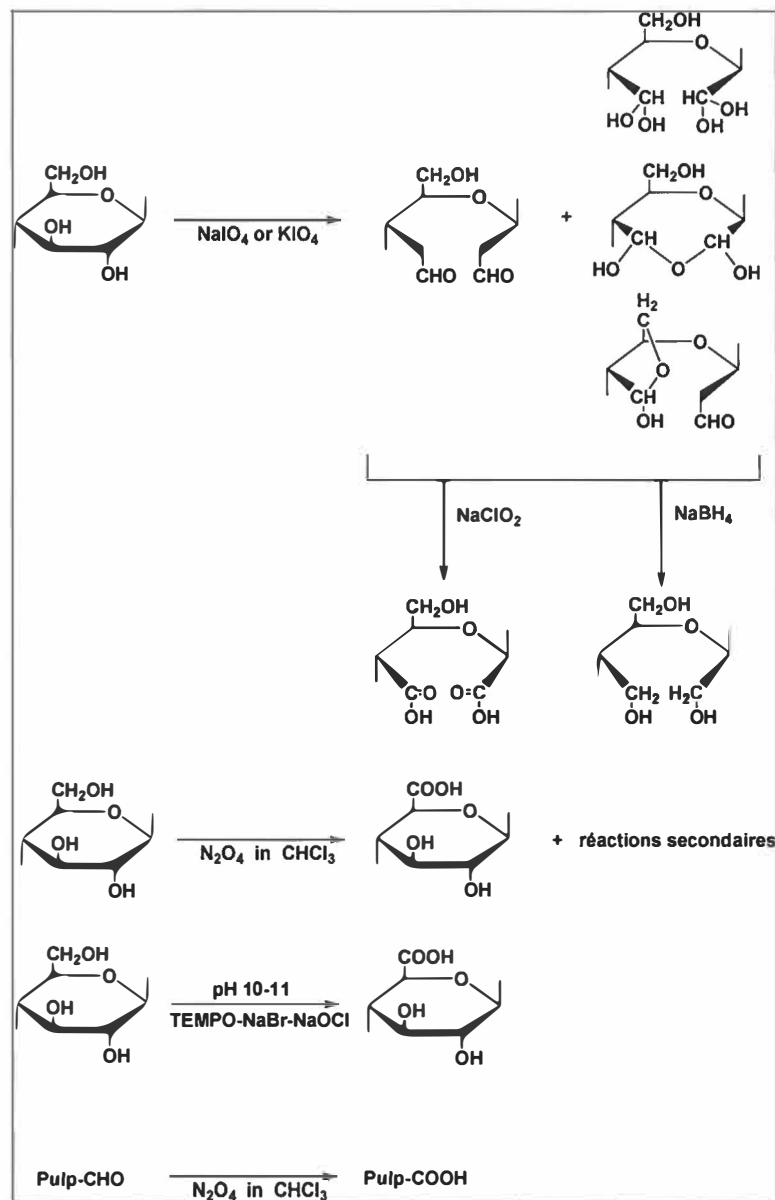


Figure 2.1 Mécanismes d'oxydation de la cellulose

Quelques réactions d'oxydation sur la cellulose, se produisent à des positions particulières du cycle. À titre d'exemple, l'oxydation avec le périodate est employée pour préparer un dialdéhyde de cellulose, on assiste à une ouverture du cycle aux positions C2 et C3, les alcools secondaires sont transformés en groupement carbonyles, sous des

conditions contrôlées, il n'y a pas de dépolymérisation de la cellulose. La récupération de l'iode est le désavantage de cette méthode d'oxydation.

La modification chimique de la cellulose par oxydation est une réaction utilisée depuis très longtemps. En 1942, on rapportait qu'il était possible de convertir sélectivement l'alcool primaire de la cellulose en acide carboxylique avec le tétr oxyde d'azote (N_2O_4) dans le chloroforme ($CHCl_3$). Cependant, les réactions secondaires sont inévitables pendant cette oxydation et un clivage se produit entre le C2-C3 pour former des aldéhydes et encore une fois, provoque l'affaiblissement de la fibre [37, 42].

Récemment, un réactif hydrosoluble, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, (TEMPO), a été étudié comme agent oxydant de fibres cellulosique [43]. Le TEMPO permet d'oxyder sélectivement les alcools primaires des polysaccharides hydrosolubles, tels que l'amidon, en acide carboxylique avec un bon rendement en présence de co-oxydant. Nos travaux porteront sur l'utilisation de ce réactif sur de la pâte désencrée.

2.2 Relation entre groupements carboxyles et propriétés

Les fibres de bois sont formées d'un polymère naturel. En général, l'adhésion entre les chaînes polymériques dépend du nombre de contacts moléculaires et du nombre de sites où il peut se créer un lien. Puisque la surface d'une fibre est extrêmement complexe chimiquement et géométriquement, les fibres ont probablement un large éventail de mécanisme de lien moléculaire [29]. Cet éventail consiste essentiellement en des liens non polaire de la surface (un lien hydrogène). Dans le domaine papetier ce lien est le lien primaire le plus important, qui lie les fibres ensemble. Certains groupes chimiques, comme les groupements carboxyliques, se dissocient dans l'eau et favorisent le gonflement de la fibre et de ce fait, permet une meilleure flexibilité et une meilleure conformation de la parois fibreuse. Même si naturellement, les groupements carboxyliques sont présents en petite quantité, il n'en demeure pas moins que ces groupes jouent un rôle important dans la fabrication du papier. Quelques-uns de ces groupements sont présents dans les hémicelluloses provenant du bois et les autres sont introduits par une réaction d'oxydation de la cellulose [43].

Certains agents de blanchiment, comme l’ozone, l’oxygène et le peroxyde, peuvent augmenter la concentration en acides carboxyliques par une oxydation directe de la cellulose. Barzyk [44] a démontré que l’introduction sélective des groupements acides sur la surface extérieure de la fibre permettait d’améliorer grandement la force spécifique de cohésion interfibres.

2.3 Objectif du projet

Suite à notre revue de la littérature, nous avons constaté qu’il existait des méthodes mécaniques pour accroître le pouvoir de liaison des fibres recyclées, tel que le raffinage, le fractionnement, etc [45, 46, 47]. Par contre, les résultats ne permettent pas d’augmenter substantiellement les propriétés et laissent toujours un niveau d’encre résiduelle élevé sur la fibre. Pour nos travaux, nous avons donc privilégié une approche chimique relativement nouvelle dans le domaine de l’oxydation de la matière cellulosique.

Théoriquement, plus les liens hydrogène sont nombreux, plus les forces physiques internes du papier sont fortes. Selon Corte [27], il n’y a que 2% des groupements hydroxyles qui prennent part aux liaisons hydrogène. Il y a avantage à utiliser les groupements hydroxyles résiduels pour accroître la formation de liaisons hydrogène.

La possibilité de formation de liaisons hydrogène est donc la voie que nous allons privilégier, pour améliorer les qualités de la fibre recyclée. Il est connu que le groupement qui favorise le plus ces liaisons, est le groupement carboxylique [48]. Ce groupement peut être introduit sur la fibre en oxydant entre autre les groupements hydroxyles de la cellulose. L’objectif principal de nos travaux porte sur l’oxydation des groupements hydroxyles primaires de la cellulose, plus particulièrement sur une pâte de fibres recyclées. Nous visons par cette modification non seulement à accroître les propriétés physiques de cette pâte mais également à réduire la quantité d’encre résiduelle sur les fibres. L’oxydation de la fibre recyclée a pour objectif final, l’incorporation de celle-ci dans des papiers à valeur ajoutée.

Chapitre 3 - Modification chimique de la surface de la fibre

3.1 Oxydation des fonctions alcools

L'un des problèmes majeurs lors de l'oxydation de la cellulose, est la difficulté à produire un matériel qui aura de bonnes propriétés chimiques et physiques. Plusieurs oxydants déjà employés à cette fin, ne sont pas sélectifs ce qui entraîne une dépolymérisation de la cellulose [49].

La réaction d'oxydation des groupements alcools des glucides, est une réaction importante, qui, due à la similarité entre les alcools primaires et secondaire, ne peut être accomplie avec n'importe quel oxydant. Plusieurs réactions très sélectives, ont été développées pour être spécifique aux alcools primaires des polysaccharides [50].

L'utilisation d'un catalyseur métallique ou non avec une quantité stoechiométrique de co-oxydant constitue une réaction commune d'oxydation des alcools. Toutefois, l'emploi des métaux toxiques représente des problèmes au niveau des coûts et de l'environnement. Les sels de *N*-oxoammonium, qui ne sont pas métalliques, ont alors été utilisés pour oxyder l'alcool primaire ou secondaire, en dérivés carbonylés [51]. Mais cette réaction n'est pas sélective.

L'oxydation au métapériodate de sodium, est une oxydation très sélective pour transformer des groupements 1,2-dihydroxyles (glycol) en aldéhyde. Elle ne provoque pas de réactions secondaires et est largement utilisée pour la fabrication d'amidon oxydé. Lorsque l'oxydation au métapériodate est appliquée à la cellulose, il y a un clivage du lien entre C2-C3 du glucose et formation de dialdéhydes de cellulose (DAC) [52,53]. Selon les conditions, l'oxydation par cette méthode peut être accompagnée d'une dépolymérisation et entraîner une suroxydation [54]. L'oxydation au métapériodate est une réaction complexe, puisqu'elle s'effectue graduellement à partir de la région amorphe de la cellulose jusqu'à la région cristalline. Un temps de réaction plus long et une concentration de réactifs plus élevée, sont nécessaires pour que la réaction ait un

accès aux sites internes de la cellulose. La lignine présente dans la pâte, peut réagir avec le métapériodate, elle catalyse la réaction de dégradation. Donc, une pâte contenant de la lignine sera dégradée plus rapidement que le coton pur [55].

Yackel et al. [49], ont développé une méthode pour oxyder facilement la cellulose en utilisant le dioxyde d'azote (NO_2). Cette réaction peut être contrôlée pour produire une cellulose avec différentes concentrations de groupements carboxyles. Même avec une forte oxydation, la cellulose reste fibreuse et non friable, contrairement à d'autres méthodes qui dégradent physiquement la fibre. Cette réaction d'oxydation consiste dans un premier temps, à dissoudre la cellulose dans l'acide phosphorique en présence de nitrite de sodium. Le milieu acide forme «*in situ*» le dioxyde d'azote. Cette oxydation n'est pas sélective et introduit, selon les conditions, des cétones par l'oxydation des alcools secondaires. Normalement, les alcools primaires sont plus rapidement oxydés que les alcools secondaires. Par contre, s'il y a une présence de NO^+ , c'est l'inverse qui se produit, car il y a une stabilisation du carbocation du carbone portant l'alcool secondaire [56]. Malgré les difficultés d'application industrielle, l'oxydation avec l'oxyde d'azote demeure l'un des meilleurs choix pour produire des acides polyuroniques à partir de polysaccharides, plutôt qu'à partir de la cellulose proprement dite [42].

Depuis plusieurs années, il est bien connu que la cellulose peut être oxydée à la position C6 avec du tétraoxyde d'azote (N_2O_4) liquide. Par cette méthode, la dépolymérisation est sévère et le produit est de couleur jaune. Il est aussi possible d'utiliser une poudre de nitrite de sodium, qui en solution, libère le trioxyde d'azote (N_2O_3), mais cette méthode n'est pas spécifique aux alcools primaires, et encore une fois, on assiste à une dépolymérisation [57].

3.2 TEMPO

En 1994, de Nooy [58] a développé une méthode permettant une oxydation sélective des hydroxyles primaires de l'amidon de pommes de terre, en groupements carboxyliques. Pour se faire, il a utilisé l'hypobromite de sodium (NaOBr) comme agent oxydant en

présence d'un médiateur, le radical stable 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) (Figure 3.1). Cette méthode est basée sur la régénération de l'agent oxydant, soit l'hypobromite de sodium (NaOBr) par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et le bromure de sodium (NaBr). L'ajout d'hypochlorite régénère «*in situ*» l'agent oxydant. Le succès de cette méthode dépend de l'accessibilité des groupements hydroxyles et de la cristallinité du produit de départ [59]. L'oxydation ne transforme pas l'alcool primaire directement en acide carboxylique, la réaction passe par la formation d'un aldéhyde. Les aldéhydes déjà présents dans le polysaccharide sont également transformés en acide carboxylique [60].

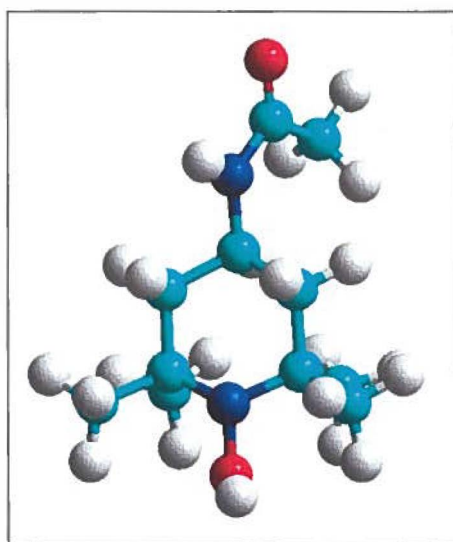


Figure 3.1 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (4-acetamido TEMPO)

Il a été démontré que l'augmentation de la température de la réaction cause d'avantage de dégradation des chaînes cellulosiques. Le pH influence également la dégradation durant l'oxydation. C'est l'hydroxyde qui cause la dégradation menant à une β -élimination, qui est une réaction secondaire indésirable [61]. Par contre, De Nooy [58] a observé qu'un temps de réaction élevé et un pH alcalin favorise la dépolymérisation du matériel cellulosique. Il attribue aussi cette dépolymérisation à une β -élimination. Dans ces conditions, cette élimination augmente très rapidement et surpasse la vitesse de la réaction d'oxydation elle-même.

La Figure 3.2 présente la réaction stœchiométrique de l'oxydation de l'alcool primaire. Durant la réaction, deux moles de NaOCl et une mole de NaOH sont consommées lors de l'oxydation d'une mole d'alcool primaire [62].

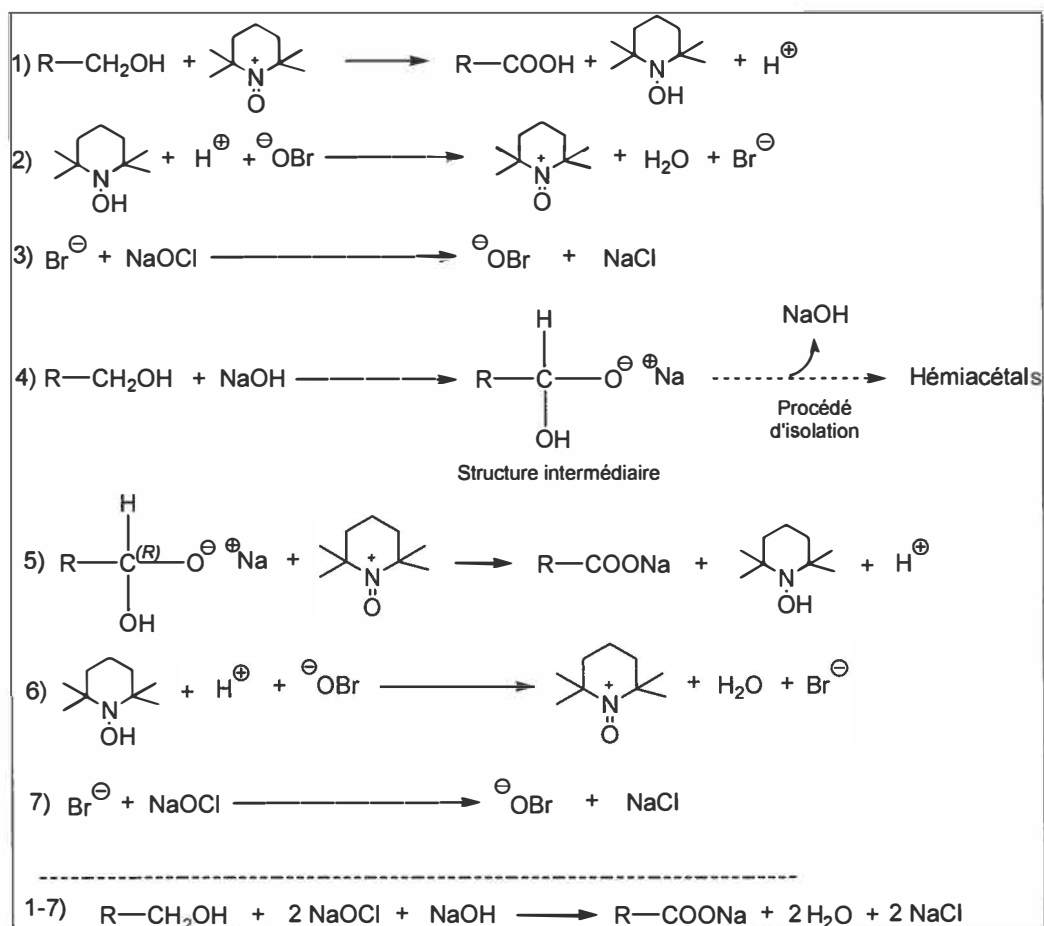


Figure 3.2 Oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique par l'action du TEMPO

En milieu alcalin, le TEMPO, en présence de bromure de sodium (NaBr) et d'hypochlorite de sodium (NaOCl), oxyde l'alcool primaire en acide carboxylique. Le pH optimum de la réaction se situe aux alentours de 10,5. En évitant de descendre le pH au-dessous de 9, l'oxydation des alcools secondaires est évitée [61]. L'oxydation des alcools secondaires crée des groupements carbonyles et provoque une coupure du cycle au niveau des carbones C2-C3 et cause une baisse de la masse molaire du pullulan [63],

qui est un polysaccharide soluble dans l'eau [64], produit à partir de la fermentation de l'amidon. Il est surtout utilisé dans le domaine alimentaire[65].

Cette méthode d'oxydation au TEMPO, comme on peut le constater à la Figure 3.3, est sélective aux alcools primaires présents dans les chaînes de polysaccharides solubles dans l'eau comme l'amidon, l'amylopectine et le pullulan [42]. Par contre, sous certaines conditions déterminées, les alcools primaires sont oxydés plus rapidement que les alcools secondaires et seulement le groupement carboxylate est obtenu comme produit de réaction. Lors de l'oxydation, le pH varie selon la formation d'acides, qui eux, sont contrôlés par la présence de l'hypochlorite. Le pH est directement lié à l'équilibre entre l'acide hypochloreux/ion hypochlorite (HOCl/OCl^-) et l'acide hypobromeux/ion hypobromite (HOBr/OBr^-) [60]. De Nooy [42] a démontré, que si la réaction s'effectue à un pH supérieur à 11, l'oxydation est retardée. Ce retardement est causé par une concentration plus basse en acide hypochloreux (HOCl), due à une dissociation complète de l'ion hypochlorite (ClO^-) [42]. Cette réaction d'oxydation fut, plus tard, appliquée sur des polysaccharides insolubles dans l'eau tel que la cellulose et la chitine [66].

Dans une récente publication [63], les résultats ont montré qu'avec le système TEMPO-NaBr- NaOCl , il est facile d'oxyder la cellulose native. Celle-ci en s'oxydant devient soluble dans l'eau, les sites hydroxyles devenant plus accessible que si la cellulose restait sous sa forme solide. De plus, selon cette étude, tous les produits oxydés sont obtenus quantitativement, par contre, le degré de polymérisation varie selon les conditions d'oxydation. Un temps d'oxydation plus long, une température plus élevée et un excès de TEMPO ou de NaBr conduit à un degré de polymérisation plus bas [67]. Par contre, la concentration de l'hypochlorite n'affecte pas la cinétique de la réaction, ce qui confirme le rôle de catalyseur du TEMPO et de NaBr [59].

En 1999, Kitaoka [43] a appliqué le système TEMPO-NaBr- NaOCl , sur de la pâte kraft blanchie. Les papiers préparés avec de la pâte oxydée, ont montré qu'ils offraient une haute résistance à l'élongation lorsqu'ils étaient humide [43]. Les travaux d'Isogai [64] ont montré que l'oxydation avec le système TEMPO produisait, dans certaines conditions, l'oxydation des alcools secondaires de la cellulose en groupements

carbonyles aux positions C2 et C3 du cycle et créait ainsi des liens hémiacétals. Il a démontré que la formation de ces liaisons hémiacétal-aldéhyde, augmente les forces humides du papier. La réaction effectuée sur un polysaccharide insoluble dans l'eau, comme la cellulose, se produit à la surface de la fibre [68]. Les travaux de Le Roux [69] sur une pâte thermomécanique (TMP) ont montré que les propriétés physiques pouvaient être améliorées en mélangeant une proportion de pâte oxydée avec une pâte non traitée.

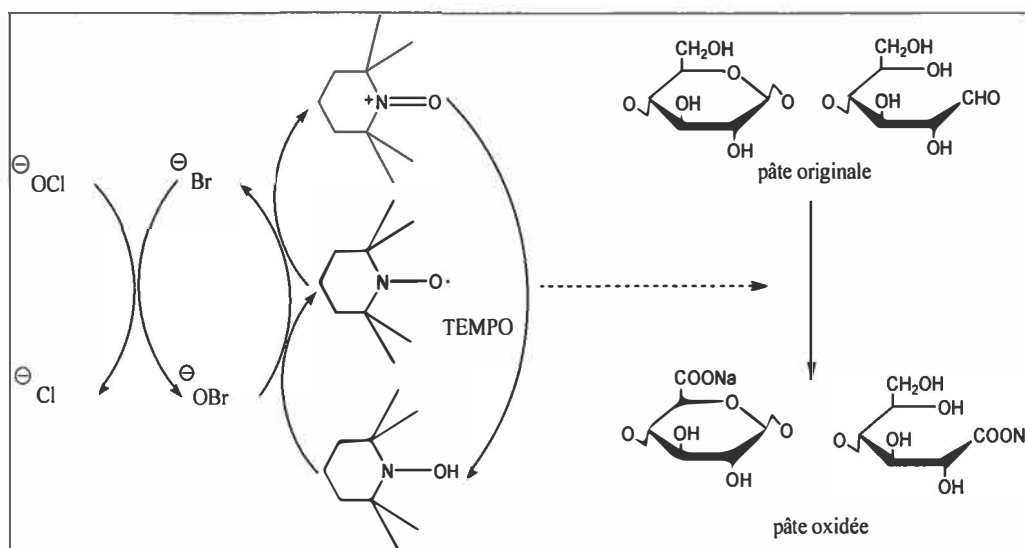


Figure 3.3 Mécanisme d'oxydation avec le réactif TEMPO de la cellulose

3.2.1 Mécanisme réactionnel

Les travaux de Chang [66] ont montré que lors de l'oxydation de l'alcool primaire avec le TEMPO, l'ion oxoammonium arrache un ion hydruure au carbone méthylique. Sous des conditions alcalines, le carbocation formé réagit rapidement avec un ion hydroxyle. L'aldéhyde hydraté alors formé, réagit avec un autre ion oxoammonium pour donner un autre carbocation qui réagit avec un groupement hydroxyle pour donner l'acide tel que présenté à la Figure 3.4 [62]. L'auteur stipule que le mécanisme réactionnel a des similarités avec une réaction catalysée par des enzymes (déhydrogénase), qui utilise un sel de pyridinium, le nicotiamide adénine dinucleotide (NAD^+), comme coenzyme oxydant.

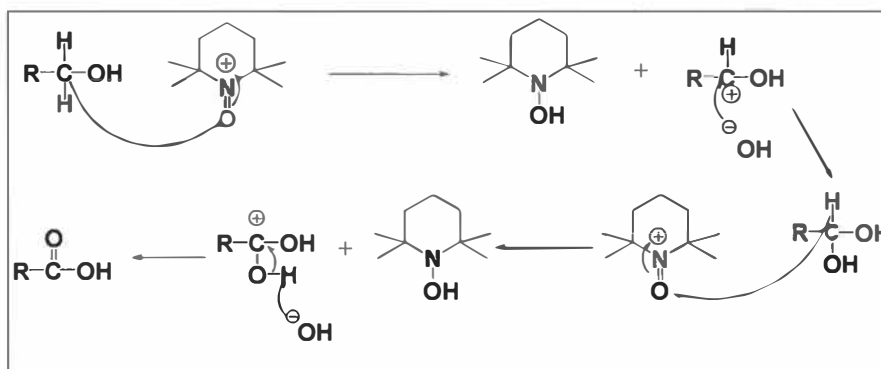


Figure 3.4 Mécanisme réactionnel du TEMPO avec les alcools primaires

D'autres auteurs [43, 58, 62, 68, 70, 71] ont confirmé que le TEMPO et ses co-oxydants oxydent en premier lieu les alcools primaires en aldéhydes, puis les aldéhydes sont ensuite oxydés en acides carboxyliques. Par contre, le mécanisme n'est pas très bien défini. Pour déterminer le mécanisme réel, nous avons rassemblé plusieurs données pour pouvoir proposer un mécanisme de réaction qui est en accord avec tous ces auteurs. Nous savons qu'un alcool en milieu alcalin, sera transformé en l'alkoxyde correspondant [72]. L'équation 3.1 représente cette réaction :



Sachant que le TEMPO est activé par un oxydant sous la forme de l'hypobromite (Figure 3.3) pour former un acide carboxylique à partir de l'alcool, le passage par l'aldéhyde, est inévitable. L'oxydation sélective avec l'ion oxoammonium de l'alcool primaire dans les polysaccharides, génère l'aldéhyde correspondant et l'oxydation de l'aldéhyde par l'oxydant secondaire génère le carboxylate [73]. Le mécanisme de cette réaction élaboré par Ma [74] est présenté à la Figure 3.5. Par contre, celui de l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique n'a pas encore été élaboré dans la littérature.

En utilisant les informations tirées de ces travaux, il nous a été possible de reconstituer le mécanisme de réaction le plus plausible (Figure 3.6) lors de l'oxydation de l'alcool en acide carboxylique par la méthode au TEMPO. Selon De Nooy [60], l'oxydation des

aldéhydes en acides carboxyliques s'effectue de la même façon que l'oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde. Nous pouvons en conclure que notre mécanisme est tout à fait admissible.

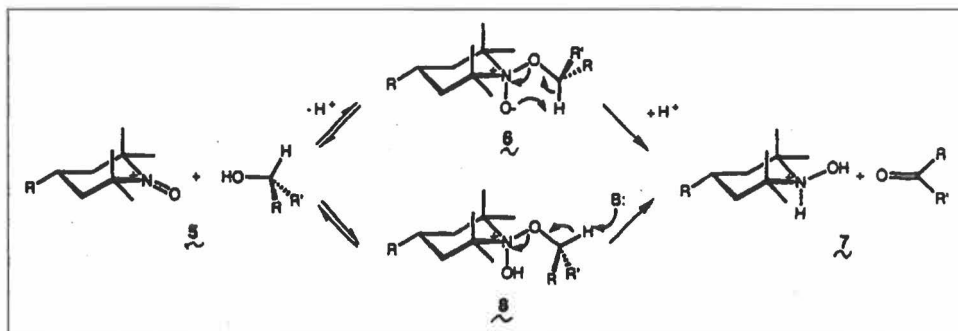


Figure 3.5 Mécanisme cyclique concerté du sel d'oxoammonium.

3.3 Blanchiment oxydant

Le blanchiment d'une pâte dépend de ses composantes, soit la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Comme la cellulose et les hémicelluloses sont importants pour les propriétés physiques de la pâte, il est primordial que le blanchiment oxydant n'affecte pas ces éléments [32]. Dans une pâte chimique, la lignine est retirée chimiquement, c'est à dire, qu'elle est dégradée et solubilisée pour l'extraire de la pâte. Dans le blanchiment de la pâte mécanique, la lignine est conservée mais ce sont les groupements chromophores qui sont transformés. Dans notre étude, compte tenu que la pâte désencrée contient majoritairement de la pâte mécanique, l'agent de blanchiment et les conditions de blanchiment sont celles du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [75].

