

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR  
GENEVIÈVE MASSÉ

BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'UNE PÂTE THERMOMÉCANIQUE  
CATIONISÉE

AVRIL 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

## **Avant-propos**

Le papier a joué un rôle important dans le développement culturel de l'humanité. Indispensable dans le vie moderne, il permet de stocker et de communiquer de l'information. Il sert aussi comme matériau d'emballage et dans l'industrie de la construction.

Depuis quelques années, les plastiques et les médias électroniques livrent une concurrence féroce à l'industrie des pâtes et papiers. Les papetières se doivent de produire des produits de meilleure qualité adaptés à des utilisations spécifiques tout en maintenant le coût de production le plus bas possible et en protégeant l'environnement. Les normes environnementales devenant de plus en plus sévères, les usines ferment leurs circuits d'eau et se tournent vers le recyclage des papiers à cause de la rareté de plus en plus évidente et le coût parfois exorbitant de la pâte vierge.

Ce projet de recherche vise à améliorer les propriétés mécaniques de la pâte thermomécanique tout en réduisant les rejets dans l'environnement.

## Remerciements

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Daniel Montplaisir pour son soutien technique et sa disponibilité tout au long du projet. Je tiens aussi à remercier mes directeurs, les Dr Claude Daneault et Bruno Chabot pour leurs conseils judicieux et leur soutien.

Je remercie aussi l'usine Kruger Trois-Rivières et son personnel qui ont contribué au projet par le prêt d'équipement et leurs précieux conseils.

Mes remerciements vont également aux étudiants à la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné.

Finalement, mes remerciements iront au Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques et la Chaire de recherche du Canada en fabrication de papiers à valeur ajoutée pour avoir contribué financièrement au projet de recherche.

Avril 2004



## Résumé

Les papiers supercalandrés de l'usine Kruger de Trois-Rivières utilisent environ 10 % de pâte Kraft blanchie pour améliorer les propriétés mécaniques de leur papier. Le but de ce projet est de remplacer cette pâte Kraft par de la pâte thermomécanique (PTM) cationique, permettant ainsi de réduire les coûts de production puisque la modification chimique de la pâte thermomécanique peut être effectuée sur place. La forte charge de soude caustique nécessaire au bon fonctionnement de la cationisation cause le jaunissement alcalin de la PTM produisant une blancheur d'environ 40 % ISO. La pâte doit être blanchie à un niveau d'environ 70 % ISO pour servir à fabriquer des papiers supercalandrés. Ce blanchiment a été possible en cationisant seulement 55 % de la pâte qui sera ensuite blanchie au peroxyde d'hydrogène. Ce traitement permet de maintenir la blancheur autour de 70 % ISO tout en améliorant le Scott Bond, la longueur de rupture et l'indice d'éclatement d'environ 30 %. La pâte cationisée à 40 % ISO de blancheur permet de réduire le dosage de polyacrylamide cationique (CPAM) dans les tests de rétention, mais la pâte cationique à 70 % ISO de blancheur ne montre pas de différence significative.

## Mots Clés

Blanchiment, pâte mécanique, cationisation, cationique, amine quaternaire, rétention, peroxyde, blancheur, greffage, propriété, force, design expérimental.

## Table des Matières

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>II</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>III</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>IV</b>
<b>MOTS CLÉS .....</b>	<b>V</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTE DES ÉQUATIONS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>CHAPITRE 1 - INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1    DU BOIS AU PAPIER.....	1
1.1.1 <i>Histoire.....</i>	<i>1</i>
1.1.2 <i>Mise en pâte thermomécanique.....</i>	<i>2</i>
1.1.3 <i>Blanchiment au peroxyde d'hydrogène.....</i>	<i>2</i>
1.1.4 <i>Constitution du bois .....</i>	<i>4</i>
1.2    CHARGES NÉGATIVES SUR LA PÂTE THERMOMÉCANIQUE BLANCHIE .....	7
1.3    PROBLÉMATIQUES .....	8
1.4    LA CATIONISATION.....	9
<b>CHAPITRE 2 - MATÉRIELS ET MÉTHODES.....</b>	<b>18</b>
2.1    CARACTÉRISTIQUES D'UN AGENT CATIONISANT .....	18
2.2    TRAITEMENTS CHIMIQUES .....	18
2.2.1 <i>Cationisation.....</i>	<i>18</i>

2.2.2	<i>Blanchiment au peroxyde d'hydrogène</i> .....	19
2.2.3	<i>Essais de rétention</i> .....	20
2.3	PRÉPARATION D'UN PLAN D'EXPÉRIENCES .....	20
2.3.1	<i>Plan d'expérience du type Doehlert</i> .....	21
2.3.2	<i>Plan d'expérience du type composite centré</i> .....	22
2.3.3	<i>Design de mélange</i> .....	23
2.4	ANALYSE DES ÉCHANTILLONS .....	23
2.4.1	<i>Propriétés mécaniques</i> .....	23
2.4.2	<i>Propriétés optiques</i> .....	23
2.4.3	<i>Charge cationique</i> .....	24
2.4.4	<i>Demande cationique</i> .....	26
2.4.5	<i>Taux de cendres</i> .....	29
<b>CHAPITRE 3 - RÉSULTATS</b> .....		<b>30</b>
3.1	CATIONISATION .....	30
3.2	CATIONISATION ET BLANCHIMENT – 1 ÉTAPE .....	36
3.3	CATIONISATION ET BLANCHIMENT AVEC LAVAGE .....	42
3.4	CATIONISATION ET BLANCHIMENT SANS LAVAGE ENTRE LES ÉTAPES – ESSAIS PRÉLIMINAIRES .....	45
3.4.1	<i>Effet du temps de rétention et de la charge de caustique</i> .....	45
3.4.2	<i>Effet du pourcentage de pâte à cationiser</i> .....	47
3.5	CATIONISATION ET BLANCHIMENT SANS LAVAGE ENTRE LES ÉTAPES – OPTIMISATION DU POURCENTAGE DE PÂTE À CATIONISER .....	53
3.6	CATIONISATION ET BLANCHIMENT SANS LAVAGE ENTRE LES ÉTAPES – OPTIMISATION DE LA CHARGE CATIONIQUE POUR UNE BLANCHEUR ÉLEVÉE .....	64
3.6.1	<i>Condition 1 : Temps court, RTA bas</i> .....	64
3.6.2	<i>Condition 2 : Temps long, RTA élevé</i> .....	77
3.7	CATIONISATION ET BLANCHIMENT SANS LAVAGE ENTRE LES ÉTAPES – PRÉPARATION DE LA PÂTE EN VUE DE FAIRE DES FEUILLES CONTENANT DE LA PTMB, PTMC, KRAFT ET DES PIGMENTS (GLAISE) POUR DES ESSAIS DE RÉTENTION.....	88

3.7.1	<i>Fabrication des pâtes</i> .....	89
3.7.2	<i>Analyse des feuilles</i> .....	89
3.8	RÉTENTION.....	97
3.9	CONDITION OPTIMALE DE CATIONISATION ET DE BLANCHIMENT.....	101
3.10	ÉTUDE ÉCONOMIQUE.....	102
<b>CHAPITRE 4 - CONCLUSIONS</b> .....		<b>105</b>
<b>CHAPITRE 5 - BIBLIOGRAPHIE</b> .....		<b>108</b>
<b>ANNEXE 1 – CALCUL DU RATIO TOTAL ALCALI (RTA)</b> .....		<b>110</b>

## Liste des Figures

Figure 1.1	Fabrication d'un Papyrus selon la méthode égyptienne.....	1
Figure 1.2	Schéma d'une installation de PTM.....	3
Figure 1.3	Structure du DTPA (Diéthylènetriaminepentaacétique acide).....	4
Figure 1.4	Enchaînement d'unités cellobiose.....	5
Figure 1.5	Exemple d'hémicellulose.....	6
Figure 1.6	Unités constituanes de la lignine.....	6
Figure 1.7	Structure modèle d'une lignine de bois mou.....	7
Figure 1.8	pH de dissociation des groupements présents à la surface de la fibre.....	8
Figure 1.9	Réaction de Peeling lors d'un blanchiment en milieu alcalin.....	8
Figure 1.10	Groupements cationiques liés aux hydrates de carbone forment des éthers.....	10
Figure 1.11	Réaction de cationisation.....	10
Figure 1.12	Double couche électronique.....	11
Figure 1.13	Potentiel (en valeur absolue) selon la distance.....	12
Figure 1.14	Potentiel $\zeta$ et potentiel de surface selon le niveau d'ions dans la solution. À gauche, dans l'eau fraîche, à droite, dans une solution d'ions.....	13
Figure 1.15	Répulsion électrostatique.....	14
Figure 1.16	Barrière d'énergie avec et sans compression de la double couche électronique.....	15
Figure 1.17	Agglomération de fibres cationiques, régulières et de pigments.....	15
Figure 1.18	Floculation de fibres et de pigments en présence d'un polymère cationique.....	16
Figure 1.19	Liens électrostatiques entre deux fibres.....	16
Figure 1.20	Liaisons hydrogène entre l'eau et la cellulose.....	17
Figure 2.1	Cuboctaèdre de Doehlert.....	21
Figure 2.2	Plan d'expérience du type composite centré.....	22
Figure 2.3	Vue tridimensionnelle des coordonnées de couleur L, a et b.....	24
Figure 2.4	Particle Charge Detector 02 de Mutek (PCD).....	24
Figure 2.5	Cellule du PCD.....	25

Figure 2.6	Courant d'écoulement produit par la déformation du nuage diffus de contre-ions.....	26
Figure 2.7	Système de potentiel Zeta de Mütek (SZP). ....	26
Figure 2.8	Potentiel Zeta en fonction du volume de poly-DADMAC.....	27
Figure 2.9	Schéma du SZP.....	28
Figure 2.10	Entre les électrodes du SZP.....	28
Figure 3.1	Schéma de la réaction de cationisation.....	30
Figure 3.2	Diagramme de Pareto pour les designs 1 et 2. ....	31
Figure 3.3	Effets principaux pour les designs 1 et 2.....	32
Figure 3.4	Surface de réponse pour les designs 1 et 2.....	32
Figure 3.5	Diagramme de Pareto pour le design 3. ....	33
Figure 3.6	Effets principaux pour le design 3.....	34
Figure 3.7	Surface de réponse pour le design 3.....	34
Figure 3.8	Schéma de la réaction de cationisation et de blanchiment. ....	36
Figure 3.9	Diagramme de Pareto pour la blancheur. ....	38
Figure 3.10	Effets principaux pour la blancheur.....	38
Figure 3.11	Effets principaux pour la blancheur.....	38
Figure 3.12	Surface de réponse pour la blancheur.....	39
Figure 3.13	Diagramme de Pareto pour la charge cationique.....	39
Figure 3.14	Effets principaux pour la charge cationique.....	40
Figure 3.15	Surface de réponse pour la charge cationique.....	40
Figure 3.16	Diagramme de Pareto pour la demande cationique. ....	41
Figure 3.17	Effets principaux pour la demande cationique.....	41
Figure 3.18	Surface de réponse pour la demande cationique.....	42
Figure 3.19	Schéma de la réaction avec lavage entre les étapes.....	42
Figure 3.20	Schéma de la réaction sans lavage entre les étapes.....	45
Figure 3.21	Schéma de la réaction de la pâte à cationiser.....	47
Figure 3.22	Blancheur pour différents pourcentages de pâte à cationiser.....	48
Figure 3.23	Indice d'éclatement pour différents pourcentages de pâte à cationiser...	49
Figure 3.24	Longueur de rupture pour des pourcentages de pâte à cationiser.....	49

Figure 3.25	Indice de déchirure pour des pourcentages de pâte à cationiser.....	50
Figure 3.26	Scott Bond pour différents pourcentages de pâte à cationiser.....	50
Figure 3.27	Charge cationique pour différents pourcentages de pâte à cationiser. ...	51
Figure 3.28	Demande cationique pour des pourcentages de pâte à cationiser.....	51
Figure 3.29	Rétention première passe totale pour différents pourcentages de pâte à cationiser. ....	53
Figure 3.30	Cationisation et blanchiment sans lavage entre les étapes. ....	54
Figure 3.31	Diagramme de Pareto pour la blancheur. ....	55
Figure 3.32	Effets principaux pour la blancheur.....	55
Figure 3.33	Surface de réponse pour la blancheur.....	56
Figure 3.34	Diagramme de Pareto pour l'indice d'éclatement.....	56
Figure 3.35	Effets principaux pour l'indice d'éclatement. ....	57
Figure 3.36	Surface de réponse pour l'indice d'éclatement.....	57
Figure 3.37	Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture. ....	58
Figure 3.38	Effets principaux pour la longueur de rupture.....	58
Figure 3.39	Surface de réponse pour la longueur de rupture.....	59
Figure 3.40	Diagramme de Pareto pour l'indice de déchirure.....	59
Figure 3.41	Effets principaux pour l'indice de déchirure. ....	60
Figure 3.42	Interactions pour la déchirure.....	60
Figure 3.43	Surface de réponse pour l'indice de déchirure.....	60
Figure 3.44	Diagramme de Pareto pour le Scott Bond. ....	61
Figure 3.45	Effets principaux pour le Scott Bond.....	61
Figure 3.46	Surface de réponse pour le Scott Bond.....	62
Figure 3.47	Diagramme de Pareto pour la charge cationique.....	62
Figure 3.48	Effets principaux pour la charge cationique. ....	63
Figure 3.49	Surface de réponse pour la charge cationique.....	63
Figure 3.50	Schéma pour un temps de cationisation court et un RTA bas suivi d'un stage blanchiment.....	65
Figure 3.51	Diagramme de Pareto pour la blancheur. ....	66
Figure 3.52	Effets principaux pour la blancheur.....	66



Figure 3.53	Surface de réponse pour la blancheur.....	67
Figure 3.54	Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture. ....	67
Figure 3.55	Effets principaux pour la longueur de rupture.....	68
Figure 3.56	Surface de réponse pour la longueur de rupture.....	68
Figure 3.57	Diagramme de Pareto - Indice d'éclatement.....	69
Figure 3.58	Effets principaux pour l'indice d'éclatement. ....	69
Figure 3.59	Surface de réponse pour l'indice d'éclatement. ....	69
Figure 3.60	Diagramme de Pareto pour l'indice de déchirure.....	70
Figure 3.61	Effets principaux pour l'indice de déchirure. ....	71
Figure 3.62	Interactions pour l'indice de déchirure. ....	71
Figure 3.63	Surface de réponse pour l'indice de déchirure.....	71
Figure 3.64	Diagramme de Pareto pour le Scott Bond. ....	72
Figure 3.65	Effets principaux pour le Scott Bond.....	72
Figure 3.66	Surface de réponse pour le Scott Bond.....	73
Figure 3.67	Diagramme de Pareto pour la charge cationique.....	73
Figure 3.68	Effets principaux pour la charge cationique. ....	74
Figure 3.69	Surface de réponse pour la charge cationique.....	74
Figure 3.70	Diagramme de Pareto pour la demande cationique. ....	75
Figure 3.71	Effets principaux pour la demande cationique.....	75
Figure 3.72	Surface de réponse pour la demande cationique.....	75
Figure 3.73	Schéma de la réaction. ....	77
Figure 3.74	Diagramme de Pareto pour la blancheur. ....	78
Figure 3.75	Effets principaux pour la blancheur.....	78
Figure 3.76	Surface de réponse pour la blancheur.....	79
Figure 3.77	Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture. ....	79
Figure 3.78	Effets principaux pour la longueur de rupture.....	80
Figure 3.79	Surface de réponse pour la longueur de rupture.....	80
Figure 3.80	Diagramme de Pareto pour l'indice d'éclatement.....	81
Figure 3.81	Effets principaux pour l'indice d'éclatement. ....	81
Figure 3.82	Surface de réponse pour l'indice d'éclatement. ....	81

Figure 3.83	Diagramme de Pareto pour l'indice de déchirure.....	82
Figure 3.84	Effets principaux pour l'indice de déchirure.....	82
Figure 3.85	Interactions pour l'indice de déchirure.....	83
Figure 3.86	Surface de réponse pour l'indice de déchirure.....	83
Figure 3.87	Diagramme de Pareto pour le Scott Bond.....	84
Figure 3.88	Effets principaux pour le Scott Bond.....	84
Figure 3.89	Surface de réponse pour le Scott Bond.....	84
Figure 3.90	Diagramme de Pareto pour la charge cationique.....	85
Figure 3.91	Effets principaux pour la charge cationique.....	85
Figure 3.92	Surface de réponse pour la charge cationique.....	86
Figure 3.93	Diagramme de Pareto pour la demande cationique.....	86
Figure 3.94	Effets principaux pour la demande cationique.....	87
Figure 3.95	Surface de réponse pour la demande cationique.....	87
Figure 3.96	Surface de réponse estimée pour la blancheur.....	90
Figure 3.97	Contours de la surface de réponse estimée pour la blancheur.....	90
Figure 3.98	Surface de réponse estimée pour la longueur de rupture.....	91
Figure 3.99	Surface de réponse estimée pour la longueur de rupture.....	91
Figure 3.100	Surface de réponse estimée pour l'indice d'éclatement.....	92
Figure 3.101	Contours de la surface de réponse estimée pour l'indice d'éclatement....	92
Figure 3.102	Surface de réponse estimée pour l'indice de déchirure.....	93
Figure 3.103	Contours de la surface de réponse pour l'indice de déchirure.....	93
Figure 3.104	Surface de réponse estimée pour le Scott Bond.....	94
Figure 3.105	Contours de la surface de réponse pour le Scott Bond.....	94
Figure 3.106	Rétention première passe totale pour la pâte thermomécanique non traitée.....	97
Figure 3.107	Rétention première passe totale pour un mélange de 90% de pâte thermomécanique et 10 % de pâte Kraft blanchie.....	97
Figure 3.108	Rétention première passe totale pour une mélange de 33 % de pâte thermomécanique non traitée et de 66 % de pâte thermomécanique cationisée.....	98

<i>Figure 3.109</i>	<i>Rétention première passe totale pour un mélange de 33 % de pâte thermomécanique et 66% de PTM cationisée. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 3.110</i>	<i>Rétention première passe totale pour de la pâte thermomécanique blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 3.111</i>	<i>Rétention première passe totale pour de la pâte cationisée en présence de 1 kg/tonne de coagulant.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 3.112</i>	<i>Rétention première passe totale pour un mélange de 75% de PTM cationisée et de 25% de PTM blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 3.113</i>	<i>Rétention première passe totale d'un mélange de 50 % de PTM cationisée et de 50 % de PTM blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant..</i>	<i>100</i>
<i>Figure 3.114</i>	<i>Rétention première passe totale pour un mélange de 25 % de PTM cationisée et de 75% de PTM blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant...</i>	<i>100</i>

## Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Conditions optimales de cationisation. ....	19
Tableau 2.2	Matrice de Doehlert à 3 facteurs obtenue à partir de la matrice à 2 facteurs. ....	22
Tableau 3.1	Niveaux du design 1.....	31
Tableau 3.2	Niveaux du design 2.....	31
Tableau 3.3	Niveaux du design 3.....	33
Tableau 3.4	Propriétés physiques pour le design 3.....	35
Tableau 3.5	Conditions expérimentales du design 4.....	37
Tableau 3.6	Conditions de cationisation et de blanchiment. ....	43
Tableau 3.7	Résultats de la cationisation et du blanchiment avec lavage. ....	44
Tableau 3.8	Conditions de cationisation, de blanchiment et résultats.....	46
Tableau 3.9	Conditions de cationisation et de blanchiment. ....	48
Tableau 3.10	Résumé des propriétés.....	52
Tableau 3.11	Variables du design expérimental. ....	54
Tableau 3.12	Conditions optimales. ....	64
Tableau 3.13	Conditions de cationisation et de blanchiment pour la condition 1.....	65
Tableau 3.14	Conditions optimales.....	76
Tableau 3.15	Conditions de cationisation et de blanchiment pour la condition 2.....	77
Tableau 3.16	Conditions optimales.....	88
Tableau 3.17	Conditions de cationisation et de blanchiment. ....	89
Tableau 3.18	Mélange de pâte pour obtenir des propriétés optiques et mécaniques optimales.....	95
Tableau 3.19	Propriétés optiques et mécaniques associées au mélange de pâte.....	95
Tableau 3.20	Propriétés mécaniques d'un mélange de pâte sans pâte Kraft.....	96
Tableau 3.21	Variation du pourcentage de pâte Kraft dans des mélanges de pâte.....	96
Tableau 3.22	Conditions optimales pour la cationisation de la PTM.....	101
Tableau 3.23	Propriétés optiques et physiques de la PTM cationisée et blanchie.....	102
Tableau 3.24	Coût des matières premières.....	102

<i>Tableau 3.25 Coût pour produire une tonne de pâte thermomécanique cationisée et blanchie. ....</i>	<i>103</i>
<i>Tableau 3.26 Propriétés mécaniques et coûts reliés à la production de PTM blanchie avec différents pourcentages de pâte Kraft blanchie. ....</i>	<i>104</i>

## Liste des Équations

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{Éq. 1.1} \dots\dots\dots 3$$

$$H_2O_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OOH^- \quad \text{Éq. 1.2} \dots\dots\dots 3$$

$$H_2O_2 + NaOH \rightarrow NaOOH + H_2O \quad \text{Éq. 1.3} \dots\dots\dots 4$$

$$NaOOH \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{Éq. 1.4} \dots\dots\dots 4$$

$$Charge = \frac{\left( \frac{PVSK(g) * Filtrat(mL)}{H_2O(g)} * 0.001N - polyDADMAC(mL) * 0.0001N \right)}{Pâte sèche(g) * Filtrat(mL)} * 1000 * H_2O(g) \quad \text{Éq. 2.1} \dots\dots\dots 25$$

$$Demande = \frac{Vol. \text{ à } \zeta_0 * Conc. polyDADMAC * 1000}{masse sèche pâte} \quad \text{Éq. 2.2} \dots\dots\dots 27$$

$$\zeta = \frac{UsL\eta}{\Delta PQ\epsilon\epsilon_0 R} \quad \text{Éq. 2.3} \dots\dots\dots 28$$

## Liste des Abréviations

AC	Agent cationisant
CB	Pâte cationisée et blanchie
CHPTMAC	3-chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride
CO	Condition optimale
Conc.	Concentration
COOH	Fonction acide carboxylique
DTPA	Diéthylènetriaminepentaacétate de sodium
g	gramme
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
ISO	International Standard Organisation
kg	kilogramme
L	litre
mL	millilitre
mmole	millimole
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Silicate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
OH	Fonction hydroxyle
PCD	Particle Charge Detector
PD	Pâte de départ
pH	Potentiel hydrogène
Poly-DADMAC	Poly diallyl dimethyl ammonium chloride
PTM	pâte thermomécanique
PTMB	Pâte thermomécanique blanchie
PTMC	Pâte thermomécanique cationisée
PTMCB	Pâte thermomécanique cationisée et blanchie
PVSK	Polyvinyl sulfonic acid potassium salt
R'-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Sel d'amine quaternaire

RPPT	Rétention de première passe totale
SZP	System Zeta Potential
$\zeta$	Potentiel Zeta
$\zeta_0$	Potentiel Zeta valant zéro



## Chapitre 1 - Introduction

Ce projet s'inscrit directement dans une optique d'application industrielle reliée au monde des pâtes et papiers. Pour demeurer concurrentielle, l'industrie des pâtes et papiers se doit de produire un meilleur papier à moindre coût. Dans ce cas, la valorisation des pâtes à haut rendement est une avenue intéressante. Le problème des pâtes mécaniques blanchies réside dans le fait que les propriétés optiques et mécaniques sont de beaucoup inférieures à celles de la pâte Kraft blanchie. L'amélioration de la résistance à l'éclatement et de la longueur de rupture permettrait de remplacer les pâtes Kraft par des pâtes à haut rendement pour certaines applications comme le papier journal. De plus, l'ajout de charges positives directement sur les fibres permettrait de diminuer ou même d'éliminer complètement les agents de rétention nécessaire pour capter les déchets anioniques et les agents de remplissage. La prochaine section se veut une introduction au domaine des pâtes et papiers.

### 1.1 Du bois au papier

#### 1.1.1 Histoire

Les égyptiens furent les premiers à utiliser une plante, le papyrus, pour fabriquer du papier 3000 ans avant notre ère (Figure 1.1). Ils taillaient la moelle du papyrus, la tressaient et la pressaient pour former une feuille de papier.

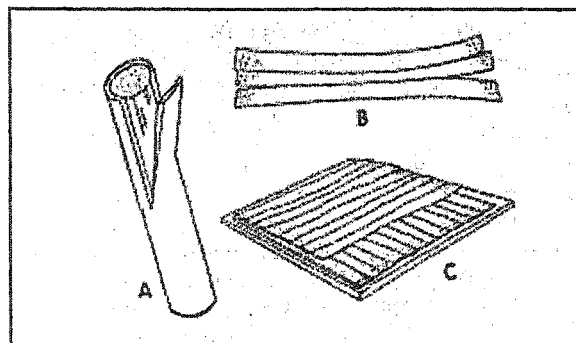


Figure 1.1 Fabrication d'un Papyrus selon la méthode égyptienne.

L'écorce de mûrier a permis aux chinois de fabriquer la première vraie pâte à papier en faisant bouillir et en battant ses fibres. La pâte était mise en suspension dans l'eau puis une toile de fibres de bambou dans un cadre de bois permettait la formation de la feuille. La cellulose du bois fut proposée en 1729 par René Antoine Réaumur pour la fabrication du papier. La pâte mécanique de bois fut préparée en laboratoire pour la première fois par Charles Fenerty en 1838 à Halifax.

### **1.1.2 Mise en pâte thermomécanique**

De nos jours, les procédés de fabrication ont beaucoup évolués mais les principes de base restent les mêmes. Le procédé de mise en pâte thermomécanique permet de produire une pâte ayant une bonne résistance à la déchirure destinée au papier journal. Les copeaux de bois sont chauffés à la vapeur avant et pendant le raffinage. Un procédé de mise en pâte thermomécanique signifie qu'il y a étuvage préalable des copeaux à une température supérieure à 100°C, que le premier stade de raffinage a lieu à une température supérieure à 100°C et que le deuxième stade de raffinage a lieu à pression atmosphérique. L'étuvage permet de ramollir les copeaux ce qui aide au défibrage, produisant ainsi une plus grande quantité de fibres longues et moins de bûchettes. Ce sont des copeaux de sapin baumier et d'épinette noire servent de matière première à la fabrication de la pâte thermomécanique à l'usine Kruger de Trois-Rivières. La Figure 1.2 présente un schéma d'un plan de mise en pâte thermomécanique de la compagnie Champion International à Bucksport au Maine [1].