L'action blanchissante du peroxyde est attribuable à l'ion perhydroxyle (HOO^-). Sa concentration est dépendante du pH de la solution. L'intervalle de pH où l'ion perhydroxyle est stable et présent, est un pH de 10 et 12. Le peroxyde d'hydrogène en milieu basique se dissocie pour former l'ion perhydroxyle (HOO^-) selon l'équation suivante :



Équation 3.2

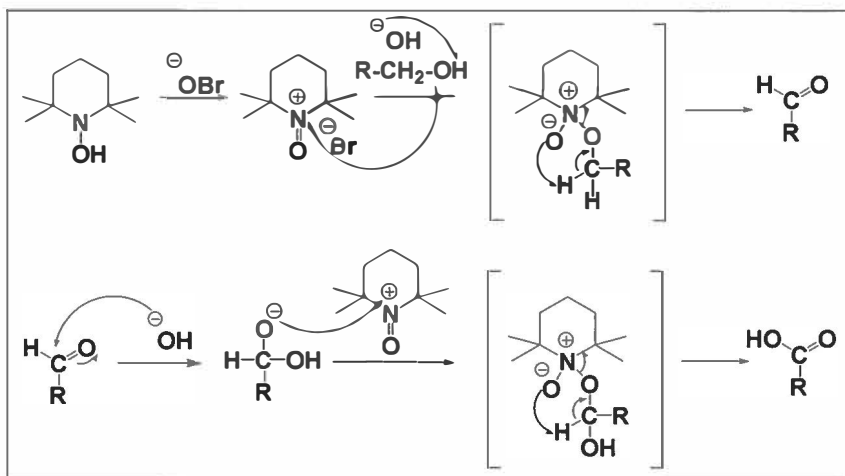
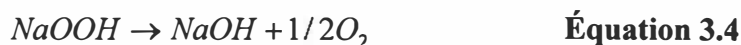
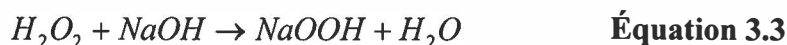
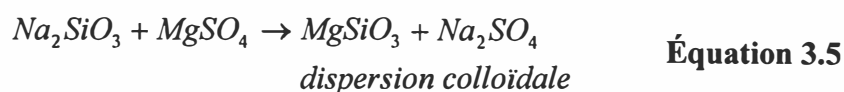


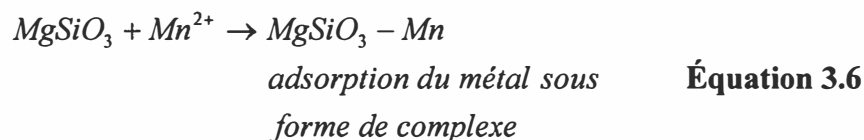
Figure 3.6 Mécanisme de conversion d'un alcool primaire en acide carboxylique.

Par contre, un pH trop alcalin risque de causer la décomposition du peroxyde selon les équations suivantes:



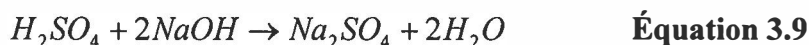
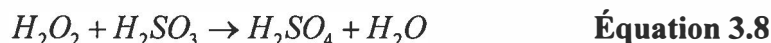
L'oxygène produit lors de la décomposition du peroxyde cause le noircissement de la pâte traitée. La décomposition peut être catalysée par la seule présence d'ions métalliques. Les principaux métaux sont le fer, le manganèse et le cuivre. Comme la pâte désencrée comporte souvent ce type de métaux, il est possible que le peroxyde soit alors dégradé par la seule présence de la pâte. Cette réaction indésirable produit des radicaux libres qui peuvent causer des dommages aux fibres. Pour éviter cette dégradation, il est important de stabiliser le peroxyde avec le silicate de sodium (Na_2SiO_3) et le sulfate de magnésium ($MgSO_4$) [41]. Cette stabilisation se fait par absorption et, conséquemment, la désactivation des ions métalliques. Le mécanisme est donné par les équations suivantes :





Le silicate de sodium (Na_2SiO_3) est ajouté en excès, par rapport au sulfate de magnésium ($MgSO_4$), pour aider à maintenir le pH de la liqueur de blanchiment. À cette liqueur est ajouté une quantité d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) pour obtenir le pH requis pour le blanchiment. Le niveau de blancheur dépend aussi de la quantité de peroxyde utilisée [41].

Durant le blanchiment, il est important de maintenir le pH entre 10 et 11 et de s'assurer qu'il y ait une quantité de peroxyde résiduel. De cette façon, on s'assure d'atteindre le maximum de blancheur. Lorsque le blanchiment est terminé, la pâte doit être neutralisée avec du métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$) pour permettre de stabiliser la blancheur et éviter le noircissement alcalin. Le pH de neutralisation se situe entre 5,0 et 5,5. Le peroxyde résiduel est ainsi neutralisé et la pâte est plus facile d'utilisation pour faire des feuilles de papier. La neutralisation se fait selon les équations suivantes :



L'acide sulfureux qui est formé, est oxydé en acide sulfurique par la présence du peroxyde et neutralise l'hydroxyde de sodium résiduel. Avec une bonne agitation, la neutralisation est presque instantanée.

La pâte désencrée contient de la pâte mécanique en majorité et donc, la blancheur de la pâte mécanique n'augmente pas indéfiniment avec le blanchiment, parce que le peroxyde ne peut s'attaquer qu'à certains types de groupements chromophores.

Le blanchiment au peroxyde est une méthode efficace pour augmenter la blancheur de la pâte désencrée. Les résultats sont suffisants pour beaucoup d'applications où on utilise ce type de pâte. Si les propriétés optiques doivent être plus élevées, il est alors nécessaire de faire une autre étape de blanchiment, mais cette fois-ci, en utilisant un blanchiment réducteur.

3.4 Désencrage d'une pâte

Le but du désencrage est d'éliminer l'encre d'imprimerie et tout autres substances qui pourraient affecter le processus de fabrication du papier ou les propriétés finales de celui-ci. Une séparation insuffisante des contaminants conduit à un papier avec un niveau de blancheur moindre et des points de saletés visibles. Les plus petites particules diminuent énormément le niveau de blancheur du papier et par conséquent augmente la nécessité de blanchir la pâte désencrée [76]. Dans le procédé de désencrage, l'encre est détachée mécaniquement de la fibre et un processus de lavage ou de flottation est nécessaire pour retirer ces particules de la pâte.

La composition de l'encre et le régime hydrodynamique du trituteur déterminent la distribution des particules. Plus les particules sont petites, plus elles sont faciles à disperser. Le processus de lavage est utile lorsque les particules d'encre sont petites, mais requiert une quantité énorme d'eau de lavage. Par contre, la flottation est la méthode la plus utilisée lorsque les particules sont plus volumineuses [77].

Pour que la flottation soit efficace, il faut que les particules d'encre soient hydrophobes et que ces particules soient ensuite floculées en agglomérats. En injectant de l'air dans la cellule de flottation, l'agglomérat s'attache à une bulle d'air et est entraîné à la surface de la suspension de pâte. La mousse produite peut alors être retirée mécaniquement.

L'eau n'étant pas un détergent efficace, il s'avère nécessaire d'introduire un savon dans la suspension. Ce savon est en fait un surfactant qui est combiné avec des ions calcium (Ca^{2+}), car le savon requiert une dureté minimale pour être efficace. Pour que le calcium soit sous forme ionique, le milieu doit être basique.

La Figure 3.7 montre le principe de la flottation. Le savon réagit avec le calcium et forme un savon de calcium insoluble. Ce savon précipite sur la surface des particules d'encre et donne à la surface un caractère plus hydrophobe. Les agglomérats hydrophobes se collent sur une bulle d'air et sont entraînés à la surface et ainsi peuvent être retirés.

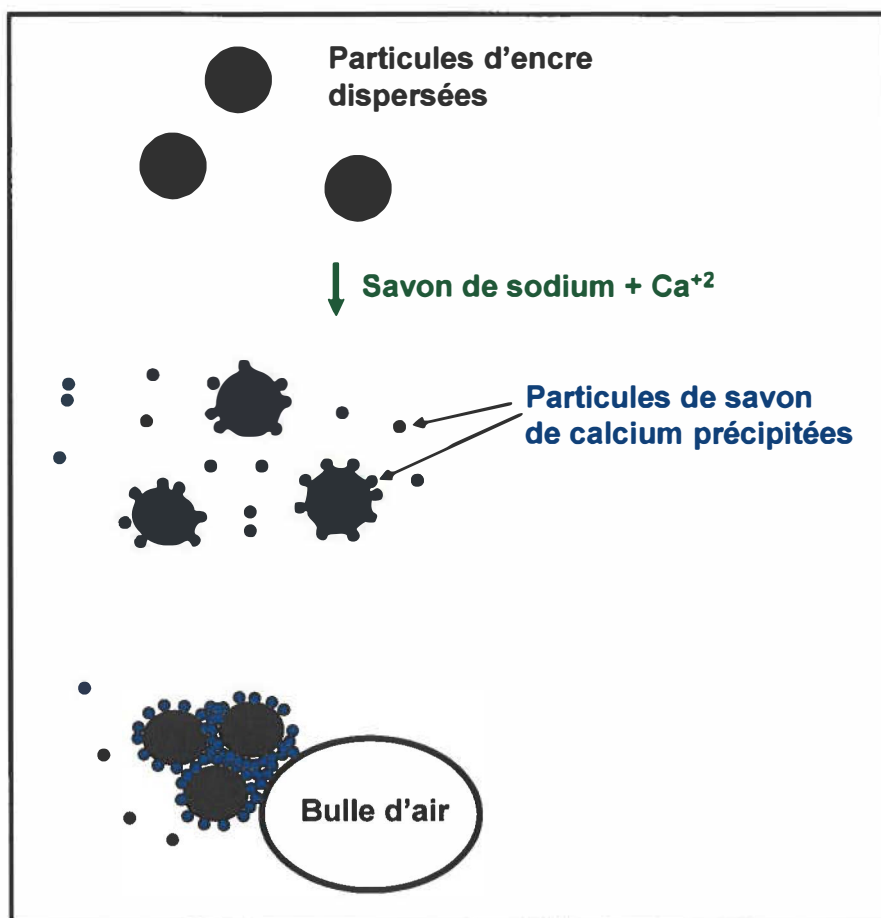


Figure 3.7 Mécanisme de flottation avec un savon de calcium

Chapitre 4 - Méthodologies expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes et les produits que nous avons utilisés pour étudier l'oxydation des alcools primaires de la cellulose de différentes pâtes et principalement, de la pâte désencrée. Les méthodes des tests optiques et physiques des formettes standards, les tests environnementaux utilisés pour évaluer l'impact sur l'environnement sont également décrits.

4.1 Pâtes utilisées

Les pâtes thermomécaniques (TMP) et désencrée (DIP) ont été fournies par l'usine Kruger de Trois-Rivières. La pâte kraft est une pâte de feuillus provenant de l'usine Domtar de Windsor, la pâte sous forme de carton a été réhydratée pendant 12 heures, puis désintégrée et filtrée avant d'être utilisée pour les essais.

4.2 Méthodes d'oxydation

Les travaux de Le Roux [69] ont servis de base à nos travaux d'oxydation. Initialement, 30 grammes sec de pâte furent désintégrés dans 3 litres d'eau déminéralisée, le pH a été ajusté avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10,5 avant l'ajout des réactifs. Ce pH a été maintenu tout au long de la réaction à l'aide d'un régulateur de pH.

Le radical stable 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) a été ajouté, stœchiométriquement (1% de la concentration d'alcool primaire), soit environ 400 mg dissout dans une petite quantité d'eau déminéralisée. Pour faciliter notre expérimentation, nous avons utilisé le 4-acétamido-TEMPO compte tenu de sa grande stabilité en milieu aqueux et de son coût, par rapport aux autres molécules de TEMPO. Le bromure de sodium (NaBr) a été le second réactif ajouté, quantité stœchiométrique par rapport au nombre d'alcool primaire, soit 19 grammes dissous dans une petite quantité d'eau déminéralisée et mélangé à la suspension fibreuse. Le TEMPO et le NaBr ont été achetés de la compagnie Fisher Scientifique et sont de grade laboratoire. L'hypochlorite de sodium (NaOCl) est aussi calculé stœchiométriquement par rapport

aux alcools primaires. Il a été ajouté goutte à goutte pour éviter la variation importante du pH durant son addition. Le volume de NaOCl est variable selon le taux de chlore actif présent dans la solution d'hypochlorite. La méthode pour le dosage de l'hypochlorite est décrite à l'annexe 1. Comme ce réactif est de type commercial, la concentration en chlore actif est d'environ 6% et le volume d'hypochlorite utilisé a été d'environ 350 mL pour tous les essais.

Une fois la totalité des réactifs introduit dans la suspension de pâte, cette dernière est maintenue sous agitation durant le temps requis pour la réaction, soit entre 2 et 16 heures. À la fin de la réaction, on ajoute environ 20 mL d'éthanol afin d'arrêter la réaction d'oxydation sur la cellulose. Le TEMPO attaque préférentiellement l'éthanol plutôt que les fibres pour des raisons d'homogénéité [69].

La pâte est ensuite filtrée sur un entonnoir Büchner puis remise en suspension dans l'eau déminéralisée. Le pH est alors fixé à 5, avec un ajout d'acide chlorhydrique (HCl) 1M, afin que tous les sites acides carboxyliques soient protonés. Une fois la pâte lavée (au minimum 3 fois), celle-ci est entreposée dans une chambre froide.

4.3 Dosage des groupements carboxyliques

Le dosage des groupements acides a été effectué par titrage conductimétrique. Il s'effectue sous azote pour éviter que le CO₂ de l'air interagisse dans le milieu et fausse les résultats.

Un échantillon de pâte de 3 grammes est prélevé et mis en suspension dans 200 mL de HCl 0,1N et on laisse tremper pendant 45 minutes. Après ce temps d'attente, la pâte est filtrée et lavée avec 500 mL d'eau déminéralisée par portion de 100 mL. Ces étapes sont effectuées à deux reprises pour s'assurer que tous les groupements acides soient protonés. La pâte est prête pour le dosage et peut être conservée au réfrigérateur pour une durée maximale d'une semaine.

Cette pâte est ensuite mise en suspension dans 450 mL d'une solution de NaCl 0,001N. Il faut s'assurer que la suspension soit bien homogénéisée avant de débiter le dosage. La cellule à conductivité et l'alimentation en azote sont introduites dans la suspension. Le tout est recouvert d'un film de paraffine. Le débit d'azote est ajusté de façon à ce qu'il y ait une circulation douce dans le milieu réactionnel. Un volume de 5 mL de HCl 0,1N (concentration précise et connue de type Acculute), est ajouté. La conductivité initiale se situe autour de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et la conductivité est notée à tous les ajouts de 0,5 mL de NaOH 0,1N. Puisque le dosage est complètement automatisé, il suffit de lancer le logiciel. Ce logiciel est non commercial et a été développé à l'interne par le Centre de Recherche en pâte et papier.

À la fin du dosage, la pâte est récupérée, filtrée, séchée et pesée précisément. La masse totale de la pâte utilisée est essentielle au calcul des résultats par le logiciel qui est non commerciale.

4.4 Méthode de blanchiment

La méthode de blanchiment utilisée est un blanchiment au peroxyde d'une durée de 90 minutes, qui s'effectue sur une pâte à 12% de consistance, un ratio total alcali (RTA) de 0,8 et 0,9 pour une charge de peroxyde (H_2O_2) respective de 5% et 3%. La méthode de dosage du peroxyde est présentée à l'annexe 2.

On prélève 12 grammes de la pâte à blanchir que l'on introduit dans un sac de plastique. Dans un bécher, les réactifs sont ajoutés dans l'ordre à une partie de l'eau à ajouter, déterminée pour obtenir une consistance de 12%. Ces produits sont le silicate de sodium (NaSiO_3), le sulfate de magnésium (MgSO_4), le NaOH et le H_2O_2 . Selon le RTA et la charge de H_2O_2 , la quantité de réactifs varie et est présentée dans le tableau 4.1.

Le peroxyde est toujours ajouté en dernier, peu de temps avant l'ajout de la liqueur à la pâte. Il est important de bien mélanger la liqueur après l'ajout de chacun des produits. La liqueur de blanchiment est versée sur la pâte et le bécher est rincé avec le reste de l'eau déminéralisée. La pâte est mélangée à la main pendant 2 minutes pour bien l'imprégner.

Le pH de la liqueur est mesuré après ce laps de temps. Le sac est scellé et mis dans un bain thermostaté préchauffé à 70°C pour une période de 90 minutes.

Tableau 4.1 Réactifs selon la charge de peroxyde (H_2O_2)

	Charge de 3% en H_2O_2	Charge de 5% en H_2O_2
Ratio Total Alkali	0,9	0,8
NaSiO₃ (%)	3,0	3,0
MgSO₄ (%)	0,05	0,05
NaOH (%)	2,36	3,66

Après le temps de réaction, la pâte est sortie du bain et le pH final est mesuré dans la liqueur de blanchiment. Ensuite, la pâte est diluée à 1% de consistance. Cette suspension est neutralisée avec le métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$) d'une concentration de 200 g/L, jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 5,5. La pâte est ensuite filtrée et conservée au réfrigérateur.

4.5 Processus de désencrage

Le désencrage de la pâte est l'élimination des particules d'encre résiduelle présente dans cette pâte. La méthode de flottation a été préconisée et un surfactant a été employé pour faciliter la flottation des particules d'encre.

Un échantillon de 75 grammes sec de la pâte à flotter est prélevé et mis en suspension pour obtenir une consistance de 0,5%. La température de cette suspension doit être entre 45 et 55°C et le pH est ajusté entre 9 et 9,5. Pour s'assurer que le surfactant soit efficace, la concentration de calcium libre doit être ajustée entre 80 et 100 mg/L. Si la concentration n'est pas suffisamment élevée, elle devra alors être ajustée avec du chlorure de calcium ($CaCl_2$). Le surfactant (oléate de sodium) est ajouté à raison de 0,5% (p/p) à la suspension. Une agitation de 5 minutes est suffisante et la pâte est alors prête pour subir le traitement de flottation.

La suspension de pâte est introduite dans la cellule de flottation de laboratoire Leeds. Le volume de pâte nécessaire est de 6,5 litres. La suspension de pâte est mise sous agitation et le débit d'air est ajusté à 3 L/min. Le processus de flottation est d'une durée de 5 minutes. La mousse qui est formée à la surface est retirée mécaniquement à mesure qu'elle se forme à la surface de la cellule. Une fois l'opération terminée, la pâte est récupérée par le bas de la cellule. Le pH est ensuite ajusté à 5,5 et la pâte peut alors être filtrée et conservée au réfrigérateur.

4.6 Propriétés physiques des papiers

Les paramètres physiques du papier sont fonction de différents types de forces ainsi que de la façon dont les forces sont distribuées au travers du réseau fibreux. La longueur des fibres et leur rigidité et le comportement plastique ou élastique des fibres jouent un rôle important dans les différents paramètres de force. La force en tension et l'extensibilité des papiers sont deux propriétés importantes, seules ou en combinaison, elles sont les plus importantes pour la performance des propriétés papetières de résistance [78].

La force du papier dépend avant tout des liens interfibres. Les fibres offrent un potentiel de force uniquement quand les fibres sont liées et forment un réseau. Autrement dit, si les fibres ne sont pas liées entre elles, la feuille de papier ne pourrait pas être un réseau qui se tient. Il y a donc une relation entre les liens interfibres et les forces d'élongation et d'élasticité. Le grammage des feuilles et leur formation affectent également les forces d'élongation et par conséquent les propriétés de résistances mécaniques du papier [79].

4.6.1 Fabrication des feuilles standards

Les feuilles de laboratoires ont été fabriquées à l'aide d'une formette standard (Brithish Handsheet Machine) selon la norme C.5 de l'association technique des pâtes et papiers du Canada (ATPPC) [80].

4.6.1.1 Essais physiques des formettes de pâte

Les feuilles ont été conditionnées à une température de 23°C et une humidité relative de 50%. La préparation des échantillons en prévision des tests physiques a été effectuée selon la norme D.12 de l'ATPPC [81].

4.6.2 Longueur de rupture

La norme D.6H de l'ATPPC a été utilisée pour évaluer la longueur de rupture des échantillons. Cette méthode sert à déterminer à l'aide d'un appareil à accroissement de force constant de type Instron, la résistance par traction des papiers et des cartons. Cette propriété représente la force ou le poids maximal qu'une bande de papier peut supporter avant de se rompre [82].

Le test est effectué à une température de 23°C et une humidité relative de 50%. Les échantillons sont des bandes de papier de 150 mm de long sur 25 mm de large. Dix bandes de papiers sont placées dans la mâchoire supérieure de l'appareil, alors qu'une extrémité d'une bande est fixée à la mâchoire inférieure. Après avoir vérifié l'alignement, la force peut être appliquée et le test peut alors débuter. Le résultat final est exprimé en kilonewton.

4.6.3 Éclatement

La norme D.8 de l'ATPPC a été utilisée pour mesurer l'éclatement des échantillons. Cette méthode utilise un éclatomètre de type Mullen, et permet d'évaluer la résistance à l'éclatement d'un papier. La résistance à l'éclatement est la pression hydrostatique requise pour entraîner la rupture d'une surface de papier de 30,5 mm de diamètre, lorsqu'une pression croissante est exercée par un liquide sur la membrane [83].

Le test se fait à température de 23°C et une humidité relative de 50%. L'échantillon doit mesurer au moins 65 mm sur 65 mm et ne comporter aucun pli, faux pli, filigrane ou autre signe visible de dommage ou de contamination. L'échantillon est placé en serre entre deux anneaux plans et parallèles en métal dur. Une pression hydraulique est

appliquée par le biais d'une membrane sous laquelle un liquide (éthylène glycol) pousse jusqu'à ce que l'échantillon éclate. L'indice d'éclatement est exprimé en $\text{kPa}\cdot\text{m/g}$.

4.6.4 Déchirure

La norme D.9 de l'ATPPC a été utilisée. Cette méthode consiste à mesurer le travail nécessaire pour déchirer un échantillon de papier sur une longueur donnée avec un déchiromètre. Ce travail est en partie fait par la rupture du papier le long de l'entaille initiale et en partie par la flexion de l'échantillon au cours du déchirement [84].

Le test se fait à température de 23°C et une humidité relative de 50%. L'échantillon mesurant 63 mm de long est placé au centre des mâchoires. L'échantillon est entaillé et le pendule peut être activé pour débiter le test. On laisse le pendule déchirer l'échantillon de papier et le saisir doucement à la fin de son mouvement de retour. Le travail total absorbé, la longueur de la déchirure et le nombre d'échantillons déchirés ensemble lors de l'essai, permettent de calculer une force unique, qui équivaut à la force requise pour poursuivre le déchirement de l'échantillon. L'indice de déchirement est exprimé en $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

4.7 Propriétés optiques

Les plus importantes caractéristiques optiques sont la blancheur et l'opacité, qui font référence aux possibilités de la pâte à réfléchir ou à absorber (coefficient de diffusion, coefficient d'absorption). Les propriétés optiques de la pâte dépendent de la longueur d'onde de la lumière. La réflexion et la réfraction ne sont pas affectées par le changement de longueur d'onde. La réflectance varie avec la longueur d'onde et est une fonction de l'absorbance de la lumière par le milieu [32]. Dans le cas des pâtes désencrées, la concentration efficace d'encre résiduelle (ERIC) est aussi une propriété optique importante.

4.7.1 Niveau de blancheur

La blancheur absolue est le facteur de réflectance diffuse de la lumière dans le bleu, déterminé par une distribution spectrale précise ayant une longueur d'onde dominante à 457 nm par comparaison à un diffuseur parfait, par réflexion. Cette mesure est obtenue à l'aide d'un réflectomètre et est exprimée en % ISO de blancheur [85]. Dans le cas où un filtre bleu est utilisé, la réflectivité, R_{∞} , est égale à la blancheur [32].

Les mesures ont été effectuées selon la norme TAPPI T452om-02. Le test se fait à température de 23°C et une humidité relative de 50%. Les formettes ne doivent pas avoir de marque d'eau, de saleté ou de taches. Les feuilles sont empilées toutes dans le même sens. Comme certaines feuilles sont plus minces ou plus transparentes, il peut être nécessaire d'empiler plus que sept feuilles pour avoir une opacité infinie. Les lectures sont effectuées selon les indications de l'appareil. Dans l'interprétation des résultats, la différence entre deux valeurs ne doit pas excéder 0,1%.

4.7.2 Encre résiduelle (ERIC)

Cette méthode est utile pour déterminer la concentration effective d'encre résiduelle (ERIC) dans le papier recyclé. La présence d'encre influence la blancheur et la couleur du papier recyclé. La valeur de ERIC n'est pas qu'influencée par la présence de particules d'encre, mais par toutes sortes de composés pouvant absorber dans le visible. La méthode s'appuie sur la réflectance dans la région de l'infrarouge à 950 nm. L'appareil utilisé est un réflectomètre et utilise la norme TAPPI T567om-97 [86].

La mesure de la valeur ERIC dépend de la distribution de la grosseur des particules d'encre et est plus importante si les particules sont très petites. La valeur d'ERIC est une valeur relative plutôt qu'une valeur absolue. Cette méthode peut donc être utilisée à titre de paramètre de contrôle dans le suivi des procédés de désencrage ou de décoloration.

La mesure de la valeur d'ERIC dépend de l'échantillon. Les particules d'encre doivent être bien distribuées dans la feuille de papier et l'opacité ne doit pas dépasser 97%. Si le critère de l'opacité ne peut être rencontré, il est impossible de déterminer la vraie

concentration d'encre. Comme la méthode s'appuie sur la réflectance, la valeur à l'infinie (R_{∞}) sera identique à la valeur d'une feuille (R_0) et donc la valeur calculée sera erronée. Les mesures sont effectuées selon les indications de l'appareil.

4.7.3 Spectroscopie UV-Visible

L'appareil utilisé est un Cary 5000 équipé d'une sphère intégrante de la compagnie Varian. La plage spectrale explorée est entre 300 et 600 nm.

4.7.4 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges sont mesurés par la méthode DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) à l'aide d'un FTIR 2000 de la compagnie Perkin-Elmer. La plage spectrale explorée est entre 1500 et 1900 cm^{-1} .

4.8 Paramètres environnementaux

Les interventions du gouvernement du Québec auprès des fabriques de papiers ont débuté dès 1968. Les principaux éléments concernent les normes relatives aux matières en suspension (MES), à la demande biochimique en oxygène (DBO_5) et le pH. De plus, il y a des normes concernant les rejets d'hydrocarbures, les dioxines et furanes chlorés, les biphényles polychlorés (BPC) et les composés halogénés adsorbables [87]. Pour notre part, seul les MES, la DBO_5 ont été fait et quelques autres paramètres comme la demande chimique en oxygène (DCO), les solides totaux (ST), les solides dissous (SD) et le carbone organique total (COT) ont été rajoutés.

4.8.1 Demande biologique en oxygène (DBO_5)

La demande biologique en oxygène est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique dans un échantillon aqueux en 5 jours. C'est un paramètre très utilisé dans le contrôle de la pollution organique provenant d'effluent industriel.

La méthode consiste à déterminer la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable à l'aide de bactéries acclimatées pendant une période de 5 jours à une température de 20°C. La valeur s'exprime en mg/L d'oxygène. Selon le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration ne doit pas dépasser entre 5 et 31 kg par tonne de pâte produite selon le type de production [88].

Le test de DBO₅ a été effectué selon la méthode MA 315-DBO 1.1 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [89].

4.8.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable dans un échantillon.

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue en dichromate de potassium dans une éprouvette fermée. La consommation de l'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en mg/L d'oxygène.

Le test de DCO a été effectué selon la méthode MA 315-DCO 1.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [90].

4.8.3 Carbone organique total (COT)

Le carbone organique contenu dans les eaux naturelles est composé en majeure partie de matière humique, de matériaux végétaux et animaux partiellement dégradés ainsi que des substances organiques provenant de divers effluents.

Pour l'analyse du carbone organique total (COT), l'échantillon est introduit dans un tube chauffé à 680°C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant. Les composés de combustion et de dégradation sont transformés en CO₂, qui est analysé par détection infrarouge et quantifié par comparaison à une courbe d'étalonnage.

Le test de COT a été fait selon la méthode MA 300-C 1.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [91].

4.8.4 Matières en suspensions (MES)

Les solides en suspension dans l'eau sont constitués de matières organique et de matière minérale. Ils proviennent de sources naturelles, d'effluents municipaux et industriels, du ruissellement des terres agricoles et des retombés des particules atmosphériques.

Les matières en suspension sont obtenues en faisant passer une portion de l'échantillon à travers un filtre préalablement séché à 105°C et pesé. Les solides retenus sur le filtre sont séchés à 105°C et pesé à nouveau. La concentration est déterminée par gravimétrie et la valeur est exprimée en mg/L (ppm).

Le test de MES a été effectué selon la méthode MA 104-S.S 1.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [92].

4.8.5 Solides dissous (SD)

Les solides dissous sont constitués principalement de la matière inorganique dissoute dans l'eau. Les principaux constituants des solides dissous sont les chlorures, les sulfates, les bicarbonates, le calcium, le magnésium et le sodium.

Le filtrat d'un échantillon est évaporé dans une capsule préalablement pesée. Lorsque l'évaporation est terminée, le résidu est séché à 105°C et pesé de nouveau. Le poids de solides dissous est calculé par différence des poids. La valeur est exprimée en mg/L (ppm).

Le test des solides dissous a été effectué selon la méthode MA 115-S.D 1.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [93].

4.8.6 Solides totaux (ST)

Dans les effluents liquides, les solides totaux sont constitués par les matières dissoutes et les matières en suspension dans l'eau.

Une portion de l'échantillon est évaporée dans une capsule préalablement pesée. Lorsque l'évaporation est terminée, le résidu est séché à 105°C et pesé de nouveau. Le poids de solides totaux est calculé par différence des poids. La valeur est exprimée en mg/L (ppm).

Le test des solides totaux a été effectué selon la méthode MA 100-S.T 1.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [94].

Chapitre 5 - Résultats et discussions

Dans la première partie de nos résultats, nous avons d'abord appliqué les conditions d'oxydation au TEMPO à la pâte désencrée avec les conditions que Le Roux [69] avaient appliqués à une pâte thermomécanique. Compte tenu des résultats négatifs, nous avons modifiés les paramètres de la réaction. Dans la seconde partie de notre expérimentation, nous avons établis les conditions de réaction applicables à une pâte désencrée. Nous avons également évalué l'habilité de la pâte désencrée oxydée à subir un traitement de blanchiment (3 et 5% de H_2O_2) ou une flottation. Pour évaluer l'impact des différents traitements, des formettes ont été fabriquées à partir des différentes pâtes traitées et les propriétés physiques comme la longueur de rupture, l'indice d'éclatement, l'indice de déchirure et le module de Young ont été mesurées. Les propriétés optiques comme la blancheur et le contenu d'encre résiduelle (ERIC) ont également été mesurées.

Compte tenu de la similarité des résultats entre les deux concentrations en peroxyde, nous ne discuterons que des résultats avec une charge de 3% en peroxyde. L'annexe 3 présentant les résultats avec la concentration de 5%.

Dans la troisième partie de nos travaux, nous avons optimisé les conditions d'oxydation, principalement les concentrations en réactifs. Suite à l'optimisation de l'oxydation, des mélanges de pâtes oxydées avec la pâte TMP ont été produits pour évaluer l'apport de cette pâte oxydée aux propriétés physiques et optiques. Dans la dernière partie de notre étude, certains paramètres environnementaux s'appliquant aux fabriques de pâtes et papiers, ont été évalués.

5.1 Première approche

Il a été démontré que l'oxydation au TEMPO de la pâte TMP, aide sensiblement à augmenter les forces physiques des feuilles formettes fabriquées à partir de mélanges d'une pâte TMP non traitée et de fibres modifiées de TMP [69]. Suite à ces résultats,

nous supposons que l'oxydation des fibres d'une pâte désencrée (DIP) avec le TEMPO permettra d'accroître substantiellement les propriétés de force de ces fibres.

Notre première approche a été d'appliquer simplement les conditions établies par Le Roux et al sur la pâte désencrée [69]. Ces conditions sont : 400 mg de TEMPO, 19 grammes de NaBr et environ 350 mL de NaOCl (6% chlore actif), appliqué sur 30 grammes sec de pâte, pendant un temps de réaction de 16 heures.

5.1.1 Oxydation initiale

La première difficulté rencontrée est une filtration difficile de la pâte oxydée. Des quantités de réactifs très élevées et un temps de réaction très long favorisent une plus grande formation d'acide carboxylique. De ce fait, les liens hydrogènes sont très présents et rendent la pâte hydrophile, ce qui a pour conséquence qu'il est très difficile de séparer l'eau de la pâte et ainsi la filtration devient très lente.

Dans la première série d'expérimentations, nous avons évalués l'influence du temps de réaction et la concentration de TEMPO. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.1 en terme de formation de groupements carboxyles.

Tableau 5.1 Effet du temps et de la concentration de TEMPO sur la formation d'acide carboxylique.

Masse TEMPO (mg)	Temps de réaction (h)	Concentration d'acide carboxylique (mmol/kg)
400	16	1350
400	5	1115
350	16	1060
350	5	1030
100	2	1060

Pour des temps d'oxydation de 2, 5 et 16 heures, le temps de filtration est encore très long (4 heures) et nous pouvons constater la corrélation avec la concentration d'acides

carboxyliques. Plus la concentration en groupements acides est élevée, plus le temps de filtration est long. Comme il s'agit d'une pâte qui ne se draine pas facilement, la fabrication des feuilles devient pratiquement impossible. Il est donc impératif, de diminuer la concentration de groupements acides en ajustant les conditions d'oxydation. Nous avons également remarqué que la formation de groupements acides atteint un certain plateau quelque soit la concentration de TEMPO utilisé. Pour les essais suivants, nous avons fixé le temps de réaction de 2 heures.

5.1.2 Ajustement des conditions

Avec les conditions utilisées dans la section 5.1.1, nous avons constaté que la filtration des pâtes oxydées était très lente en raison de la formation élevée des groupements carboxyliques. L'augmentation du pouvoir de gonflement des fibres engendré par la forte présence de ces groupements diminue la capacité de drainage de notre matelas fibreux.

Pour mieux comprendre le fonctionnement de l'oxydation, nous avons dans un premier temps, diminué le temps de réaction, mais aussi les quantités de réactifs et dans un deuxième temps, les essais ont été effectués sur trois types de pâte différentes, soit le DIP, la TMP et le Kraft blanchie de feuillus. Le Tableau 5.2 indique les conditions pour chacune des pâtes utilisées.

Tableau 5.2 Conditions pour chacune des pâtes après deux heures d'oxydation

Type de pâte	Masse de TEMPO (mg)	Masse de NaBr (g)	Volume de NaOCl (mL)
DIP	100	19	300
	50	9,5	150
TMP	100	19	300
	50	9,5	150
Kraft	100	19	300

Suite aux résultats d'oxydation des différentes pâtes, nous avons comparé les concentrations d'acides carboxyliques avec la pâte originale. Pour chacune des pâtes, les résultats sont présentés à la Figure 5.1. Les pâtes Kraft, TMP et DIP ont été oxydées avec 50 mg et 100 mg de TEMPO et les réactifs correspondants, tel que présenté dans le Tableau 5.2. Les essais d'oxydation des pâtes sont identifiés par la notation 50 ou 100, selon la condition de l'oxydation.

On remarque que la pâte TMP et la pâte DIP répondent de la même façon à l'oxydation. Nous pouvons constater une légère différence entre les deux pâtes, environ 200 mmol/kg. Nous supposons que cette différence est attribuable cette différence à la concentration de lignine, qui n'est pas la même pour ces deux types de pâte. Pour comprendre ce phénomène, nous avons refait des essais, mais cette fois, avec une pâte kraft additionnée de différentes concentrations de lignosulfonates. La pâte kraft possède une quantité négligeable de lignine, soit environ 2%. Les lignosulfonates sont des composés modèles de la lignine, ils possèdent donc, en partie, les mêmes groupements susceptibles de réagir avec les réactifs de l'oxydation.

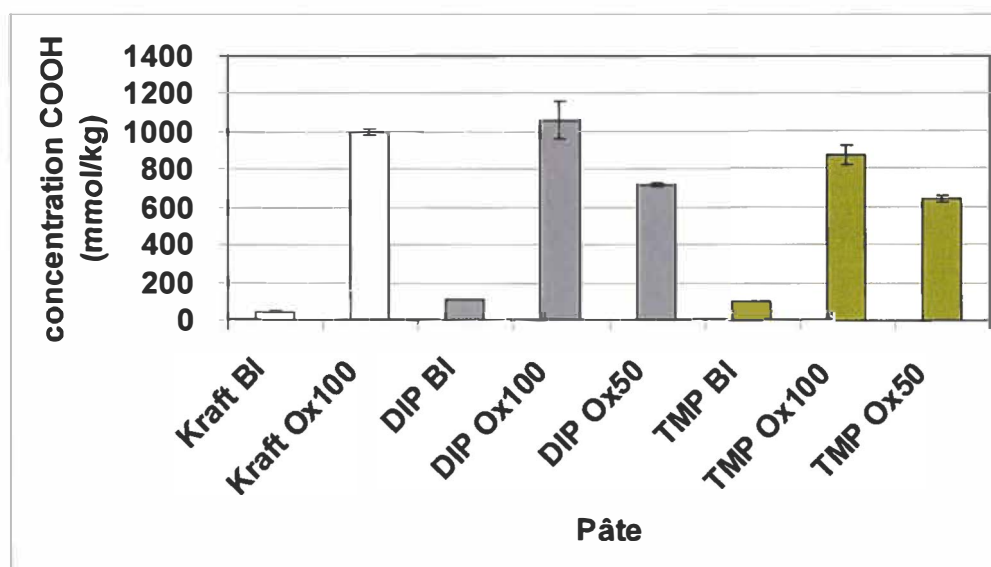


Figure 5.1 Concentration en acides carboxyliques de chacune de la pâte.

Dans notre milieu réactionnel, nous avons ajouté des quantités connues de lignosulfonates. Ces composés étant très solubles dans l'eau, ils réagissent avec la TEMPO mais lors de la filtration, nous pouvons les éliminer facilement. Nous avons déterminée la concentration des acides carboxyliques sur cette pâte, les résultats sont représentés à la Figure 5.2. La concentration de lignosulfonates est exprimée en pourcentage de la masse du composé par rapport à la masse de pâte utilisée.

Nous pouvons constater que plus la concentration du composé modèle est élevée, plus la concentration de groupements acides diminue sur la pâte. Nous pouvons en conclure que l'oxydation se produit aussi sur la lignine. La lignine possède des groupements alcools primaires et aldéhydes qui peuvent aussi participer à la réaction d'oxydation. Dans le cas des lignosulfonates, les groupements alcools aliphatiques ou les éthers ont été sulfonés [95] mais, les aldéhydes et les alcools sont toujours disponibles pour réagir avec les réactifs de l'oxydation.

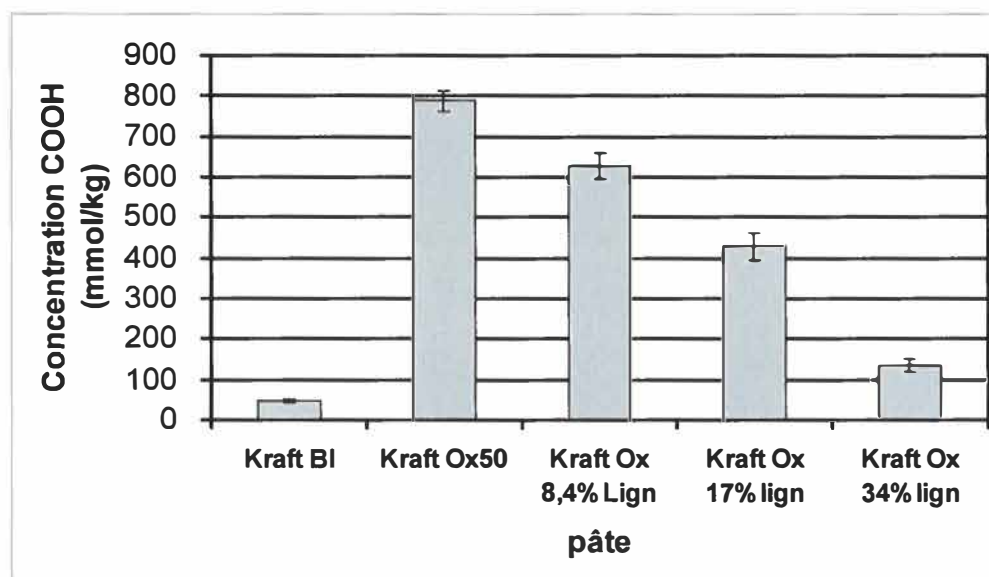


Figure 5.2 Concentration des acides carboxyliques en fonction de la concentration en lignosulfonates.

Ces résultats nous confirment la différence obtenue entre la TMP et la DIP lors de l'oxydation. La composition de la pâte désencrée étant de 70% de pâte mécanique et de

30% de pâte chimique. La pâte chimique contient une quantité négligeable de lignine, elle possède donc moins de composés susceptibles de consommer les réactifs durant l'oxydation.

Suite à ces résultats, nous pouvons conclure que la concentration de réactifs et le temps de réaction, sont des paramètres importants à considérer lors de l'oxydation de la pâte et que la quantité de lignine influe aussi sur la concentration finale d'acides carboxyliques.

5.1.3 Modifications des conditions de réaction

Malgré le fait que l'on a diminué la concentration de réactifs, la pâte possède toujours un caractère trop hydrophile pour fabriquer des feuilles, car la concentration de groupements carboxyles est trop élevée ce qui a pour conséquence un drainage trop long. La quantité de réactifs présents dans le milieu réactionnel contrôle la formation d'acides, nous avons diminué à nouveau la concentration des réactifs.

Le Tableau 5.3 présente la concentration des réactifs utilisés. L'oxydation de chacune des conditions a été produite sur la pâte TMP et la pâte DIP pour fins de comparaisons. Les conditions sont exprimées en pourcentage pour simplifier le tableau. Nous avons utilisé la concentration de 100% comme base de référence, qui correspond tout simplement à la concentration initiale. La concentration à 50% par exemple, représente la moitié de la concentration des réactifs initiaux.

Tableau 5.3 Concentration des réactifs pour chacune des conditions d'oxydation.

	100%	50%	25%	12,5%
TEMPO (mg)	100	50	25	12,5
NaBr (g)	19	9,5	4,75	2,38
NaOCl (mL)	300	150	75	37,5

Chacune des oxydations a été effectuée sur 30 grammes de pâte pendant une période de 2 heures. Les résultats de la concentration en acides carboxyliques sont représentés dans la Figure 5.3. Nous pouvons remarquer qu'à concentration égale de réactifs, la concentration en acides carboxyliques est plus élevée pour la pâte désencrée que pour la pâte thermomécanique. Ce résultat s'explique par la présence de fibres de pâte chimique dans la DIP, la cellulose étant donc plus accessible pour l'oxydation avec le TEMPO. Cette oxydation, étant sélective aux alcools primaires, la présence de lignine dans la pâte TMP réduit l'efficacité de la réaction d'oxydation.

Les résultats obtenus concernant les tests physiques et optiques n'ont pas été très concluants, les feuilles séchées étaient trop friables. Une trop forte oxydation affaiblie la fibre et par conséquent le papier.

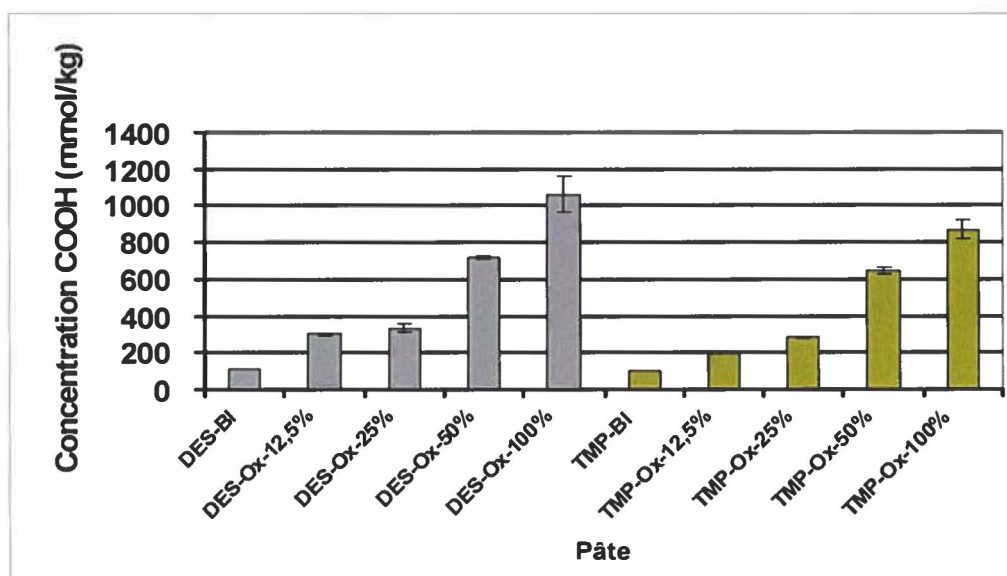


Figure 5.3 Concentration d'acides carboxyliques versus les conditions d'oxydation

Pour la poursuite de nos travaux, compte tenu que nous ne pouvions pas diminuer avec précision la quantité de réactif TEMPO (12,5 mg), nous avons choisi d'augmenter la consistance de la suspension fibreuse. La suite de nos travaux a été effectuée avec 60 grammes de pâte désencrée.

5.2 Nouveau plan expérimental

Pour cette nouvelle série d'expérimentations, nous avons utilisées les conditions décrites dans le Tableau 5.3, mais en modifiant la consistance de la suspension fibreuse, 60 grammes de pâte ont été utilisés comparativement à 30 grammes. En augmentant la consistance du milieu réactionnel, nous avons constaté que la pâte avait tendance à jaunir. Pour contrer cet effet, nous avons introduit un traitement de blanchiment après l'étape de l'oxydation. Après l'oxydation, nous avons constaté qu'une partie de l'encre résiduelle se détachait de la masse fibreuse. Suite à cette constatation, nous avons ajouté une étape de flottation de la pâte oxydée afin d'évaluer le potentiel de l'oxydation sur le décrochage de l'encre résiduelle. Le diagramme de la Figure 5.4 décrit le plan expérimental de nos travaux.

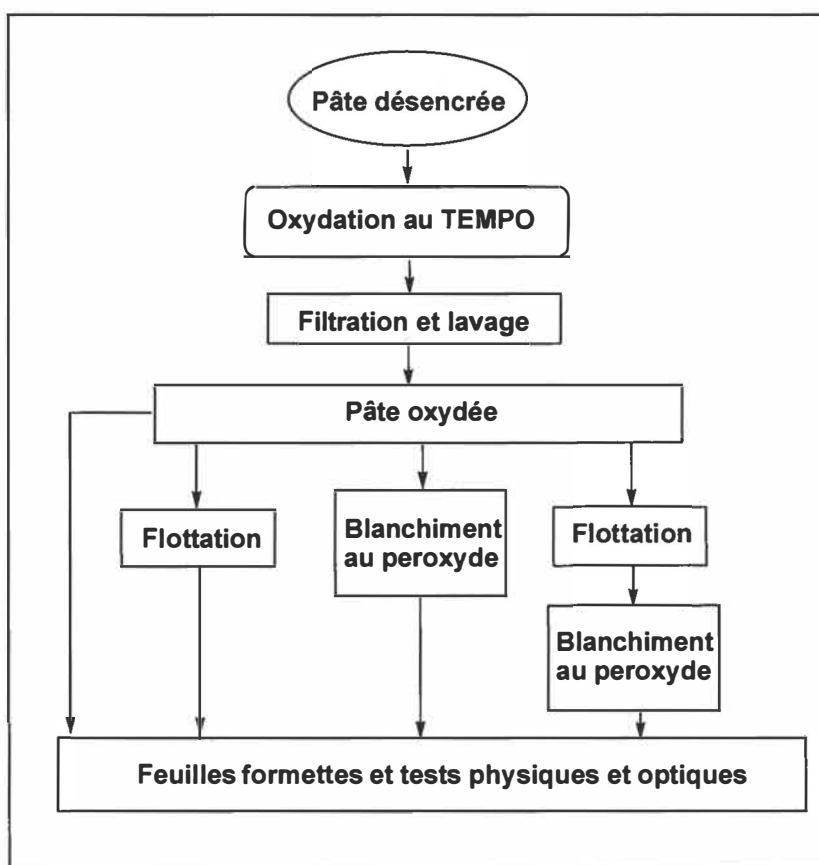


Figure 5.4 Représentation schématique du plan expérimental

Dans un premier temps, la pâte a été oxydée selon les conditions déterminées. Nous avons prélevé une portion de la pâte oxydée qui est destinée à l'étape de la flottation. Une autre portion a été destinée au blanchiment au peroxyde. Une partie de la pâte oxydée et flottée, à son tour, a subi l'étape du blanchiment. Une portion de la pâte oxydée a été conservée pour mesurer les propriétés physiques et optiques. Pour se faire, nous avons fabriquées des feuilles de 1,2 grammes pour en tester les propriétés.

Tous les graphiques suivants sont exprimés de la même façon. C'est-à-dire, pour le groupe de barres nommé «blanc», il s'agit de la pâte désencrée originale provenant de l'usine ayant subie les différents traitements. Les barres bleues correspondent à la pâte désencrée de l'usine, alors que les autres groupes de barres, correspondent à la pâte désencrée oxydée aux différentes concentrations de TEMPO utilisée, soit de 12,5 à 100%. Les barres jaunes correspondent aux pâtes soumises à un traitement de flottation. Les barres mauves correspondent aux pâtes soumises à un traitement de blanchiment. Les barres vertes correspondent aux pâtes soumises à un traitement de flottation suivi d'un traitement de blanchiment.

5.2.1 Longueur de rupture

La Figure 5.5 présente l'impact de niveau d'oxydation et des différents traitements sur la longueur de rupture. On peut constater que l'élongation est améliorée pour toutes les concentrations de TEMPO comparé à la pâte originale. Cette observation confirme notre hypothèse de départ que la concentration d'acides carboxyliques aident la formation des liens interfibres et donc à augmenter la force du papier. L'allongement d'une feuille dépend principalement de deux facteurs : le potentiel d'allongement des fibres et leur degré de cohésion. Une meilleure cohésion donne une meilleure résistance à l'allongement et donc, la résistance à la rupture d'un papier est fonction du degré de liaison entre les fibres [79].

Pour chacune des concentrations, si on compare l'oxydation seule (barre bleue) avec le processus oxydation/blanchiment (barre mauve), on peut constater que le traitement de blanchiment augmente significativement la longueur de rupture. Ceci est dû à l'effet

combiné de l'oxydation au TEMPO, de l'oxydation au peroxyde d'hydrogène utilisé pour le blanchiment et de la forte alcalinité du système. On sait que le blanchiment oxydant, tel que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène, tend à introduire directement sur la cellulose, des groupements carboxyliques lors de la réaction [44, 96] et que des études ont montré que la longueur de rupture est augmentée après une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène [97]. De plus, il est connu que l'augmentation des groupements acides sur la cellulose permet à la fibre de gonfler et lui permet de mieux se conformer afin d'accroître le nombre de ponts hydrogène [44].

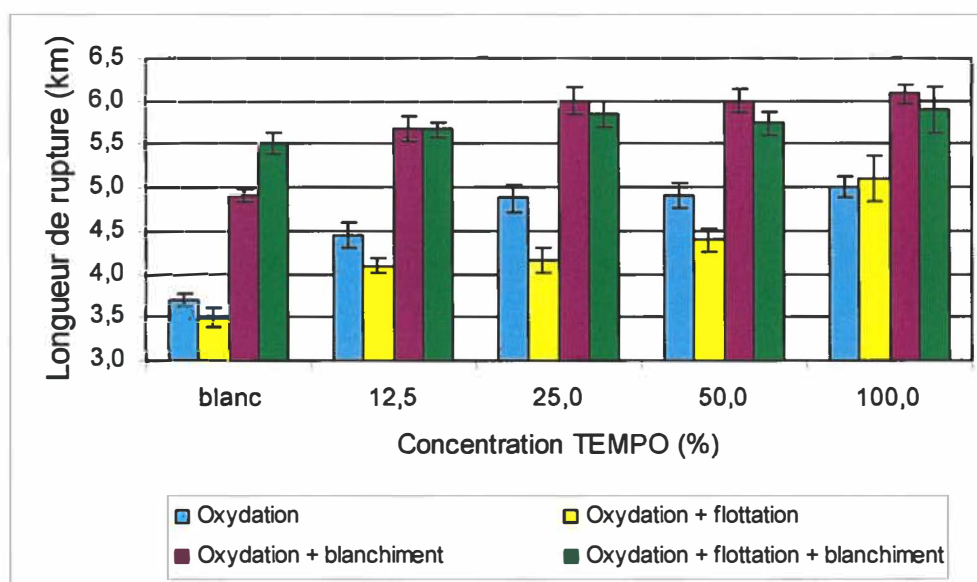


Figure 5.5 Longueur de rupture versus la concentration de réactifs après les différentes étapes.

5.2.2 Indice d'éclatement

La Figure 5.6 montre l'impact des différents traitements sur la résistance à l'éclatement. Les résultats de l'éclatement suivent la même tendance que celle observée pour la longueur de rupture, sauf pour les concentrations de 50 et 100% de TEMPO. Ce phénomène peut s'expliquer avec l'équation 5.1 :

$$P \propto \sqrt{\varepsilon_{\min} * T_{\text{moy}}}$$

Équation 5.1

où P est la résistance à l'éclatement, $\epsilon_{\max}$ est la force minimum ou l'élongation au point de rupture et T_{moy} est la moyenne des valeurs de la force en tension [98]. La différence entre la longueur de rupture et l'éclatement réside dans l'élongation au point de rupture. La longueur de rupture ne dépend pas de cette variable alors que dans notre cas, cette dernière ne suit pas la tendance de la longueur de rupture. Normalement, l'indice d'éclatement et la longueur de rupture sont deux valeurs qui ont sensiblement la même courbe [99].

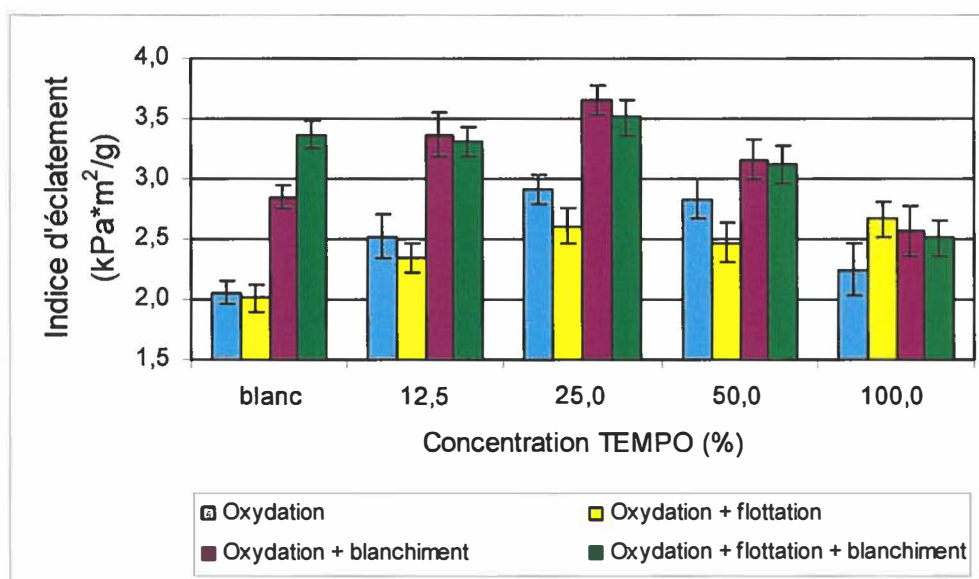


Figure 5.6 Indice d'éclatement selon la concentration de réactifs après les différentes étapes.