### **1.1.3 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène**

La PTM écrue a une blancheur de 58 %, ISO, ce qui n'est pas suffisant pour le papier supercalandré. De plus, l'utilisation d'hydroxyde de sodium lors de la cationisation a comme effet secondaire le jaunissement de la pâte, il faut donc blanchir cette pâte. Pour l'usine Kruger de Trois-Rivières, l'agent de blanchiment privilégié est le peroxyde

d'hydrogène. Compte tenu que la pâte est cationisée, on utilise une séquence peroxyde pour atteindre une blancheur de 70-72 % ISO.

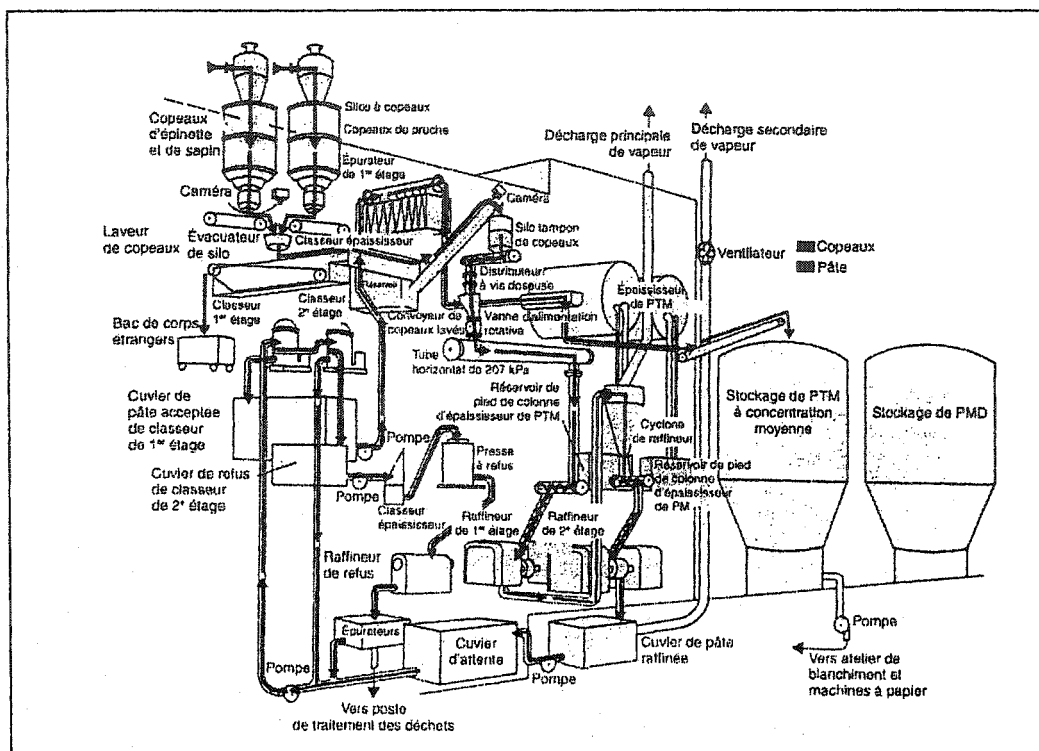


Figure 1.2 Schéma d'une installation de PTM.

L'activité du peroxyde d'hydrogène vient du fait qu'il peut être réduit et émettre 2 électrons (Équation 1.1) [2].



En solution aqueuse, le peroxyde se dissocie (Équation 1.2).



L'ion perhydroxyle ainsi formé  $OOH^-$  est responsable de l'action blanchissante du peroxyde. Le pH utilisé lors du blanchiment est un pH de 11 pour assurer la stabilité de l'ion perhydroxyle [3]. Une trop grande alcalinité est néfaste pour le blanchiment puisque le peroxyde a tendance à se décomposer en milieu alcalin (Équation 1.3 et Équation 1.4).

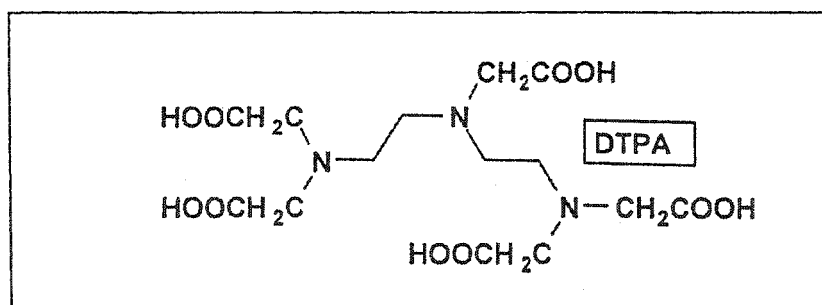


Éq. 1.3



Éq. 1.4

La production d'oxygène lors de cette décomposition produit le noircissement de la pâte. Il devient donc très important de trouver un ratio peroxyde – hydroxyde de sodium qui convient à la cationisation et au blanchiment. Pour éviter la présence de métaux qui causent eux aussi la décomposition du peroxyde, la pâte est préalablement traitée au DTPA (Diéthylènetriaminepentaacétique acide) (Figure 1.3). L'addition de silicate de sodium permet de contrôler le taux d'alcalinité (effet tampon). La consistance, la température et le temps de réaction ont été prédéterminés par les conditions de blanchiment de l'usine : à l'entrée de la tour de blanchiment, la pâte a une consistance de 11% et une température de 75°C. Pour ce qui est du temps de latence, la tour a une capacité de 3 heures. Suite au blanchiment, la pâte sera neutralisée avec du métabisulfite de sodium à un pH de 5.5 puis elle sera lavée.



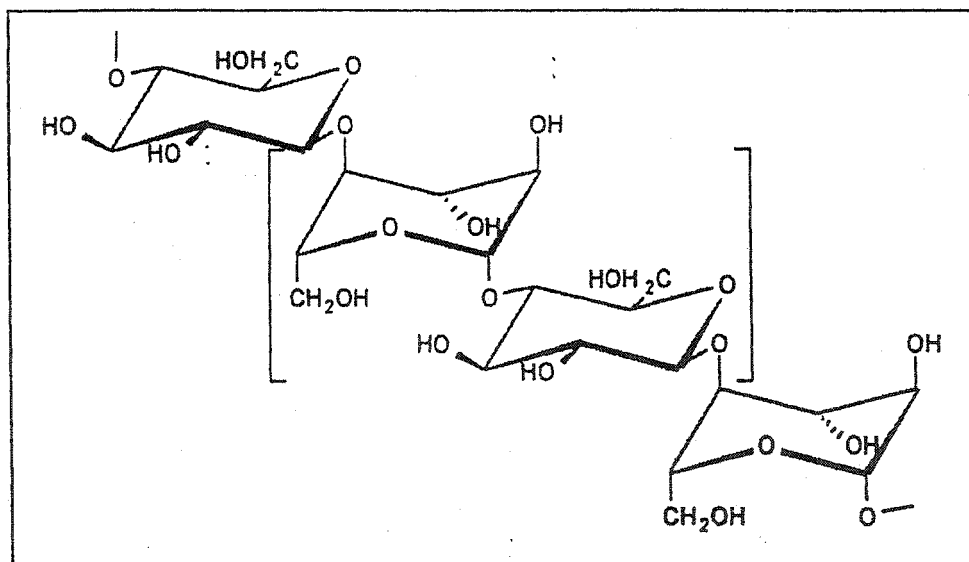
**Figure 1.3 Structure du DTPA (Diéthylènetriaminepentaacétique acide)**

Pour s'assurer d'avoir un blanchiment adéquat, le ratio total alcali (Annexe 1) doit se situer entre 0.8 et 1.0. Le RTA prend en considération la charge d'hydroxyde et de silicate de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

#### 1.1.4 Constitution du bois

Le bois est constitué de trois éléments principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [4]. La cellulose est constituée d'unités d'anhydroglucose liées entre elles par

des liens  $\beta$ -glycosidiques ce qui correspond à la structure du  $\beta$ -cellobiose (Figure 1.4). Ces liens trans lui confèrent une forme linéaire. La cellulose se place en strates pour former les microfibrilles. Lorsque les molécules sont bien ordonnées et forment un cristal, on est en présence de cellulose cristalline. Ce type de cellulose donne la résistance à la rupture. Lorsque les molécules de cellulose sont désordonnées, on est en présence de cellulose amorphe. Ces zones amorphes sont responsables de la flexibilité, de l'allongement et du gonflement des fibres en présence d'un liquide polaire comme l'eau. Les réactions de la cellulose sont celles qui sont caractéristiques des alcools puisque les groupements réactifs présents sur la cellulose sont des alcools primaires et secondaires. Les résineux contiennent environ 48 % de cellulose.



**Figure 1.4** Enchaînement d'unités cellobiose.

Le rôle des hémicelluloses (Figure 1.5) est de tenir ensemble les différents feuillets de cellulose. L'hémicellulose est un polymère mixte de pentoses, d'hexoses et d'acides uroniques qui peut être linéaire ou ramifié.

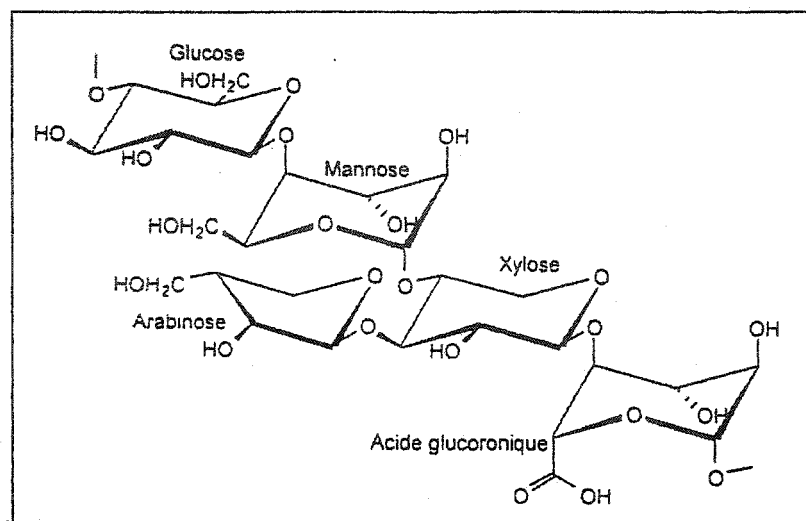


Figure 1.5 Exemple d'hémicellulose

Les groupements acides carboxyliques des hémicelluloses sont responsables des charges négatives que l'on retrouve dans une suspension fibreuse. Les résineux contiennent environ 31 % d'hémicelluloses, composées en majorité d'hexoses.

La lignine n'a pas une structure vraiment définie. Elle se compose de trois unités : la guaïacyle, la syringyle et la p-hydroxyphényle (Figure 1.6) qui sont liées selon le modèle de la Figure 1.7 [5].

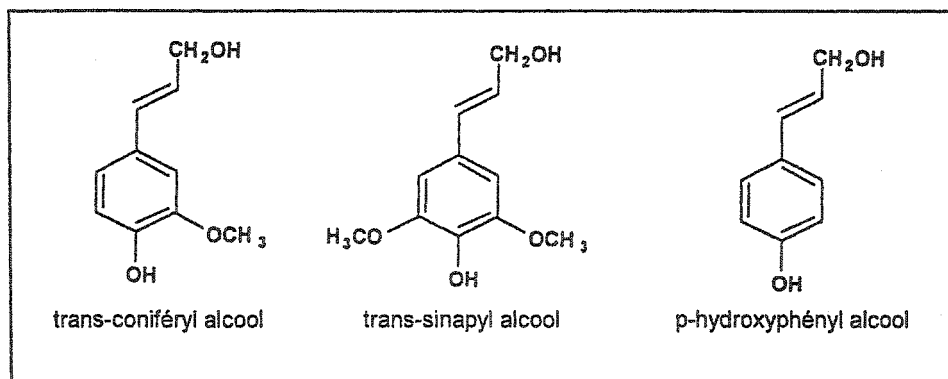


Figure 1.6 Unités constitutantes de la lignine.

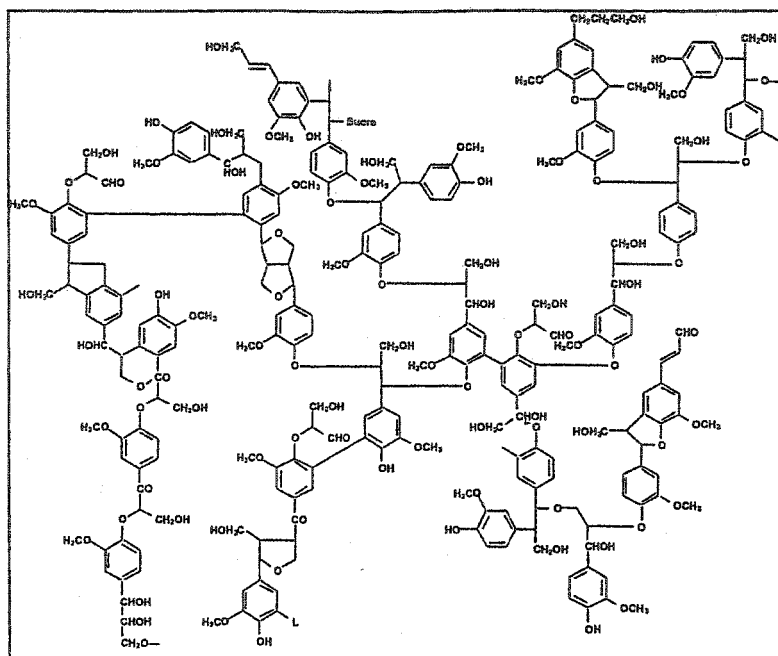


Figure 1.7 Structure modèle d'une lignine de bois mou.

La lignine constitue la lamelle mitoyenne et a comme rôle de tenir ensemble les fibres. Elle est sensible à divers types d'agents chimiques et présente un point de ramollissement vers 180°C. La lignine compose environ 37 % du bois.

## 1.2 Charges négatives sur la pâte thermomécanique blanchie

Les charges négatives de la pâte thermomécanique proviennent des groupements carboxyliques présents sur les hémicelluloses. En effet, à un pH d'environ 7, seuls les acides carboxyliques sont dissociés. Les OH phénoliques se dissocient à un pH de 8 et les OH provenant des sucres à un pH de 12 (Figure 1.8) [6]. Les charges négatives proviennent aussi des acides carboxyliques de la réaction de Peeling (Figure 1.9) qui a lieu sur la cellulose et les hémicelluloses lors d'un blanchiment en milieu alcalin [7]. Lors d'un blanchiment au peroxyde, il y a formation de COOH par oxydation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine résiduelle. Les acides résiniques et gras des matières extractibles peuvent aussi contenir des groupements acides carboxyliques.

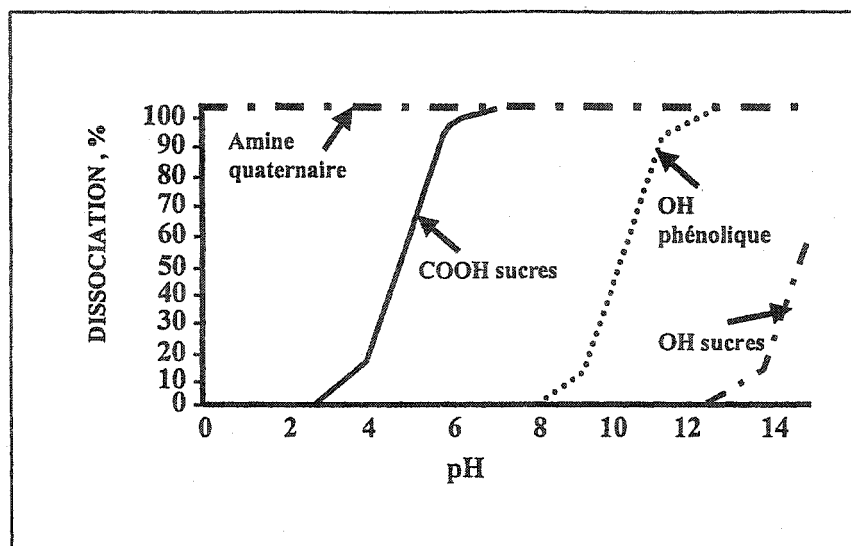


Figure 1.8 pH de dissociation des groupements présents à la surface de la fibre.

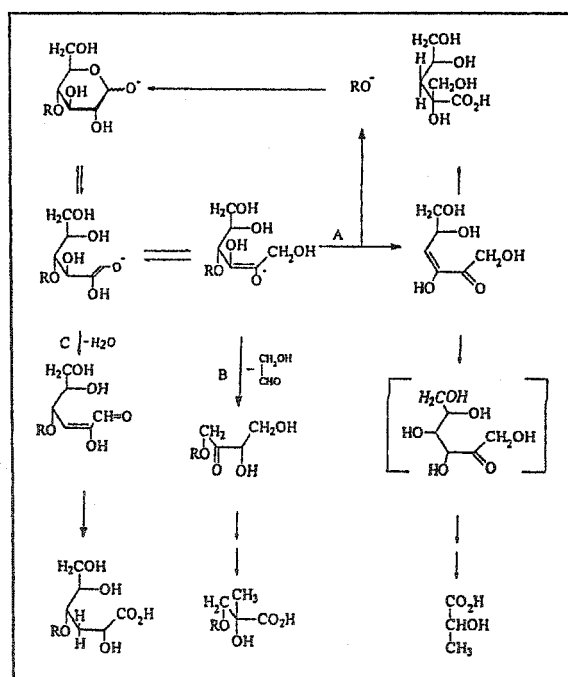


Figure 1.9 Réaction de Peeling lors d'un blanchiment en milieu alcalin.

### 1.3 Problématiques

Pour augmenter les propriétés mécaniques, l'ajout d'environ 10 à 15 % de pâte Kraft blanchie est nécessaire pour atteindre les propriétés telles la longueur de rupture, l'indice



de déchirure et l'indice d'éclatement à un niveau acceptable. De plus, la pâte Kraft blanchie peut contribuer à améliorer la blancheur finale de quelques points ISO. L'amidon cationique sert à augmenter la résistance mécanique des papiers mais tout comme la pâte Kraft, son utilisation est limitée due aux coûts qui s'ensuivent.

L'ajout d'un polymère cationique avant la caisse d'arrivée permet la rétention des fines et des pigments. L'utilisation de ce type de produit demande un suivi régulier afin d'éviter un surdosage pouvant provoquer une surfloculation qui nuirait à la formation de la feuille. De plus, un suivi par titrage colloïdal est nécessaire afin d'éviter une surcharge cationique du système.

Une surcharge rendrait le système cationique et amènerait la répulsion des particules ce qui nuirait à la floculation des fines et des pigments et nécessite l'arrêt du polymère afin de réduire la quantité de charges cationiques jusqu'au retour à l'équilibre du système.

L'utilisation de pâte Kraft est particulièrement coûteuse et l'addition d'agent de rétention nécessite un contrôle attentif afin d'éviter le surdosage. Le greffage sur les fibres des groupements cationiques qui augmenteront les propriétés mécaniques en rendant les forces électrostatiques attractives au lieu de répulsives permettrait de réduire la consommation d'agent de rétention et de pâte Kraft.

Les forces de Van der Waals bénéficieront aussi de la cationisation : les groupements cationiques permettront plus d'attractions entre dipôles. La réaction de cationisation sera expliquée dans la prochaine section.

#### **1.4 La cationisation**

Tel que mentionné précédemment, la cationisation est un ajout de charges positives sur une fibre. Tel qu'illustré à la Figure 1.10, seulement une fraction des groupements carboxyliques réagit avec l'agent cationisant.

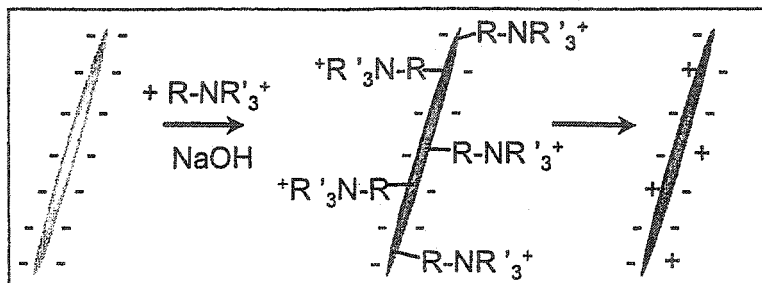


Figure 1.10 Groupements cationiques liés aux hydrates de carbone forment des éthers.

Le cationisant est un sel d'amine quaternaire qui se lie à la fibre selon la réaction de la Figure 1.11. Cette réaction est normalement utilisée pour fabriquer de l'amidon cationique. Elle a été utilisée par Erich Gruber [8] pour la cationisation de la pâte chimique.

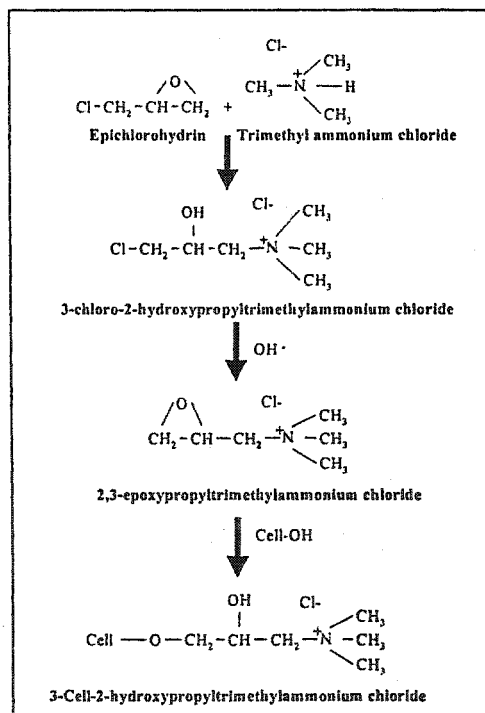


Figure 1.11 Réaction de cationisation.

Le remplacement d'une fraction des groupements hydroxyles sur une fibre affectera la chimie de surface. La substitution ne rendra pas nécessairement la fibre positive, mais elle va au moins la rendre moins négative.

La Figure 1.12 est une représentation de la double couche électronique autour d'une particule négative. La partie de gauche montre le changement de densité autour de la particule. Plus on s'éloigne de la particule, plus la densité de charges diminue. La partie droite de la figure montre la distribution des co-ions négatifs (en noir) et des contre-ions positifs (en blanc). La couche de Stern, la première couche autour de la particule négative, est composée uniquement de contre-ions positifs. La couche diffuse (ou couche de Gouy-Chapman) contient une majorité de particules positives.

Le potentiel  $\zeta$  peut être défini comme le potentiel mesuré au plan de glissement, entre la couche de Stern et la couche diffuse. Après la couche diffuse, il y a autant de particules positives que négatives puisque les ions sont en équilibre avec la solution.

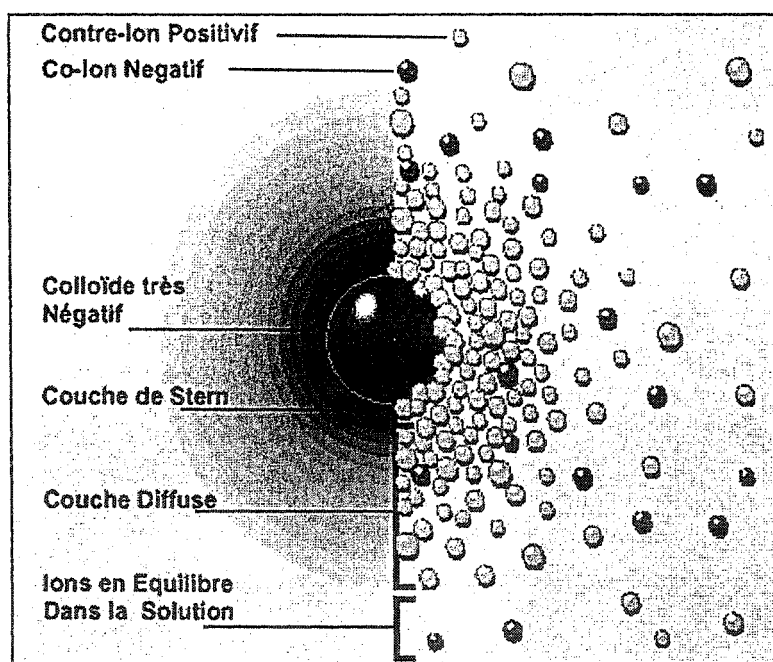


Figure 1.12 Double couche électronique.

La substitution des fonctions hydroxyles par des amines quaternaires devrait abaisser le potentiel de surface et amener le potentiel  $\zeta$  près de zéro ou même positif si le niveau de cationisation est très élevé. La Figure 1.13 illustre bien ce phénomène: la courbe supérieure montre le potentiel de surface et le potentiel  $\zeta$  d'une fibre normale et la courbe du

bas pour une fibre cationisée. Pour une fibre cationisée, le potentiel de surface et le potentiel  $\zeta$  sont moins négatifs que pour une fibre non cationisée.