Comme l'élongation à la rupture dépend énormément de l'aspect cassant ou élastique de la fibre et que dans notre cas, on modifie chimiquement l'état de la fibre, on peut s'attendre à voir une différence. L'oxydation au TEMPO rend les fibres plutôt flexible (le concept sera défini à la section 5.2.4), elles ont donc une élongation plus courte qu'une fibre non modifiée. La Figure 5.7 montre la différence entre la longueur de rupture et l'élongation à la rupture de la pâte oxydée et de la pâte oxydée et blanchie selon la concentration de TEMPO. On peut constater que l'élongation à la rupture (en bleu) diminue avec l'augmentation de la concentration de TEMPO (à partir de 25%), alors que la longueur de rupture (en vert) atteint son maximum et reste stable.

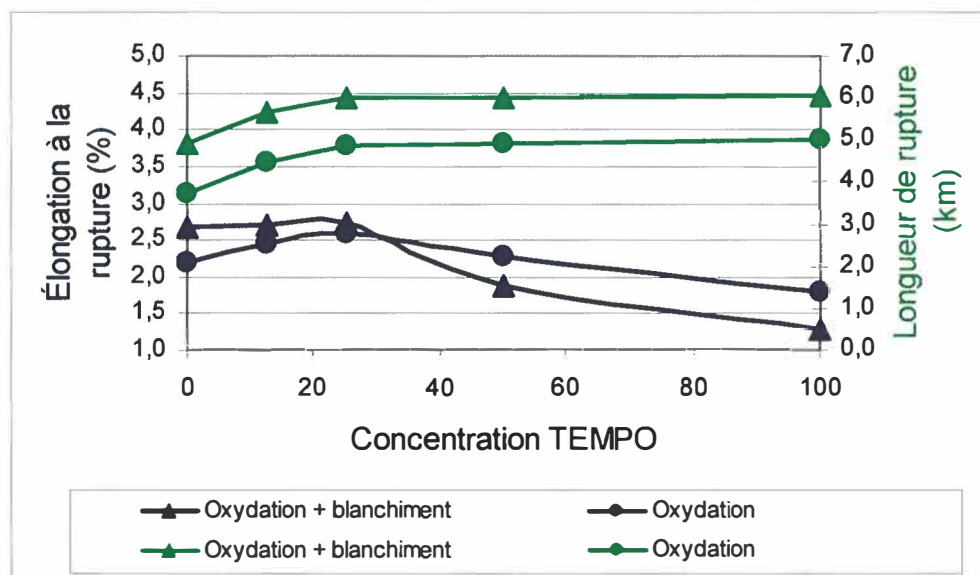


Figure 5.7 Comparaison de la longueur de rupture et de l'élongation à la rupture pour les pâtes oxydées

5.2.3 Indice de déchirure

Nous pouvons constater à la Figure 5.8 que l'indice de déchirure diminue considérablement et que cette réduction est plus importante au fur et à mesure que la concentration des réactifs augmente. L'effet est plus marqué après l'étape de blanchiment, alors que l'étape de flottation n'affecte pas cette propriété. La résistance à la déchirure dépend principalement de la longueur des fibres. Les travaux de Seth [100] ont montré la relation entre la longueur des fibres et l'indice de déchirure.

Dans une feuille faiblement liée, il y a plus de fibres qui sont retirées plutôt que brisées dans la zone de rupture, la résistance à la déchirure dépend plus du nombre de liens qui se brisent tout au long des fibres. D'autre part, dans une feuille bien liée, plus de fibres sont brisées, que retirées du réseau dans la zone de rupture. Par conséquent, la résistance à la déchirure dépend principalement de la rupture des fibres plutôt que de la rupture des liens [101]. Par ailleurs, on sait que plus il y a de groupements acides, plus il est possible de former des liens entre les fibres.

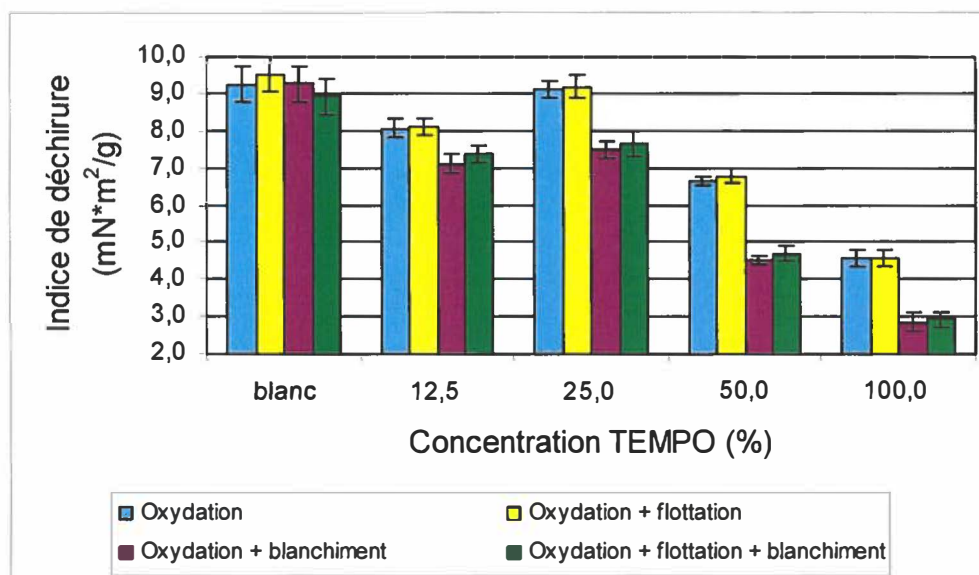


Figure 5.8 Indice de déchirure versus la concentration de réactifs après les différentes étapes

Nous pouvons en conclure que l'indice de déchirure, est influencé par la concentration en acides carboxyliques. L'indice de déchirure étant inversement proportionnel à la concentration d'acides carboxyliques, plus il y a de liens forts dans une feuille, plus la résistance à la déchirure sera faible. Nos résultats présentées à la figure précédente confirment donc cette théorie.

5.2.4 Module de Young

Bien que les différences observées sont peu marquées, on peut constater à la Figure 5.9 que le module de Young, ou module d'élasticité, tend à augmenter avec les traitements d'oxydation et de blanchiment.

Les propriétés mécaniques d'un papier dépendent de la distribution des contraintes dans le papier, ce qui forme le module d'élasticité. Dans une feuille de papier, la force exercée sur chacune des fibres, est transférée aux autres fibres par le biais des liens qui les unissent [102]. Ainsi, la création d'un plus grand nombre de liens interfibres favorise la distribution des contraintes au travers de la feuille de papier, ce qui augmente le module

d'élasticité. On peut conclure alors que l'oxydation procure au papier une meilleure élasticité.

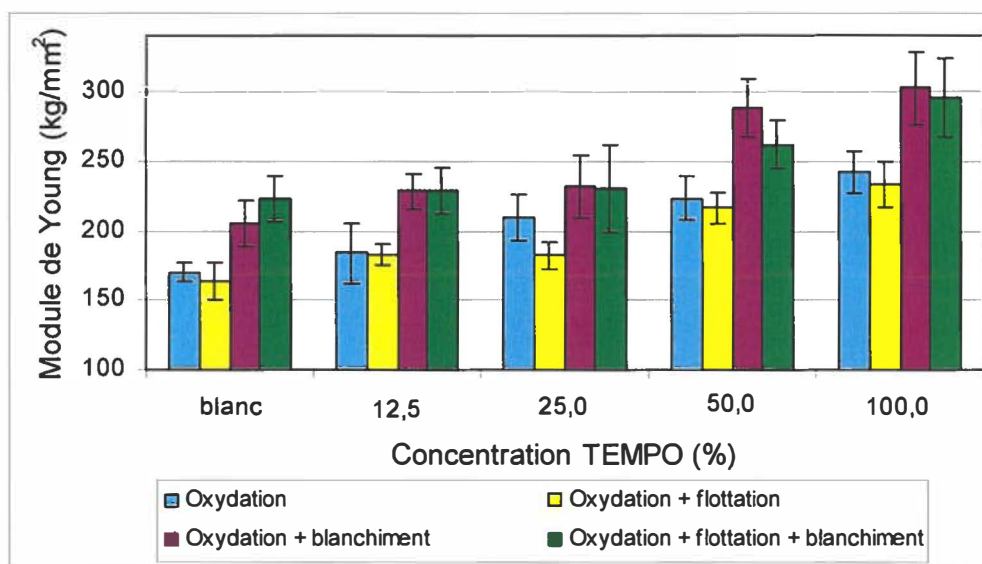


Figure 5.9 Module de Young en fonction de la concentration de réactifs après les différentes étapes.

Le module d'élasticité ou module de Young, est insensible à la fluctuation dans la formation et de la structure du papier. De plus, il peut être un bon indicateur pour les autres propriétés de forces [103]. Si une fibre est plus élastique, cela implique qu'elle est plus flexible. Sa flexibilité est causée généralement, par l'amincissement de la paroi et l'effondrement de la fibre, ce qui lui confère une meilleure conformabilité. Les feuilles de papier formées de ces fibres seront plus denses mais avec une porosité plutôt basse. Le réseau fibreux sera très bien lié, la résistance à l'éclatement, à la tension et au pliage, seront améliorées, mais l'opacité et la résistance à la déchirure, seront diminuées [104]. Ces caractéristiques, pour la plupart, ont été observées dans nos résultats.

5.2.5 Blancheur

Comme on peut le constater à la Figure 5.10, l'oxydation au TEMPO affecte négativement le niveau de blancheur de la pâte. On observe une perte d'environ 7 points de blancheur par rapport au blanc. L'effet est moins important à des concentrations plus

élevées des réactifs, mais la perte de blancheur est tout même significative (barres bleues). Le jaunissement de la pâte est attribuable au milieu fortement alcalin de la réaction d'oxydation. Par contre, nos essais ont démontré que le milieu alcalin à lui seul, n'influence pas la couleur de cette pâte.

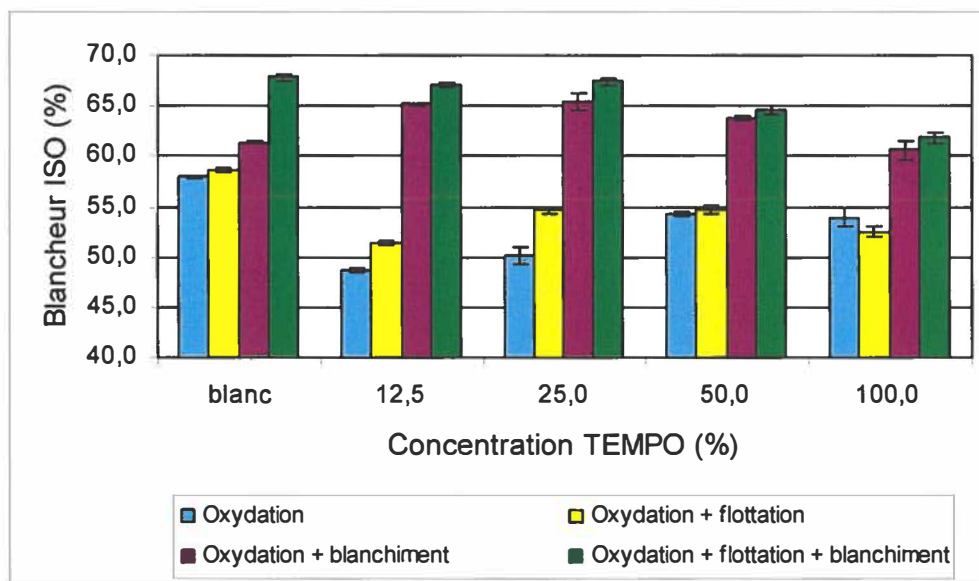


Figure 5.10 Blancheur selon la concentration de réactifs après les différentes étapes.

Pour contrer l'effet du jaunissement, nous avons eu recours à un traitement de blanchiment. En comparant les traitements oxydation/blanchiment (barres mauves) de la Figure 5.11, on constate qu'il est possible de récupérer la blancheur perdue. La pâte oxydée répond mieux au blanchiment que la pâte vierge, et ce, pour presque toutes les concentrations de réactifs. On peut constater que la combinaison de la flottation et du blanchiment, permet d'augmenter la blancheur de la pâte de dix points. Même si la blancheur résultante des pâtes oxydées à 12,5 et 25% ne dépasse pas celle du blanc, nous pouvons en conclure que l'oxydation de la pâte n'empêche pas le blanchiment de la pâte.

Afin de déterminer quels réactifs sont plus néfastes au niveau de blancheur des pâtes, nous avons entrepris une série d'essais. Les conditions utilisées sont celles des concentrations relatives au 12,5% de TEMPO. Les résultats, présentés à la Figure 5.11, nous montrent que l'effet du NaOH seul n'affecte pas le niveau de blancheur.

Par contre, les essais qui contiennent le NaBr et le NaOCl (Ox-Tempo et Br-Cl-NaOH) affectent nettement la blancheur. Tel que constaté à la Figure 3.3, l'ion bromure réagit avec l'ion hypochlorite pour générer l'ion hypobromite, cet ion étant plus oxydant que l'ion hypochlorite [105], il provoque le jaunissement de la pâte.

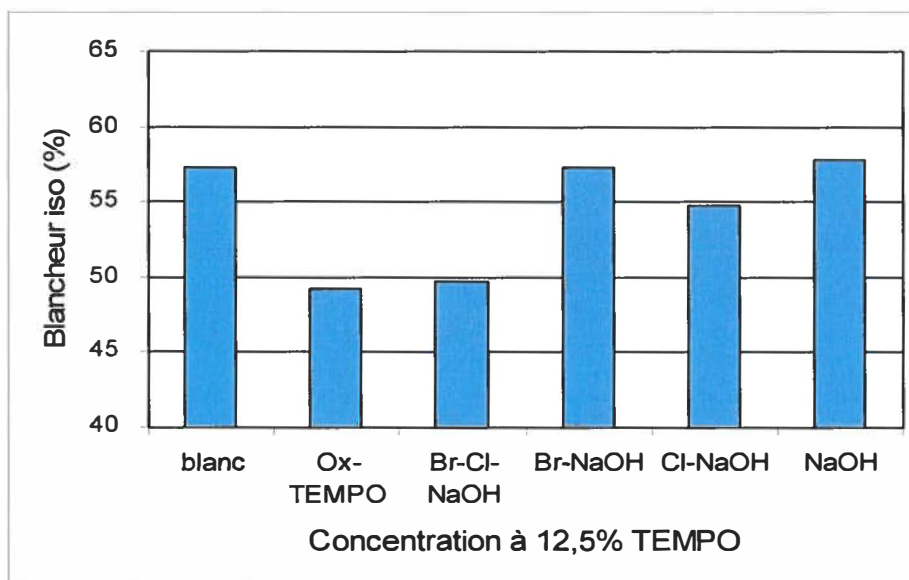


Figure 5.11 Effet de chacun des réactifs sur la blancheur de la pâte.

Pour mieux comprendre le phénomène de jaunissement, nous avons eu recours à la spectroscopie UV-Visible. L'appareil utilisé est un Cary 5000 équipé d'une sphère intégrante. Des mesures de chacune des pâtes oxydées aux différentes concentrations de TEMPO, ont été prises en mode réflectance entre 300 et 600 nm de longueur d'onde. Les spectres optimisés de chacune des concentrations (A) et les spectres de différence entre les spectres optimisés (B) sont présentés à la Figure 5.12.

Dans les spectres de la Figure 5.12A, on peut constater que les courbes à 12,5 et 25 mg (courbes bleue et rouge), présentent des valeurs positives de ΔKM tout au long de la section du spectre étudiée. Cette constatation nous indique que dans les conditions étudiées, des chromophores ont été formés sur la lignine. Les courbes à 50 et 100 mg (courbes verte et violette), présentent des résultats négatifs dans la région entre 500 et

700 nm et des résultats positifs en deçà de 500 nm. On constate aussi un changement important entre 350 et 440 nm pour ces deux dernières courbes.

Afin de mieux comprendre cette différence entre chacune des concentrations de TEMPO, nous avons fait la différence entre chacun des spectres (Figure 5.12B). Les soustractions de spectres ont été effectuées comme suit : entre 12,5 et le blanc, entre le 25 et 12,5, entre 50 et 25 et finalement entre 100 et 50. On constate que la courbe du 12,5 (bleue) est identique à la partie A de la figure 5.12. La différence entre 25 et 12,5 (courbe rouge) ne présente pas de changements significatifs, car les résultats sont environ de zéro tout au long de la région étudiée.

Par contre, on remarque qu'il y a une diminution de l'absorbance entre 340 et 390 nm, ce résultat nous indique qu'il y a une disparition des groupements chromophores qui absorbent dans cette région.

Lorsque l'oxydation est plus poussée (différence entre 50 et 25, courbe verte), on observe une diminution supplémentaire entre 400 et 600 nm. Nous pouvons constater à nouveau, qu'il y a une diminution des groupements chromophores qui absorbent dans cette région. Par contre, lorsque le traitement est plus intense (différence entre 100 et 50, courbes violettes), on observe la formation de nouveaux chromophores, qui sont différents de ceux déjà observés.

Si on se réfère à la Figure 5.13, on constate que les chromophores absorbant dans la région du spectre entre 340 et 390 nm sont du type *ortho*-quinone. Cette figure est une modélisation de type Hartree-Fock avec un jeu de base de type 6-31G* a été effectuée avec Spartan '06 de la compagnie Wavefunction [106].

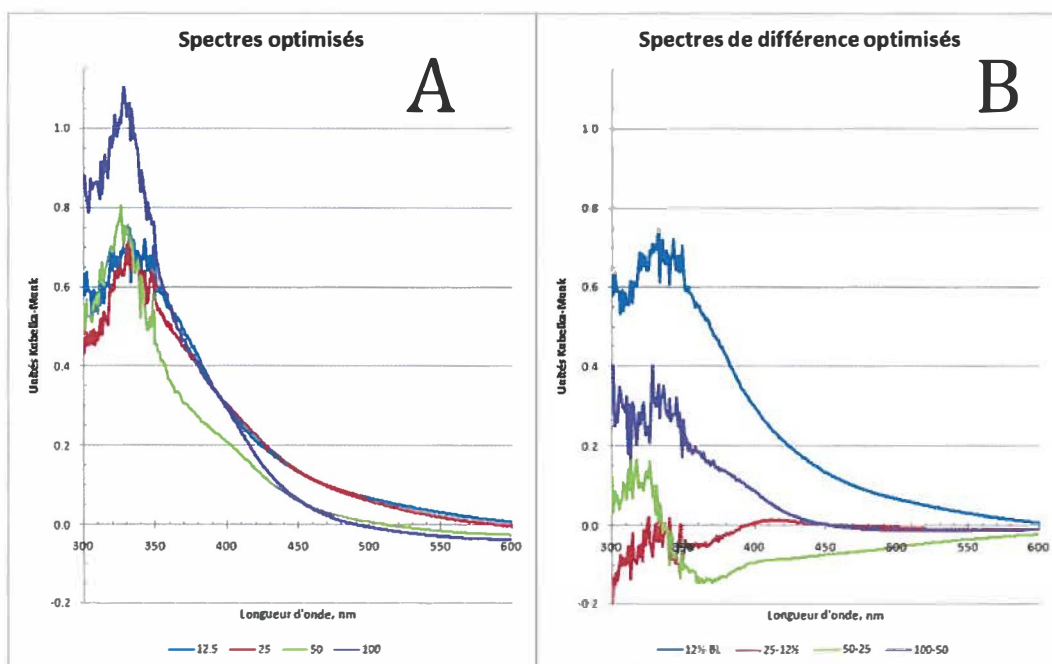


Figure 5.12 Spectre UV-Visible, des différentes concentrations en TEMPO.

Dans nos travaux, cette bande subit un déplacement car nos groupements chromophores formés sur la lignine font partie, en fait, d'un système conjugué, ce qui explique pourquoi la zone d'absorption est un peu différente lors de la modélisation.

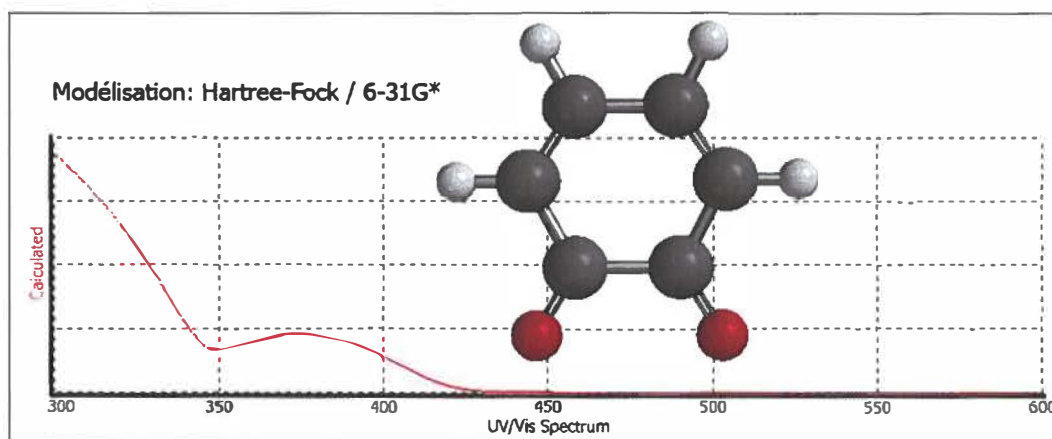


Figure 5.13 Simulation moléculaire de l'*ortho*-benzoquinone non substituée par la méthode ab initio (Hartree-Fock) utilisant un jeu de base 6-31G*

La spectroscopie infrarouge par FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) nous confirme les résultats obtenus avec la spectroscopie UV-Visible.

La Figure 5.14, présente les spectres infrarouges mesurés par la méthode DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) à l'aide d'un FTIR Perkin-Elmer 2000. Tout comme à la Figure 5.12A, ces spectres présentent les courbes aux conditions de 12,5 ou 100% dont on a supprimé le spectre de référence. Ici, seul les spectres des concentrations de 12,5 et 100% sont présentés, par souci de clarté.

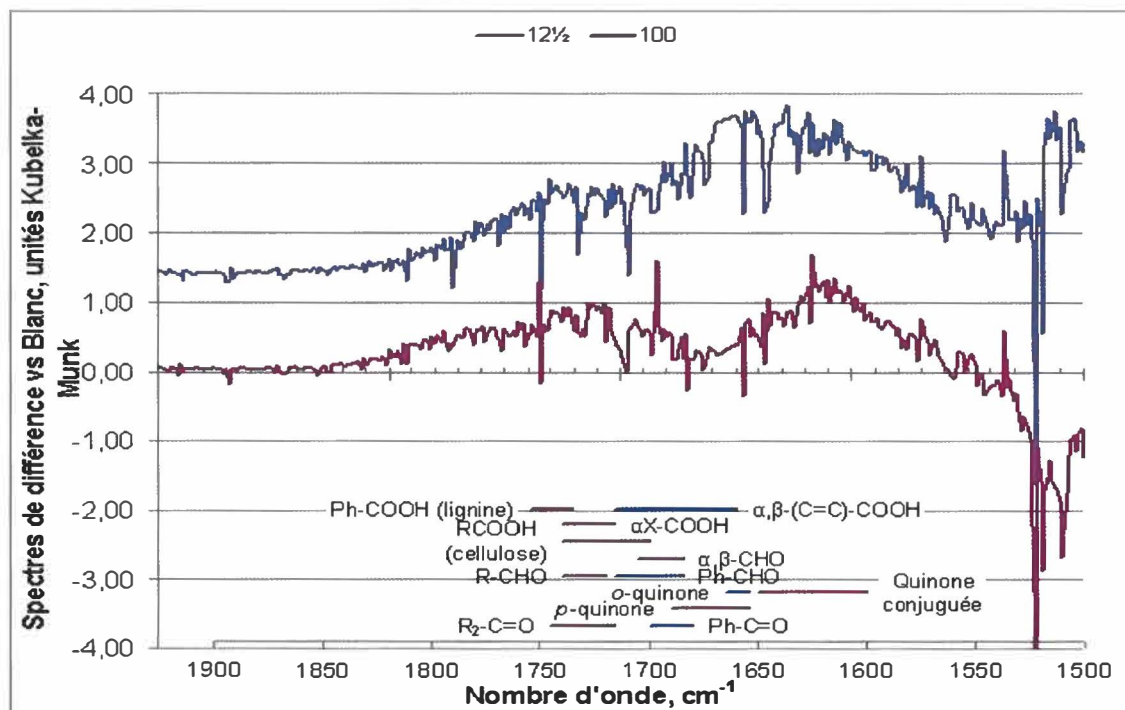


Figure 5.14 Spectres FTIR, des conditions d'oxydations, en unités Kubelka-Munk (ΔKM).

On peut observer à la condition 12,5% une apparition d'une importante bande entre 1600 et 1650 cm^{-1} , ce qui correspond aux structures de type quinones conjuguées. Une bande apparaît également entre 1700 et 1800 cm^{-1} , elle est associée aux acides carboxyliques alkylés. Lorsque la réaction est plus poussée, comme dans notre condition à 100%, il y a moins de quinones conjuguées présentes, on peut constater que la bande des acides carboxyliques alkylés augmente et devient plus intense. Ce spectre, nous confirme qu'il y a une formation supplémentaire de groupements chromophores à 12,5% et une diminution des acides carboxyliques, contrairement à 100% ou moins de groupements

chromophores sont formés et plus d'acides carboxyliques sont formés. Ces résultats sont en accord avec nos premiers résultats de concentration en acides carboxyliques et de blancheur.

En résumé, même l'oxydation la plus basse, soit à 12,5% de TEMPO, induit la formation de groupements chromophores. L'oxydation à 25% de TEMPO fait diminuer les chromophores de type *ortho*-quinone tandis que l'oxydation à 50% diminue significativement les chromophores dans la pâte. Par contre à 100% de TEMPO, on peut constater l'apparition de groupements chromophores différents de ceux qui ont déjà été observés. Avec l'augmentation de la concentration en TEMPO, on oxyde les alcools primaires (conjugués : incolore) en groupements *ortho*-quinone (conjugués : coloration jaune) et lorsque l'oxydation est poussée un peu plus loin, ces groupements colorés s'oxyde en groupements carboxyliques (conjugués : incolore). Lorsque la concentration de TEMPO dépasse les 50%, nous assistons à la formation d'autres groupements chromophores. De plus, avec un blanchiment au peroxyde d'hydrogène, il est possible d'oxyder les *ortho*-quinones formés, en acides carboxyliques [96], ce qui nous confirme la facilité de blanchiment de la pâte, puisque le H_2O_2 agit directement sur les groupements qui sont formés lors de l'oxydation au TEMPO.

5.2.6 Encre résiduelle

Les résultats présentés à la Figure 5.15 nous montre que le traitement d'oxydation permet d'éliminer une fraction de l'encre résiduelle tel que le démontre la diminution de la valeur de ERIC pour les différents essais (barres bleues). Suite à cette constatation, nous avons ajouté un traitement de flottation à notre processus afin de vérifier si le traitement d'oxydation de la pâte permet de décrocher des particules d'encre résiduelles de la surface des fibres.

Avec les résultats obtenus, nous pouvons constater que le traitement de flottation de la pâte oxydée est beaucoup plus efficace que sur la pâte originale non oxydée. Le traitement de blanchiment est pratiquement inutile en ce qui a trait à la concentration

d'encre résiduelle. L'élimination d'une certaine quantité d'encre a un effet bénéfique sur la blancheur, comme nous l'avons remarqué dans la section précédente.