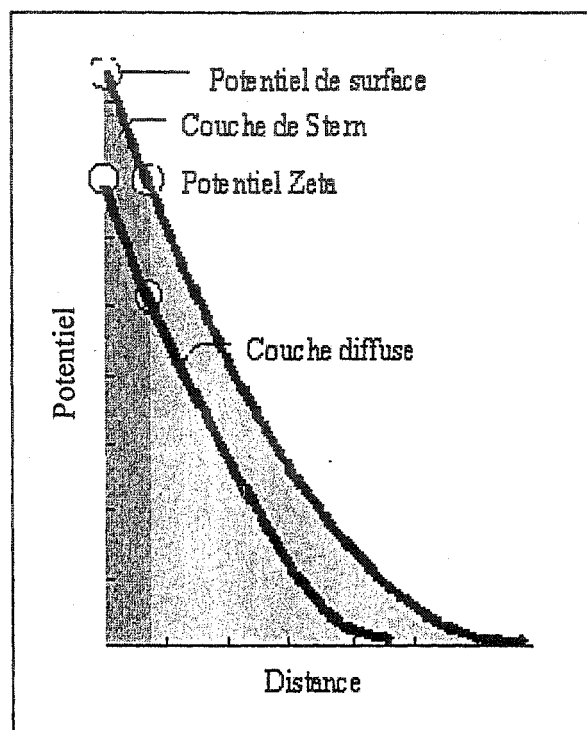
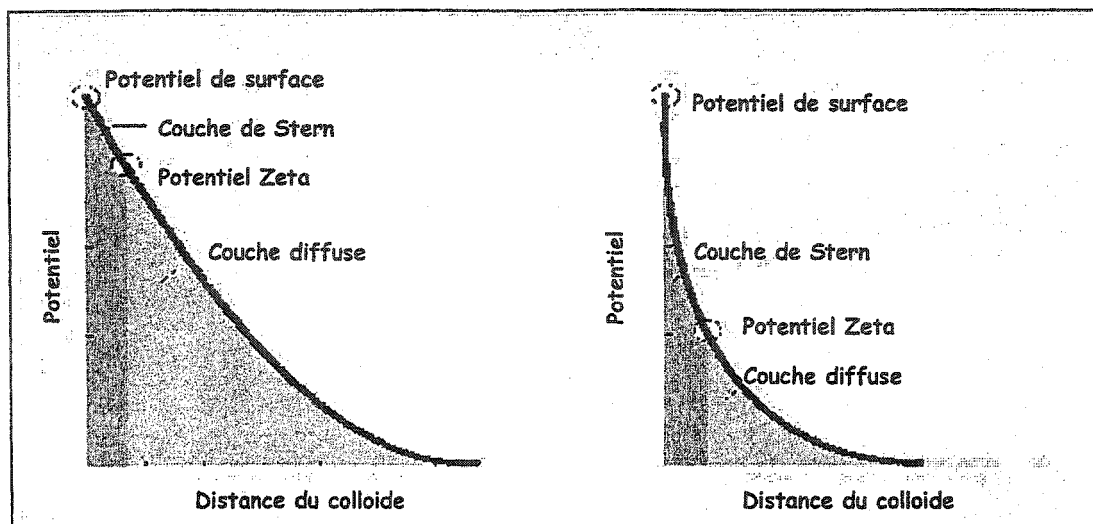


Figure 1.13 Potentiel (en valeur absolue) selon la distance.

La cationisation et le blanchiment produisent une augmentation des solides dissous. Malgré un lavage de la pâte, plusieurs particules chargées demeurent présentes dans la suspension fibreuse. Ces particules provoqueront un abaissement du potentiel  $\zeta$  par rapport au potentiel de surface tel qu'illustré à la Figure 1.14. La courbe de gauche montre le potentiel  $\zeta$  et le potentiel de surface dans l'eau fraîche. Dans ce cas, le potentiel  $\zeta$  est une bonne approximation du potentiel de surface. La figure de droite illustre le potentiel  $\zeta$  et le potentiel de surface lorsqu'il y a des ions en solution. Le potentiel de surface reste le même, mais le potentiel  $\zeta$  est beaucoup moins négatif. La plus grande proximité des contre-ions cause cette diminution de l'épaisseur de la couche diffuse. Il sera très important de s'assurer que la pâte sera bien lavée lors de l'évaluation de la demande cationique d'un échantillon.

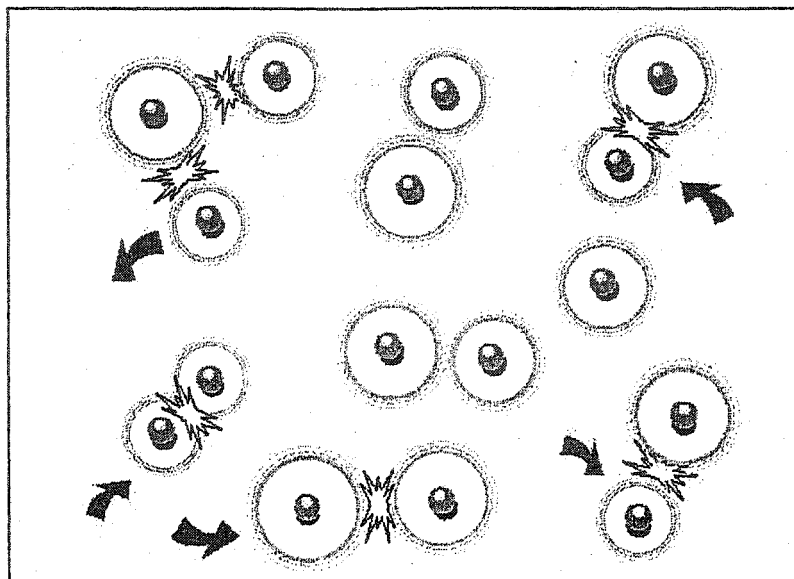


**Figure 1.14** Potentiel  $\zeta$  et potentiel de surface selon le niveau d'ions dans la solution. À gauche, dans l'eau fraîche, à droite, dans une solution d'ions.

La cationisation des fibres modifie le potentiel de surface de la fibre tandis que le polymère cationique vient s'attacher à la particule négative et fait voir aux autres particules un potentiel de surface positif. Ce potentiel positif n'est pas le potentiel de surface de la particule, mais le potentiel à la surface du polymère cationique.

La théorie DLVO (Derjarguin, Landau, Verwey et Overbeek) traite des interactions entre les particules. L'équilibre entre la répulsion électrostatique et l'attraction de Van der Waals explique pourquoi dans certains cas les particules s'agglomèrent ou non [9].

La répulsion électrostatique apparaît lorsque deux particules se rapprochent suffisamment pour que leurs doubles couches électroniques commencent à se superposer. Une certaine énergie est nécessaire pour réunir ces particules et elle devient de plus en plus grande quand les particules se rapprochent. La courbe d'énergie de répulsion électrostatique correspond à l'énergie que les particules doivent combattre pour se rejoindre (Figure 1.15). La répulsion électrostatique est proportionnelle au potentiel de surface d'une particule.

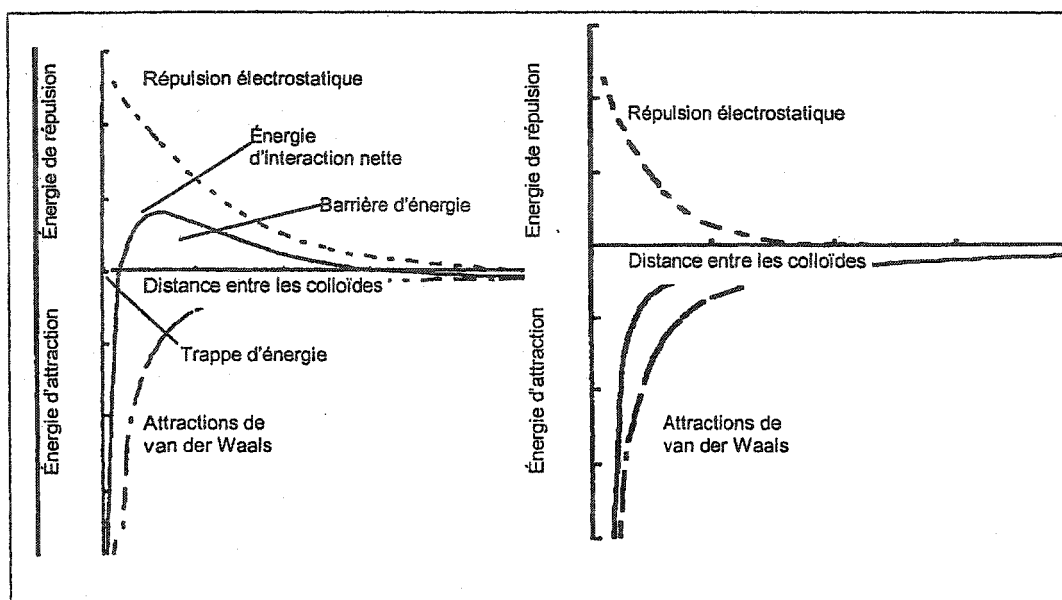


**Figure 1.15 Répulsion électrostatique.**

Les attractions de Van der Waals sont des interactions intermoléculaires entre dipôles. Elles regroupent les attractions entre dipôles permanents et dipôles induits et les forces de London [10]. Elles sont causées par la présence de groupements hydroxyles. Elles sont proportionnelles à la polarisabilité de la surface et inversement proportionnelles à la distance.

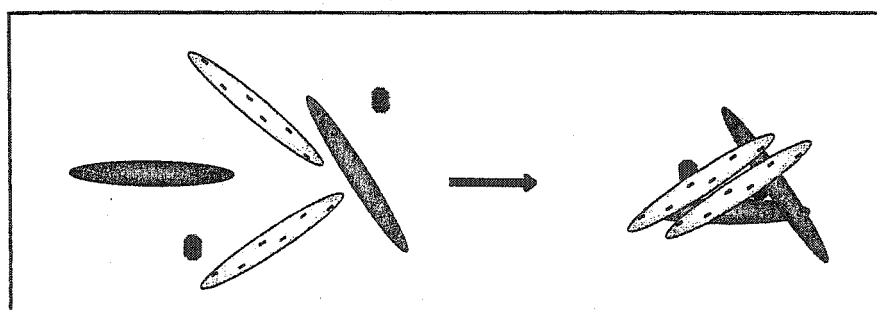
La barrière d'énergie selon la théorie DLVO est la soustraction des forces d'attraction des forces de répulsion. Elle indique la résistance des particules à la coagulation. Pour s'agglomérer, les particules doivent avoir une énergie cinétique suffisante pour traverser la barrière d'énergie. Une fois cette barrière traversée, il n'y a plus de zones de répulsion. La compression de la double couche électronique affecte la courbe de l'énergie de répulsion comme le montre la Figure 1.16 [11].

La partie de gauche montre la courbe nette de l'énergie des interactions entre deux colloïdes. La partie de droite montre ce qui se produit lorsque la double couche électronique est compressée. La modification de la courbe de la répulsion électrique réduit la barrière énergétique.



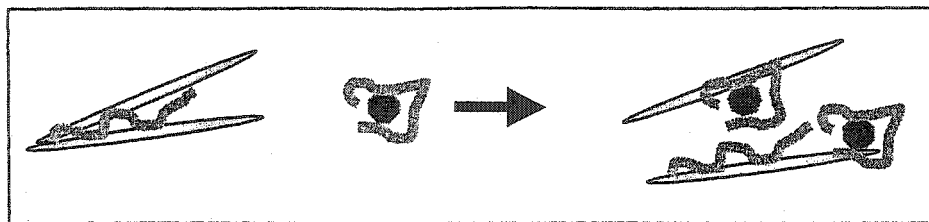
**Figure 1.16 Barrière d'énergie avec et sans compression de la double couche électronique.**

La modification de la chimie de surface de la fibre cationique lui permettra de former des agglomérations avec les autres fibres et les déchets anioniques (Figure 1.17) et diminuera la quantité de polymère cationique nécessaire pour obtenir une bonne floculation.



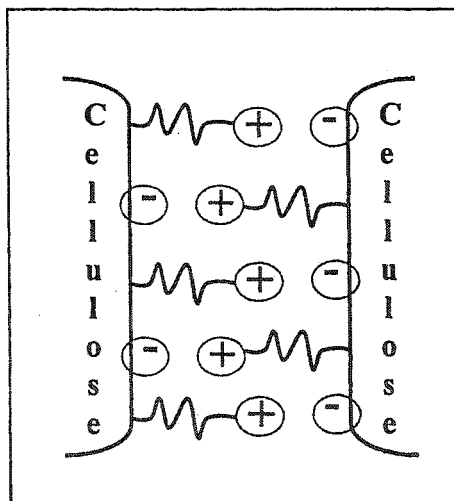
**Figure 1.17 Agglomération de fibres cationiques, régulières et de pigments.**

La pâte non cationisée peut aussi former des floes à condition de lui ajouter un polymère cationique comme le montre la Figure 1.18.



**Figure 1.18 Flocculation de fibres et de pigments en présence d'un polymère cationique.**

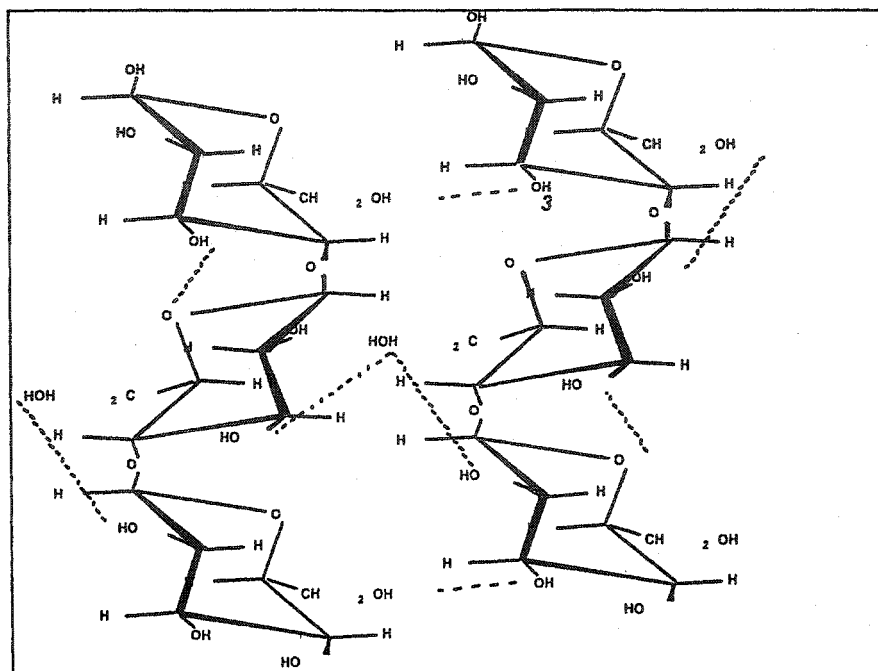
En plus de réduire l'utilisation de polymère cationique, la cationisation augmente la rétention des fines et des pigments, fixe les contaminants anioniques à la fibre, aide le drainage et améliore la force de la pâte thermomécanique. L'augmentation du nombre de liens électrostatiques entre les fibres améliorera la force du lien fibre à fibre ainsi que la force humide (Figure 1.19).



**Figure 1.19 Liens électrostatiques entre deux fibres.**

Dans la pâte servant à fabriquer le papier, il y a toujours une forte présence d'eau. La polarisation des groupements OH est responsable des liaisons hydrogène qui se forment entre l'eau et la cellulose. Ce dipôle cause un alignement particulier des molécules entre elles et produit les liaisons hydrogène (Figure 1.20).





**Figure 1.20 Liaisons hydrogène entre l'eau et la cellulose.**

Contrairement aux additifs chimiques, la cationisation est irréversible et elle ne produit pas de résidus dans l'eau blanche et le cassé. De plus, les fibres cationiques sont biodégradables et elles sont plus économiques que les additifs chimiques.

L'utilisation de pâte cationisée pour augmenter la force du papier permettra de remplacer la pâte Kraft blanchie ainsi que l'amidon cationique.

## Chapitre 2 - Matériels et méthodes

### 2.1 Caractéristiques d'un agent cationisant

La réaction de cationisation avec le 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride (CHPTMAC) est la plus utilisée pour cationiser l'amidon et elle est également facile d'exécution et flexible, en effet, le sel d'amine quaternaire s'entrepasse facilement dans l'eau. De plus, la cellulose cationisée au CHPTMAC conserve sa charge positive peu importe le pH. Les autres réactions de cationisation habituellement utilisées pour l'amidon cationique n'ont pas cette propriété : les amidons substitués par une amine tertiaire ou une amine quaternaire ont un potentiel zeta positif à un pH de 4 à 9.

Les amines tertiaires ont besoin d'être protonées pour avoir leur charge positive. Les amines quaternaires seront beaucoup plus efficaces en milieu basique [12].

### 2.2 Traitements chimiques

La pâte utilisée provient de la compagnie papetière Kruger Inc. de Trois-Rivières. Cette pâte est réalisée à partir de deux espèces d'arbres, soit 25% de sapin baumier (*Abies balsamea*) et 75% d'épinette noire (*Picea mariana*). Il s'agit de pâte thermomécanique non blanchie.

#### 2.2.1 Cationisation

La cationisation a lieu lorsque l'agent cationisant (CHPTMAC) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sont ajoutés à la pâte. Pour avoir un taux de cationisation optimal, le rapport NaOH : cationisant doit être de 8 : 1.

Ce rapport est désigné sous le nom ratio alcali et il se calcule en millimoles de NaOH et de cationisant. Les conditions utilisées ont été tirées des travaux de monsieur Daniel Montplaisir (Tableau 2.1) [13].

**Tableau 2.1 Conditions optimales de cationisation.**

Paramètres	Conditions
Ratio alcali	8
Cationisant CHPTMAC	>200 mmol/kg
Masse sèche de pâte thermomécanique	50 g
Temps de réaction	80 min
Température	75 °C
Consistance	11 %

À partir de ces résultats, les différentes conditions réactionnelles ont pu être élaborées. Au laboratoire, l'hydroxyde de sodium et le cationisant sont mélangés dans un bécher quelques secondes puis on y ajoute de l'eau déminéralisée. Cette préparation est ajoutée dans le sac de polyéthylène contenant la pâte, de l'eau déminéralisée est ensuite utilisée pour laver le bécher. Cette eau de lavage est ajoutée à la pâte et la consistance est ajustée à 11 %. La pâte est mélangée manuellement pendant 2 minutes puis le sac de polyéthylène est scellé et placé dans un bain thermostaté à 75°C.

Habituellement, la cationisation est suivie d'un blanchiment. Il n'y a donc pas de neutralisation ni de lavage. Toutefois, si la cationisation n'est pas suivie immédiatement d'un blanchiment, la pâte sera diluée à 1 % de consistance, neutralisée avec du métabisulfite de sodium à un pH de 5.5 puis filtrée et lavée (voir section 2.2.2).

### **2.2.2 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène**

Le blanchiment est effectué dans le but d'atténuer l'effet de jaunissement causé par la cationisation et d'amener la pâte à une blancheur d'environ 70 % ISO, ce qui est souhaité pour être utilisé dans le fourni de pâte du papier supercalandré.

La liqueur de blanchiment est préparée en versant dans un bécher, le silicate de sodium, l'hydroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène. L'eau déminéralisée nécessaire pour

atteindre la consistance à 11% a été déterminée et une partie sert à diluer la liqueur de blanchiment et l'autre partie à rincer le bécher. La liqueur de blanchiment est donc ajoutée à la pâte pesée et placée dans un sac de polyéthylène. La pâte est homogénéisée par un malaxage manuel de 2 minutes. Le pH initial est ensuite mesuré, le sac de polyéthylène est scellé puis placé dans le bain thermostaté à 75°C pour le temps souhaité. Lorsque le blanchiment est terminé, le sac de polyéthylène est sorti et 40 à 50 mL de liqueur résiduelle sont prélevés et seront titrés pour en déterminer le pH final et la teneur en peroxyde résiduel. La pâte est diluée à une consistance de 1% et neutralisée à un pH de 5.5 en ajoutant du métabisulfite de sodium et en agitant constamment. La suspension fibreuse est ensuite filtrée sur un entonnoir Büchner de 30 cm puis lavée avec 2 L d'eau déminéralisée. Le gâteau est recueilli, mis en sac puis placé au réfrigérateur.

### **2.2.3 Essais de rétention**

Dans le but de déterminer l'aptitude de la pâte cationisée à absorber des charges minérales, des essais de rétention ont été effectués. Un appareil de drainage dynamique (Britt Jar) a été utilisé pour simuler la rétention de la glaise de différents mélanges de PTMC, de PTMCB et d'un CPAM (polyacrylamide cationique). La quantité de glaise retenue a été déterminée par gravimétrie.

## **2.3 Préparation d'un plan d'expériences**

Toutes les expériences ont été effectuées en utilisant des plans expérimentaux pour faciliter le traitement des données. Les designs ont été créés par ordinateur en utilisant le logiciel StatGraphics V.4.

Le choix des variables a été simplifié par les conditions d'usine telles la température et la consistance qui devaient être respectées. Le temps de rétention, la charge de peroxyde, la charge de caustique et la charge de cationisant sont les principales variables étudiées. Dans quelques cas, des ratios PTM / PTMC ont été traités comme une variable. Pour

simplifier l'analyse des données, le séquestrant LPM 1240 a été éliminé et la charge de silicate de sodium est demeurée fixe tout au long des expériences.

### 2.3.1 Plan d'expérience du type Doehlert

Ce plan a été utilisé dans une seule des expériences. Il a été choisi pour sa très grande flexibilité. En effet, il permet de se déplacer en diagonale en ayant seulement quelques points nouveaux à faire (Figure 2.1), contrairement à un plan de type composite centré qui permet seulement de se déplacer verticalement ou horizontalement.

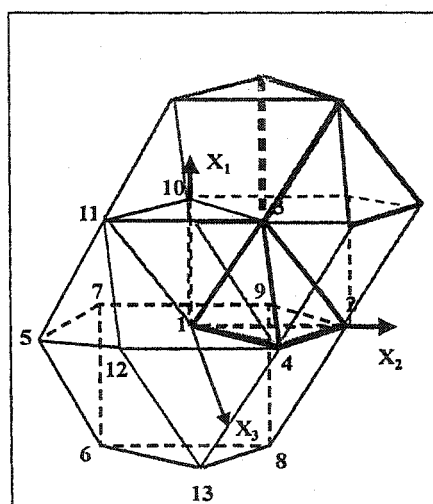


Figure 2.1 Cuboctaédron de Doehlert.

Ce design permet aussi d'ajouter un niveau si c'est nécessaire. On pourrait, par exemple, ajouter quelques points à une matrice à 2 niveaux et obtenir une matrice à 3 niveaux (Tableau 2.2).

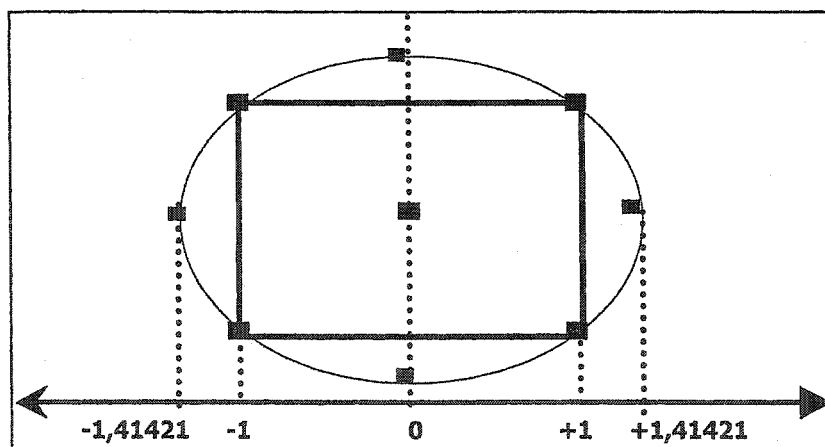
Le design de Doehlert ne faisant pas partie de Statgraphics, il a été analysé en utilisant la fonction «User Specified Design» du programme. Le plan expérimental a été créé en utilisant les données disponibles dans un article écrit par Doehlert [14].

**Tableau 2.2** Matrice de Doehlert à 3 facteurs obtenue à partir de la matrice à 2 facteurs.

3 FACTEURS		
2 FACTEURS		X3
X1	X2	
0	0	0
1	0	0
-1	0	0
0,5	1	0
-0,5	-1	0
0,5	-1	0
-0,5	1	0
0,5	0,33	1
-0,5	-0,33	-1
0,5	-0,33	-1
0	0,66	-1
-0,5	0,33	1
0	-0,66	1

### 2.3.2 Plan d'expérience du type composite centré

Un plan de type composite centré à 2 ou 3 facteurs (Figure 2.2) a été utilisé pour les autres expériences nécessitant l'emploi d'un design expérimental. Il a été choisi pour sa simplicité d'utilisation, son faible nombre d'expériences et pour sa performance en ce qui a trait à l'analyse des résultats.



**Figure 2.2** Plan d'expérience du type composite centré.

### 2.3.3 Design de mélange

La dernière étape du projet consistait à fabriquer des feuilles contenant de la PTM blanchie, de la PTM cationisée, de la pâte Kraft et de la glaise. Pour pouvoir comparer les effets de la PTMCB et de la pâte Kraft blanchie sur les propriétés mécaniques et optiques du papier, des mélanges à 4 composantes ont été préparés. Pour ce faire, un design de mélange à quatre composantes a été utilisé.

## 2.4 Analyse des échantillons

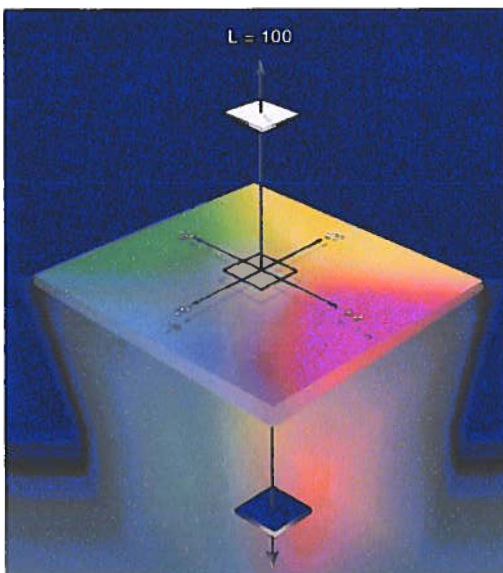
Les propriétés mécaniques et optiques des pâtes ont été mesurées. Des titrages colloïdaux (charge cationique et demande cationique) ont été effectués pour déterminer le niveau de cationisation des pâtes. Lorsque de la glaise a été ajoutée aux échantillons, le taux de cendres a été mesuré.

### 2.4.1 Propriétés mécaniques

Les feuilles ont été fabriquées sur une formette anglaise selon la méthode Tappi T205. Elles ont été entreposées une nuit à température et humidité contrôlées (T402). L'épaisseur (T411), la longueur de rupture (T494), l'indice de déchirure Elmendorf (T414), l'indice d'éclatement Mullen (T403) et le Scott Bond (T569) ont été mesurés selon les normes Tappi appropriées.