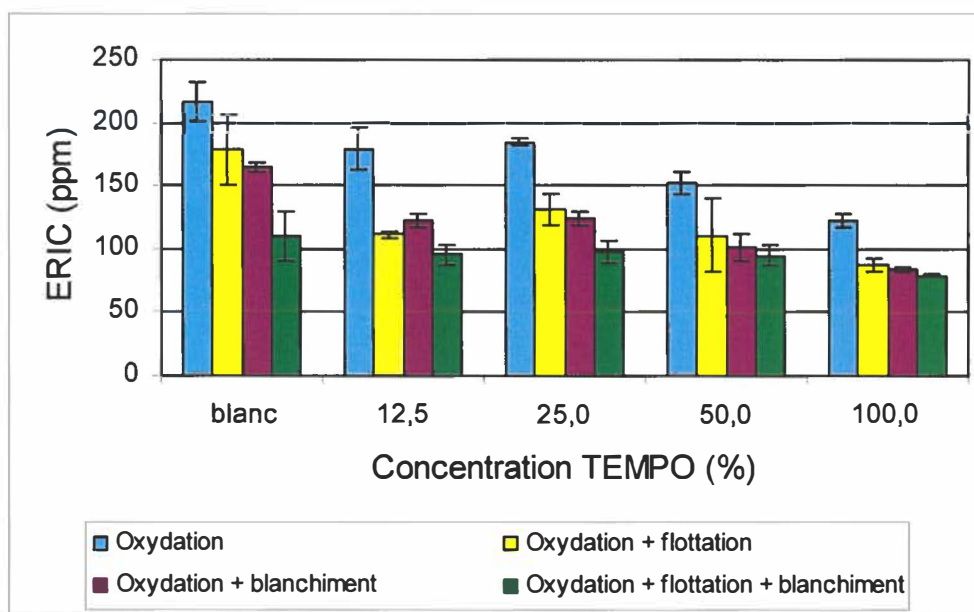


Figure 5.15 Encre résiduelle selon la concentration de réactifs après les différentes étapes.

On s'explique difficilement, la perte d'encre résiduelle après l'étape d'oxydation. Nous avons retenus deux hypothèses : soit que l'action des agitateurs lors de l'oxydation cause un décrochement mécanique, dû à l'agitation de la pâte dans le réacteur, ou encore, l'effet de l'oxydation directement sur les fibres. Sachant que l'oxydation se produit principalement à la surface de la fibre [68], celle-ci peut aider à décrocher la particule et en faciliter l'élimination. Les résultats obtenus montrent que cette hypothèse est véridique, la spectroscopie UV-Visible le confirmant (Figure 5.12B).

En se référant à la Figure 5.12B, on peut constater que dans la région spectrale entre 475 et 600 nm, les courbes violette, rouge et verte, sont inférieure à zéro. Ce qui nous indique, qu'au dessus d'une concentration de 25% en TEMPO, il y a une substance qui absorbe dans le visible qui est éliminée de façon significative. Cette substance ne peut être que des particules d'encre.

Cette observation est en accord avec les résultats de la Figure 5.15 où nous pouvons remarquer une diminution de la valeur de ERIC. Par conséquent, nous pouvons en conclure que l'oxydation au TEMPO permet de briser les liens entre la fibre et la particule d'encre, entraînant son décrochement.

5.3 Optimisation

Pour déterminer les paramètres d'optimisation, nous nous sommes basé sur les résultats d'autres auteurs. Selon les travaux de Kitaoka [43], la concentration d'acides carboxyliques formée dépend de la concentration de l'hypochlorite de sodium dans le milieu réactionnel [43]. Cependant, selon d'autres auteurs, la concentration du bromure de sodium présent dans le milieu réactionnel, contrôle la cinétique de la réaction [67, 70].

Selon les travaux De Nooy [42], il est possible de diminuer la concentration de TEMPO et d'augmenter la concentration de bromure de sodium, par contre, cette réaction cause une augmentation de la concentration d'ion hypobromite dans le milieu réactionnel, ce qui diminue la sélectivité de la réaction d'oxydation de l'alcool primaire [42].

En accord avec ces résultats, nous avons déterminé que nous étudierions dans nos prochaines séries d'expérimentations la variation des concentrations d'hypochlorite de sodium et de bromure de sodium dans le milieu réactionnel, tout en conservant constante la concentration de TEMPO.

Le Tableau 5.4 présente les nouvelles conditions expérimentales. La concentration de TEMPO a été fixée à 25 mg, alors que les concentrations de NaBr ont été divisées en quatre catégories et chacune de ces catégories ont été subdivisée en cinq sous-catégories, dont chacune est une concentration différente de NaOCl.

Tableau 5.4 Concentrations et rapports molaires des réactifs pour l'optimisation de l'oxydation au TEMPO.

No Essai	Masse TEMPO (g)	TEMPO (mmol/g)	NaBr:OH	NaBr (g)	NaBr (mmol/g)	NaOCl:OH	NaOCl (mL)	NaOCl (mmol/g)
1	0,025	0,0019	1:50	0,76	0,123	1:50	6	0,083
2	0,025	0,0019	1:25	1,52	0,246	1:50	6	0,083
3	0,025	0,0019	1:15	2,54	0,411	1:50	6	0,083
4	0,025	0,0019	1:8	4,75	0,770	1:50	6	0,083
5	0,025	0,0019	1:50	0,76	0,123	1:25	12	0,166
6	0,025	0,0019	1:25	1,52	0,246	1:25	12	0,166
7	0,025	0,0019	1:15	2,54	0,411	1:25	12	0,166
8	0,025	0,0019	1:8	4,75	0,770	1:25	12	0,166
9	0,025	0,0019	1:50	0,76	0,123	1:8	37	0,512
10	0,025	0,0019	1:25	1,52	0,246	1:8	37	0,512
11	0,025	0,0019	1:15	2,54	0,411	1:8	37	0,512
12	0,025	0,0019	1:8	4,75	0,770	1:8	37	0,512
13	0,025	0,0019	1:50	0,76	0,123	1:2	150	2,075
14	0,025	0,0019	1:25	1,52	0,246	1:2	150	2,075
15	0,025	0,0019	1:15	2,54	0,411	1:2	150	2,075
16	0,025	0,0019	1:8	4,75	0,770	1:2	150	2,075
17	0,025	0,0019	1:50	0,76	0,123	1:6	75	1,038
18	0,025	0,0019	1:25	1,52	0,246	1:6	75	1,038
19	0,025	0,0019	1:15	2,54	0,411	1:6	75	1,038
20	0,025	0,0019	1:8	4,75	0,770	1:6	75	1,038

5.3.1 Acides carboxyliques

On peut constater à la Figure 5.16, que la concentration d'acides carboxyliques n'est influencée significativement qu'à partir d'une certaine quantité de NaOCl, soit 75 mL. Pour des quantités inférieures de NaOCl, la concentration des groupements acides ne varie presque pas en comparaison avec celle du témoin (blanc).

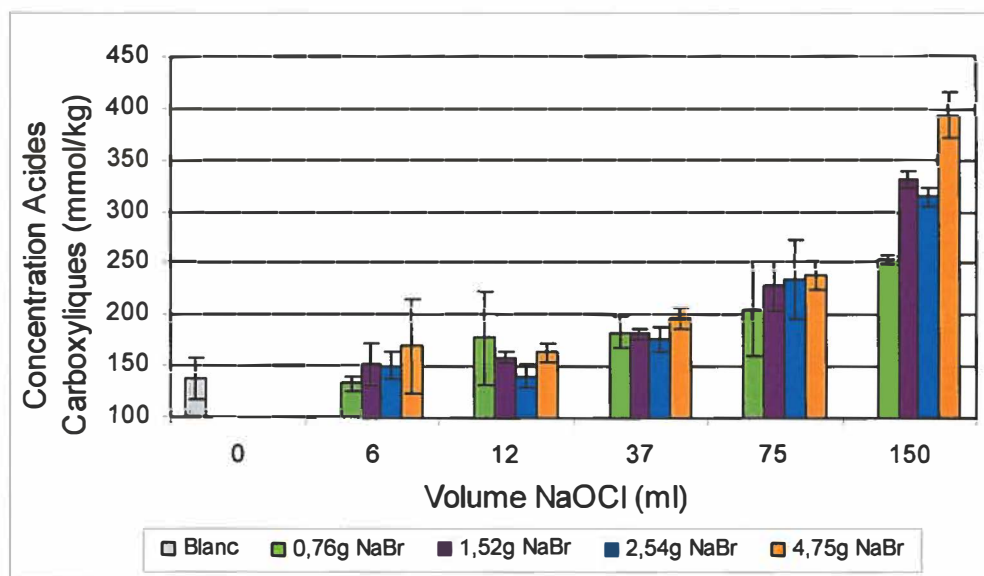


Figure 5.16 Concentration d'acides carboxyliques selon les différentes conditions d'oxydation de l'optimisation.

Ceci s'explique que par le fait que la réaction, pour se produire, dépend de la quantité d'hypochlorite disponible dans le milieu (Figure 3.3), il est le réactif limitant. En ce qui concerne nos travaux, les premiers volumes de NaOCl ajoutés, ne sont pas suffisants pour créer une quantité significative de groupements acides. Afin que la réaction évolue, la présence des trois réactifs est nécessaire dans l'environnement à proximité d'une fibre. Hors, plus la concentration des réactifs est faible, moins ils ont de chances de se retrouver au même endroit en même temps. Théoriquement, le fait d'augmenter la concentration d'hypochlorite dans le milieu, permet d'augmenter les chances de contacts entre les divers réactifs et donc de favoriser le déroulement de la réaction.

Nous avons observé également, que pour chacun des volumes d'hypochlorite, il y a une augmentation de la concentration des groupements acides avec l'augmentation de la quantité de NaBr ajouté au milieu. Ce résultat nous démontre que la concentration de NaBr influence la vitesse de la réaction comme il avait été démontré lors d'autres études [67, 70]. Pour un même temps de réaction, la formation de groupements acides s'accroît avec la concentration de NaBr.

5.3.2 Longueur de rupture

Les résultats présentés à la Figure 5.17 montrent que la longueur de rupture est en fonction de la concentration en acides carboxyliques.

On peut remarquer qu'avec les plus hautes concentrations d'hypochlorite, on augmente la longueur de rupture d'environ 30% par rapport au témoin. Par contre, les valeurs les plus élevées ne surpassent pas les valeurs obtenues lors du premier plan expérimental. Ainsi, la quantité d'acides carboxyliques formés ne dépend pas que de l'hypochlorite, mais aussi de la vitesse de la réaction qui est contrôlée par la concentration du TEMPO et du NaBr dans le milieu réactionnel. Comme nous l'avons observés précédemment, la longueur de rupture est dépendante du nombre de liens interfibres et conséquemment, de la quantité d'acides carboxyliques formés lors de l'oxydation.

5.3.3 Indice d'éclatement

L'indice d'éclatement est aussi dépendant de la quantité d'acides carboxyliques formés lors de l'oxydation comme le démontre la Figure 5.18. Par contre, dans ce cas-ci, avec les concentrations les plus élevées en acides carboxyliques, l'indice d'éclatement tend à atteindre un plateau. Comme la concentration de TEMPO à 25% du plan précédent, atteignait un optimum en ce qui concerne l'indice d'éclatement (Figure 5.6), les résultats suivants sont donc en accord avec ceux obtenus dans le précédent plan expérimental.

L'éclatement dépend aussi de l'élongation à la rupture qui est elle-même dépendante de l'aspect cassant ou élastique de la fibre causé par l'oxydation au TEMPO. Soulignons que les valeurs les plus élevées pour ce plan expérimental sont en moyenne diminuées de

moitié par rapport au précédent plan expérimental. Ce qui nous prouve qu'il n'est pas nécessaire de pousser l'oxydation très loin pour obtenir un gain de force au niveau de l'éclatement.

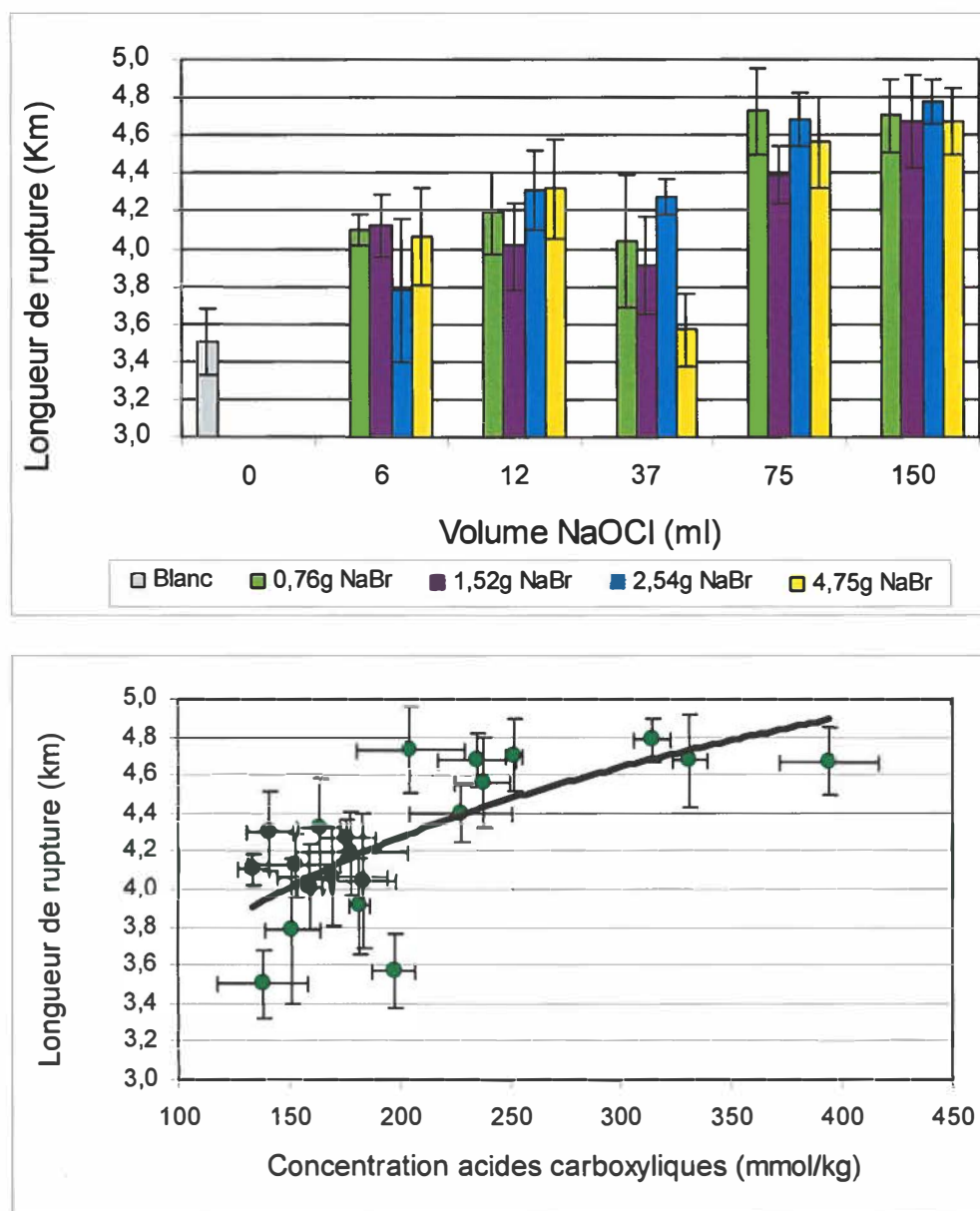


Figure 5.17 Longueur de rupture selon la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).

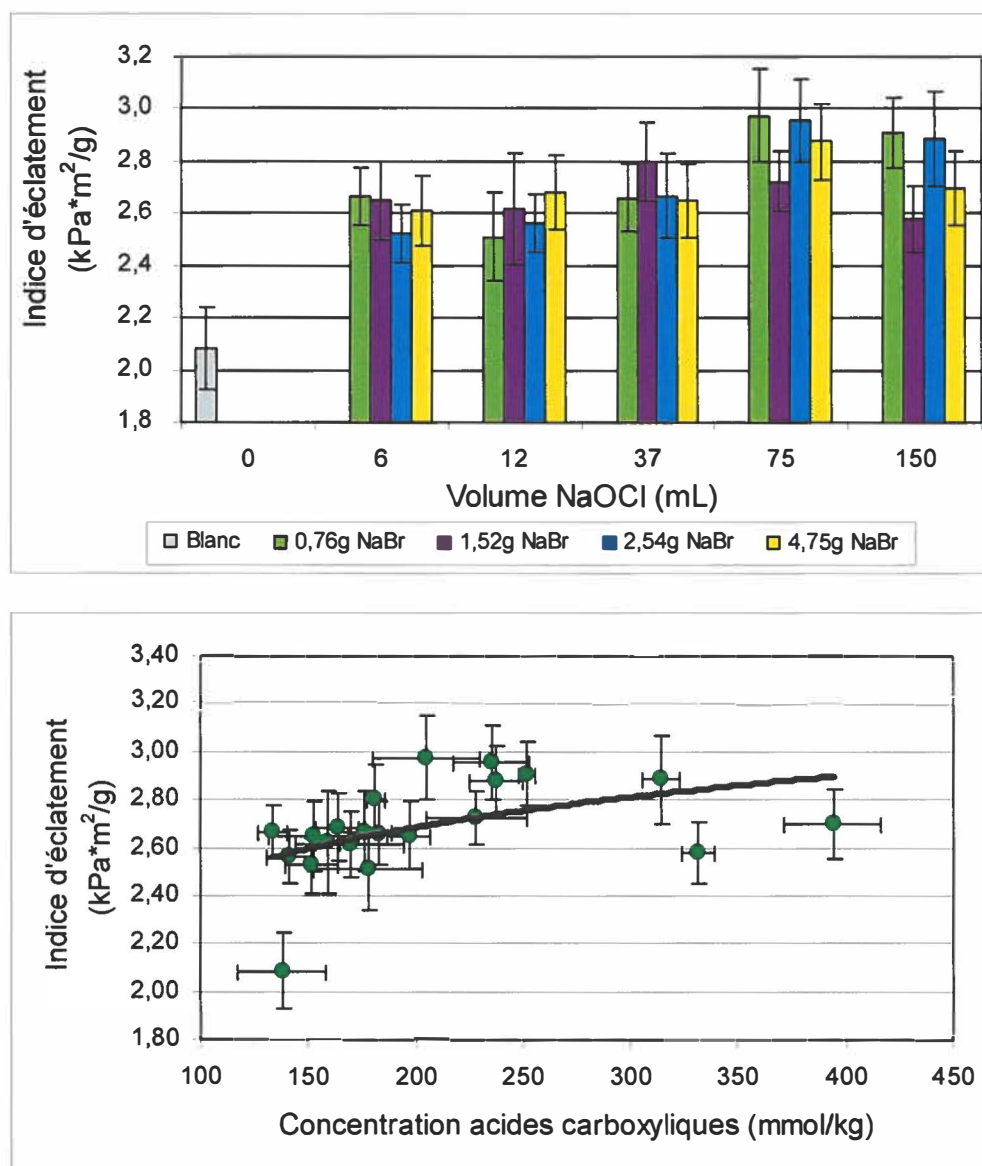


Figure 5.18 Indice d'éclatement selon la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).

5.3.4 Indice de déchirure

Les résultats présentés à la Figure 5.19, montre que l'indice de déchirure est similaire avec les résultats de notre premier plan expérimental (Figure 5.8), c'est à dire, qu'il diminue avec l'augmentation de la concentration en acides carboxyliques. Les pâtes contenant plus de fibres longues, aident à augmenter l'indice de déchirure à un taux beaucoup plus élevé que celles constituées de fibres courtes [107]. Or dans notre cas, les

fibres de la pâte désencrée sont relativement courtes (moyenne de 0,6 mm), ce qui introduit un facteur négatif de plus dans l'indice de déchirure de la pâte désencrée oxydée.

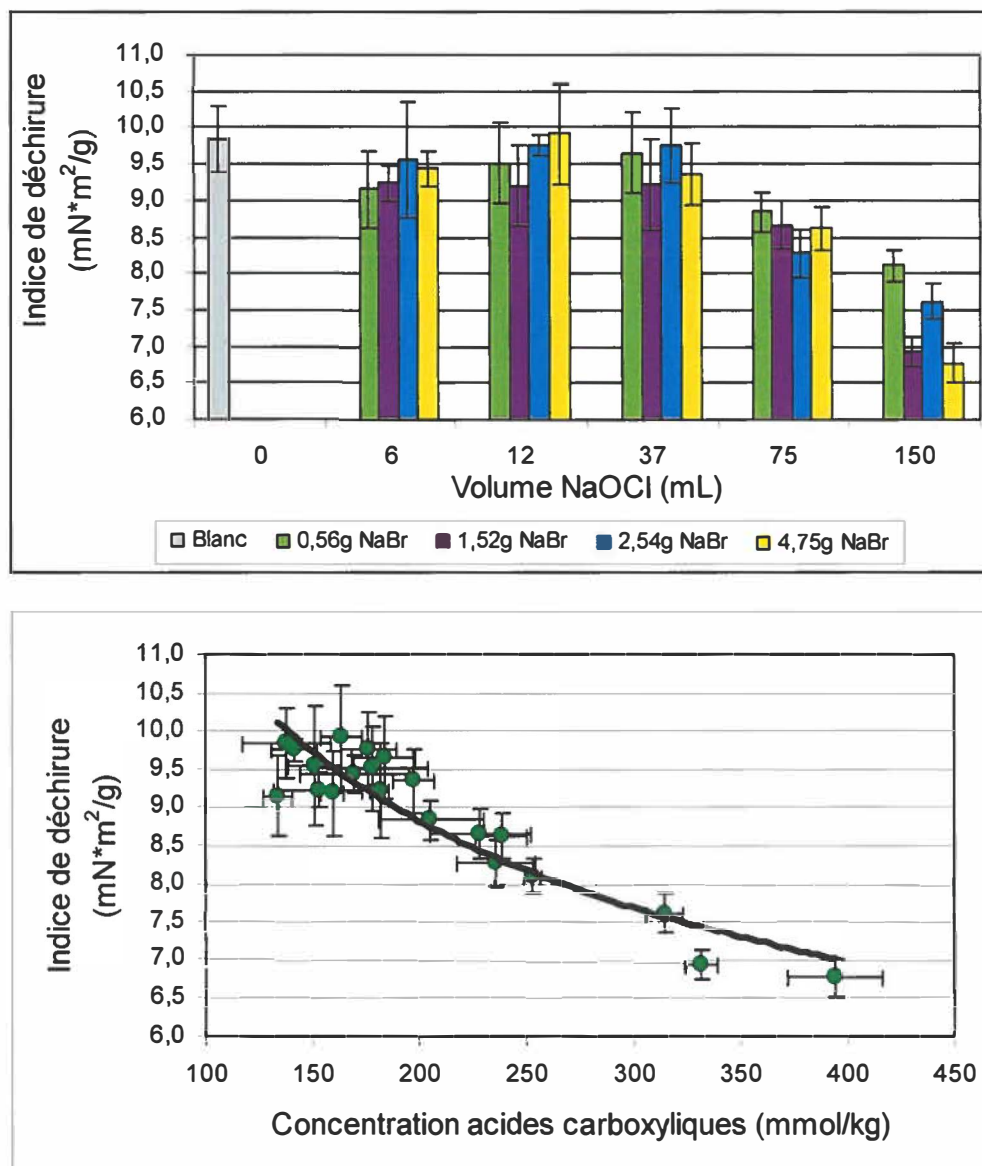


Figure 5.19 Indice de déchirure selon la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).

De plus, l'oxydation affaiblit la paroi de la fibre et améliore sa flexibilité en se traduisant par une meilleure conformabilité. De cette façon, les zones de contact entre les fibres sont plus nombreuses, ce qui augmente les liens interfibres et par le fait même,

défavorise la résistance à la déchirure. Par contre, il a déjà été démontré que, pour augmenter les liens interfibres d'une feuille de papier et par conséquent la résistance à la déchirure, il suffise d'augmenter la densité de la feuille. Nous discuterons de cette relation dans une section subséquente.

5.3.5 Module de Young

Les résultats du module de Young (élasticité) sont présentés à la Figure 5.20.

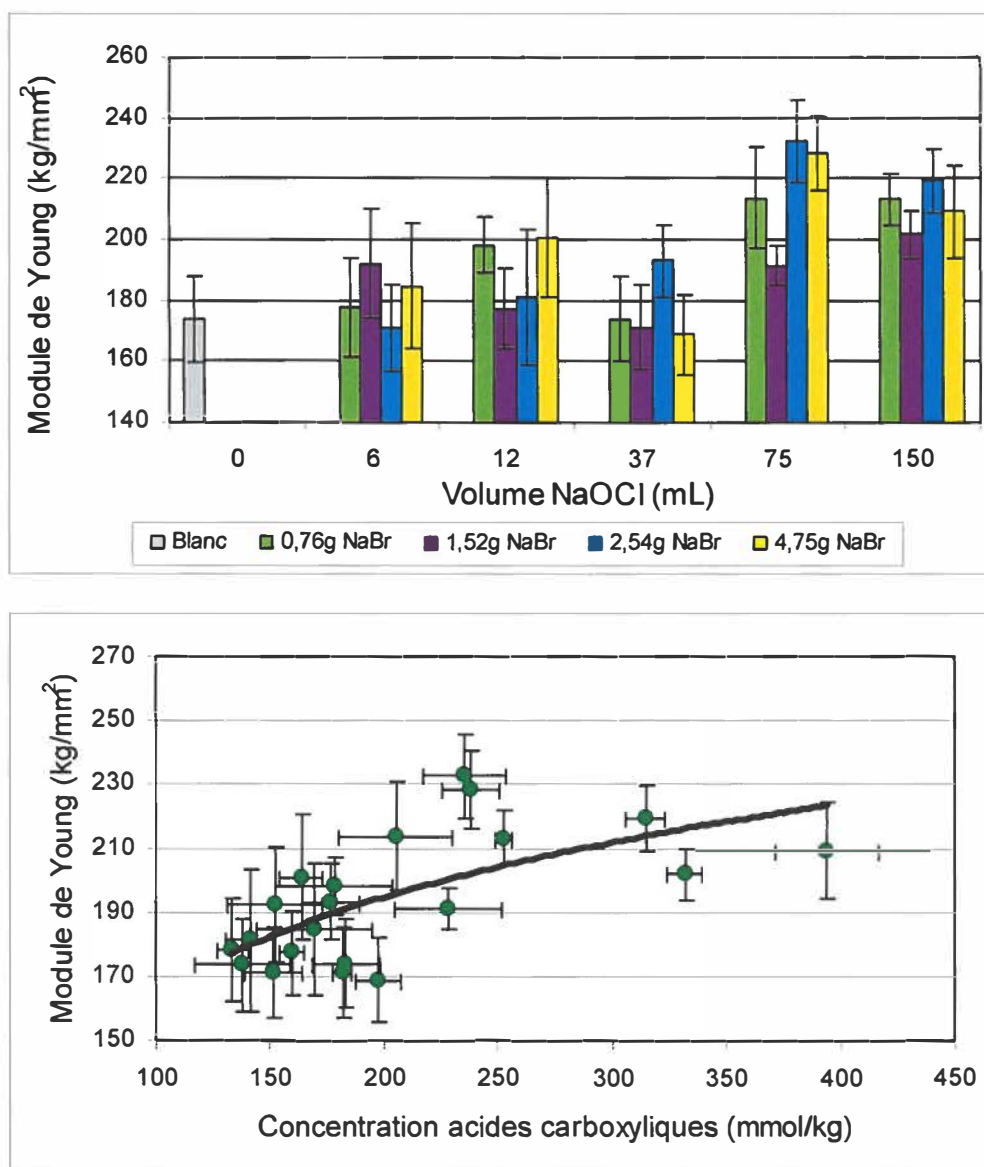


Figure 5.20 Module de Young selon la concentration de NaOCl et de NaBr (en haut) et la concentration d'acides carboxyliques (en bas).