### 2.4.2 Propriétés optiques

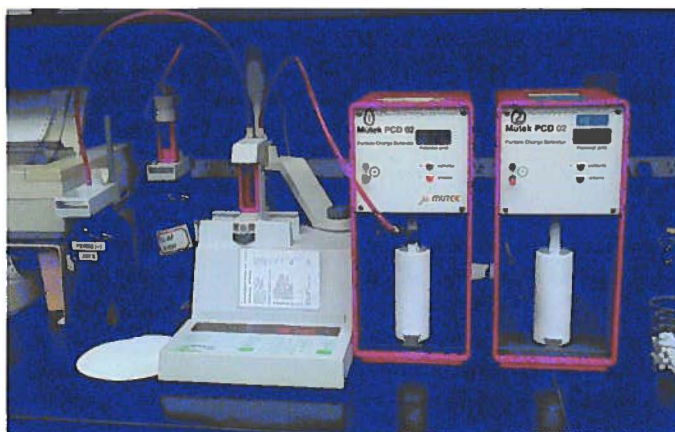
La blancheur ISO des pâtes cationisées et blanchies a été mesurée avec un Technibrite selon la norme T452 sur 5 feuilles de 1.2 g. Il en est de même pour l'opacité (T425) et les coordonnées de couleur CIE  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  (T 442). La Figure 2.3 présente un schéma des coordonnées de couleur [15].



**Figure 2.3** Vue tridimensionnelle des coordonnées de couleur L, a et b.

### 2.4.3 Charge cationique

La charge cationique est une mesure de la quantité de charges positives à la surface de la fibre pour une suspension fibreuse acidifiée à un pH inférieur à 2.5. Les courbes de dissociation de la section 1.3 (Figure 1.8) montrent qu'à un pH inférieur à 2.5, seule l'amine quaternaire sera mesurable puisqu'elle conserve sa charge à n'importe quel pH. L'appareil utilisé pour mesurer la charge est un Particle Charge Detector PCD-02 de Müttek (Figure 2.4).



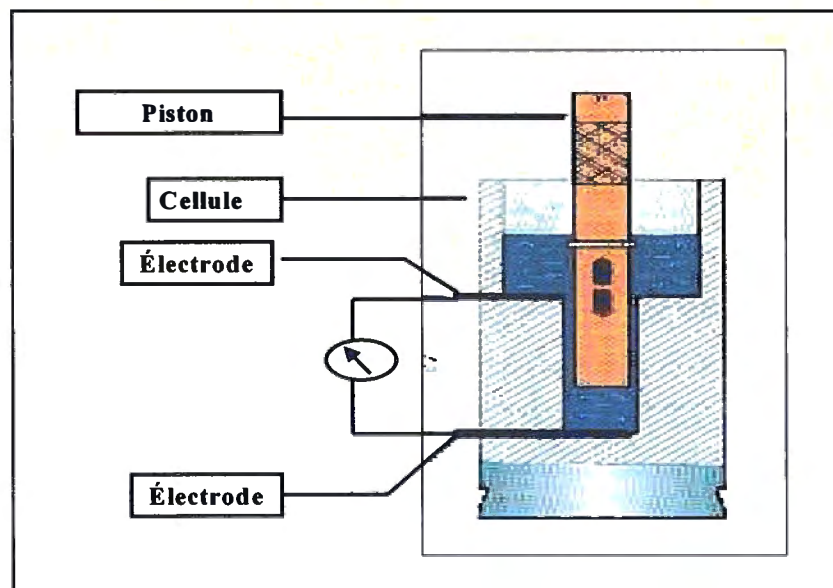
**Figure 2.4** Particle Charge Detector 02 de Müttek (PCD).



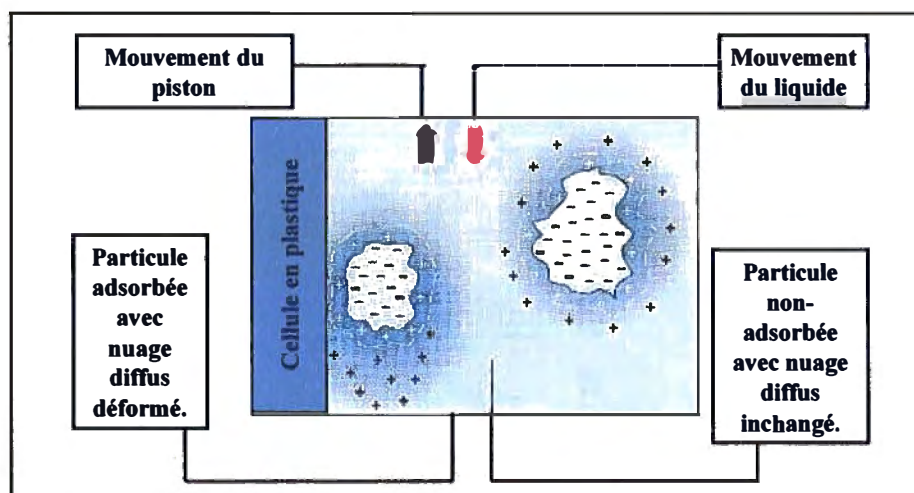
Un excès de PVSK (polyvinyl sulfonic acid potassium salt), soit environ 20 g, est ajouté à 1.5 g humide de pâte et la masse totale est ajustée à 100 g avec de l'eau déminéralisée. Le pH est abaissé à un niveau inférieur à 2.5. La suspension est filtrée puis 10 mL de filtrat sont titrés par le PCD avec du poly-DADMAC (poly diallyl dimethyl ammonium chloride) d'une normalité connue. L'appareil donne le nombre de millilitres nécessaires pour neutraliser le PVSK n'ayant pas réagi avec la pâte. Il est donc possible de calculer la charge cationique apparente de la fibre en milli-équivalents par kilogramme de pâte sèche (Éq. 2.1).

$$Charge = \frac{\left( \frac{PVSK(g) * Filtrat(mL)}{H_2O(g)} * 0.001N - polyDADMAC(mL) * 0.0001N \right)}{Pâte\ sèche(g) * Filtrat(mL)} * 1000 * H_2O(g) \quad \text{Éq. 2.1}$$

Le piston pousse l'échantillon le long des parois en plastique créant ainsi un courant d'écoulement («streaming current»). Le courant d'écoulement est mesuré par les 2 électrodes (Figure 2.5 et Figure 2.6).



**Figure 2.5** Cellule du PCD.



**Figure 2.6** Courant d'écoulement produit par la déformation du nuage diffus de contre-ions.

#### 2.4.4 Demande cationique

La demande cationique évalue la capacité d'une suspension fibreuse à absorber un polymère cationique. L'appareil utilisé est le System Zeta Potential de Müttek (Figure 2.7).

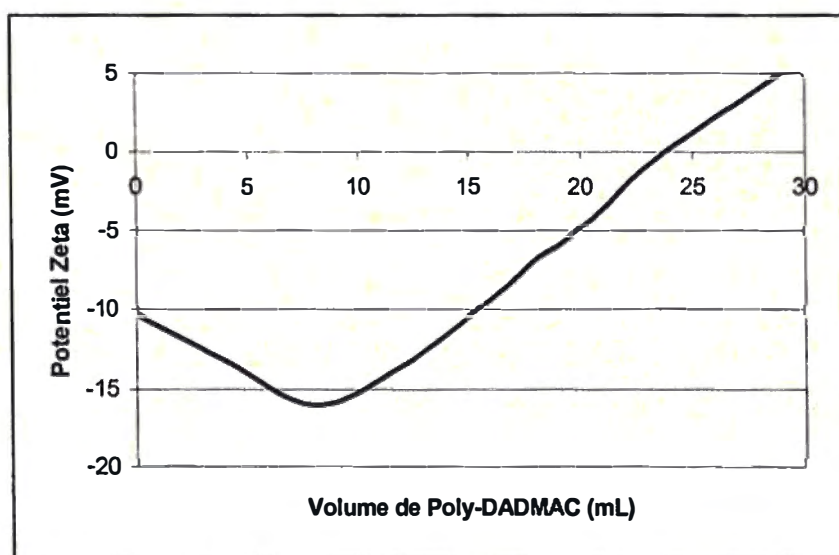


**Figure 2.7** Système de potentiel Zeta de Müttek (SZP).

L'échantillon est préparé en désintégrant 25 g de pâte humide dans 400 mL d'eau déminéralisée. La demande cationique est mesurée en ajoutant du poly-DADMAC à cette suspension fibreuse jusqu'à l'obtention d'un potentiel Zeta ( $\zeta$ ) de zéro. À partir de l'équation de la courbe du potentiel Zeta en fonction du volume de poly-DADMAC ajouté, il devient possible de trouver l'ordonnée à l'origine, soit le volume de poly-DADMAC nécessaire à l'obtention d'un potentiel Zeta de zéro (Figure 2.8). La demande cationique en millimoles par kilogramme de pâte sèche peut ainsi être calculée (éq. 2.2).

$$Demande = \frac{Vol. \text{ à } \zeta_0 * Conc. \text{ polyDADMAC} * 1000}{masse \text{ sèche pâte}}$$

Éq. 2.2



**Figure 2.8 Potentiel Zeta en fonction du volume de poly-DADMAC.**

Un échantillon est aspiré dans le tube et un bouchon fibreux se forme sur la grille de l'électrode. Un potentiel d'écoulement («streaming potential») est créé par la variation de la pression (Figure 2.9). Selon l'équation 2.3, le SZP mesure le potentiel d'écoulement, la conductivité et le différentiel de pression pour obtenir le potentiel Zeta (Figure 2.10).

$$\zeta = \frac{U_s L \eta}{\Delta P Q \epsilon \epsilon_0 R}$$

Éq. 2.3

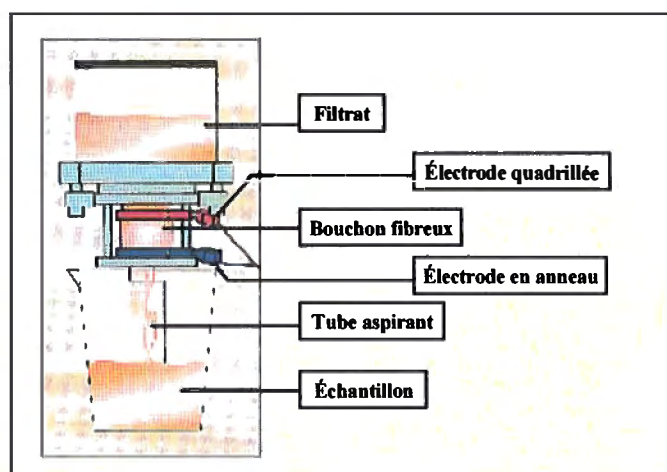
où  $U_s$  = potentiel d'écoulement $L$  = longueur du capillaire $\eta$  = viscosité $\Delta P$  = différentiel de pression $Q$  = diamètre du capillaire $\epsilon$  = constante diélectrique $\epsilon_0$  = constante du champ électrique $R$  = résistance électrique

Figure 2.9 Schéma du SZP.

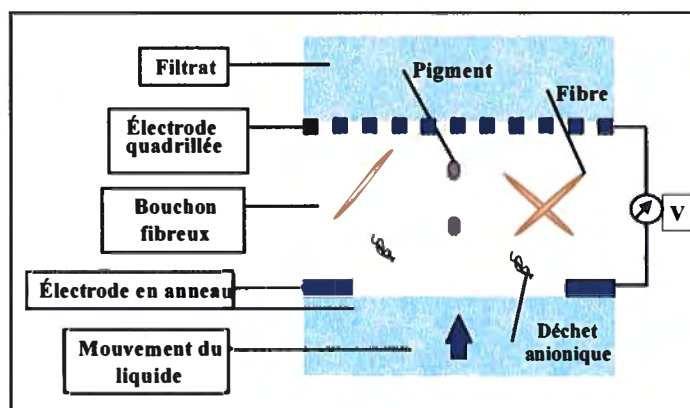


Figure 2.10 Entre les électrodes du SZP.

### **2.4.5 Taux de cendres**

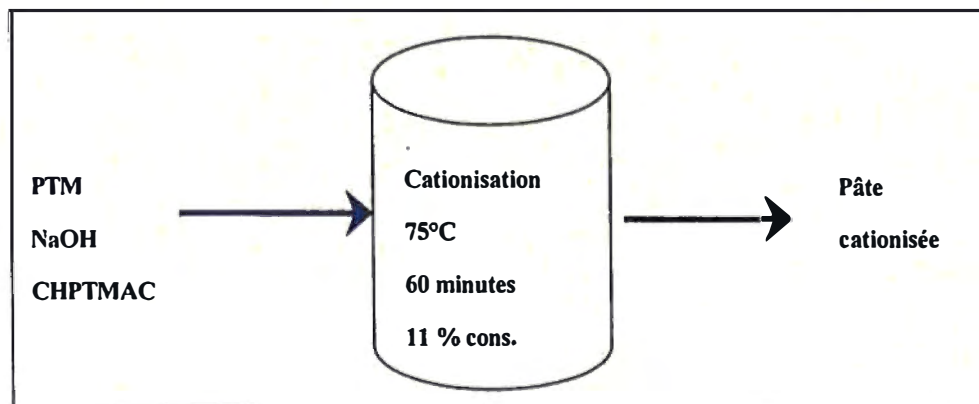
Le taux de cendres est mesuré dans le but de connaître la quantité de glaise qui est retenue dans la feuille. Après que les feuilles sont formées selon la méthode standard (T-205), elles sont pesées puis séchées à l'étuve à 100°C. Elles sont pesées de nouveau pour connaître leur pourcentage d'humidité. Par la suite, elles sont placées dans le four à cendres à 525°C pendant une nuit. En faisant la différence entre la masse des feuilles avant et après le four à cendres, on peut connaître la quantité de glaise présente dans la feuille. En divisant la masse de cendres par la masse des feuilles sèches, on obtient le pourcentage de glaise retenue dans la feuille.

## Chapitre 3 - Résultats

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans ce chapitre sous forme de tableaux et de figures. Les différentes expériences seront analysées et commentées pour en faciliter la compréhension.

### 3.1 Cationisation

Les résultats obtenus par monsieur Daniel Montplaisir de Kruger Trois-Rivières nous ont servi de point de départ pour ce projet [13]. La cationisation consiste à faire réagir le CHPTMAC et l'hydroxyde de sodium préalablement mélangés à la pâte thermomécanique (Figure 3.1).



**Figure 3.1 Schéma de la réaction de cationisation.**

Deux designs expérimentaux de type composite centré orthogonaux ont été utilisés pour déterminer le ratio hydroxyde de sodium/agent cationisant (CHPTMAC) pour une cationisation optimale. La température et la consistance ont été fixées respectivement à 75°C et 11% et le temps de latence à 60 minutes. Le paramètre étudié était la charge cationique de la fibre. Le premier plan d'expériences comportait 8 conditions dont 3 répétitions du point central pour un ratio alcali inférieur à 5.2 (Tableau 3.1). Le deuxième plan d'expériences couvrait un ratio alcali de 4 à 10 (Tableau 3.2).

Tableau 3.1 Niveaux du design 1.

	Agent cationisant (mmol/kg pâte)	Ratio alcali (mmole NaOH : mmole AC)
-1.4142	28	2.8
-1	40	3.0
0	120	4.0
+1	200	5.0
+1.4142	211	5.2

Tableau 3.2 Niveaux du design 2.

	Agent cationisant (mmol/kg pâte)	Ratio alcali (mmole NaOH : mmole AC)
-1.4142	6.8	4.0
-1	40	5.0
0	120	7.0
+1	200	9.0
+1.4142	232	10.0

Ces deux designs ont été analysés en même temps. Les figures 3.2 à 3.4 montrent les résultats obtenus.

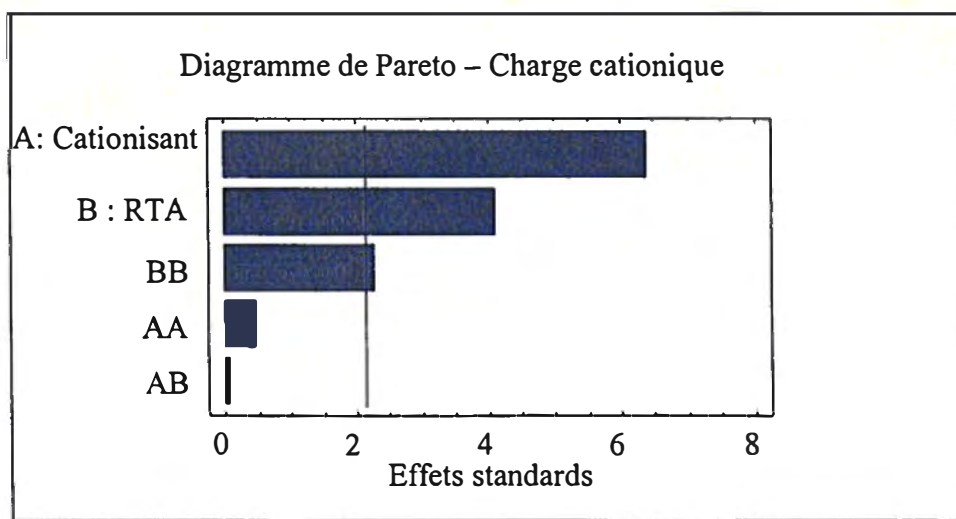
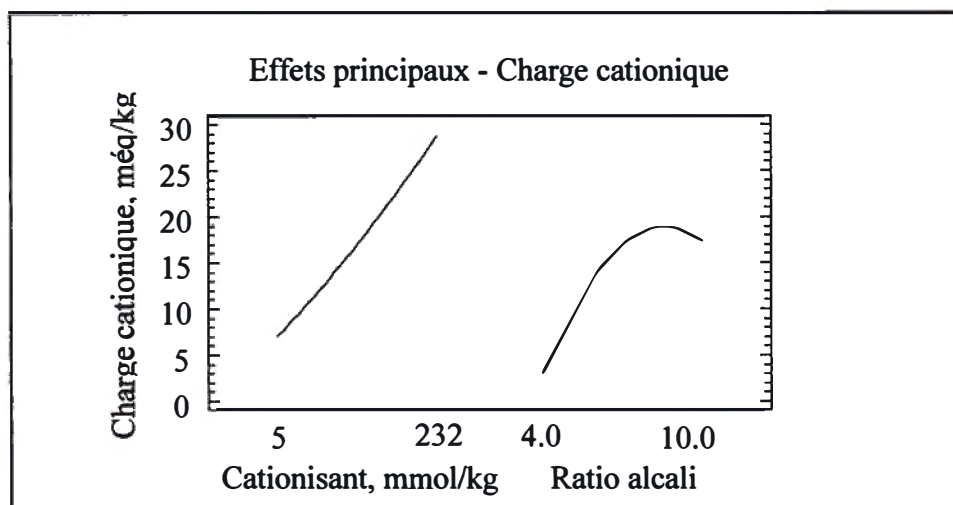
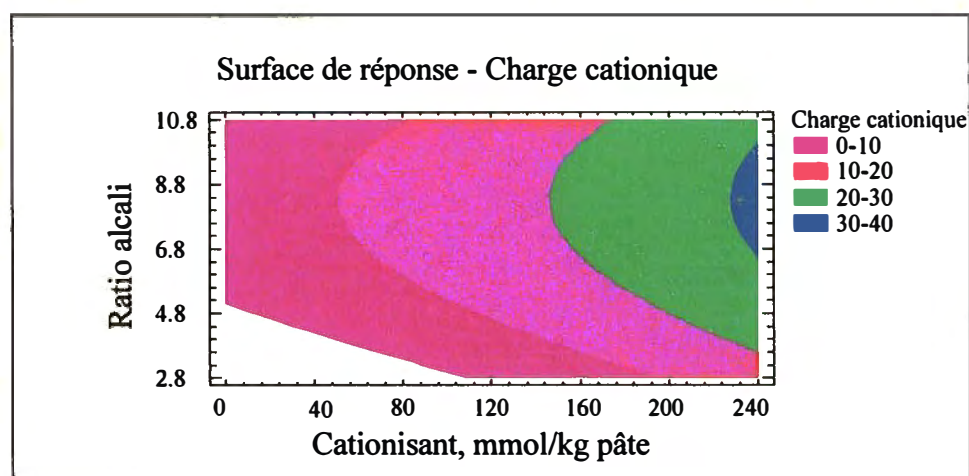


Figure 3.2 Diagramme de Pareto pour les designs 1 et 2.





**Figure 3.3 Effets principaux pour les designs 1 et 2.**



**Figure 3.4 Surface de réponse pour les designs 1 et 2.**

Le diagramme de Pareto (Figure 3.2) montre que la charge de cationisant, le ratio alcali et le terme quadratique du ratio alcali ont des effets significatifs sur la charge cationique. La figure 3.3 montre que plus la dose d'agent cationisant est élevée, plus la charge cationique sera importante, ce qui correspond à ce qui était attendu. Il est également intéressant de constater que la charge cationique atteint un maximum pour un ratio alcali de 8.0. L'augmentation proportionnelle du ratio alcali et de la quantité de CHPTMAC devait nous permettre d'obtenir un maximum de cationisation, ce qui ne correspond pas aux résultats obtenus. L'analyse de la surface de réponse (Figure 3.4) montre une charge

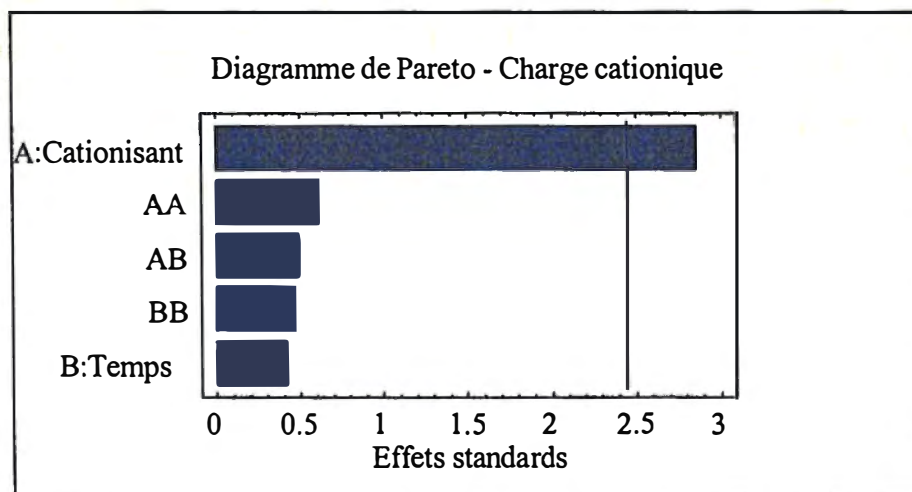


cationique se situant entre 30 et 40 méq/kg pour un ratio alcali de 8.0 et 240 méq/kg pâte de cationisant.

Suite à ces résultats, un troisième plan d'expérience a été utilisé pour déterminer l'effet du temps et de la quantité d'agent cationisant utilisée. Le ratio alcali a été fixé à 8.0 suite aux conditions optimales obtenues avec les deux designs précédents. La consistance et la température ont été fixées respectivement à 11% et 75°C. La charge cationique est idéale avec le maximum de CHPTMAC des designs 1 et 2. L'utilisation d'un intervalle plus large pour la concentration en CHPTMAC permettra de déterminer si 240 méq/kg pâte est le dosage optimal. Le Tableau 3.3 présente les niveaux pour ce nouveau design.

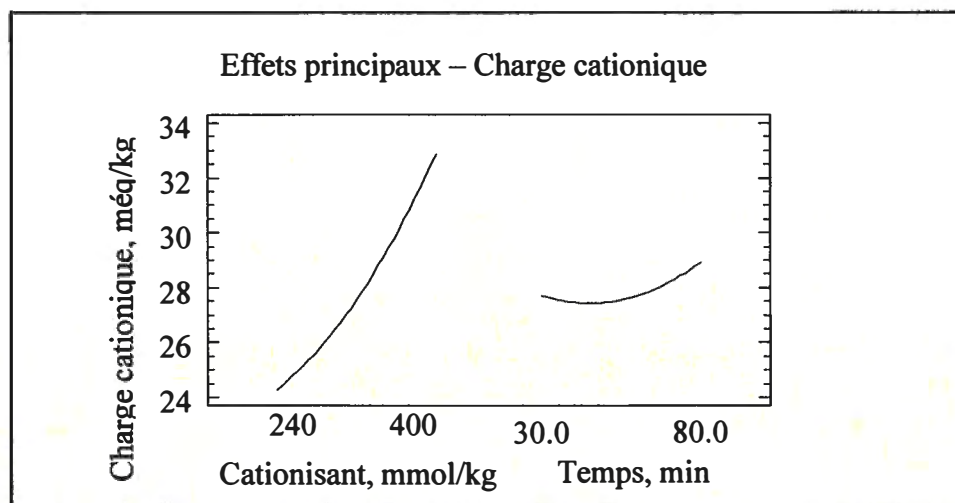
**Tableau 3.3 Niveaux du design 3.**

	Agent cationisant (mmol/kg pâte)	Temps (minutes)
-1.4142	208	20
-1	240	30
0	320	55
+1	400	80
+1.4142	432	90

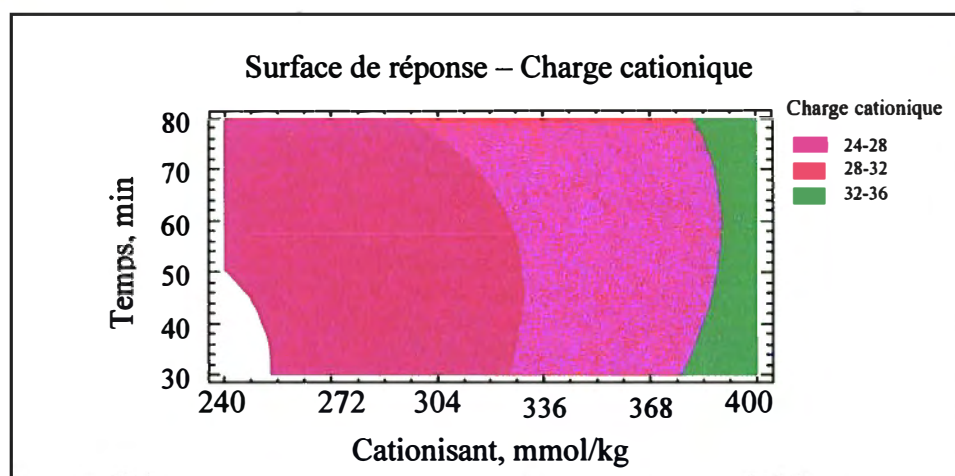


**Figure 3.5 Diagramme de Pareto pour le design 3.**

Le diagramme de Pareto (Figure 3.5) montre que seule la quantité d'agent cationisant utilisé a une influence sur la charge cationique mesurée. Les effets principaux (Figure 3.6) décrivent une augmentation de la charge cationique avec l'augmentation de la quantité de cationisant. Une quantité de cationisant supérieure à 384 mmol/kg produit une charge cationique de 28 à 32 méq/kg (Figure 3.7).