Nous pouvons remarquer une similitude avec notre premier plan expérimental. Le module d'élasticité suit exactement la tendance de la longueur de rupture et de l'éclatement. Comme ces dernières propriétés, le module de Young dépend plus des liens interfibres que de la force des fibres [98]. Les contraintes d'un papier, sont distribuées dans le réseau fibreux par l'entremise des liens interfibres et donc augmente la possibilité de faire des liens. Ces modifications procurent alors une meilleure élasticité au papier produit à partir de pâte oxydée.

5.3.6 Niveau de blancheur

Nous pouvons constater à la Figure 5.21 une variation du niveau de blancheur selon les conditions d'oxydation. On peut remarquer que dans chacun des groupes, il y a une baisse du niveau de blancheur avec l'augmentation de la concentration de NaBr. En plus d'agir comme co-oxydant l'hypochlorite joue un rôle dans le blanchiment, les premières concentrations d'hypo diminuent le niveau de blancheur pour l'augmenter par la suite. Ce qui démontre que l'action du NaOCl joue un double rôle.

L'oxydation de l'alcool primaire par le TEMPO passe par un aldéhyde avant de se transformer en acide carboxylique [60]. Le groupement aldéhyde, lorsqu'il est conjugué, est coloré, lorsqu'il se transforme en acide carboxylique, il devient incolore. Le groupement aldéhyde conjugué est jaune, il absorbe la couleur bleue dans la partie visible du spectre. Comme nous l'avons constaté dans la section 5.2.5, le groupement qui cause le jaunissement de la pâte est l'*ortho*-quinone, il absorbe vers 420 nm [108].

Comme dans nos résultats préliminaires, la concentration de réactifs influence la vitesse de la réaction mais aussi le taux de formation d'acides carboxyliques. Nous avons constaté aussi qu'à 420 nm, il y a formation d'un composé chromophore correspondant aux *ortho*-quinones. Les résultats illustrés à la Figure 5.22 montrent l'effet tridimensionnel des concentrations de NaOCl et NaBr sur l'absorbance.

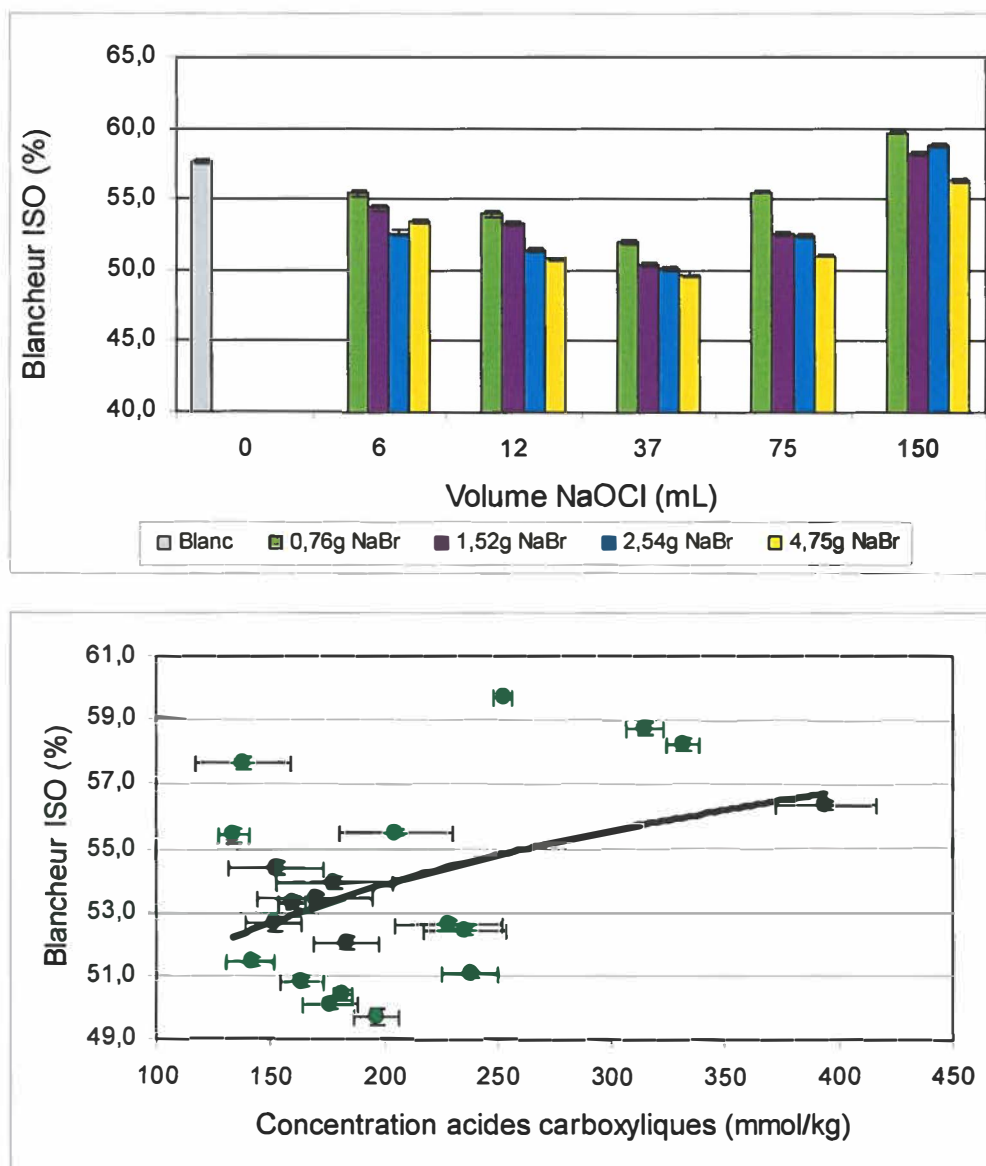


Figure 5.21 Blancheur ISO en fonction de la concentration de NaOCl et de NaBr (en haut) et la concentration d'acides carboxyliques.(en bas).

Les résultats nous indiquent que, pour une même concentration de NaBr, la formation des groupements chromophores évolue plus rapidement avec l'augmentation de la concentration en NaOCl. Une concentration de NaOCl élevée (orange), favorise moins la formation des groupements chromophores. Les conditions opératoires utilisées dirigent l'oxydation vers la formation d'acides carboxyliques et donc, une diminution des groupements chromophores. Nous pouvons constater une augmentation de la

concentration en acides carboxyliques, qui est similaire aux résultats présentés à la Figure 5.16. Compte tenu de ces résultats, nous supposons qu'une concentration plus élevée en hypochlorite diminuerait sensiblement notre absorbance à 400 nm.

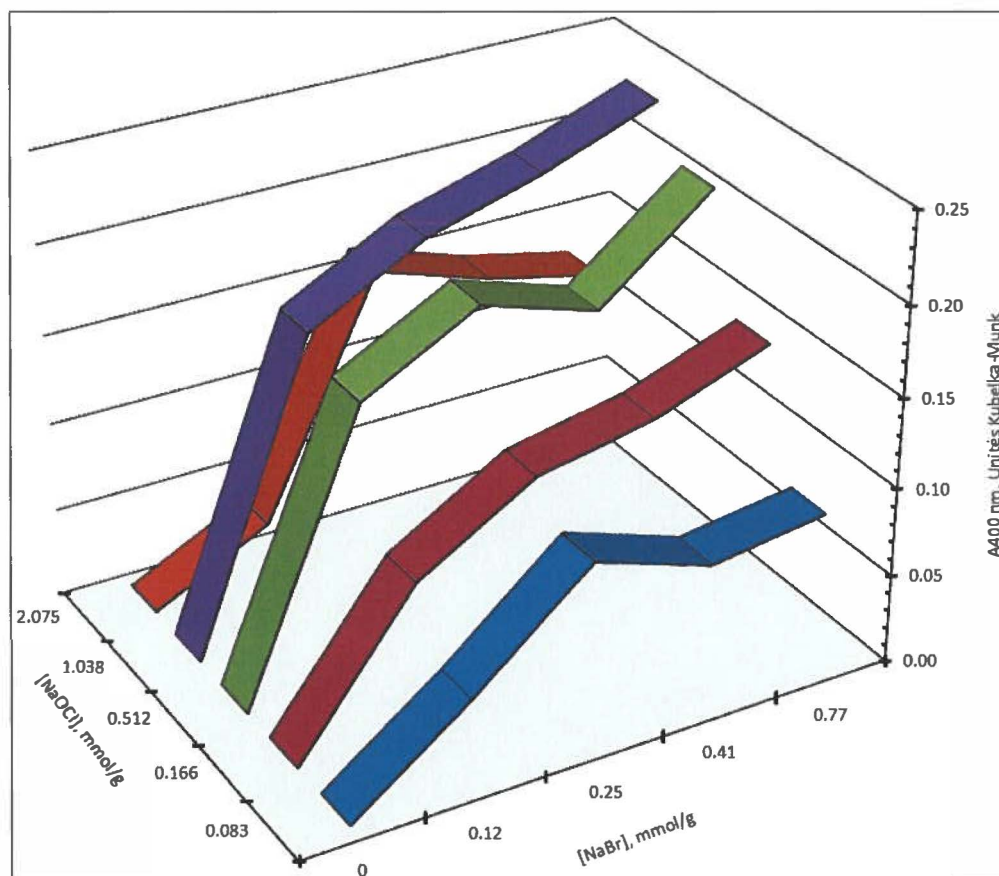


Figure 5.22 Influence de la concentration de NaOCl et de NaBr par rapport à l'absorbance à 400 nm en unité de Kubelka-Munk (KM)

5.3.7 Encre résiduelle

Nous pouvons constater à la Figure 5.23 que de façon générale, il y a une baisse de la concentration d'encre résiduelle avec l'augmentation de la concentration de l'hypochlorite de sodium, c'est-à-dire avec l'augmentation de la concentration en acides carboxyliques.

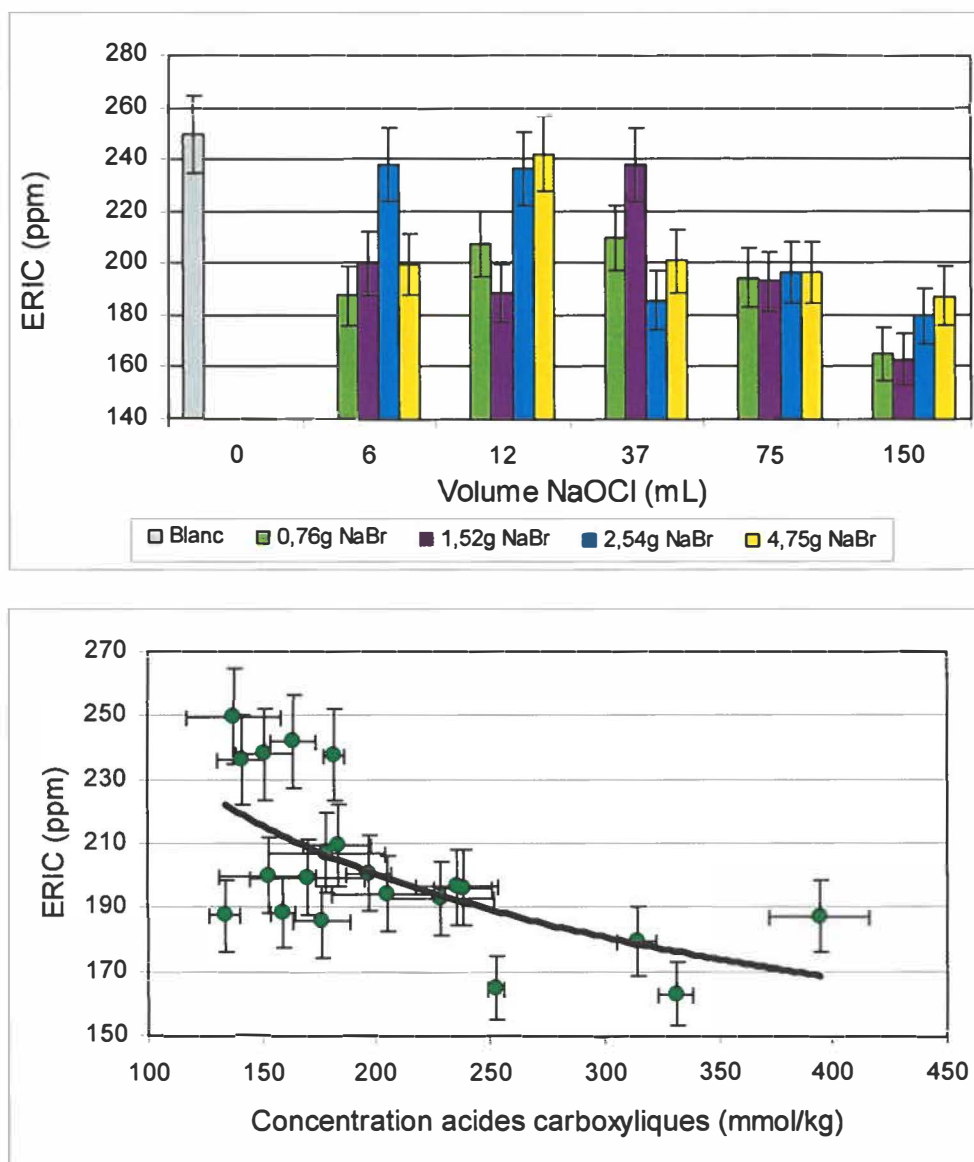


Figure 5.23 Concentration d'encre résiduelle en fonction de la concentration de NaOCl et NaBr (en haut) et la concentration en acides carboxyliques (en bas).

Comme nous l'avons souligné à la section 5.2.6, avec l'oxydation au TEMPO, l'encre résiduelle n'apparaît plus dans la partie visible du spectre comprise entre 400 et 600 nm. Ce résultat est conforme à ceux obtenus dans la première partie de nos travaux avant l'optimisation de la réaction (Figure 5.21).

5.4 Mélange de pâte

L'objectif de l'oxydation de la pâte désencrée est d'incorporer cette pâte à la pâte thermomécanique dans différentes proportions afin d'évaluer l'aptitude de cette pâte oxydée à créer des liens avec la pâte non oxydée (TMP). Les pâtes oxydées choisies, furent les essais #15 et #19 du tableau 5.4.

Ces deux pâtes ont été sélectionnées puisqu'elles offraient le meilleur compromis entre les propriétés physiques et optiques. Elles sont également différentes de par leur contenu en acides carboxyliques, soit 235 et 315 mmol/kg, mais aussi par le volume de NaOCl utilisé, soit 75 et 150 millilitres. Chacune des pâtes désencrées oxydées, ont été mélangées avec la pâte TMP en proportion de 10, 30, 50, 80 et 100% de pâte oxydée.

Pour fin de comparaison, nous avons également effectué les mêmes mélanges avec une pâte désencrée non traitée. Notre pâte témoin était de la pâte thermomécanique.

5.4.1 Longueur de rupture

Nous pouvons constater à la Figure 5.24, que l'ajout de pâte oxydée augmente la longueur de rupture en comparaison avec la pâte TMP. Bien que les valeurs du mélange fait avec la pâte désencrée non oxydée soient un peu plus élevées que notre pâte témoin, on ne dénote pas de changements au niveau de la longueur de rupture, même avec des proportion plus élevée en pâte désencrée (mauves).

Les résultats nous indiquent également que la pâte oxydée contenant une concentration plus élevée en acides carboxyliques (barres bleues), offre une meilleure résistance à la traction que la pâte oxydée contenant une concentration plus basse en acides carboxyliques (barres vertes). Ce phénomène s'explique par la présence des liens interfibres plus élevés.

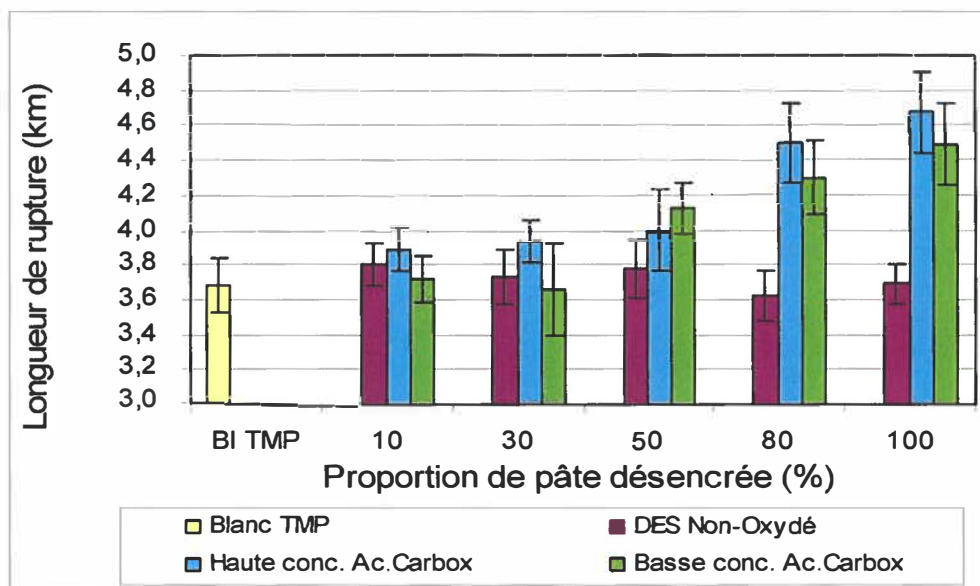


Figure 5.24 Longueur de rupture en fonction de la pâte désencrée oxydée ajoutée.

On peut en conclure que la pâte oxydée produit des liens avec la pâte TMP. L'effet est réel, puisque les mélanges avec la pâte vierge désencrée ne montre aucun gain de force, par conséquent, l'augmentation de la longueur de rupture ne peut être attribuable qu'à la seule présence de fibres de pâte chimique provenant de la pâte désencrée.

5.4.2 Indice d'éclatement

L'indice d'éclatement des mélanges de pâte, a le même comportement que la longueur de rupture tel que démontré à la Figure 5.25. La petite différence est due une fois de plus à l'élongation à la rupture.

Les papiers produits avec la pâte oxydée contenant une basse concentration en acides carboxyliques, possèdent une meilleure élongation à la rupture que la pâte oxydée contenant une concentration élevée en acides carboxyliques (Figure 5.26). Alors que la longueur de rupture augmentent similairement (courbes vertes), l'élongation à la rupture est sensiblement stable (courbes bleues). Nous pouvons remarquer que la pâte contenant la concentration plus élevée en acides carboxyliques est plus basse que la pâte contenant la concentration la plus basse.

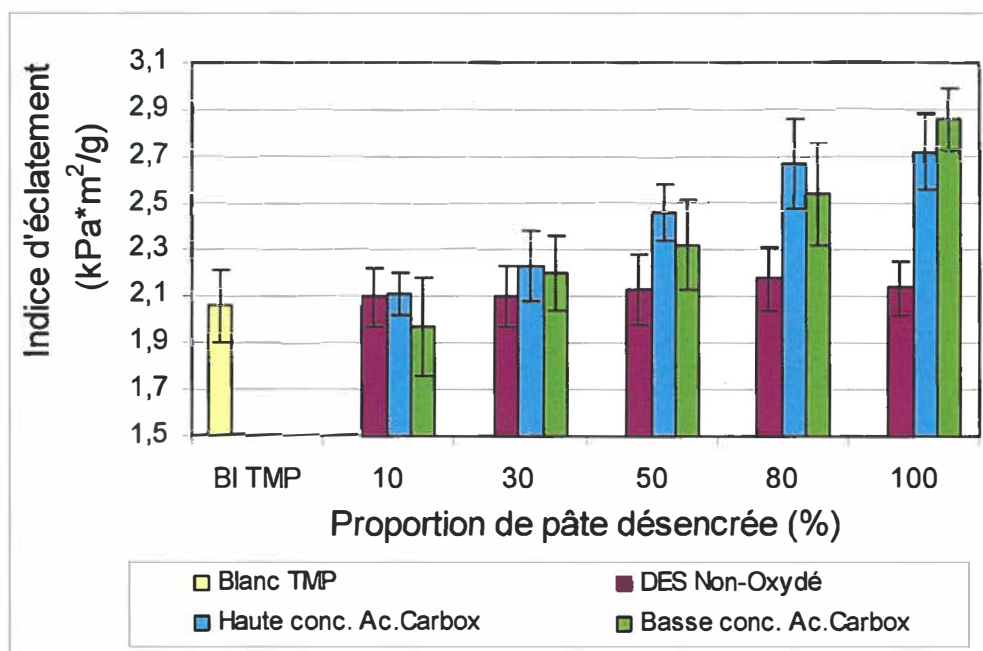


Figure 5.25 Indice d'éclatement selon les proportions de pâte désencrée oxydée ajoutée.

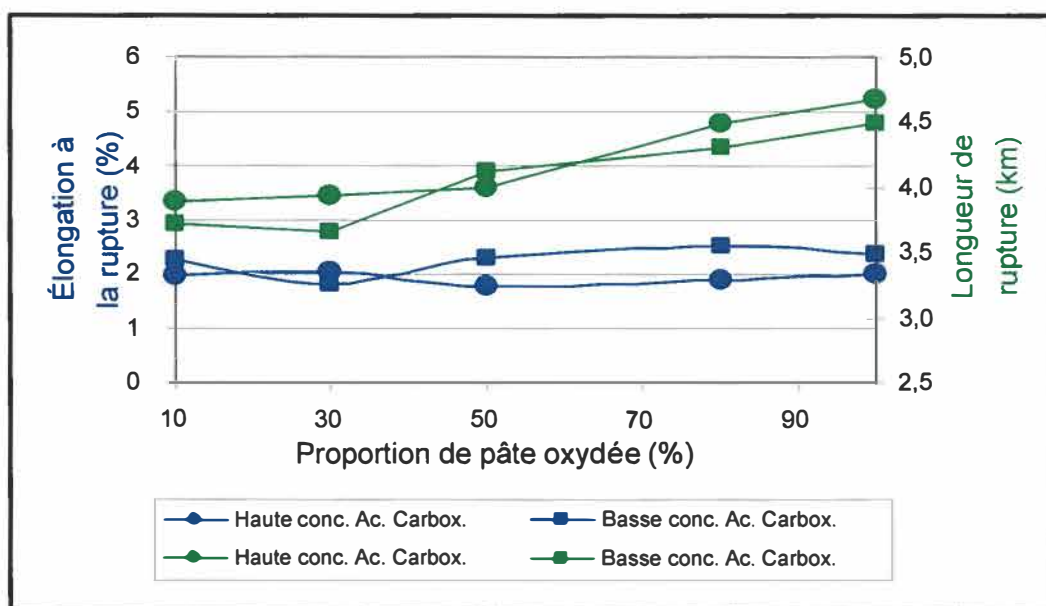


Figure 5.26 Longueur de rupture et élongation à la rupture en fonction de la concentration en COOH.

Une relation a été déterminée entre la résistance à l'éclatement et la densité de la feuille de papier. Pour un papier, une densité de feuille plus élevée diminue la résistance à la

déchirure [109]. Nous pouvons constater dans le Tableau 5.5, que plus la feuille de papier contient de la pâte oxydée, plus la densité de feuille est élevée, tout comme l'indice d'éclatement.

Tableau 5.5 Densité des feuilles en fonction de la proportion en pâte désencrée.

Proportion (%)	Non oxydée	Haute concentration acide carboxylique 315 mmol/kg	Basse concentration acide carboxylique 235 mmol/kg
	Densité : g/cm ³		
10	0,399	0,399	0,396
30	0,411	0,424	0,409
50	0,419	0,437	0,426
80	0,448	0,493	0,448
100	0,479	0,499	0,499

Les résultats présentés à la Figure 5.27 mettent en évidence l'indice d'éclatement en fonction de la densité.

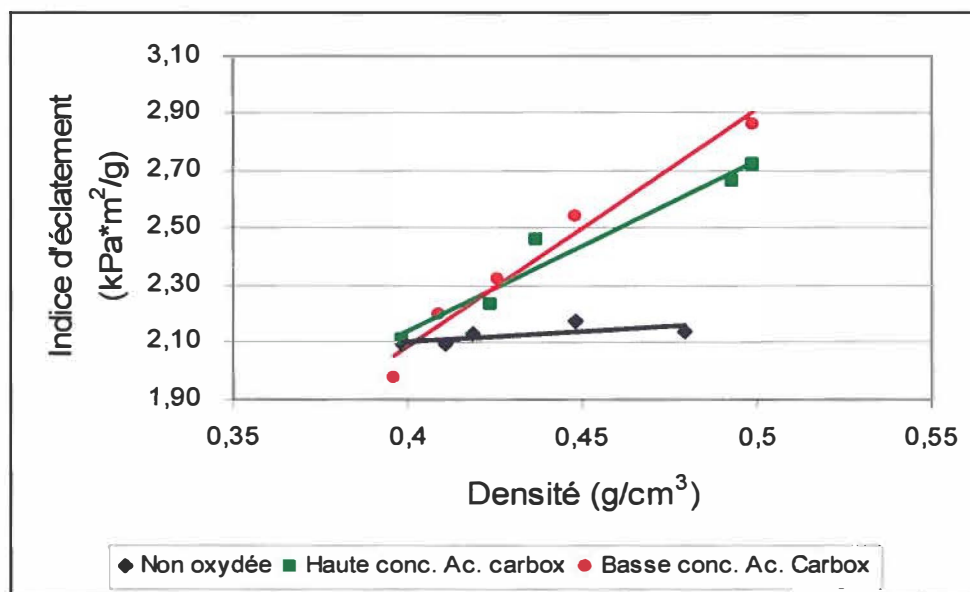


Figure 5.27 Indice d'éclatement en fonction de la densité des différents mélanges de pâtes.

Nous pouvons remarquer que la pâte contenant la concentration plus basse en acides carboxyliques (courbe rouge) possède une pente plus élevée, ce qui nous indique que cette pâte, pour une même densité, influence d'avantage l'indice d'éclatement que les autres pâtes.

Ces résultats nous confirment que la pâte dont la concentration la plus basse en acides carboxyliques contient des fibres qui sont moins cassantes, ce qui entraîne une élongation à la rupture plus forte ce qui aide à augmenter l'indice d'éclatement.

La densité des papiers dépend principalement de l'épaisseur de ceux-ci, les fibres étant plus flexibles, elles se conforment mieux aux autres ce qui a pour effet de diminuer l'épaisseur [100]. Cette affirmation explique la grande différence de densité entre la pâte non oxydée (courbe bleue) et les deux pâtes oxydées.

5.4.3 Indice de déchirure

Nous pouvons constater à la Figure 5.28 que l'ajout d'une pâte contenant des fibres de pâte chimique à la pâte TMP, permet d'augmenter la résistance à la déchirure (barres vertes et mauves).

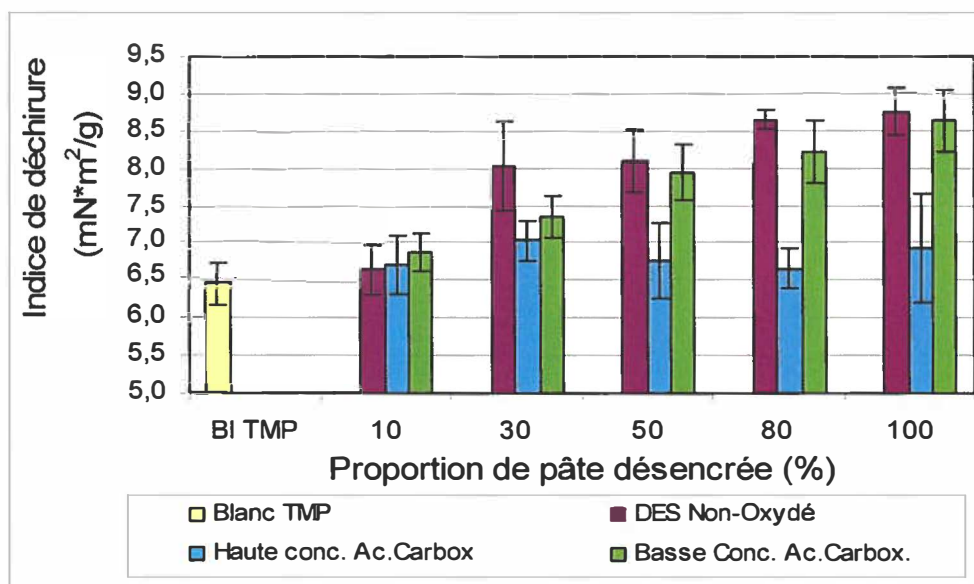


Figure 5.28 Indice de déchirure selon les proportions de pâte désencrée oxydée ajoutée.