**Figure 3.6** Effets principaux pour le design 3.



**Figure 3.7** Surface de réponse pour le design 3.

La cationisation des fibres a comme effet d'augmenter les propriétés mécaniques de façon appréciable. Le Tableau 3.4 présente les forces mesurées pour une pâte mécanique régulière et une pâte mécanique cationisée dans les conditions optimales (ratio alcali de 8.0, temps de réaction de 80 minutes, 400 mmol/kg de cationisant).

**Tableau 3.4 Propriétés physiques pour le design 3.**

Propriétés	PD	CO	Différence %
Charge cationique (méq/kg)	0	38	-
Longueur de rupture (m)	3900	5800	50
Indice d'éclatement (kPa m <sup>2</sup> /g)	2.0	3.0	50
Indice de déchirure (mN m <sup>2</sup> /g)	7.2	6.2	-14
Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )	145	271	87
Blancheur (%ISO)	56	40	-29

La charge cationique a atteint 38 méq/kg dans les conditions optimales (CO) par rapport à la pâte de départ (PD) qui n'était évidemment pas chargée. La longueur de rupture et l'indice d'éclatement ont augmenté de 50 % et le Scott Bond de 87%. L'ajout de charges cationiques sur les fibres favorise les liaisons interfibres qui seront plus nombreuses et plus fortes. L'indice de déchirure affiche une baisse de 14% suite au traitement alcalin assez drastique subit par les fibres qui sont affaiblies. La déchirure est une mesure de la force de la fibre elle-même et non de la force des liaisons interfibres. De plus, une augmentation notable des liaisons interfibres peut conduire à un état plus plastique qu'élastique et rendre ainsi la feuille plus fragile à la déchirure puisqu'une incision est pratiquée dans la feuille avant de procéder au test. La blancheur diminue de 29% à cause du jaunissement alcalin produit par la forte dose d'hydroxyde de sodium. Pour la fabrication de papiers à base de pâte mécanique, la blancheur visée est de 72 % ISO. Une blancheur de 40 % ISO n'est pas envisageable pour ce type de produit. Il faudra donc blanchir la pâte cationisée tout en conservant un bon taux de cationisation pour assurer la viabilité de ce projet.

### 3.2 Cationisation et blanchiment – 1 étape

Cette première série d'expériences a été effectuée en utilisant le design expérimental de Doehlert. Elle avait pour but de déterminer la condition optimale de cationisation pour conserver une blancheur de 70 % ISO.

Le design Doehlert a été choisi pour sa flexibilité; il donnait la possibilité d'ajouter des points pour augmenter le nombre de variables ou de déplacer le plan d'expériences pour contenir la condition optimale. Ce design comportait 3 variables : la charge de cationisant, la charge de peroxyde et le ratio total alcali (RTA).

La Figure 3.8 montre un schéma de cette réaction. Les conditions de base (Tableau 3.5) ont été établies à partir des conditions nécessaires à l'obtention d'une blancheur de 70 % ISO selon un blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène.

Ces mêmes conditions ont été reprises sans cationisant pour évaluer l'effet de ce dernier sur la blancheur. Une charge de 3 % de silicate de sodium faisait partie du RTA. Le temps de réaction a été fixé à 3 heures à 75°C et à une consistance de 11 %.

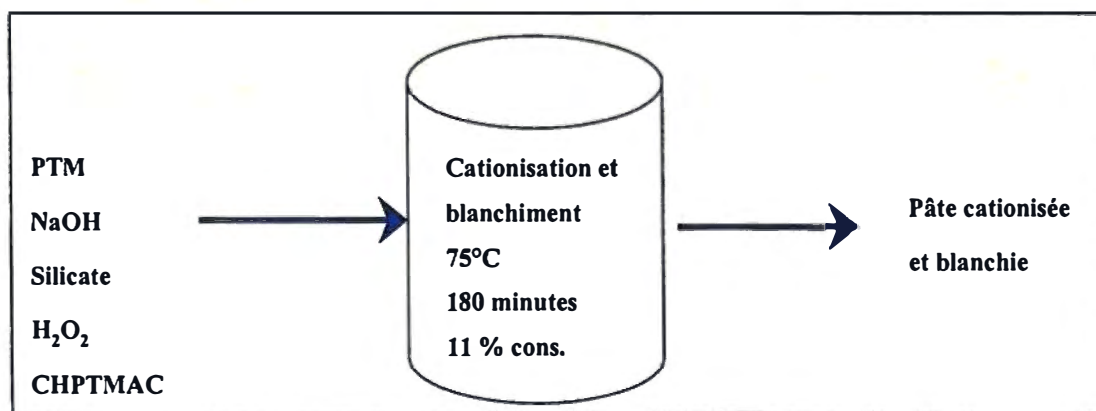


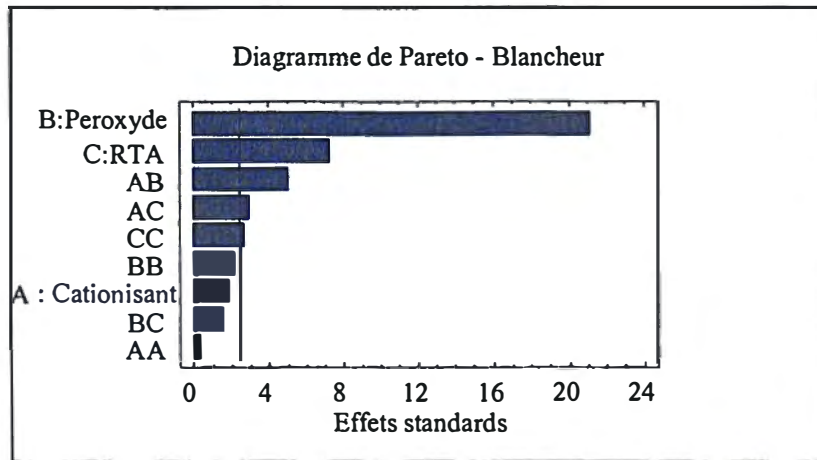
Figure 3.8 Schéma de la réaction de cationisation et de blanchiment.

**Tableau 3.5 Conditions expérimentales du design 4.**

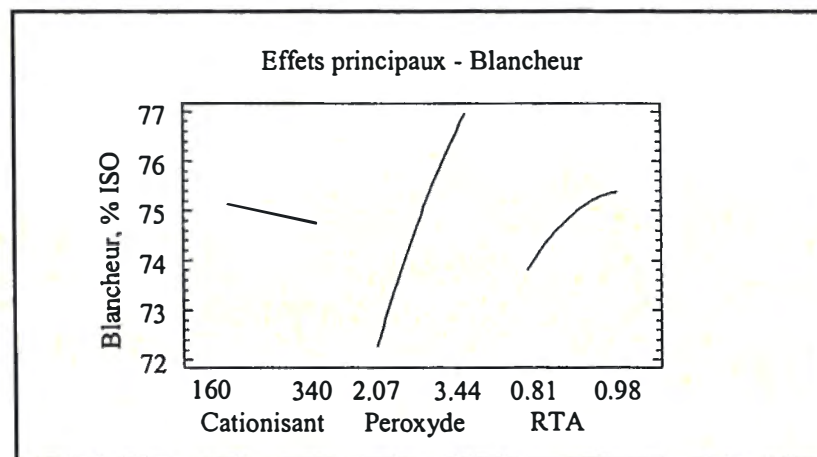
<b>Cationisant (mmol/kg)</b>	<b>Peroxyde (%)</b>	<b>RTA</b>
202	3.50	0.90
289	3.50	0.90
116	3.50	0.90
246	4.37	0.90
159	2.63	0.90
246	2.63	0.90
159	4.37	0.90
246	3.79	0.98
159	3.21	0.82
246	3.21	0.82
202	4.08	0.82
159	3.79	0.98
202	2.92	0.98
202	3.50	0.90
202	3.50	0.90
202	3.50	0.90

Les réponses étudiées étaient la blancheur (Figure 3.9 à Figure 3.12), la charge cationique (Figure 3.13 à Figure 3.15) et la demande cationique (Figure 3.16 à Figure 3.18).

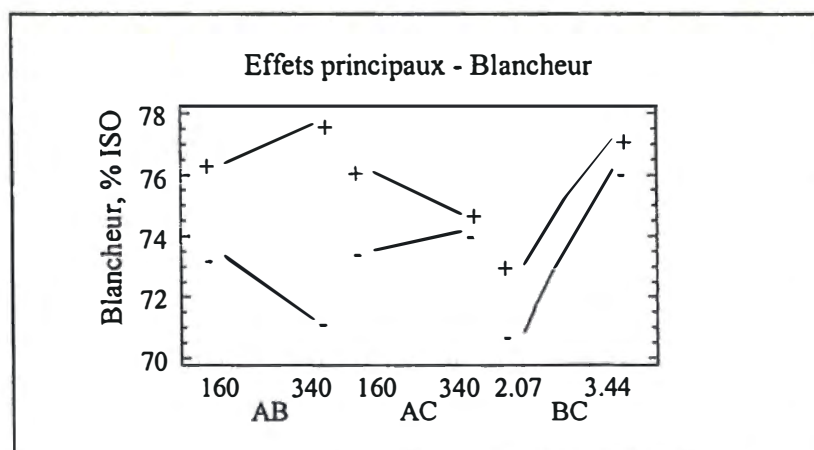
Le diagramme de Pareto ( Figure 3.9) montre que la blancheur est influencée principalement par la charge de peroxyde et le RTA. La charge de cationisant couplée avec la charge de peroxyde (AB) et couplée avec le RTA (AC) ont aussi un effet significatif sur la blancheur. L'augmentation de la charge de peroxyde et du RTA dans les conditions du design conduisent à une blancheur plus élevée tandis que l'augmentation de la charge de cationisant produit l'effet inverse. Ceci est du à la compétition entre le peroxyde et le cationisant pour l'alcali : le RTA a été calculé en fonction d'un blanchiment conventionnel et l'augmentation du cationisant consomme l'alcali devant servir au blanchiment.



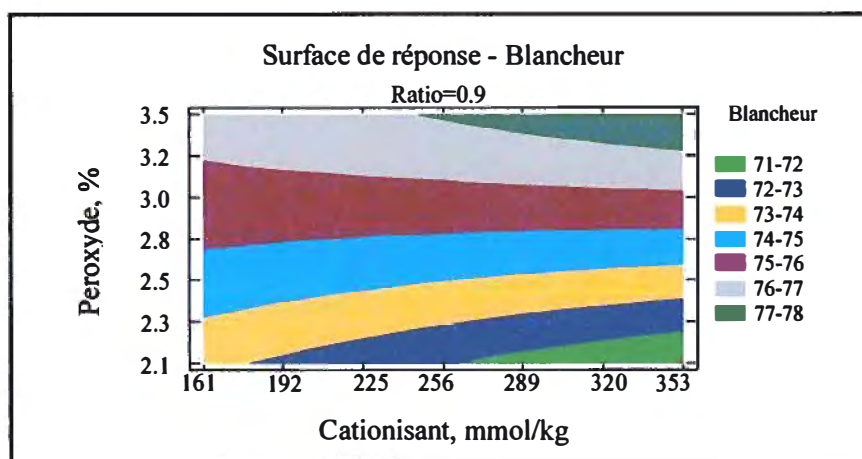
**Figure 3.9 Diagramme de Pareto pour la blancheur.**



**Figure 3.10 Effets principaux pour la blancheur.**

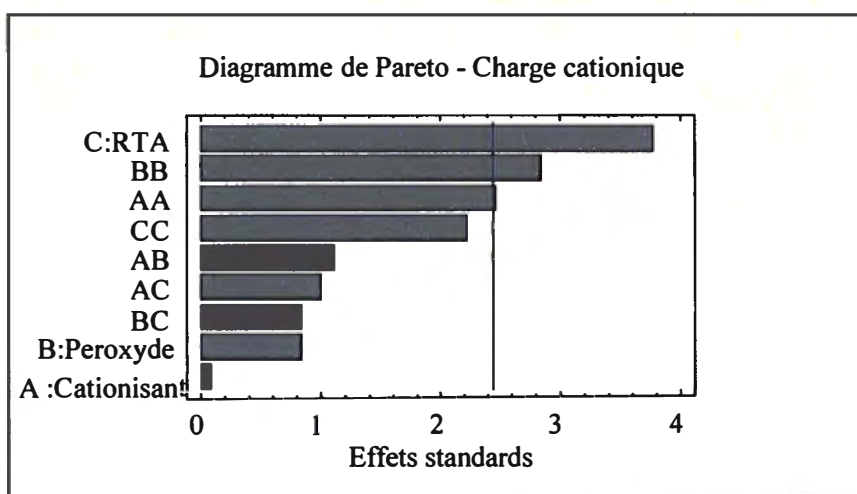


**Figure 3.11 Effets principaux pour la blancheur.**



**Figure 3.12 Surface de réponse pour la blancheur.**

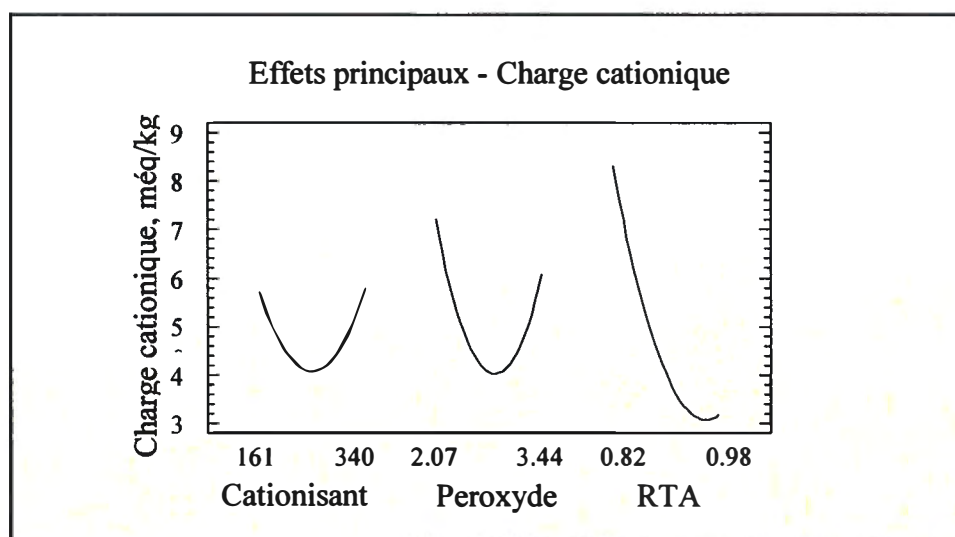
Selon le diagramme de Pareto (Figure 3.13), le ratio total alcali et les interactions peroxyde\*peroxyde influencent la charge cationique. Le CHPTMAC nécessite de l'hydroxyde de sodium pour cationiser la pâte et le peroxyde en consomme aussi pour blanchir la pâte. Il faut trouver l'équilibre entre le cationisant, le caustique et le peroxyde pour obtenir une cationisation efficace.



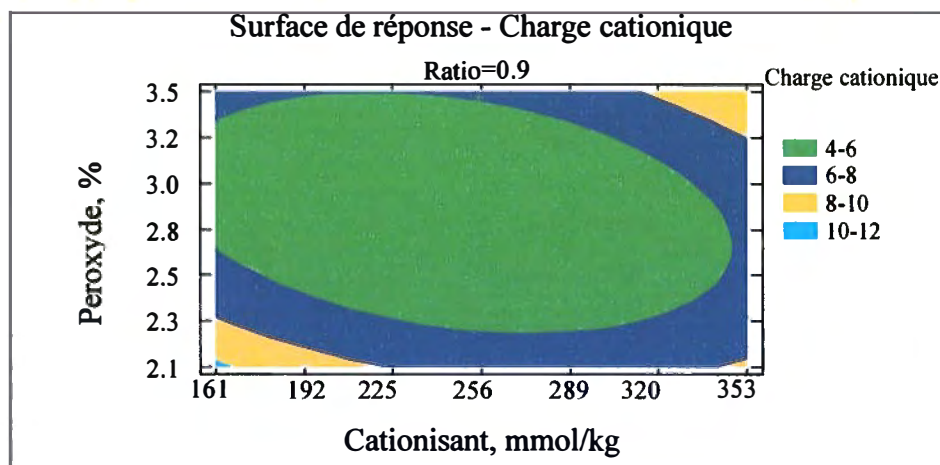
**Figure 3.13 Diagramme de Pareto pour la charge cationique.**



Le niveau de cationisation atteint avec ce design est très faible : il s'agit d'un premier essai dont les conditions expérimentales ont été basées sur un blanchiment conventionnel. Dans les étapes à suivre, on verra des conditions différentes conduisant à des résultats plus significatifs. À ce stade, le design nous force à croire qu'un RTA bas augmente la charge cationique.



**Figure 3.14 Effets principaux pour la charge cationique.**



**Figure 3.15 Surface de réponse pour la charge cationique.**



Selon le diagramme de Pareto (figure 3.16), la capacité de la suspension de pâte à absorber un polymère cationique est influencée uniquement par la charge de peroxyde. Plus le niveau de cationisation est élevé, plus la capacité à absorber un polymère cationique sera faible. Une demande cationique faible indique un taux de cationisation élevé.

La figure 3.17 montre qu'une faible charge de peroxyde produit une demande cationique plus basse. Pour obtenir une cationisation suffisante, on devra s'éloigner des conditions de réaction d'un blanchiment conventionnel.

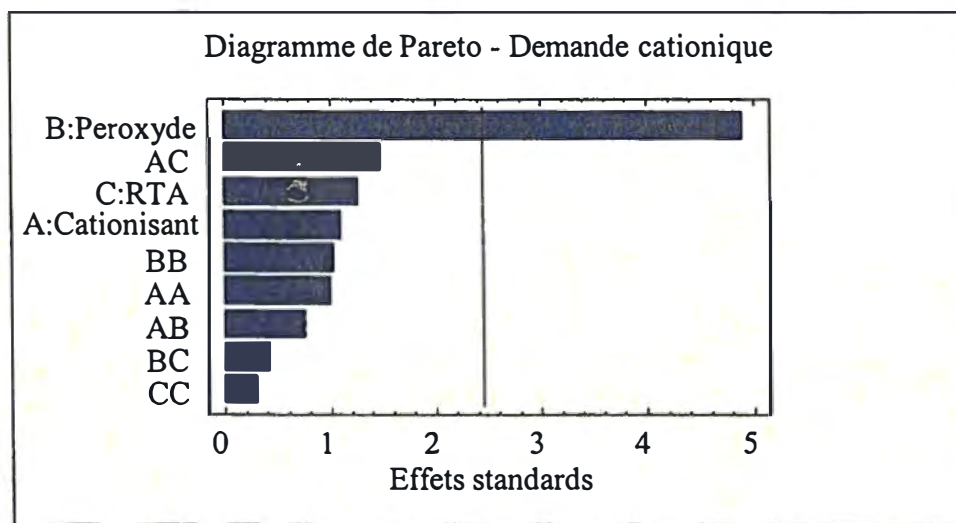


Figure 3.16 Diagramme de Pareto pour la demande cationique.

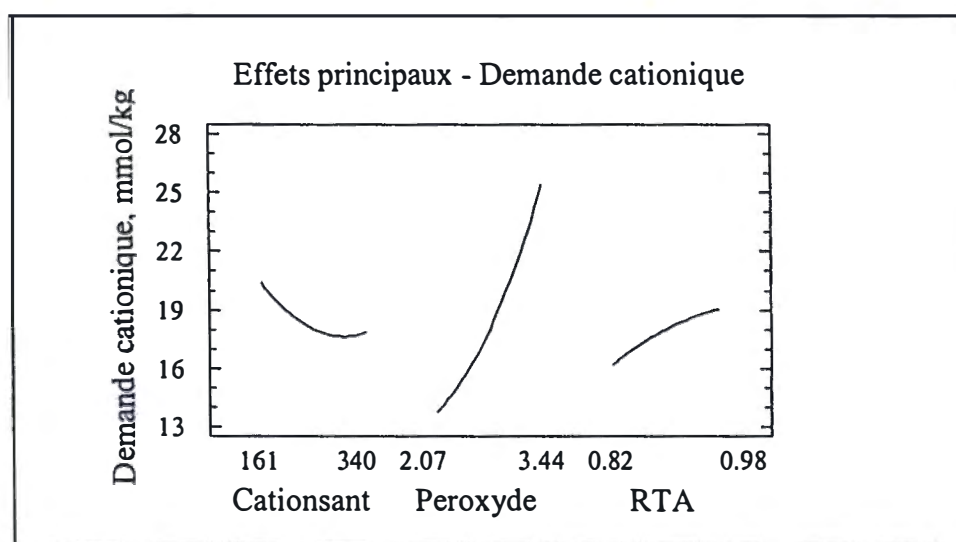
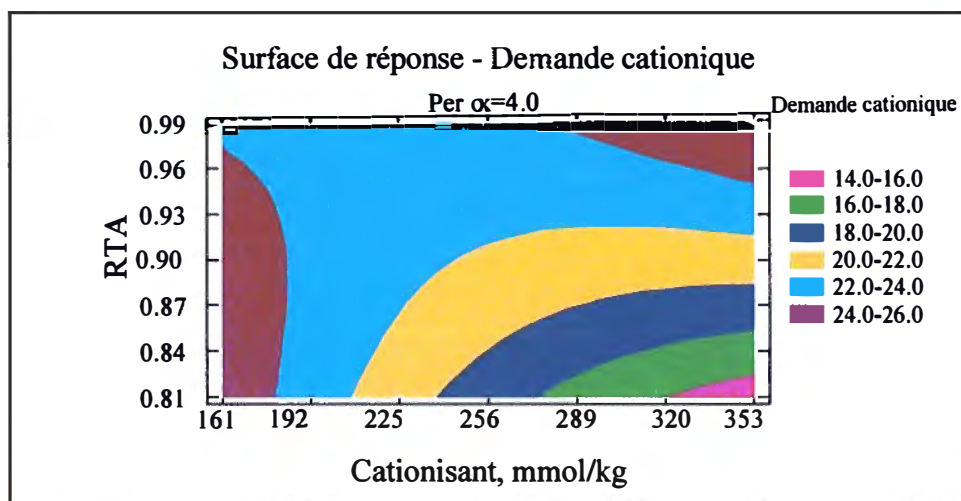


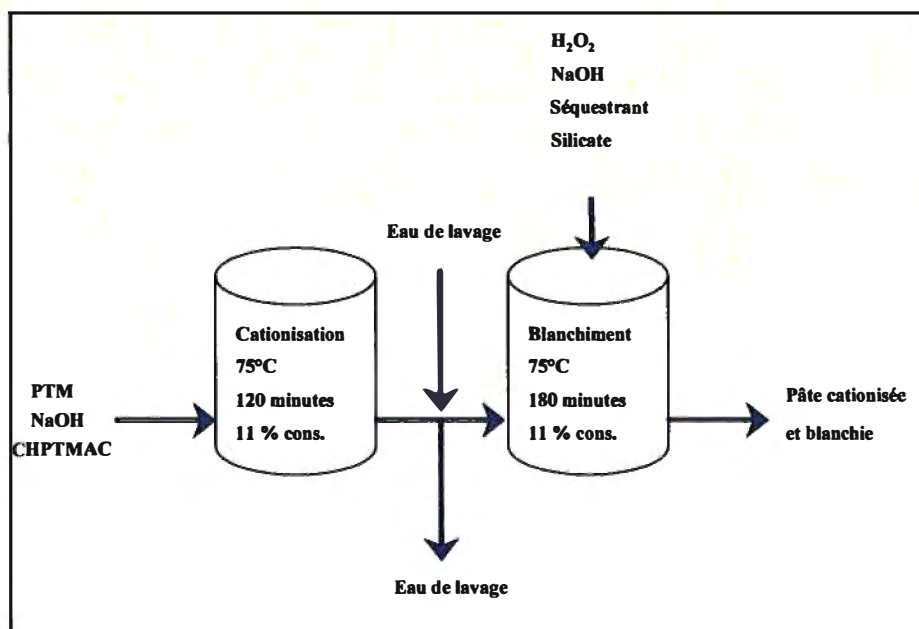
Figure 3.17 Effets principaux pour la demande cationique.



**Figure 3.18** Surface de réponse pour la demande cationique.

### 3.3 Cationisation et blanchiment avec lavage

Suite au design de Doehlert, il devenait nécessaire de trouver une façon de blanchir et de cationiser efficacement la pâte thermomécanique (Figure 3.19).



**Figure 3.19** Schéma de la réaction avec lavage entre les étapes.

Un bon lavage avant le blanchiment a été effectué permettant ainsi d'éliminer tout résidu chimique présent dans la suspension de pâte avant de procéder à un blanchiment conventionnel pour les pâtes mécaniques. Cette méthode serait difficilement réalisable en usine en partie à cause des coûts rattachés à l'installation d'un laveur de pâte et aussi du problème de traitement des eaux de lavage. Elle a tout de même été évaluée en laboratoire. Trois conditions ont été essayées et comparées à la pâte écrue et à la pâte seulement blanchie.

La mise au point de la cationisation seule n'était pas encore terminée quand ces essais ont eu lieu. Le ratio alcali pour la cationisation déterminé à la section 3.1 n'était pas encore disponible et il était souhaitable de maintenir la pâte à une blancheur près de celle de la PTM non blanchie, soit 58 %, ISO. Le ratio alcali utilisé est d'une mole de cationisant pour 10 moles de caustique. La quantité de peroxyde a été déterminée à partir du RTA. Pour un blanchiment efficace, le RTA doit se situer entre 0.8 et 1.0. En sachant que la charge réelle de caustique serait plus petite que celle calculée parce qu'une partie aura été consommée pendant la cationisation, un RTA un peu plus élevé s'est imposé. Il a été fixé à 0.95 et par conséquent, la charge de peroxyde devait être de 2.49 %. Les conditions de cationisation et de blanchiment sont présentées au Tableau 3.6.

**Tableau 3.6 Conditions de cationisation et de blanchiment.**

	CB1	CB2	CB3
<b>CATIONISATION</b>			
Ratio alcali/CHPTMAC	10	10	10
CHPTMAC, mmol/kg	7.2	14.4	138
NaOH, %	1.28	2.56	3.86
<b>BLANCHIMENT</b>			
RTA	0.95	0.95	0.95
NaOH %	2.22	2.22	2.22
Silicate de sodium, %	1.27	1.27	1.27
Séquestrant, %	0.15	0.15	0.15
Peroxyde, %	2.49	2.49	2.49

La pâte a été cationisée à 75°C pendant 2 heures à 11 % de consistance. Elle a été lavée et filtrée. Le blanchiment a été fait à 75°C pendant 3 heures avec une consistance de 11%. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.7.

**Tableau 3.7 Résultats de la cationisation et du blanchiment avec lavage.**

Type de pâte	Blancheur (%, ISO)	Indice de déchirure (mN*m <sup>2</sup> /g)	Longueur de rupture (m)	Indice d'éclatement (kPa*m <sup>2</sup> /g)
Pâte écrue	58.3	6.18	4740	2.84
Pâte blanchie	70.7	6.31	5180	2.91
CB1	68.4	5.64	5600	3.27
CB2	67.2	5.07	5800	3.43
CB3	64.3	6.19	5970	3.44

Au moment où ces expériences ont été effectuées, nous avons déterminé l'efficacité de la cationisation avec la digestion Kjeldahl. Cette technique donnant des résultats non reproductibles a été abandonnée au profit de la charge cationique et de la demande cationique. L'augmentation des propriétés mécaniques de la pâte est aussi une bonne indication de son niveau de cationisation. La pâte cationisée blanchie (CB3) présente une augmentation de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement de 13.2 % et de 15.4 % par rapport à la pâte seulement blanchie.

Par contre, la blancheur et l'indice de déchirure ont diminué de 10.0% et de 1.9 %. L'indice de déchirure diminue de façon beaucoup plus importante pour les conditions CB1 et CB2, il s'agit de la tendance à rendre la feuille plus plastique et moins élastique causée par une augmentation de la force des liaisons inter fibres qui provoque cette diminution.

### 3.4 Cationisation et blanchiment sans lavage entre les étapes – Essais préliminaires

#### 3.4.1 Effet du temps de rétention et de la charge de caustique

Les conditions expérimentales ont été basées sur la quantité de caustique nécessaire pour une bonne cationisation. La réaction consiste à prendre une portion de la pâte à traiter et de la cationiser avec le CHPTMAC et le NaOH. Ensuite, la pâte cationisée est acheminée au blanchiment et on ajoute le peroxyde et le silicate de sodium (Figure 3.20).

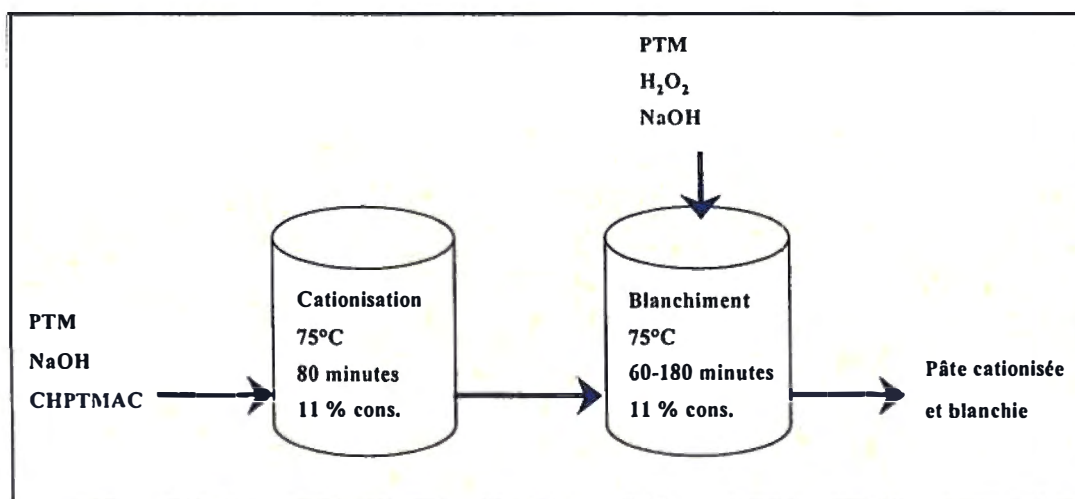


Figure 3.20 Schéma de la réaction sans lavage entre les étapes.

Deux types de cationisation ont été effectués : la première avec 10 g sec de pâte, et la deuxième avec 20 g sec de pâte pour un total de 50 g sec de pâte à blanchir dans les deux cas. La quantité de pâte cationisée qui sera utilisée dans le mélange influencera la charge cationique et la blancheur. On pourra alors déterminer la quantité idéale de pâte cationisée à inclure dans un mélange de pâte qui sera blanchi. Pour la cationisation, le ratio alcali/cationisant a été fixé à 4,8, le temps de réaction à 80 minutes et la consistance à 11 %. En ce qui a trait au blanchiment, trois conditions ont été utilisées pour blanchir la pâte cationisée et ces résultats ont été comparés à de la pâte seulement blanchie dans les

mêmes conditions. La consistance a été fixée à 11%. Les conditions expérimentales pour chaque échantillon et les résultats obtenus sont présentées dans le Tableau 3.8.

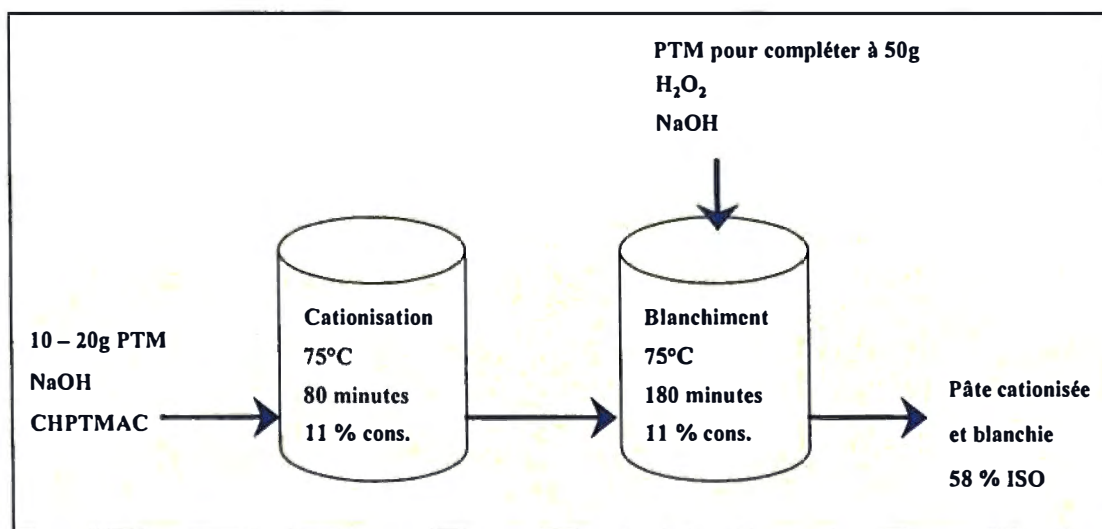
**Tableau 3.8 Conditions de cationisation, de blanchiment et résultats.**

	1	2	3	4	5
<b>CONDITIONS DE CATIONISATION</b>					
Masse de pâte (g sec)	10	10	10	20	20
Ratio alcali/CHPTMAC	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
<b>CONDITIONS DE BLANCHIMENT</b>					
Pâte à ajouter (g sec)	40	40	40	30	30
Charge de NaOH à ajouter (%)	1.18	0.73	1.18	0	0
RTA incluant le NaOH ayant servi pour la cationisation	0.68	0.59	0.68	0.91	0.91
Charge de peroxyde (%)	3.47	3.23	3.47	2.60	2.60
Temps de réaction (min)	180	60	60	180	60
<b>RÉSULTATS</b>					
Blancheur (% ISO)	69.5	66.3	68.6	63.8	59.0
Charge cationique (még/kg)	8.34	5.21	7.00	13.52	11.48
Demande cationique (mmol/kg)	19.8	16.4	18.5	16.0	13.5

En analysant les résultats, nous pouvons conclure que l'augmentation du temps de blanchiment de 60 minutes à 180 minutes produit une augmentation de la blancheur, de la charge cationique et de la demande cationique. Cette augmentation est un avantage pour la blancheur et la charge cationique, mais ce n'est pas le cas pour la demande cationique. La pâte blanchie contient plus de groupements négatifs comme les acides carboxyliques qui sont produits par l'oxydation de la cellulose, des hémicelluloses, des matières extractibles et de la lignine, ce qui cause une augmentation de la demande cationique. Un pourcentage de pâte cationisée plus élevée augmente la charge cationique mais diminue la blancheur.

### 3.4.2 Effet du pourcentage de pâte à cationiser

La section précédente nous permet de conclure qu'il est possible d'améliorer la cationisation en utilisant une concentration de pâte plus élevée pour la première étape. Dans cette section, nous désirons déterminer la concentration de pâte à cationiser pour un résultat final optimal. La figure 3.21 présente un schéma de la réaction. Les conditions utilisées sont présentées au Tableau 3.9.



**Figure 3.21 Schéma de la réaction de la pâte à cationiser.**

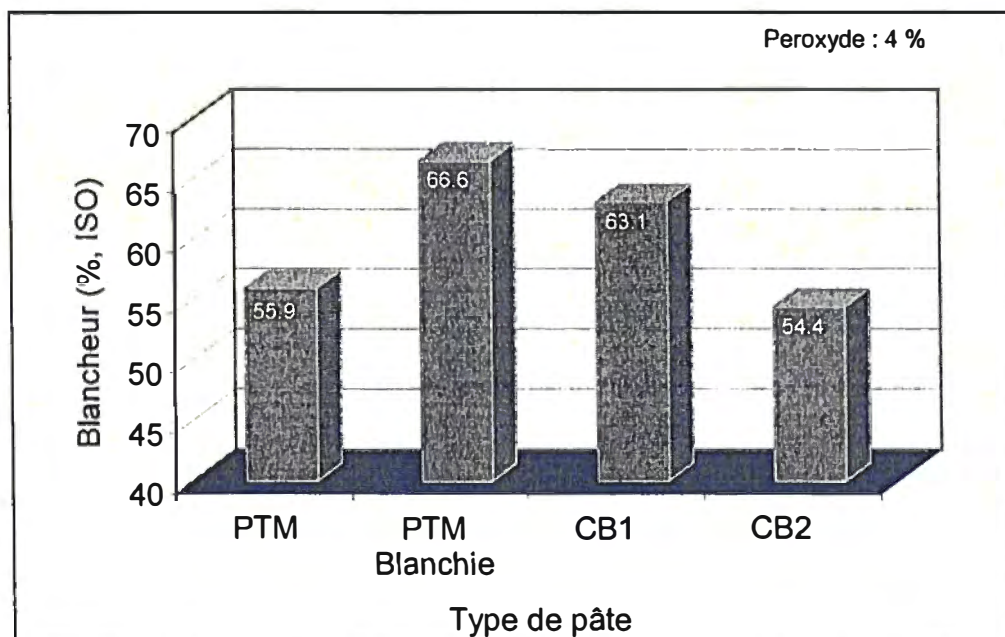
La consistance a été ajustée à 11 % au début de l'expérience et nous avons assumé qu'il n'y avait pas de pertes de matières lors de la cationisation puisque le sac de polyéthylène a été ouvert uniquement pour y ajouter de la pâte et des réactifs. Pour la cationisation, le temps de réaction était de 80 minutes et de 180 minutes pour le blanchiment.

Les résultats pour cette série d'essais sont présentés sous forme d'histogrammes pour mettre en évidence les différences par rapport à la pâte blanchie et à la PTM non traitée (Figure 3.22 à Figure 3.28). Le Tableau 3.10 est un résumé des résultats.



**Tableau 3.9 Conditions de cationisation et de blanchiment.**

	<b>CB1</b>	<b>CB2</b>	<b>Blanchie</b>
<b>CATIONISATION</b>			
% de pâte	30	50	0
Ratio NaOH/CHPTMAC	10	10	-
<b>BLANCHIMENT</b>			
RTA	0.93	0.93	0.93
Charge peroxyde (%)	4.0	4.0	4.0
Charge de NaOH à ajouter (%)	1.35	0	3.37

**Figure 3.22 Blancheur pour différents pourcentages de pâte à cationiser.**



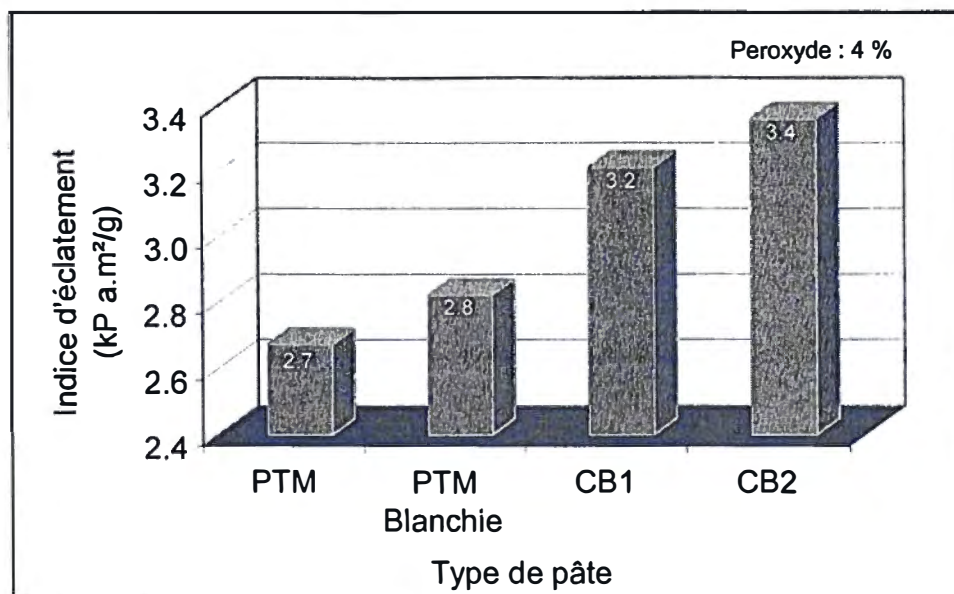


Figure 3.23 Indice d'éclatement pour différents pourcentages de pâte à cationiser.

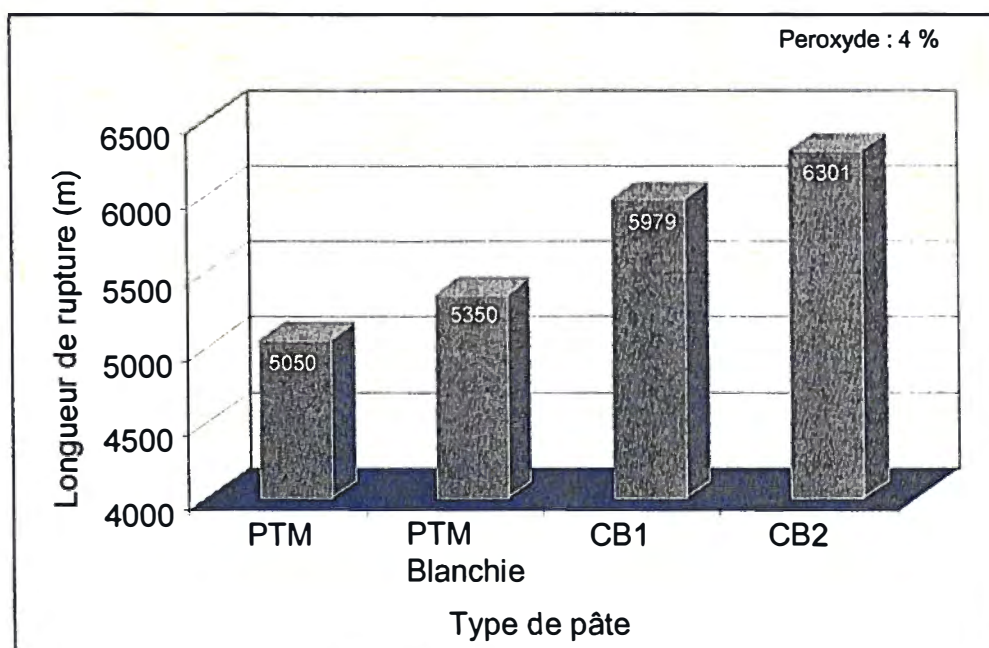


Figure 3.24 Longueur de rupture pour des pourcentages de pâte à cationiser.

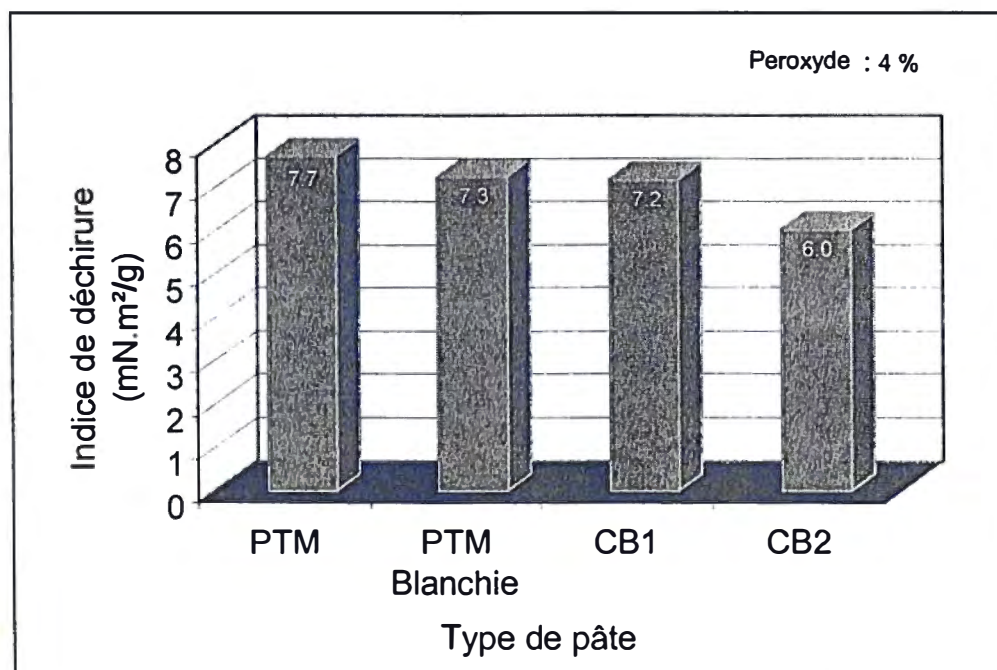


Figure 3.25 Indice de déchirure pour des pourcentages de pâte à cationiser.

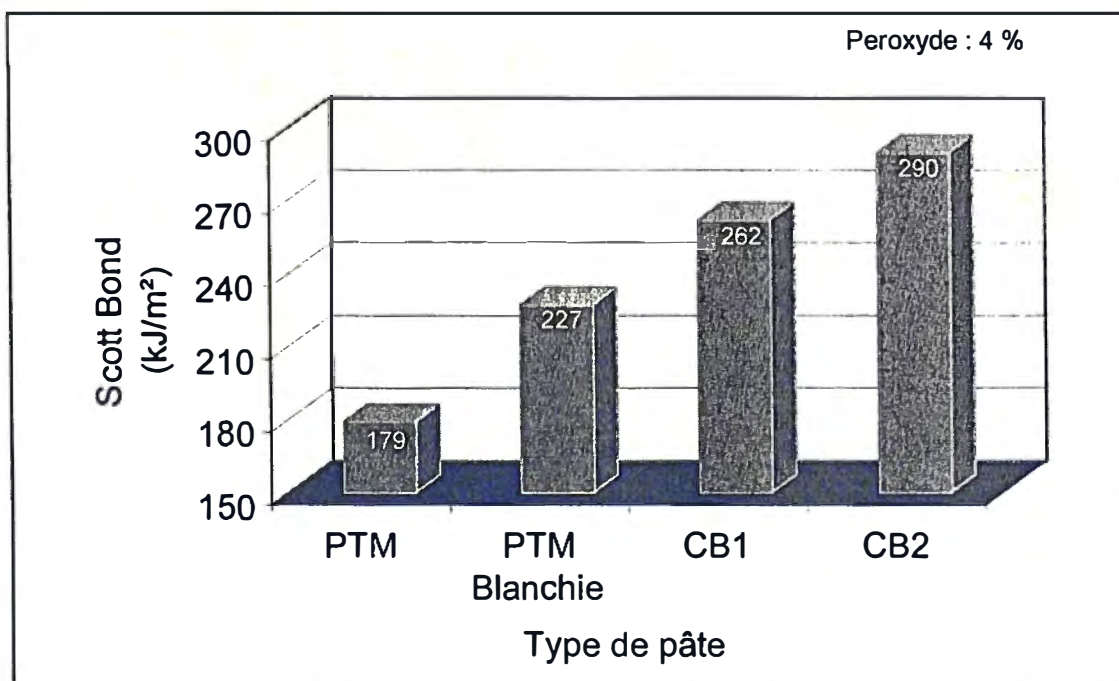


Figure 3.26 Scott Bond pour différents pourcentages de pâte à cationiser.

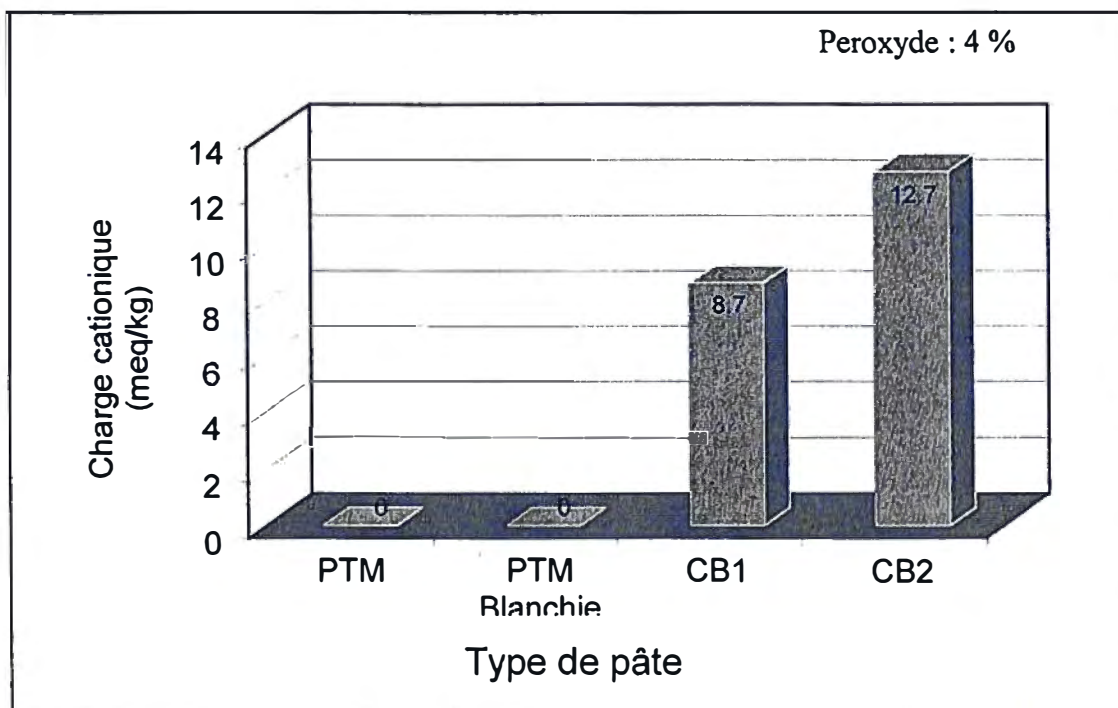


Figure 3.27 Charge cationique pour différents pourcentages de pâte à cationiser.

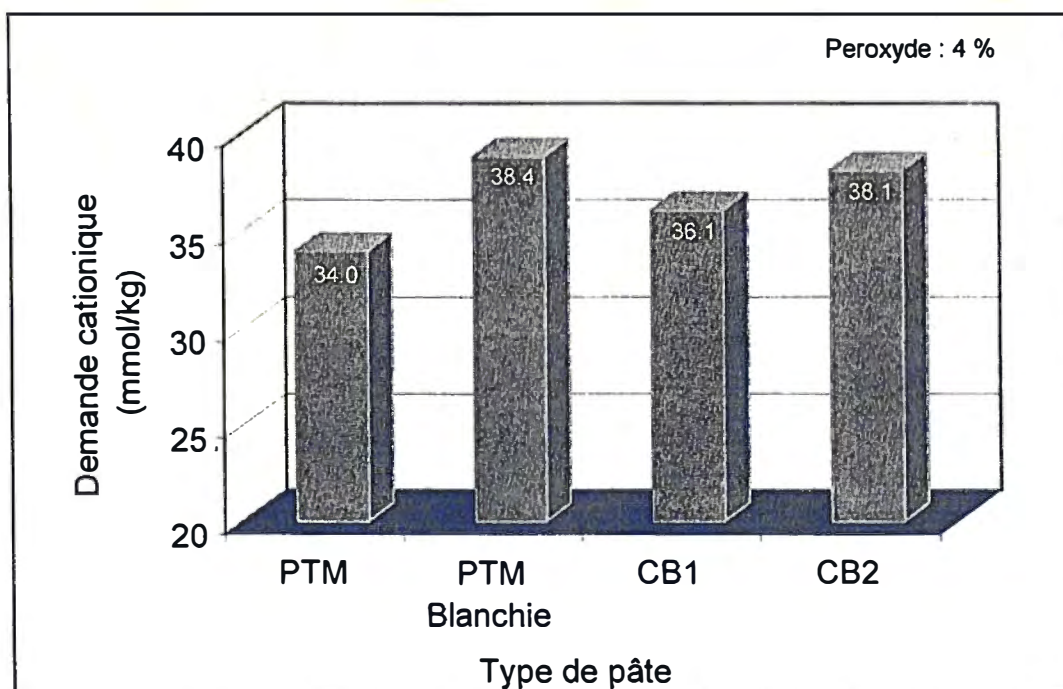


Figure 3.28 Demande cationique pour des pourcentages de pâte à cationiser.