Nous pouvons observer que la pâte oxydée contenant la plus haute concentration en acides carboxyliques n'augmente pas la résistance à la déchirure (barres bleues). Par contre, elle conserve sa résistance par rapport à la pâte témoin. Théoriquement la résistance à la déchirure augmente tant et aussi longtemps que seulement quelques fibres se brisent. Par contre, elle diminue si les liens interfibres sont forts [99].

Tel qu'observé avec nos résultats, nous pouvons conclure que plus qu'une pâte à la possibilité de faire de liens, plus la résistance à la déchirure sera affectée. Dans notre système, une pâte oxydée ayant environ 230 mmol/kg de groupements carboxyliques (barres vertes), peut être utilisée comme fibres de renforcement, car elle n'affecte pas la déchirure du papier et augmente les autres paramètres de force, soit l'éclatement et la longueur de rupture.

5.4.4 Module de Young

Dans un papier homogène, chacune des pâtes (TMP et désencrée) ne possèdent pas le même niveau de force, car les contraintes ne sont pas les mêmes à l'intérieur de la feuille de papier. Par contre, lorsqu'un papier est fabriqué à partir d'un mélange des deux pâtes, les forces seront aussi fortes que la pâte ayant la plus faible résistance [99]. Il est déjà bien connu que l'ajout d'une pâte chimique à la pâte mécanique augmente les forces en tension et le module d'élasticité. Dans notre cas, la pâte la plus forte est la pâte désencrée oxydée.

Tel qu'illustré à la Figure 5.29, l'ajout d'une pâte oxydée à la pâte TMP augmente le module d'élasticité du mélange, plus il y a de liens interfibres, plus le module d'élasticité augmente. Nous pouvons remarquer que la pâte oxydée ayant la plus haute concentration en acides carboxyliques (barres bleues) procure au papier une meilleure élasticité que la pâte ayant la concentration la plus basse en acides carboxyliques (barres vertes). Nous pouvons observer que la pâte désencrée non oxydée (barres mauves), n'influence pas le module de Young.

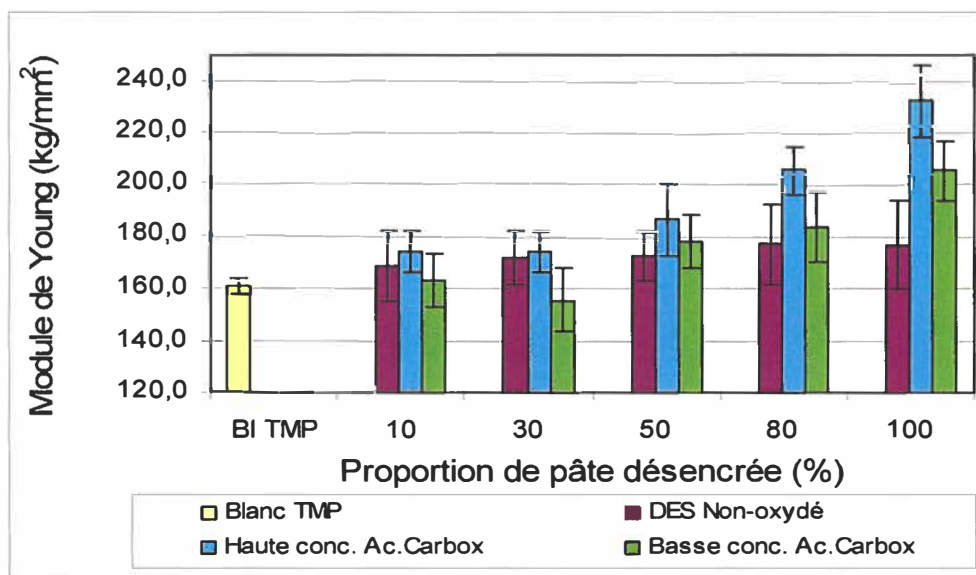


Figure 5.29 Module de Young selon la proportion de pâte désencrée oxydée ajoutée.

5.4.5 Blancheur

Les résultats présentés à la Figure 5.30 montrent que les deux pâtes oxydées ont un niveau de blancheur très différent.

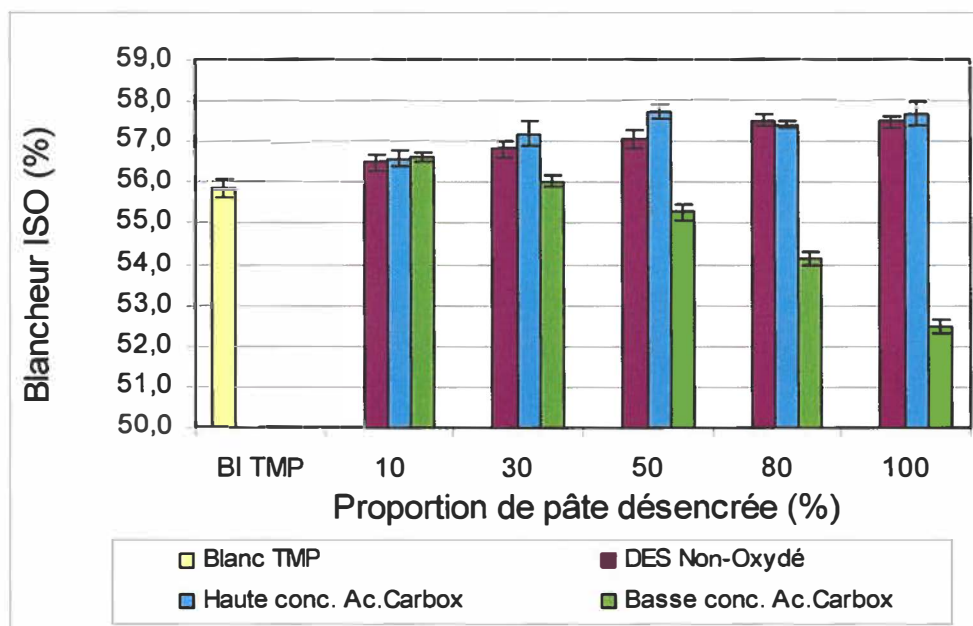


Figure 5.30 Blancheur ISO selon la proportion de pâte désencrée oxydée ajoutée.

Le niveau de blancheur de la pâte contenant la plus haute concentration en acides carboxyliques est de 58,7%, alors que celle de la pâte contenant la concentration la plus basse en acide est de 52,4%. Il devient alors évident que d'augmenter la proportion d'une pâte plus jaune, ne fera que diminuer la blancheur finale du mélange.

Par contre, nous pouvons constater que la pâte ayant la concentration d'acides carboxyliques la plus élevée suit la même tendance que de la pâte non oxydée, ce qui nous permet de conclure qu'on peut augmenter les propriétés physiques de la pâte sans affecter la blancheur ISO. Il devient donc possible de générer un mélange de pâte ayant une blancheur plus élevée que celle de la pâte TMP.

5.4.6 Encre résiduelle

En augmentant les proportions d'une pâte contenant de l'encre résiduelle (pâte désencrée oxydée ou non), à une pâte TMP, il est évident que nous ne pouvons qu'augmenter la valeur de ERIC dans le mélange par rapport à uniquement une pâte TMP (Figure 5.31). Par contre, nous pouvons constater que la concentration d'encre résiduelle est plus basse, pour les deux pâtes oxydées, que pour la pâte non oxydée.

Les résultats obtenus pour la blancheur et le contenu d'encre résiduelle nous indiquent qu'il est possible de produire un papier à partir de ces pâtes et de la pâte TMP avec des propriétés optiques plus élevées que celles obtenues à partir des mêmes mélanges avec la pâte désencrée non traitée.

5.5 Paramètres environnementaux

Après avoir déterminé les conditions d'oxydation et déterminé les pâtes oxydées utilisées pour les mélanges avec la pâte TMP, nous avons vérifié certains paramètres environnementaux relatifs aux fabriques de pâtes et papiers. Ces paramètres sont la demande biologique en oxygène 5 jours (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), les matières en suspension (MES), les solides totaux (ST), les solides dissous (SD) et le carbone organique total (COT).

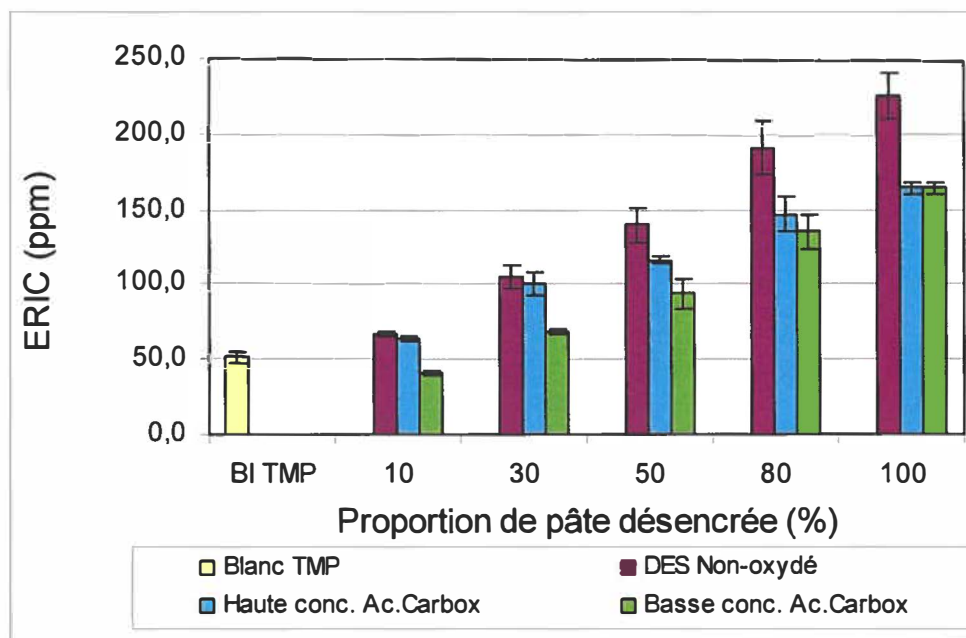


Figure 5.31 Concentration d'encre résiduelle selon la proportion de la pâte désencrée oxydée ajoutée.

Nos résultats environnementaux ont été obtenus sur deux types d'effluents (filtrat), le premier est le filtrat obtenu après le processus d'oxydation, le second est obtenu le lavage acide de la pâte. Ces deux types de filtrations simulent les effluents qui seront éventuellement rejetés d'une usine.

Nous avons pu ainsi établir une relation entre la filtration difficile évoquée à la section 5.1.1 et l'oxydation. L'augmentation de la quantité de matières dissoutes et colloïdales, tel que présenté dans le tableau 5.6 montrent que ces matières bloquent les pores du filtre et/ou du matelas fibreux. Elles augmentent avec le taux d'acides carboxyliques, d'où la perte de perméabilité observée [110, 111, 112].

Dans la seconde partie de l'évaluation des paramètres environnementaux, nous avons simulé les effluents (eau blanche) provenant de la formation des papiers contenant les différentes proportions de pâte désencrée traitée ou non. Le Tableau 5.7 présente les résultats des différents paramètres.

Tableau 5.6 Paramètres environnementaux des effluents après l'oxydation et après le lavage acide de la pâte.

Échantillons		Paramètres environnementaux					
Pâte oxydée	Type d'effluent	DBO ₅ mg/L O ₂ ±11%	DCO ppm ±1%	MES mg/L ±0,73	ST mg/L ± 0,5%	SD mg/L ± 3%	COT ppm ± 20%
Haute concentration en COOH 315 mmole/kg	1 ^{ère} filtration	4410	8300	90	10600	10500	1040
	2 ^e filtration	37	230	19	615	590	17,8
Basse concentration en COOH 235 mmole/kg	1 ^{ère} filtration	4910	9300	130	6080	5970	1180
	2 ^e filtration	235	820	12	880	855	55,1

5.5.1 Demande biologique en oxygène (DBO₅)

La demande biologique en oxygène pour les effluents de l'oxydation est relativement élevée. Ces valeurs correspondent à 82 et 74 kg/tonne de pâte produite, respectivement pour les pâte oxydée avec une concentration basse en acides carboxyliques et la pâte contenant une concentration élevée en acides carboxyliques. Certes, ces valeurs sont élevées par rapport à la norme, mais par contre, il pourrait être possible de récupérer l'effluent et de le recirculer, puisque le TEMPO peut se régénérer, comme nous l'avons déjà vu, lors de la réaction.

Dans le cas des lavages acides, les valeurs de DBO₅ ne dépassent pas la limite imposée, soit de 5 kg/tonne de pâte produite [88]. Ces limites ne sont pas dépassées non plus, pour les effluents provenant de la fabrication des papiers.

Selon une étude de cas d'une usine de pâtes et papiers dans la rivière Saint-François, les valeurs obtenues pour la fabrication de pâte mi-chimique et mi-physique varient entre 1500-5000 mg/L et pour la fabrication du papier, elles varient entre 8 et 25 mg/L [113]. Nous pouvons en conclure que nos résultats de DBO₅ sont très réalistes.

Tableau 5.7 Paramètres environnementaux des effluents provenant de la formation des papiers.

Échantillons		Paramètres environnementaux				
	Proportion de pâte désencrée (%)	DBO ₅ mg/LO ₂ ±11%	MES mg/L ±0,73	ST mg/L ± 0,5%	SD mg/L ± 3%	COT ppm ± 20%
Pâte non oxydée	0	3,4	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	10	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	30	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	50	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	80	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	100	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
Pâte avec concentration basse en COOH 235 mmole/kg	0	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	10	4,8	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	30	4,4	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	50	3,7	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	80	3,0	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	100	2,9	< 2	< 4	< 4	< 0,4
Pâte avec concentration haute en COOH 315 mmole/kg	0	2,8	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	10	2,8	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	30	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	50	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	80	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4
	100	< 2	< 2	< 4	< 4	< 0,4

5.5.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

Compte tenu que les matières organiques que l'on retrouve dans les effluents industriels ne sont pas biodégradables, il est nécessaire pour caractériser notre effluent d'utiliser la

demande chimique en oxygène comme complément à la DBO_5 [105]. La DCO inclus, autant la matière organique, qu'inorganique. Il est donc tout à fait naturel que les valeurs de consommation d'oxygène, soient plus élevées ou égales à la DBO_5 .

Il n'existe pas de normes établies en ce qui concerne le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers pour ce paramètre [88], nos résultats sont pratiquement le double des résultats de DBO_5 , soit 155 et 138 kg/tonne de pâte produite, respectivement pour la pâte avec une concentration faible en acides carboxyliques et la pâte contenant une concentration forte en acides carboxyliques. Pour ce qui est des effluents de lavage acide, les résultats sont de 13,6 et 3,8 kg/tonne de pâte produite.

5.5.2.1 Indice de biodégradabilité

Par définition, l'indice de biodégradabilité est le rapport DCO/DBO_5 . Ce rapport détermine la possibilité et le rendement de dégradation que l'on peut espérer par un traitement d'oxydation biologique. Si le rapport DCO/DBO_5 est inférieur à 3, on peut dire que l'effluent est facilement biodégradable, un traitement biologique devrait être capable d'éliminer l'essentiel de la pollution [114].

Si nous reportons ce rapport à nos données, on se rend compte que les filtrats de l'oxydation des deux pâtes oxydées, offre un rapport DCO/DBO_5 de 1,9. Ce qui nous permet d'affirmer qu'il est possible d'éliminer en grande partie la pollution causée par l'oxydation. Par contre, les rapports pour les filtrats après le lavage acide, sont au-dessus de trois. Comme la DBO_5 est en dessous de la limite permise, l'effluent n'est pas considéré comme polluant selon la loi.

5.5.3 Matières en suspension (MES)

Selon le règlement sur les fabriques de pâtes et papier [88], la norme concernant les matières en suspension doit se situer entre 6 et 16 kg/tonne de pâte produite. Nos résultats montrent que cette limite imposée n'est pas dépassée. Tous nos résultats, autant pour les filtrations après l'oxydation et après le lavage acide que pour tous les effluents

provenant de la fabrication des feuilles, sont en deçà de la limite inférieure suggérée par le gouvernement du Québec.

5.5.4 Solides totaux (ST)

Les solides totaux englobent les matières en suspension et les solides dissous. Nos résultats sont élevés et comme les résultats de MES sont très bas, nous pouvons en conclure que la contribution majeure aux solides totaux, est le contenu en solides dissous. Par contre, pour ce qui est des solides totaux provenant des effluents de la fabrication des papiers, ils sont négligeables. Le gouvernement n'a émis aucune norme concernant les solides totaux des effluents des fabriques de pâtes et papiers.

5.5.5 Solides dissous (SD)

Tel que constaté dans la section précédente, les solides dissous sont responsables des résultats élevés dans les solides totaux. Ces solides proviennent des résidus des réactifs après l'oxydation, car ceux-ci sont entièrement dissous dans le milieu réactionnel. Tel qu'observé à la Figure 3.2, il y a 2 moles de sel (NaCl) qui sont formées pour chaque mole d'acide carboxylique. Comme les pâtes oxydées choisies ont respectivement 230 et 315 mmol/kg pour les pâtes à basse concentration et à haute concentration en acides carboxyliques, nous pouvons en conclure que le NaCl produit aura une concentration appréciable. Cette formation explique les forts résultats en solides dissous. Par contre, les effluents provenant de la fabrication des papiers sont négligeables pour les solides dissous. Le gouvernement du Québec n'a pas émis de normes concernant les solides dissous.

5.5.6 Carbone organique total (COT)

Le carbone organique total contenu dans les effluents n'est pas, non plus, réglementé par le gouvernement du Québec. Suivant tous les autres paramètres, les résultats de COT des filtrats des oxydations sont les plus élevés, le TEMPO solubilisé se retrouvant théoriquement en entier dans le filtrat. Les valeurs après le lavage acide, sont relativement basses et celles après la fabrication des papiers sont aussi négligeables.

Chapitre 6 - Conclusion

Avec les pressions environnementales, les papetières n'ont d'autres choix que de se tourner vers des méthodes alternatives pour produire un papier plus résistant à des coûts moindre, pour satisfaire les clients tout en respectant les normes environnementales. Présentement, l'industrie papetière est en période de crise et éprouve de la difficulté à surmonter les défis que lui impose le marché. L'augmentation du taux de change, du coût de l'énergie, du coût de la matière première et la faible valeur marchande sur le marché de certains grades de papier principalement fabriqués par nos usines, sont quelques une des raisons pour lesquelles l'industrie est en sérieuse difficulté.

Afin de réduire ses coûts en énergie et en matière première, l'une des solutions envisageables est l'utilisation des fibres recyclées en plus grande quantité. Malheureusement, la qualité actuelle des fibres désencrées ne permet pas leur utilisation à grande échelle dans la conception de papiers à valeur ajoutée. Les problèmes d'utilisation des fibres désencrée dans ces types de papiers, sont essentiellement dus à la présence d'encre résiduelle, de contaminants, de propriétés physiques plus faibles et d'une blancheur trop faible.

L'augmentation des propriétés physiques du papier est reliée à la capacité de la fibre à créer des liaisons interfibres. Il est bien connu que c'est le groupement carboxylique qui favorise le plus ces liaisons pour des fibres papetières. Ce groupement peut être introduit sur la fibre en oxydant, entre autre, les groupements hydroxyles de la cellulose. Plusieurs réactions d'oxydation peuvent permettre de modifier ou d'ajouter une nouvelle fonctionnalité à la cellulose.

Au cours des dernières années, une méthode d'oxydation sélective des hydroxyles primaires des polysaccharides en groupements carboxyliques a été développée. Cette méthode utilise le radical stable 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO), comme médiateur, l'hypobromite de sodium, qui est régénéré «*in situ*» par la présence de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium.

Nos travaux ont démontré que l'introduction de groupements carboxyliques dans la pâte recyclée est un élément positif sur le pouvoir de liaison des fibres. Dans le cadre de ce projet, nous avons établi les conditions expérimentales de départ à partir des résultats de la littérature sur l'oxydation de la pâte TMP. Nous avons appliqué ces conditions sur une pâte TMP et sur une pâte désencrée et nous avons constaté que pour une même concentration d'agent oxydant, la pâte désencrée avait un taux de groupements carboxyles supérieurs à la pâte TMP. Une oxydation de la pâte kraft en présence de lignosulfonates a démontré clairement que la présence de lignine influence le taux d'acides carboxyliques formés lors de l'oxydation.

Pour améliorer l'efficacité de l'oxydation, nous avons utilisé un plan expérimental basé sur le contrôle de la formation des groupements carboxyles, en diminuant le temps de réaction, la concentration de TEMPO et en augmentant la consistance du milieu réactionnel à 2%. Le plan, nous a permis de déterminer la concentration idéale de groupements carboxyliques sur les fibres qui nous permet de fabriquer un papier adéquat, soit une concentration plus basse que 800 mmol/kg. Suite aux résultats obtenus, un second plan expérimental a été développé pour nous permettre d'évaluer le niveau de blancheur en fonction de la quantité d'encre résiduelle.

Compte tenu que l'oxydation de la pâte accroît son jaunissement, un traitement de blanchiment au peroxyde d'hydrogène et une flottation de la pâte oxydée, ont été incorporés à notre processus opérationnel. Le jaunissement de la pâte est entraîné par la formation de groupements chromophores sur la lignine présente, principalement les *ortho*-quinones, confirmé par la spectroscopie UV-Visible, qui absorbent dans la région spectrale du visible, soit à 420 nm. Cette observation a également été confirmée par la spectroscopie infrarouge.

D'une part, ces groupements chromophores, peuvent être oxydés, lors de l'oxydation au TEMPO, jusqu'à l'acide carboxylique, qui est incolore. D'autre part, ce sont ces groupements qui sont oxydés lors d'un blanchiment oxydant au peroxyde d'hydrogène. La pâte oxydée ayant jaunie après l'oxydation au TEMPO, peut être blanchie sans problème, le blanchiment avec le peroxyde nous a permis de gagner près de 20 points de

blancheur ISO par rapport à la pâte originale. Le traitement de blanchiment permet également l'augmentation des forces physiques des papiers (longueur de rupture et l'éclatement) ce qui est dû à l'augmentation de la concentration en acides carboxyliques.

L'étape de la flottation de la pâte a montré que l'oxydation au TEMPO aide au détachement des particules d'encres résiduelles, soit une réduction de près de 100 ppm. Cette réduction a été confirmée par les résultats de blancheur, de ERIC et par la spectroscopie UV-Visible. La partie visible du spectre a montré qu'au dessus d'une concentration de 25% en TEMPO, l'encre est détachée de la surface des fibres grâce à l'oxydation. Suite à l'oxydation la flottation permet de retirer ces particules d'encres détachées. Ces résultats montrent une possibilité d'une application industrielle. Par contre, des essais futurs devront être entrepris pour une utilisation de notre technique au tritrateur. Cette incorporation des réactifs au tritrateur éliminerait l'étape de flottation que nous avons utilisée et nous permettrait de profiter de la haute consistance.

Lorsque nous avons analysé les forces physiques des papiers suite à l'oxydation au TEMPO, nous avons pu établir que ce type d'oxydation influençait le paramètre physique des feuilles de papier de différentes façons. Tout d'abord, la concentration des réactifs et le temps de réaction influencent la concentration d'acides carboxyliques formés. Le niveau d'acides influence directement le comportement des papiers lorsqu'elles sont soumises à une force physique.

Comme les acides carboxyliques permettent d'augmenter les liens interfibres, la longueur de rupture, l'éclatement et le module de Young sont les paramètres qui ont été améliorés. Chacun est influencé par d'autres phénomènes différents, mais ils ont tous en commun les liens interfibres. L'aspect plutôt flexible des fibres, causé par l'oxydation au TEMPO, produit une longueur de rupture plus élevée car la fibre se conforme mieux aux autres fibres, ce qui améliore la force en tension. L'élasticité de la feuille augmente aussi le module de Young, premièrement en permettant au réseau fibreux de subir plusieurs contraintes, mais aussi, par la distribution de ces contraintes aux travers des liens interfibres. L'éclatement dépend de l'élongation à la rupture; plus les fibres sont oxydées, plus elles sont flexibles et plus elles offrent une élongation à la rupture élevée.

Pour bien comprendre ce phénomène, on peut comparer ces fibres oxydées à une fibre de verre, qui se casse facilement en tension, mais qui est aussi très flexible.

En comparant nos résultats, on constate un accroissement de la longueur de rupture de 25%, l'indice d'éclatement et le module de Young, ont pour leur part une augmentation de 30%, en comparaison avec la pâte vierge non modifiée. Par contre, la formation de nombreux liens interfibres n'est pas bénéfique pour la résistance à la déchirure. Lorsqu'on accroît trop l'oxydation, on enregistre une perte de près de 50% de l'indice de déchirure. L'indice de déchirure dépend plus de la force des fibres plutôt que des liens entre elles. Donc, l'oxydation au TEMPO augmente la possibilité pour les fibres de se lier, mais n'augmente pas la force de la fibre elle-même.

L'optimisation des concentrations des réactifs a montrée que la formation des acides carboxyliques est contrôlée par la concentration d'hypochlorite de sodium. La présence de bromure de sodium et de TEMPO fait varier la vitesse de réaction. Ce qui confirme ce que certains auteurs avaient déjà souligné. La concentration d'acides carboxyliques fait varier les propriétés physiques des feuilles. La longueur de rupture, l'éclatement et le module de Young sont augmentés alors que la déchirure est diminuée.

Deux pâtes ayant des concentrations différentes en acides carboxyliques ont été choisies pour évaluer l'effet d'une pâte oxydée, dans un mélange de pâte avec de la pâte TMP. Une pâte oxydée peut faire des liens avec la pâte TMP, qui est moins résistante, pour augmenter les forces résultantes d'un papier. Dans tous les cas, les propriétés des papiers produits à partir d'un mélange contenant des fibres désencrée oxydées, sont soit augmentées, soit équivalentes au mélange contenant des fibres désencrée non traitées. Nous avons constaté que la densité des feuilles influence également les propriétés physiques, surtout en ce qui concerne l'indice d'éclatement.

L'oxydation au TEMPO de l'alcool primaire de la cellulose en acide carboxylique, aide à améliorer les propriétés physiques des papiers. Nous avons prouvé qu'il est possible d'oxyder la pâte désencrée sous différentes conditions et que, même si la formation de groupements chromophores entraîne le jaunissement de la pâte, il est possible de

blanchir cette pâte et de récupérer les points de blancheur perdus. L'oxydation permet également de détacher une certaine proportion des particules d'encres résiduelles et une étape de flottation parvient à retirer ces particules pour ainsi augmenter la blancheur de la pâte. Nous pouvons en conclure également que pour augmenter les propriétés d'un mélange de pâte, une concentration d'acides carboxyliques de 230 mmol/kg, est suffisante, pour pouvoir utiliser ces fibres oxydées comme fibres de renforcement.

L'oxydation au TEMPO est donc utile pour revaloriser la pâte recyclée, cette pâte peut être utilisée dans le futur comme fibres de renforcement. Puisque le TEMPO est potentiellement récupérable, il pourrait être même possible de réduire au maximum l'émission d'effluent. Les normes environnementales sont respectées pour ce qui est de MES et le sont en partie pour la DBO₅. Par contre, comme l'effluent est biodégradable, on peut conclure que ce projet aide à améliorer le sort des pâtes recyclées.

Les prochains travaux doivent comporter une étude en unité pilote pour évaluer, entre autre, les produits chimiques utilisés et le temps de réaction de l'oxydation au TEMPO.