**Tableau 3.10 Résumé des propriétés.**

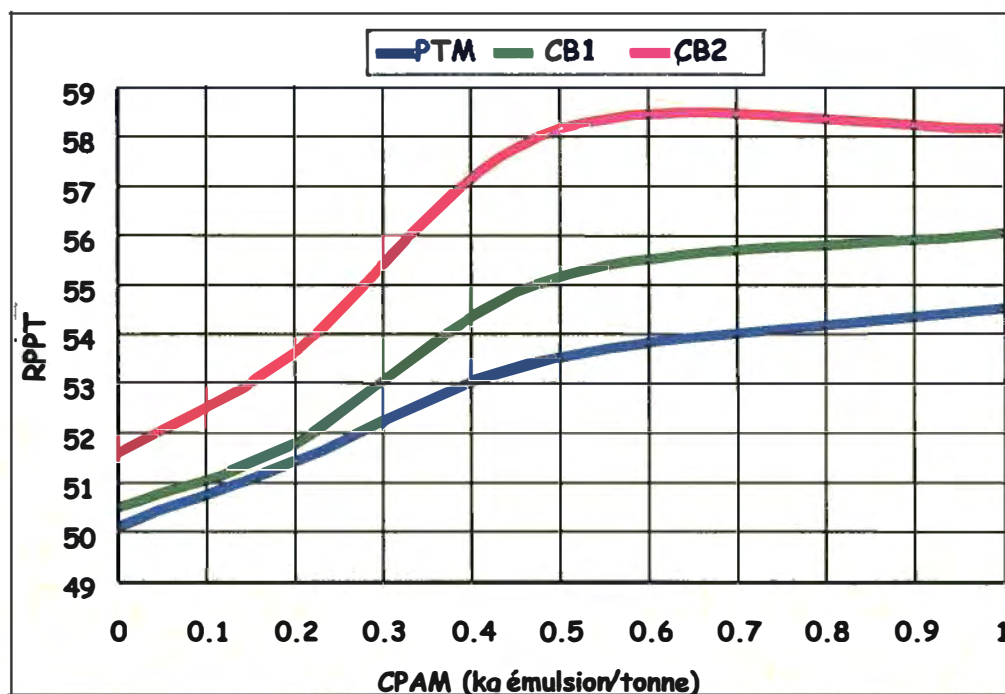
<b>Propriétés</b>	<b>PTM</b>	<b>Pâte blanchie</b>	<b>CB1</b>	<b>CB2</b>
Blancheur, % ISO	55.9	66.6	63.1	54.4
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	2.7	2.8	3.2	3.4
Longueur de rupture, m	5050	5350	5979	6301
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	7.7	7.3	7.2	6.0
Scott Bond, kJ/m <sup>2</sup>	179	227	262	290
Charge cationique, méq/kg	0	0	8.67	12.69
Demande cationique, mmol/kg	34.0	38.4	36.1	38.1

La blancheur de la condition CB1 (30 % de pâte cationisée) est de 63 % ISO, ce qui est supérieur à la blancheur de la PTM qui est de 56 % ISO. La condition CB2 (50 % de pâte cationisée) possède une blancheur inférieure à celle de la PTM, soit 54 % ISO. La cationisation augmente de façon significative les propriétés mécaniques de la pâte thermomécanique.

Les propriétés mécaniques comme l'indice d'éclatement, la longueur de rupture et le Scott Bond augmentent respectivement de 19.1 %, 17.6 % et 27.8 % pour la condition CB2 par rapport à la pâte blanchie. L'augmentation du nombre de liens électrostatiques entre les fibres améliore la force du lien fibre à fibre et améliore ainsi la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et le Scott Bond. Par contre, la déchirure diminue de 20.2 %. La charge cationique pour la condition CB2 est de 12.69 méq/kg. La demande cationique pour la pâte cationisée est légèrement plus faible que pour la pâte blanchie. Un premier essai de rétention a été effectué avec la PTM non traitée et les conditions CB1 et CB2 (Figure 3.29). Le polymère utilisé est un polyacrylamide cationique en émulsion (37 %) ayant 10 % de charge cationique, de poids moléculaire moyen-élevé. L'utilisation de pâte cationique permet de réduire le dosage de polymère de 68 % pour



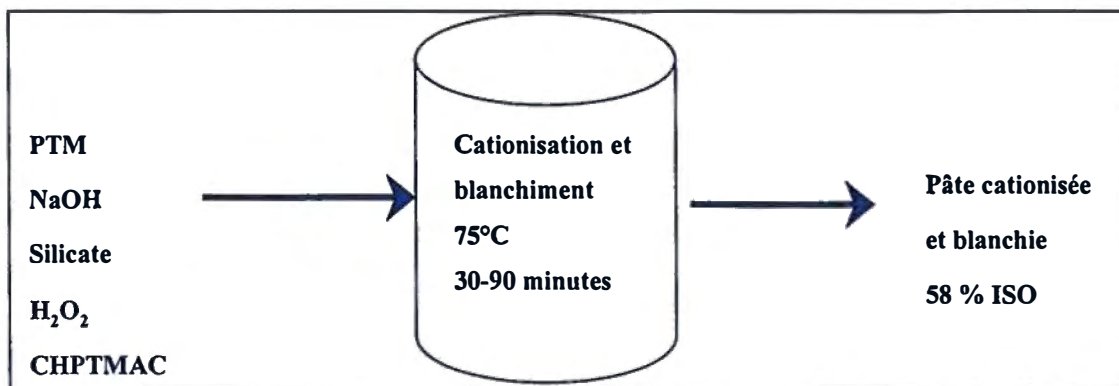
une rétention équivalente de 54 % ou d'obtenir une augmentation de rétention (de 56 à 58 % de RPPT) et une diminution de dosage de polymère de l'ordre de 38 %. Une avenue intéressante serait d'utiliser la condition CB2 comme pré traitement avant une étape de blanchiment.



**Figure 3.29 Rétention première passe totale pour différents pourcentages de pâte à cationiser.**

### **3.5 Cationisation et blanchiment sans lavage entre les étapes— Optimisation du pourcentage de pâte à cationiser**

Le bas niveau de blancheur qu'on obtient pour un taux de cationisation acceptable n'est pas suffisant pour être utilisable. Cette pâte doit encore subir une étape de blanchiment pour amener la blancheur à un minimum de 70 % ISO. Le design de cette section optimise la cationisation pour conserver une blancheur équivalente à celle de la PTM écrue (Figure 3.30).



**Figure 3.30 Cationisation et blanchiment sans lavage entre les étapes.**

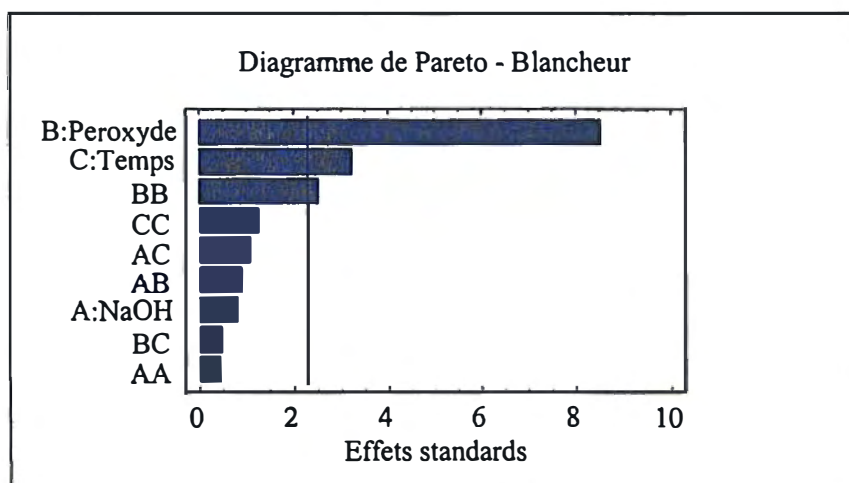
Un design composite centré respectant l'isovariance par rotation à 3 facteurs a été utilisé pour cette expérience. Il y a trois répétitions du point central. La consistance a été fixée à 11 %, la charge de cationisant à 360 mmol/kg et la charge de silicate à 3%. Le RTA qui tient compte de la charge d'hydroxyde de sodium, de silicate et de peroxyde varie entre 3.8 et 14.3.

Pour un blanchiment conventionnel, le RTA doit se situer entre 0.8 et 1.0. La cationisation nécessite une charge beaucoup plus importante d'hydroxyde de sodium. Les variables de ce design et leurs intervalles sont présentés au Tableau 3.11.

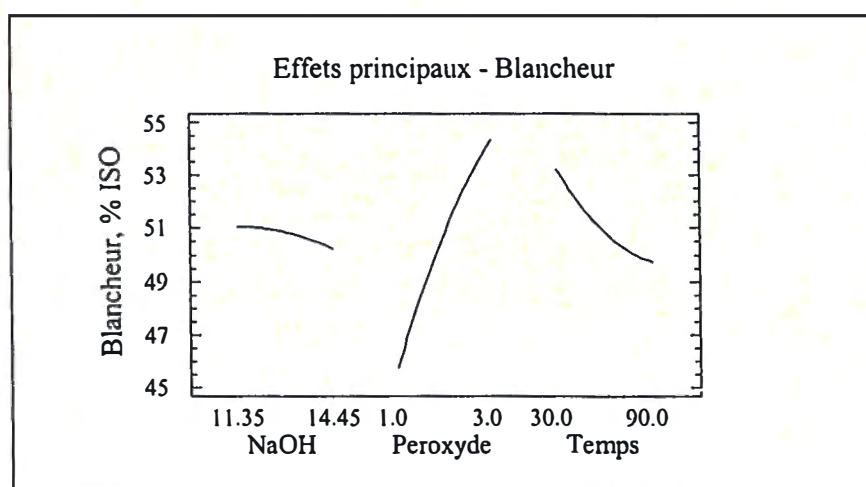
**Tableau 3.11 Variables du design expérimental.**

	Minimum	Maximum
Temps de réaction, minutes	30	90
Charge de peroxyde d'hydrogène, %	1	3
RTA	3.8	14.3

Les résultats obtenus à partir de ce design sont présentés aux figures 3.31 à 3.49. La figure 3.31 montre que le peroxyde et le temps de réaction influencent la blancheur de façon significative. La figure 3.32 montre que l'augmentation de la charge de peroxyde augmente la blancheur et que plus le temps de réaction est long, plus la blancheur diminue.

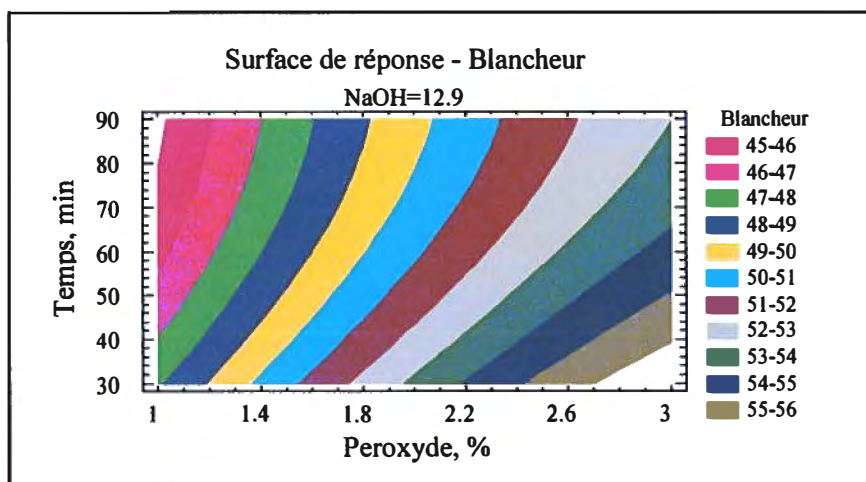


**Figure 3.31 Diagramme de Pareto pour la blancheur.**



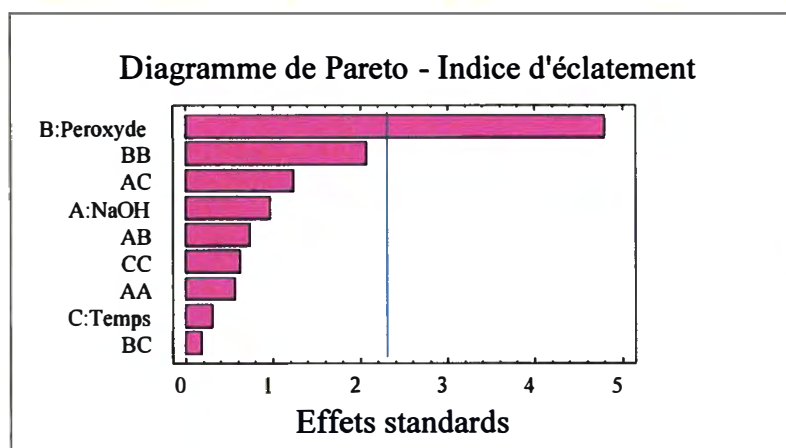
**Figure 3.32 Effets principaux pour la blancheur.**

La figure 3.33 montre que la blancheur optimale est obtenue pour une charge de peroxyde de 2.8 % et pour un temps de réaction de 40 minutes. Ces résultats correspondent bien à ce qui était attendu. Un bon blanchiment est un équilibre entre la charge de peroxyde, la charge de caustique et le temps de réaction. Il doit y avoir suffisamment d'hydroxyde de sodium mais pas trop pour éviter le jaunissement alcalin. Pour déterminer si les quantités de peroxyde et d'hydroxyde de sodium sont adéquates, le ratio total alcali (RTA) est un bon outil.



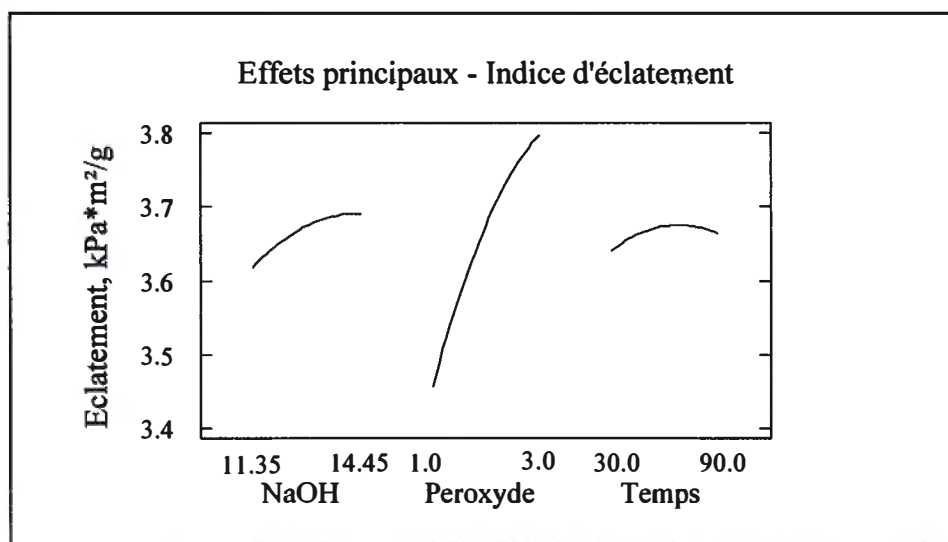
**Figure 3.33 Surface de réponse pour la blancheur.**

Pour un blanchiment optimal, il doit se situer entre 0.8 et 1.0. Le temps de réaction influence aussi la blancheur. L'hydroxyde de sodium utilisé lors de la cationisation reste présent lors du blanchiment. La quantité de peroxyde ajoutée lors du blanchiment n'était peut-être pas suffisante, ce qui a pu accélérer la consommation du peroxyde par le caustique. La blancheur optimale a été atteinte après 40 minutes de réaction, après plus de 40 minutes le caustique a causé du jaunissement alcalin. Les figures 3.34 et 3.35 montrent que seul le peroxyde influence l'indice d'éclatement, il l'augmente avec la charge de peroxyde.



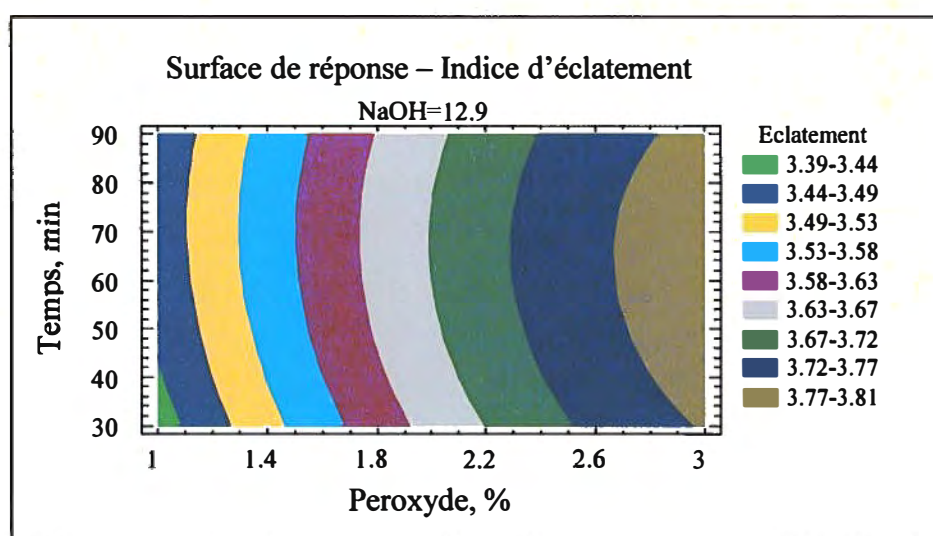
**Figure 3.34 Diagramme de Pareto pour l'indice d'éclatement.**





**Figure 3.35 Effets principaux pour l'indice d'éclatement.**

La figure 3.36 montre que l'indice d'éclatement maximal est obtenu pour un temps de réaction de 65 minutes et une charge de peroxyde de 2.7 %.



**Figure 3.36 Surface de réponse pour l'indice d'éclatement.**

Tout comme pour l'indice d'éclatement, le diagramme de Pareto (Figure 3.37) montre que seul le peroxyde a un effet significatif sur la longueur de rupture. L'augmentation de la charge de peroxyde fait augmenter la longueur de rupture et les conditions optimales

sont obtenues avec 3 % de peroxyde et 14.3 pour le RTA (14.45 % de NaOH) pour un temps de réaction de 60 minutes.

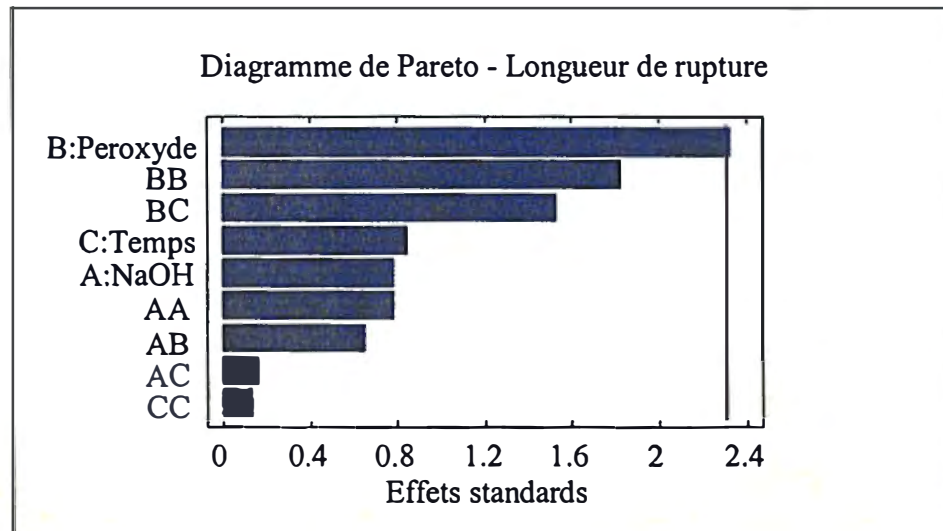


Figure 3.37 Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture.

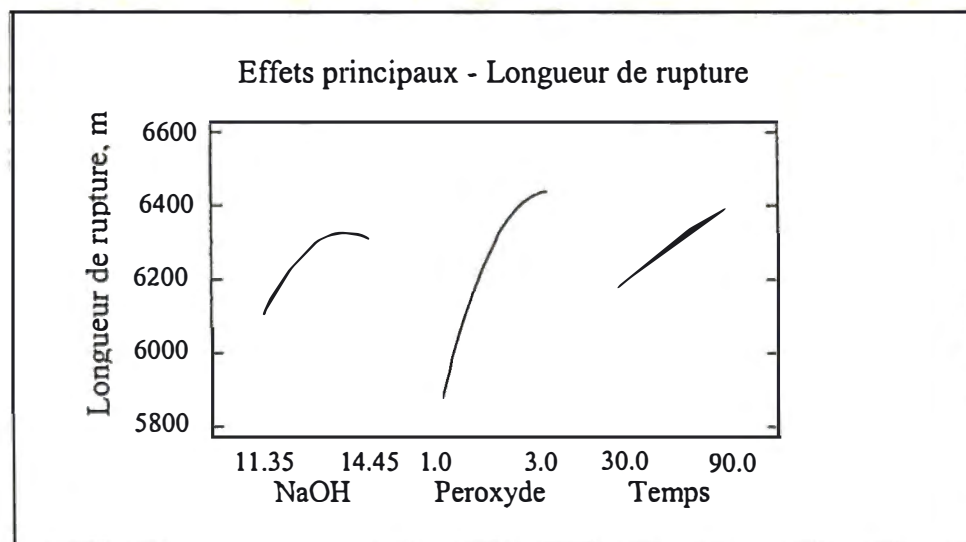
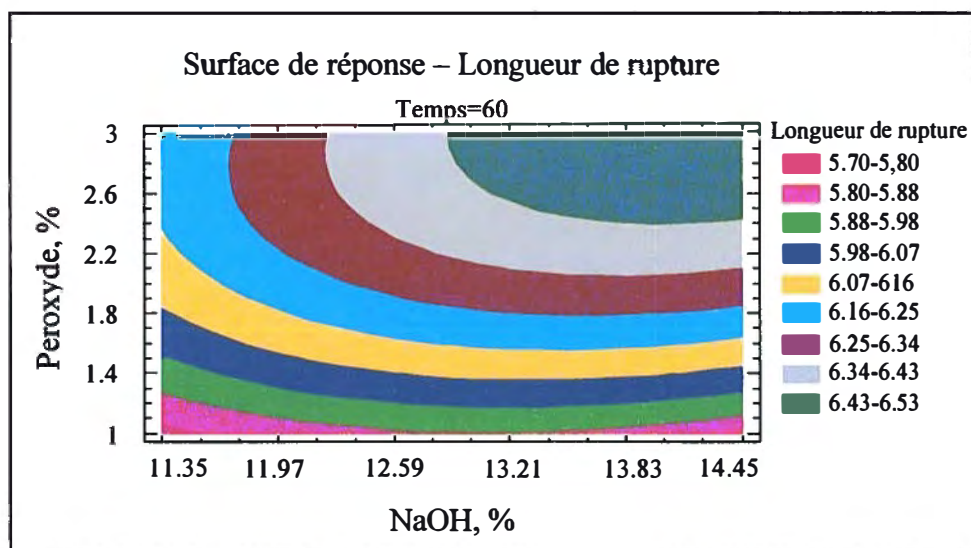
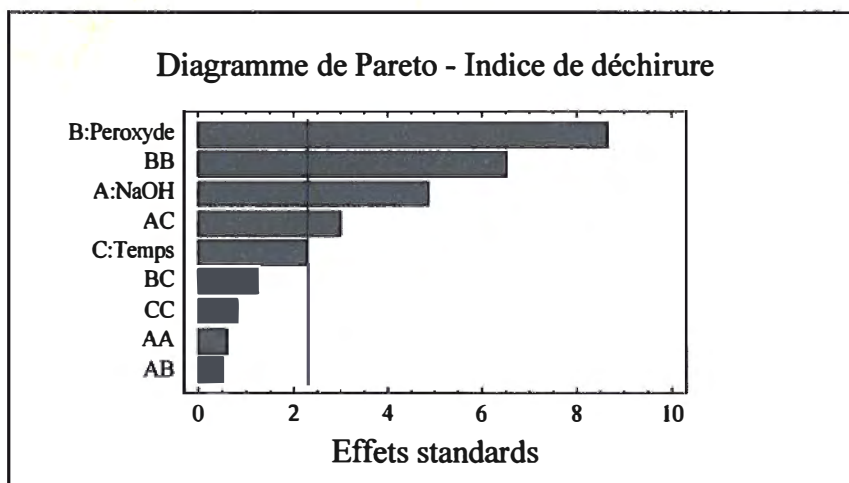


Figure 3.38 Effets principaux pour la longueur de rupture.