Bibliographie

- 1 Conseil de l'industrie forestière du Québec, Avril 2004, «Mémoire du conseil de l'industrie forestière du Québec et de l'association des recycleurs de papiers et carton», En ligne «http://cifq.qc.ca/imports/_uploaded/memoirePGMR-CMQ280404.pdf» consulté le 12 mars 2007
- 2 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, Chap.1 p.7-9
- 3 Radio Canada International : Données sur le monde, (2004), «Canada-Économie Industrie des pâtes et papiers» En ligne «http://www.rcinet.ca/rci/fr/Canada_contenu.asp?ID=448&L=fr». Consulté le 18 mai 2007.
- 4 Bourdages, J.-L., (1993), «*Recyclage du papier au Canada : Une nouvelle réalité*», Direction de la recherche parlementaire, Bibliothèque du Parlement, Étude Générale BP-356F.
- 5 Ressource Naturelle et Faune, Québec (2005), «*Portrait du recyclage des papiers et cartons récupérés par l'industrie des pâtes et papiers*», En ligne «www.mmf.gouv.qc.ca/publications/forets/entreprises/recyc-papiers-cartons.pdf» Consulté le 18 mai 2007.
- 6 Cascades, (2006), «*Des actions profitables et durable. Rapport sur le développement durable 2006*», En ligne «http://www.cascades.com/cas/fr/0_0/0_0_07.jsp» Consulté le 29 mai 2007.
- 7 Environnement Canada, (2006), «*Choix de consommation – Programme Choix Environnemental*», En ligne «http://www.ec.gc.ca/cleanair-airpur/Choix_de_consommation-WSD5AC4114-1_Fr.htm» Consulté le 29 mai 2007.
- 8 Environmental Choice Program/ Programme Choix environnemental, En ligne «<http://www.environmentalchoice.com/>» Consulté le 29 mai 2007.
- 9 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, Chap.2, p.17-18.
- 10 Affaires étrangères et commerce international Canada, (2002), «*Site de développement durable du MAECI*», En ligne «<http://www.international.gc.ca/trade/sd-dd/EnvironMan/system/greenop/procure/link2-fr.asp#2>» Consulté le 18 mai 2007.
- 11 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, chap.16, p.325-339

-
- 12 Développement durable, Environnement et Parcs, 2002, «Bilan annuel de conformité environnementale/ secteur des pâtes et papiers, 2001, chapitre 2», En ligne : [«http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates_01/index.htm»](http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates_01/index.htm). Consulté le 13 mars 2007.
 - 13 Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise : Rapport chapitre 9», Décembre 2004, En ligne : [«www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal/CF_intro.pdf»](http://www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal/CF_intro.pdf) p.143-161, consulté le 12 mars 2007
 - 14 Sandwell International Inc., (2005), «Spécialisations : Papiers à valeurs ajoutée» En ligne : [«http://www.sandwell.com/fr/activite/pnp/rp_value.htm»](http://www.sandwell.com/fr/activite/pnp/rp_value.htm), Consulté le 30 avril 2007.
 - 15 Greenpeace France, (2006), «FAQ papier recyclé» En ligne : [«http://www.greenpeace.org/france/campaigns/forets/eco-consommation-france/eco-conso-papier-recycle/faq-papier-recycle»](http://www.greenpeace.org/france/campaigns/forets/eco-consommation-france/eco-conso-papier-recycle/faq-papier-recycle), Consulté le 30 avril 2007.
 - 16 Kruger, Papier pour publication, (2007), «Communiqué de presse pour diffusion immédiate : Kruger investit 200 millions \$ dans un atelier de désencrage à son usine de Trois-Rivières», En ligne [«http://www.kruger.com/Francais/news/News_070223_F.html»](http://www.kruger.com/Francais/news/News_070223_F.html). Consulté le 30 avril 2007.
 - 17 Lévesque, M., (1999), *«Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons»*, CCDMD, Montréal, Canada, chap.5, p.43-66.
 - 18 Haynes, R.D., (2000), *«The Impact of the Summer Effect on Ink Detachment and Removal»*, TAPPI J., 83 (3); 56-65.
 - 19 Castro, C., Daneault, C., Dorris, G.M., (1999), *«Use of antioxidants to Delay the Aging of Oil-Based Inks»*, Pulp Paper Can., 100 (7); 54-59.
 - 20 Lévesque, M., (1999), *«Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons»*, CCDMD, Montréal, Canada, chap.6, p.71-88.
 - 21 Rangamannar, G., Dionne, Y., Bellemare, R., (2003), *«Investigation of Residual Ink Effect on Hydrosulfite Bleaching for Bowater Gatinéau»*, Pulp Paper Can. 104 (5); 55-57.
 - 22 Ben, Y., Dagenais, M., Dorris, G., (2000), *«Irreversible Ink Redeposition During Repulping. Part I : Model Deinking Systems»*, J. Pulp Paper Sci., 26 (3); 83-89.
 - 23 Ben, Y., Dagenais, M., Dorris, G., (2000), *«Irreversible Ink Redeposition During Repulping. Part II : ONP/OMG Furnishes»*, J. Pulp Paper Sci., 26 (8); 289-293.

-
- 24 Blanco, A., Miranda, R., Negro, C., Garcia-Suarez, C., Garcia-Prol, M., Sanchez, A., (2007), «*Full Characterization of Stickies in Newsprint Mill :the Need of Complementary Approach*», Tappi J., 6 (1) 19-25.
 - 25 Venditti, R.A., Chang, H-m., Copeland, K.L., (2005), «*Evaluation of Various Adhesive Contaminant (Stickies) Analysis Method: Tracking Stickies Concentration Across unit Operations in Old Corrugated Container Recycling Plants*», Progress Paper Recycling, 14 (2); 9-19.
 - 26 Howard, R.C., (1990), «*The Effects of Recycling on Paper Quality*», J. Pulp Paper Sci., 16 (5); 143-148
 - 27 Corte, H.; Kalmes, O.J.; (1962), «*In the Formation and Structure of Paper*», F. Bolam, ed., B.P.B.M.A., London, p.13-46.
 - 28 Ackermann, C., Gottsching, L., Pakarinen, H., (2000), «*Papermaking Science and Technologie 7: Recycled Fiber and Deinking*», édité par Gottsching et Pakarinen Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol. 7, Chap.10, Papermaking potential of recycled fiber, p.368-374.
 - 29 Retulaien, E., Niskanen, K., Nilsen, N., (1998), «*Papermaking Science and Technologie 16: Paper Physics*», édité par Niskanen, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol.16, Chap.2, Fibers and bonds, p.70-72
 - 30 Boluk, Y., (2005), «*Acid-Base Interactions and Swelling of Cellulose Fibers in Organic Liquids*», Cellulose, Vol.2, p.577-593.
 - 31 Ruzinsky, F., Bennigton, C.P.J., (2005), «*The Attachment of Ink to Paper in Paper Recycling Operations*», Tappi J., 4 (4); 15-22.
 - 32 Singh, R.P., (1979), «*The Bleaching of Pulp, Third Edition, Revised*», édité par Rudra P. Singh, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Inc., Atlanta, USA, Chap.2, p.15-28.
 - 33 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, Chap.14, p.266-267.
 - 34 Ackermann, C., Gottsching, L., Pakarinen, H., (2000), «*Papermaking Science and Technologie 7: Recycled Fiber and Deinking*», édité par Gottsching et Pakarinen, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol. 7, Chap.10, Papermaking potential of recycled fiber, p.382-383.
 - 35 Gellerstedt, F., Gatenholm, P., (1999), «*Surface Properties of Lignocellulosic Fibers Bearing Carboxylic Groups*», Cellulose, Vol.6, p.103-121.

-
- 36 Östenson, M., Järund, H., Toriz, G., Gatenholm, P., (2006), «*Determination of Surface Functional Groups in Lignocellulosic Materials by Chemical Derivation and ESCA Analysis*», Cellulose, Vol. 13, p.157-170.
- 37 Isogai, A., (2001), «*Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd edition, revised and expanded*», édité par Hon and Shiraishi, New-York, USA, Chap.14, p.599-622.
- 38 Gurdag, G., Yasar, M., Gurkaynak, M.A., (1997), «*Graft Copolimerization of Acrylic Acid on Cellulose : Reaction Kinetics of Copolimerization*», J. Applied Polymer Sci., Vol. 66, p.929-934.
- 39 Lofton, M.C., Moore, S.M., Hubbe, M.A., Lee, S.Y., (2005), «*Deposition of Polyelectrolyte Complexes as a Mechanism for Developing Paper Dry Strength*», Tappi J., 4 (9); 3-7.
- 40 Lysenko, A.A., Prisekina, O.V., Nemilov, V.E., Kazakevich, Yu.E., Bytsan, N.V., Danilova, E.Ya., (1987), «*Carbochain Ion-Exchange Fibres Prepared by the Graft Polymerization Method*», Fibre Chemistry, Vol.19, Iss. 1, p.20-24.
- 41 Ackermann, C., (2000), «*Papermaking Science and Technologie 7: Recycled Fiber and Deinking*», édité par Gottsching et Pakarinen, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol. 7, Chap.9, Bleaching of deinked pulp, p.307-352.
- 42 De Nooy, A.E.J., Bsemer, A.C., van Bekkum, H., (1995), «*Highly Selective Nitroxyl Radical-Mediated Oxidation of Primary Alcohol groups in Water-Soluble Glucans*», Carbohydrate Res., Vol. 269, p.89-98.
- 43 Kitaoka, T., Isogai, A., Onabe, F., (1999), «*Chemical Modification of Pulp Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation*», Nordic Pulp Paper Res. J., 14 (4); 279-284.
- 44 Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A., (1997), «*Acidic Group Topochemistry and Fibre-to-Fibre Specific Bond Strength*», J. Pulp Paper Sci., 23 (2); 59-61.
- 45 El-Sharkawy, K., Rousu, P., Huavisto, S., Paulapuro, H., (2007), «*Control of Bagasse Pulp Quality by Fractionation and Refining*», APPITA J., Vol. 60, Iss. 5, p.404-409 et 415.
- 46 Olson, J., Allison, B., Roberts, N., (2000) «*Fiber Length Fractionation Caused by Pulp Screening Smooth-hole Screen Plates*» J. Pulp. Pap. Sci., Vol.26, No.1, p.12-16.

-
- 47 Chagaev, O., Zou, X., (2007) «*A New Concept to Characterize Fibre Development in Refining and Mechanical Pulp Quality for LWC and SC Grades*» Pulp Pap. Can., Vol. 108, No.1, p.50-56.
 - 48 Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A., (1997), «*Carboxylic acid group and fibre bonding*», Fundamentals of Papermaking Materials, Transactions of the Fundamental Research Symposium, 11th, Cambridge, UK, Vol. 2, p.893-907.
 - 49 Yackel, E.C., Kenyon, W.O., (1942), «*The Oxidation of Cellulose by Nitrogen Dioxide*», J. America Chemical Soc., Vol. 64, p.121-127.
 - 50 Pagliaro, M., (1998), «*Autocatalytic Oxidation of Primary Hydroxyl Groups of Cellulose in Phosphoric Acid With Halogen Oxides*», Carbohydrates Res., Vol. 308, p.311-317.
 - 51 Inokuchi, T., Matsumoto, S., Nishiyama, T., Torii, S., (1990), «*A Selective and Efficient Method fo Alcohol Oxidations Mediated by N-Oxoammonium Salts in Combinaison*», J. Organic Chemistry, 55 (2); 462-466.
 - 52 Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., Kondo, T., (2000), «*Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose*», Biomacromolecules, 1 (3); 488-492.
 - 53 Vicini, S., Princi, E., Luciano, G., Franceschi, E., Pedemonte, E., Oldak, D., Kaczmarek, H., Sionkowska, A., (2004), «*Thermal Analysis and Characterization of Cellulose Oxidized with Sodium Metaperiodate*», Thermochimica Acta, Vol. 418, p.123-130.
 - 54 Painter, T.J., (1977), «*Preparation and Periodate Oxidation of C-6-Oxycellulose :Conformational Interpretation of Hemiacetal Stability*», Carbohydrate Res., Vol. 55, p.95-103.
 - 55 Princi, E., Vicini, S., Pedemonte, E., Proietti, N., Capitani, D., Serge, A.L., D'Orazio, L., Gentile, G., Polcaro, C., Martuscelli, E., (2004), «*Physical and Chemical Characterization of Cellulose Based Textiles Modified by Periodate Oxidation*», Macromolecules Symposium, Vol. 218, p.343-352.
 - 56 De Nooy, A.E.J., Pagliaro, M., van Bekkum, H., Bsemer, A.C., (1997), «*Autocatalytic Oxidation of Primary Hydroxyl Functions in Glucans with Nitrogen Oxides*» Carbohydrate Res., Vol. 304, p.117-123.
 - 57 Painter, T.J., Cesaro, A., Delben, F., Paoletti, S., (1985), «*New Glucuronoglucans Obtained by Oxidation of Amylose at Position 6*», Carbohydrate Res., Vol. 140, p.61-68.

-
- 58 De Nooy, A.E.J., Bsemer, A.C., van Bekkum, H., (1994), «*Highly Selective TEMPO Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Polysaccharides*», Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 113, p.165-166.
- 59 Perez, D.S., Montanari, S., Vignon, M.R., (2003), «*TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III*», Biomacromolecules, 4 (3); 1417-1425.
- 60 De Nooy, A.E.J., Bsemer, A.C., van Bekkum, H., (1995), «*Selective Oxidation of Primary Alcohols Mediated by Nitroxyl Radical in Aqueous Solution. Kinetics and Mechanism*», Tetrahedron, 51 (29); 8023-8032.
- 61 De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C., van Bekkum, H., van Dijk, J.A.P.P., Smit, J.A.M., (1996), «*TEMPO-Mediated Oxidation of Pullulan and Influence of Ionic Strength and Linear Charge Density on the Dimensions of the Obtained Polyelectrolyte Chains*», Macromolecules, 29 (20); 6541-6547
- 62 Kato, Y., Matsuo, R., Isogai, A., (2003), «*Oxidation Process of Water-Soluble Starch in TEMPO-Mediated System*», Carbohydrate Polymers, Vol. 51, p.69-75.
- 63 De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C., van Bekkum, H., van Dijk, J.A.P.P., Smit, J.A.M., (1996), «*TEMPO-Mediated Oxidation of Pullulan and Influence of Ionic Strength and Linear Charge Density on the Dimensions of the Obtained Polyelectrolyte Chains*», Macromolecules, 29 (20); 6541-6547.
- 64 «Inota Expert Consulting and Expert Witness Services», (2007), «Experts in Pullulan», En ligne : «<http://www.intota.com/multisearch.asp?strSearchType=all&strQuery=pullulan>» Consulté le 14 mai 2007.
- 65 «Hayashibara International», (2003), «Food ingredients», En ligne : «<http://hayashibara-intl.com/food/pullulan.html>» Consulté le 10 octobre 2007.
- 66 Chang, P.S., Robyt, J.F., (1996), «*Oxidation of Primary Alcohol Groups of Naturally Occuring Polysaccharides with 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidine Oxoammonium Ion*», J. Carbohydrate Chemistry, 15 (7); 819-830.
- 67 Isogai, A., Kato, Y., (1998), «*Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-Mediated Oxidation*», Cellulose, Vol. 5, p.153-164.
- 68 Isogai, A.; Saito, T.; Shibata, I.; Yanagisawa, M.; Kato, Y.; Magara, K.; Habu, N.; (2005), «*TEMPO-Mediated Oxidation of Celluloses*», APPITA Annual Conference and exhibition, Proceedings, Vol. 2, p.237-241.

-
- 69 Le Roux J., Daneault C. Chabot, B; (2005), «*Acidic Groups in TMP Oxidized Fibers by TEMPO to Improve Paper Strength Properties*», Pulp Paper Can., 107 (4); 39-41.
- 70 Sun,B., Gu, C., Ma, J., Liang, B., (2005), «*Kinetic Study On TEMPO-Mediated Selective Oxidation of Regenerated Cellulose*», Cellulose, Vol.12, p.59-66.
- 71 Gomez-Bujedo, S., Fleury, E., Vignon, M.R., (2004), «*Preparation of Cellouronic Acid and Partially Acetylated Cellouronic Acids by TEMPO/NaOCl Oxidation of Water-Soluble Cellulose Acetate*», Biomacromolecules, 5 (2); 565-571.
- 72 Vollhardt, K.P.C., Schore, N.E., (1999), «*Traité de chimie organique*», édité par DeBoeck Université, Paris, Chap.8, p.290.
- 73 Merbouh, N., Bobbitt, J.M., Brückner, C., (2004), «*Preparation of Tetramethylpiperidine-1-Oxoammonium Salts and Their Use as Oxidants in Organic Chemistry. A Review*», Organic Preparations and Procedures International, 36 (1); 1-31.
- 74 Ma, Z., Bobbitt, J.M., (1991), «*Organic Oxoammonium Salt 3. A New Convenient Method of Alcohols to Aldehyde and Ketone*», J. Organic Chemistry, 56 (21); 6110-6114.
- 75 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, Chap.14, p.270.
- 76 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, Chap.10, p.166-167.
- 77 Lassus A., (2000), «*Papermaking Science and Technologie 7: Recycled Fiber and Deinking*», édité par Gottsching et Pakarinen, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol.7, Chap.7, Deinking Chemistry, p.241-263.
- 78 Seth, R.S., (2005), «*Understanding Sheet Extensibility*», Pulp Paper Can., 106 (2); 33-40.
- 79 Seth, R.S., Jantunen, J.T., Moss, C.S., (1989), «*The Effect of Grammage on Sheet Properties*», Appita J., 42 (1); 42-48.
- 80 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1993), «*Préparation des formettes de pâte destinées aux essais optiques*», Normes PAPTAC, Méthode C.5.

-
- 81 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1991), *«Essais physiques des formettes de pâte»*, Normes PAPTAC, Méthode D.12.
- 82 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1984), *«Détermination de la Résistance à la Rupture par Traction des Papiers et Cartons»*, Normes PAPTAC, Méthode D.6H.
- 83 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1993), *«Détermination de la Résistance à l'éclatement du papier»*, Normes PAPTAC, Méthode D.8.
- 84 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1993), *«Détermination de la Résistance au déchirement du Papier, du Carton et des formettes»*, Normes PAPTAC, Méthode D.9.
- 85 The specific Interest Group, (2002), *«Brightness of Pulp, Paper, and Paperboard (Directional Reflectance at 457nm)»*, Tests Method TAPPI, T452 om-02.
- 86 The Optical Properties Committee of the Process Product Quality Division, (1997), *«Determination of Effective Residual Ink Concentration by Infrared Reflectance Measurement»*, Tests Method TAPPI, T567 pm-97.
- 87 Développement durable, environnement et parcs, Québec, (2002), *«25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec : un bilan»* En ligne : [«http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/industrielles/chapitre1.htm#11_obligation»](http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/industrielles/chapitre1.htm#11_obligation) Consulté le 28 mai 2007.
- 88 Gouvernement du Québec, (2006), *«Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers : Loi sur la qualité de l'environnement»*, En ligne : [«http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R12_1.HTM»](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R12_1.HTM), consulté le 28 mai 2007.
- 89 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2006), *«Détermination de la demande biologique en oxygène dans les effluent : Méthodes électrométrique»*, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Méthode MA 315-DBO 1.1.
- 90 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2003), *«Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluent : Méthodes de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le dichromate de potassium»*, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Méthode MA 315-DCO 1.0.

-
- 91 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2003), «*Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : Méthode par détection infrarouge*», Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Méthode MA 300-C 1.0.
- 92 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2006), «*Détermination des solides en suspension totaux et volatiles dans l'eau : Méthode gravimétrique*», Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Méthode MA 104-S.S 1.0.
- 93 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2006), «*Détermination des solides dissous totaux et volatils dans les effluents : Méthode gravimétrique*», Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Méthode MA 115-S.D 1.0.
- 94 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2006), «*Détermination des solides totaux et totaux volatils : Méthode gravimétrique*», Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, Méthode MA 100-S.T 1.0.
- 95 Hart, J.S., (1969), «*Pulp and Paper Manufacture :The Pulping of Wood 2nd edition*», édité par MacDonald and Franklin, McGraw-Hill Book Company, New York, Chap.7, p.281-282.
- 96 Gellerstedt, G., Hardell, H.L., Lindfors, E.L., (1980), «The Reactions of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide. Part IV. Products from the Oxidation of Quinone Model Compounds.», Acta Chemica Scandinavica, Series B: Organic Chemistry and Biochemistry, Vol.B-34, No.9, p.669-673.
- 97 Moldenius, S., (1984), «*The Effects of Peroxide Bleaching on the Strength and Surface Properties of Mechanical Pulping*», J. Pulp Paper Sci., 10 (6); 172-177.
- 98 Waterhouse, J.F., (1992), «*Pulp and Paper Manufacture, Volume 9 : Mill Control & Control Systems : Quality & Testing, Environmental, Corrosion, Electrical 3rd edition*», Edité par : Kouris, M., TAPPI, Atlanta, États-Unis, p.99-130.
- 99 Tasman, J.E., (1992), «*Pulp and Paper Manufacture, Volume 9 : Mill Control & Control Systems : Quality & Testing, Environmental, Corrosion, Electrical 3rd edition*», Edité par : Kouris, M., TAPPI, Atlanta, États-Unis, p.48-84.
- 100 Gurnagul, N., Page, D.H., Seth, R.S., (1990), «*Dry Sheet Properties of Canadian Hardwood Kraft Pulps*», J. Pulp Paper Sci., 16 (1); 36-40.

-
- 101 Seth, R.S., Page, D.H., (1988), «*Fiber Properties and Tearing Resistance*», Tappi J., 71 (2); 103-107.
 - 102 Page, D.H., Seth, R.S., (1980), «*The Elastic Modulus of Paper, The Importance of Fiber Modulus, Bonding, and Fiber Length*», Tappi J., 63 (6); 113-116.
 - 103 Niskanen, K., Kärenlampi, P., (1998), «*Papermaking Science and Technologie 16: Paper Physics*», édité par Niskanen, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol.16, Chap.5, In-plan tensile properties, p.139-186.
 - 104 Heitmann, J.A, Jr, (1992), «*Pulp and Paper Manufacture, Volume 9 : Mill Control & Control Systems : Quality & Testing, Environmental, Corrosion, Electrical 3rd edition*», édité par : Kouris, M., TAPPI, Atlanta, Etats-Unis, p.85-96.
 - 105 Sillence, D.J., Raggers, R.J., Neville, D.C.A., Harvey, D.J., van Meer, G., (2000), «*Assay for the Transbilayer Distribution of Glycolipids : Selective Oxidation of Glucosylceramide to Glucuronylceramide by TEMPO Nitroxyl Radicals*», J. Lipid Res., 41 (8); 1252-1260.
 - 106 Wavefunction, Chemistry at your fingertips, (2007), «Spartan'06 for Windows», En ligne «http://www.wavefun.com/products/windows/Spartan06/win_spartan.html», consulté le 17 octobre 2007.
 - 107 Wangaard, F.F., Williams, D.L., (1970), «*Fiber Length and Fiber Strength in Relation to Tearing Resistance of Hardwood Pulps*», Tappi J., 53 (11); 2153-2154.
 - 108 Burdujan, R., d'Angelo, J., Desmaële, D., Zouhiri, F., Tauc, P., Brochon, J-C., Auclair, C., Mouscadet, J-F., Pernot, P., Tfibel, F., Enescu, M., Fontaine-Aupart, M-P., (2001), «*Spectroscopy and Photophysics of Styrylquinoline-type HIV-1 Integrase Inhibitors and its Oxidized Forms Studied by Steady State and Time Resolved Absorption and Fluorescence*», Physical Chemical Chemical Physics, Vol.3, p.3797-3804.
 - 109 Tamolang, F.N., Wangaard, F.F., Kellogg, R.M., (1968), «*Hardwood Fiber Strength and Pulp-Sheet Properties*», Tappi J., 51 (1); 19-25.
 - 110 Sundberg, K., Thornton, J., Pettersson, C., Holmbom, B., Ekman, R., (1994) «*Calcium-Induced Aggregation of Dissolved and Colloidals Substances in Mechanical Pulp Suspensions*» J. Pulp Pap. Sci, Vol.20, No.11, p.317-322.
 - 111 Ekman, R., Holmbom, B., (1989) «*The Wood Extractive in Alkaline Peroxide Bleaching of Groundwood from Norway Spruce*» Nord. Pulp Pap. Res. J., Vol.4, Iss.3, p.188-191.

-
- 112 Wearing, J.T., Barbe, M.C., Ouchi, M.D., (1985) «The Effect of White-Water Contamination on Newsprint Properties» J. Pulp Pap. Sci., Vol.11, No.4, p.113-121.
- 113 Viollier, E., (1997), «*Cas de pollution physique des eaux, l'industrie des pâtes et papiers*», En ligne «[www.ipgp.jussieu.fr/~viollier/enseignement/PE_2006/\(18\)%20pateapapier_stfrancois.pdf](http://www.ipgp.jussieu.fr/~viollier/enseignement/PE_2006/(18)%20pateapapier_stfrancois.pdf)», consulté le 30 juin 2007.
- 114 Chambre de commerce et d'industrie de Paris, (2006), «*Les polluants d'origine industrielle : critères globaux*», En ligne «<http://www.environnement.ccip.fr/eau/entreprise/polluants-criteres.htm>» Consulté le 1^{er} juillet 2007.

Annexes 1

Dosage de l'hypochlorite de sodium

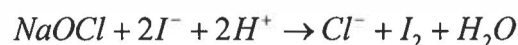
Dans un erlenmeyer de 125 mL, mélanger dans l'ordre :

- 10 mL d'une dilution à 1 % d'hypochlorite de sodium NaOCl
- 20 mL d'eau distillée
- 1 mL d'une solution de KI à 0,5 M
- 2 mL d'une solution de H₂SO₄ à 3 M
- quelques gouttes d'une solution de molybdate d'ammonium à 3%

Puis :

- titrer avec une solution de thiosulfate de sodium étalonnée jusqu'à ce que la coloration soit jaune pâle
- ajouter quelques gouttes d'amidon à 2 % (la couleur devient bleue indigo)
- continuer le titrage jusqu'à ce que la solution devienne transparente

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



On calcule alors la concentration en hypochlorite en mmol/L par la formule suivante :

$$[\text{NaOCl}] = \frac{V_{\text{thio}}(\text{L}) \times C_{\text{thio}}(\text{mol} / \text{L}) \times 100 \times 1000}{10(\text{mL}) \times 2}$$

Annexe 2

Dosage du peroxyde d'hydrogène

Les réactions impliquées dans le dosage sont:



On titre donc l'iode formé avec le thiosulfate de sodium.

1. Diluer 10mL de H_2O_2 commercial dans un ballon volumétrique de 1L avec de l'eau déminéralisée.
2. Pipeter 10mL de cette solution et la déposer dans un erlenmeyer et ajouter :
 - a. 100mL d'eau
 - b. 5mL de H_2SO_4 (4N),
 - c. 5mL de KI (100g/L)
 - d. 2mL de molybdate (30g/L)
3. La solution devrait tourner au rouge.
4. On peut ajouter un peu d'eau déminéralisée pour augmenter le volume si désiré.
5. Titrer la solution avec le thiosulfate de sodium 0,1N jusqu'à ce qu'elle devienne jaune pâle.
6. Ajouter 1mL d'amidon, la solution devient bleu marine.
7. Titrer à nouveau jusqu'à ce que la solution devienne incolore et demeure incolore durant 30 secondes.
8. Faire 3 essais.

Pour calculer la concentration en g/L d'une solution de H_2O_2 commerciale :

$$\text{Conc. (g / L)} = \frac{\text{Vol titrant(thio)}}{\text{Vol Aliquot } \text{H}_2\text{O}_2} \times \text{Normalité thio} \times \text{dilution } \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{fact dilution}$$

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{éq}}{\text{L}} \times \frac{17\text{g}}{\text{éq}} \times 0,1$$

Annexe 3

Résultats du plan expérimental incluant les blanchiments à 3% de peroxyde d'hydrogène.