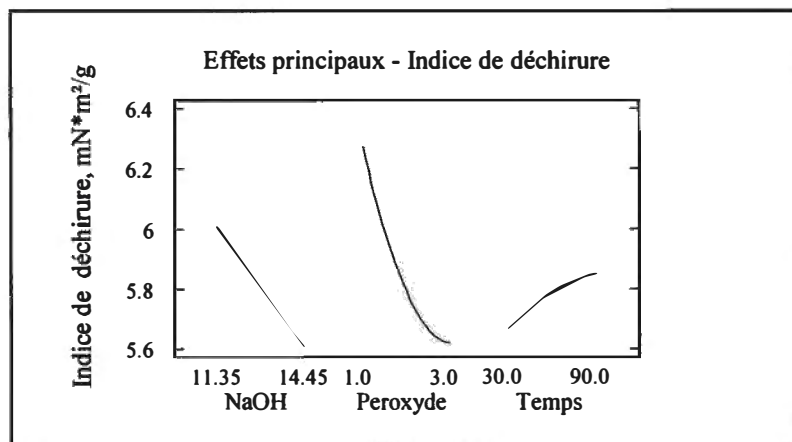


**Figure 3.39 Surface de réponse pour la longueur de rupture.**

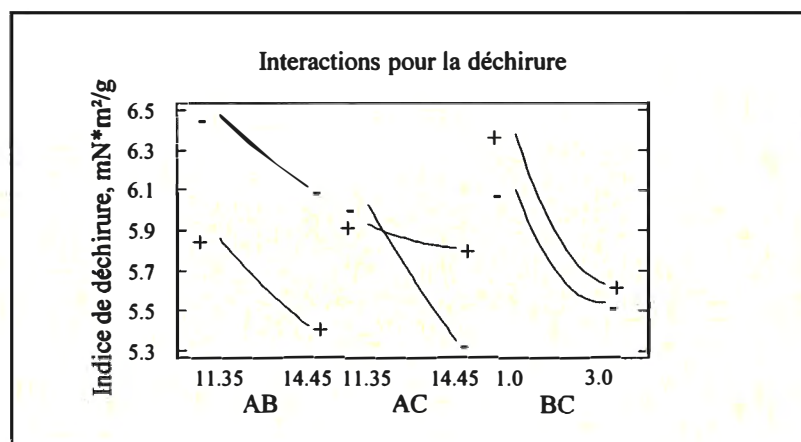
La figure 3.40 montre que l'indice de déchirure est influencé par la charge de peroxyde, la charge de caustique et par les combinés caustique\*temps et peroxyde\*peroxyde. Le caustique et le peroxyde et toutes leurs interactions font chuter l'indice de déchirure tandis qu'une augmentation de la durée de la réaction augmente l'indice de déchirure (Figure 3.41 et figure 3.42). On obtient un indice de déchirure maximal à 1 % de peroxyde, un RTA de 3.8 et un temps de réaction de 60 minutes (Figure 3.43).



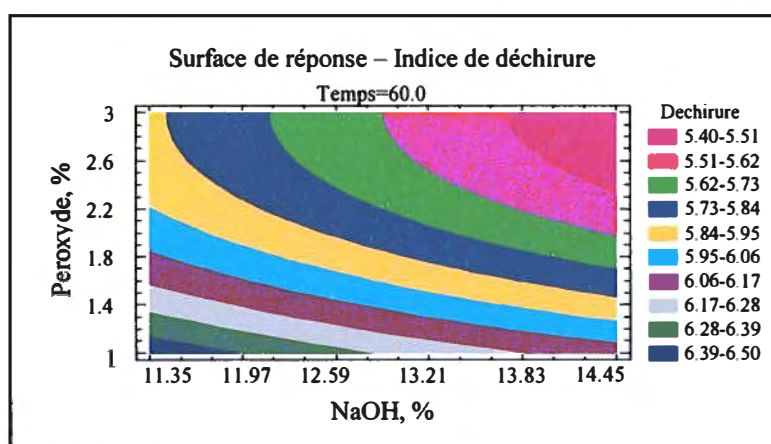
**Figure 3.40 Diagramme de Pareto pour l'indice de déchirure.**



**Figure 3.41 Effets principaux pour l'indice de déchirure.**



**Figure 3.42 Interactions pour la déchirure.**



**Figure 3.43 Surface de réponse pour l'indice de déchirure.**

Le diagramme de Pareto (Figure 3.44) montre que l'hydroxyde de sodium, le peroxyde et l'interaction peroxyde\*peroxyde influent sur le Scott Bond. L'augmentation de la charge de peroxyde et de la charge de caustique fait augmenter le Scott Bond puisque les liaisons inter fibres sont renforcées (Figure 3.45). Le Scott Bond maximal s'obtient à RTA élevé et à charge de peroxyde élevée (Figure 3.46).

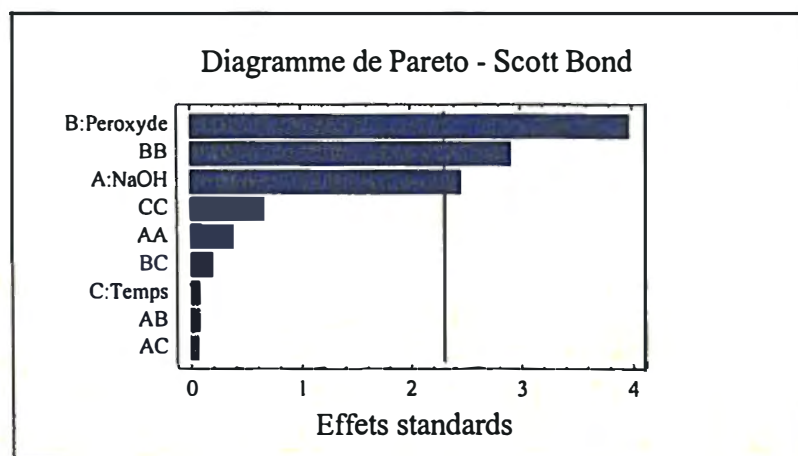


Figure 3.44 Diagramme de Pareto pour le Scott Bond.

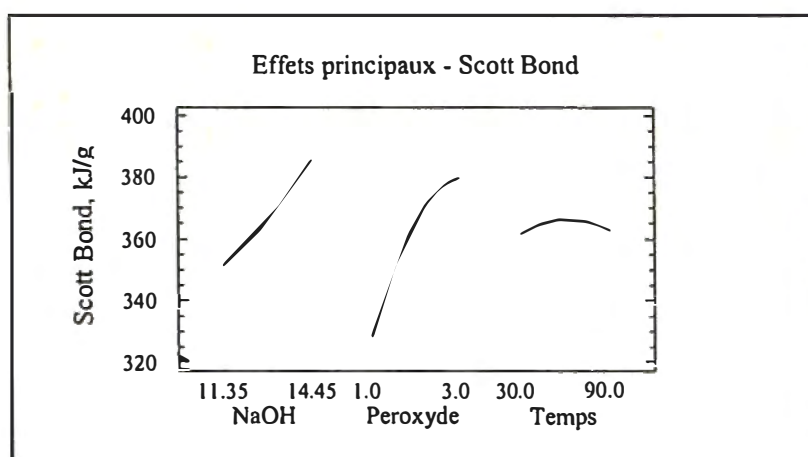
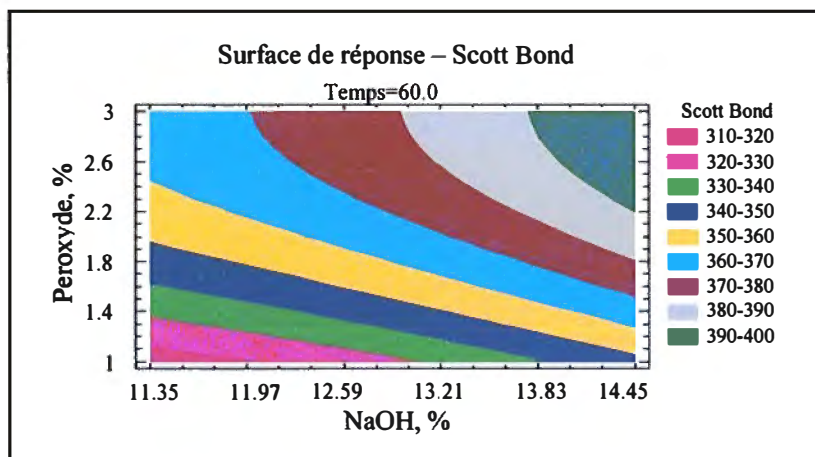
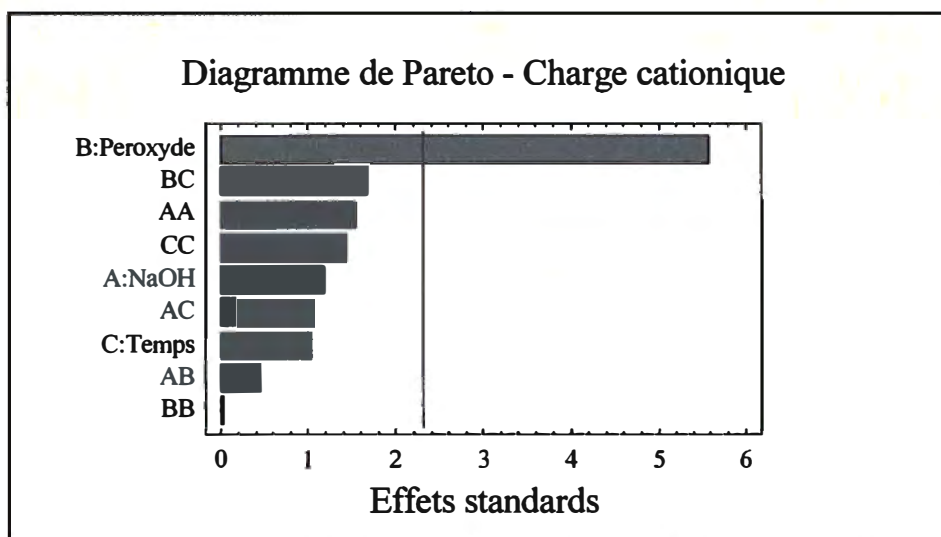


Figure 3.45 Effets principaux pour le Scott Bond.

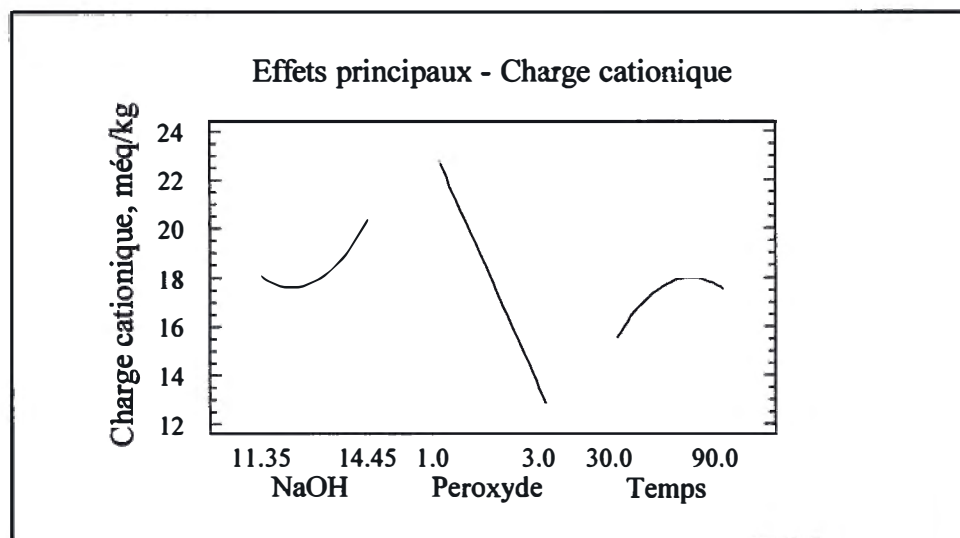


**Figure 3.46 Surface de réponse pour le Scott Bond.**

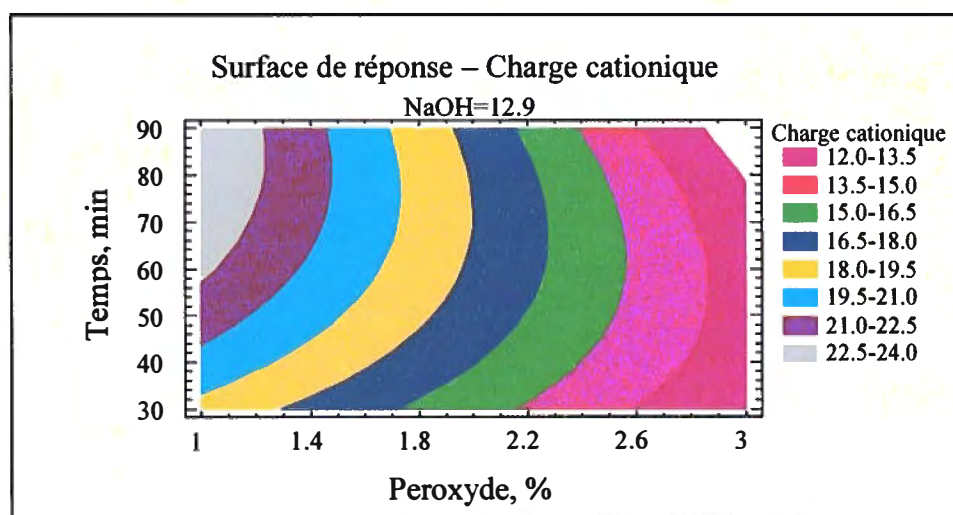
Le diagramme de Pareto (Figure 3.47) montre que seul le peroxyde influence la charge cationique. Le peroxyde fait baisser drastiquement la charge cationique (Figure 3.48) puisque la charge cationique est une mesure de la quantité de charges positives présentes à la surface d'une fibre et que le blanchiment apporte des charges négatives à la fibre. De plus, le peroxyde et le CHPTMAC consomment tous deux l'hydroxyde de sodium lors de la cationisation. Une faible charge de peroxyde et un temps de réaction élevé (Figure 3.49) produisent une charge cationique maximale.



**Figure 3.47 Diagramme de Pareto pour la charge cationique.**



**Figure 3.48 Effets principaux pour la charge cationique.**



**Figure 3.49 Surface de réponse pour la charge cationique.**

De ce design, deux conditions optimales se distinguent de la pâte thermomécanique non traitée (Tableau 3.12). Elles ont été déterminées à l'aide de Statgraphics. La première condition optimale favorise une blancheur avoisinant celle de la PTM non traitée. La deuxième condition retenue maximise les propriétés mécaniques et la charge cationique aux dépens de la blancheur. Ces deux conditions sont étudiées plus en profondeur à la section 3.6 et elles serviront de pré-traitement avant un blanchiment conventionnel.



**Tableau 3.12 Conditions optimales.**

	<b>Condition optimale 1</b>	<b>Condition optimale 2</b>	<b>PTM non traitée</b>
RTA	8.45	12.79	-
Charge de peroxyde, %	1.20	1.20	-
Temps de réaction, min.	16	110	-
Blancheur, % ISO	53.7	48.4	56.0
Charge cationique, méq/kg	20.84	28.3	0
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	6.54	6.23	7.44
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	3.21	3.42	2.85
Longueur de rupture, m	5590	5890	4160
Scott Bond, kJ/g	317	376	227

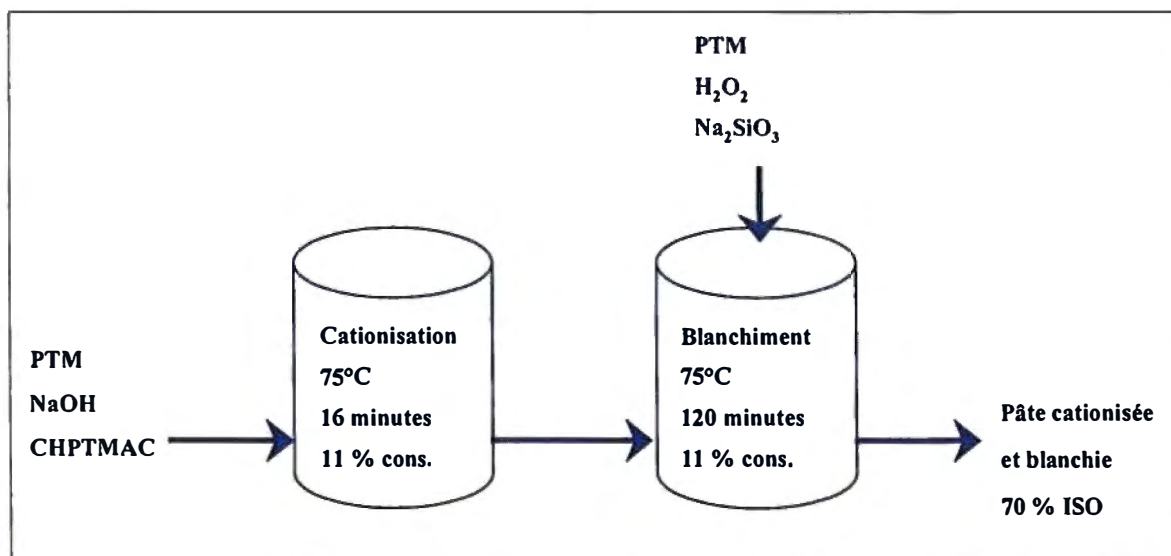
### **3.6 Cationisation et blanchiment sans lavage entre les étapes – Optimisation de la charge cationique pour une blancheur élevée**

#### **3.6.1 Condition 1 : Temps court, RTA bas**

Cette condition provient de la section 3.5. On cationise de la pâte thermomécanique puis on lui ajoute ensuite une quantité prédéterminée de pâte non traitée, puis on procède au blanchiment (Figure 3.50). On utilise entre 15 et 40 g de PTM qui est cationisée, puis on ajoute la pâte manquante pour atteindre le 50 g et la charge de peroxyde désirée. Le temps de cationisation a été fixé à 16 minutes, la consistance à 11%, le RTA à 8.38 et la charge de cationisant à 6.23 %.

Pour ce qui est du blanchiment, le temps de réaction a été fixé à 120 minutes et la consistance à 11 %. La charge de peroxyde varie entre 1.25 et 3.48 %. Le Tableau 3.13 montre les conditions de réaction et les résultats sont présentés aux figures 3.51 à 3.72.



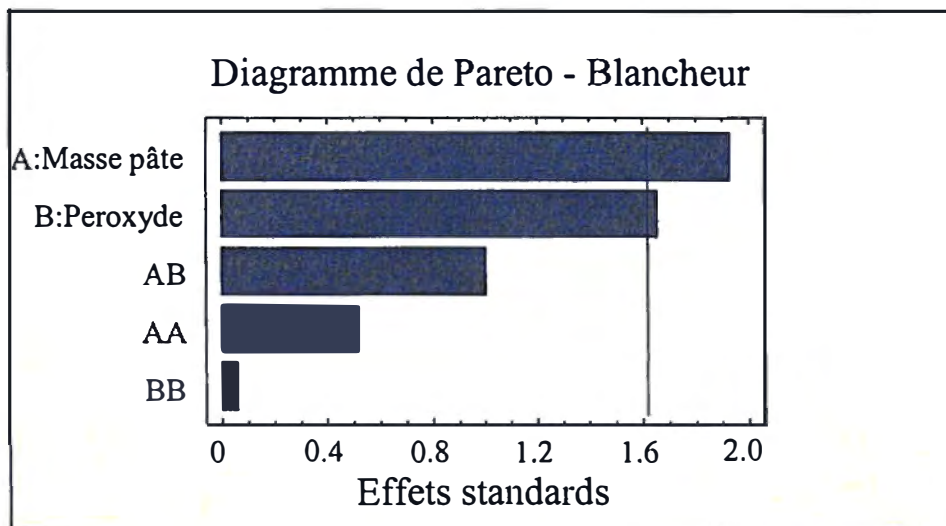


**Figure 3.50** Schéma pour un temps de cationisation court et un RTA bas suivi d'un stage blanchiment.

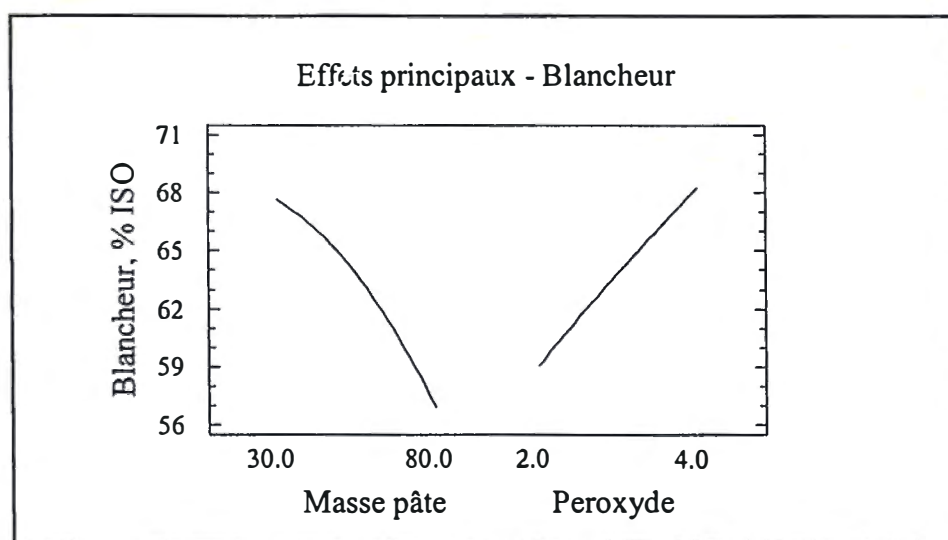
**Tableau 3.13** Conditions de cationisation et de blanchiment pour la condition 1.

	Minimum	Maximum
<b>CATIONISATION</b>		
Pâte à cationiser, %	30	80
CHPTMAC, mmol/kg		360
Hydroxyde de sodium, %		9.56
Peroxyde, %		1.18
Silicate, %		3.0
RTA		8.38
<b>BLANCHIMENT</b>		
Pâte à ajouter, %	20	70
Peroxyde, %	1.25	3.48
Silicate, %		3.0

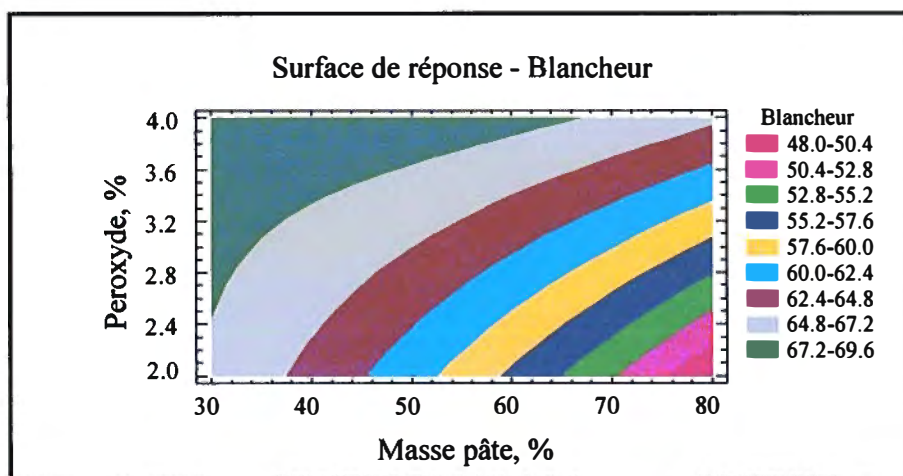
Le diagramme de Pareto (3.51) montre que la masse de pâte et le peroxyde ont un effet significatif sur la blancheur pour un intervalle de confiance de 90 %. Les effets principaux et la surface de réponse montrent que la meilleure blancheur est obtenue avec une charge de peroxyde élevée et une faible masse de pâte cationisée.



**Figure 3.51 Diagramme de Pareto pour la blancheur.**

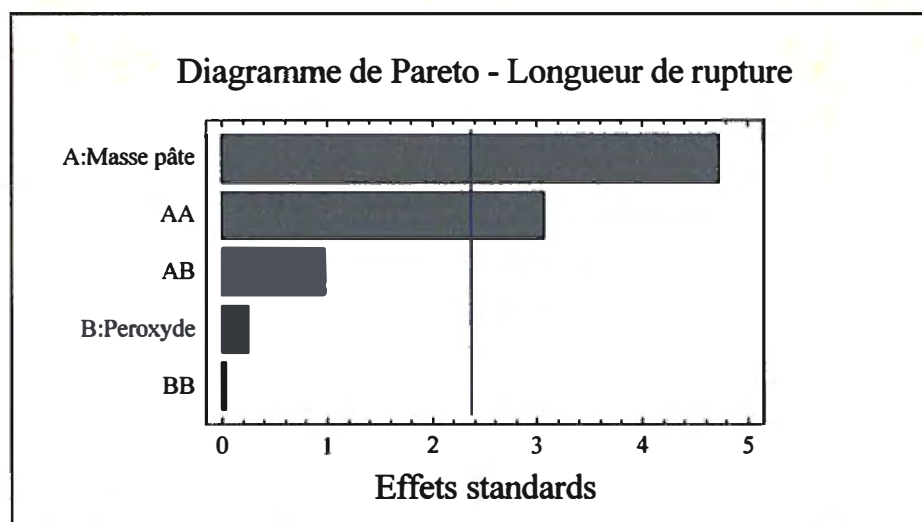


**Figure 3.52 Effets principaux pour la blancheur.**

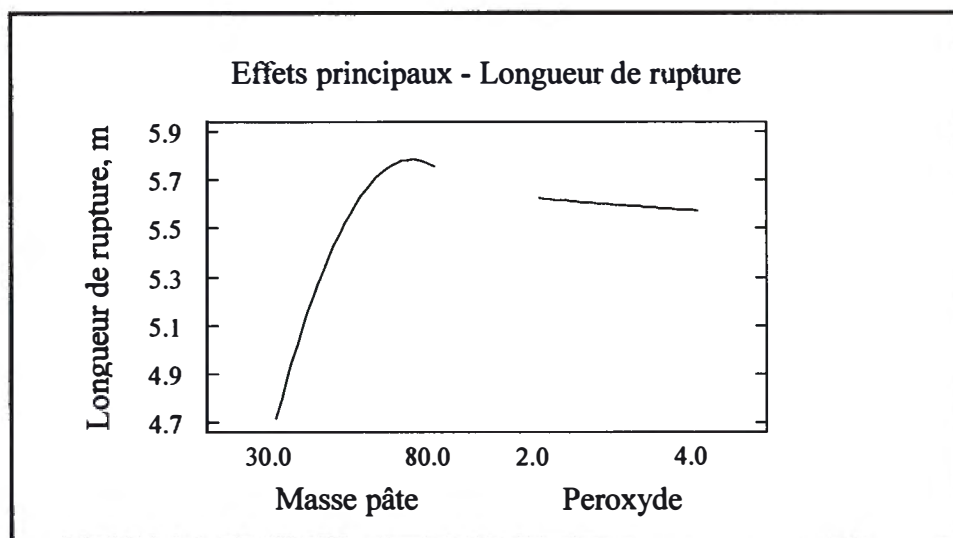


**Figure 3.53 Surface de réponse pour la blancheur.**

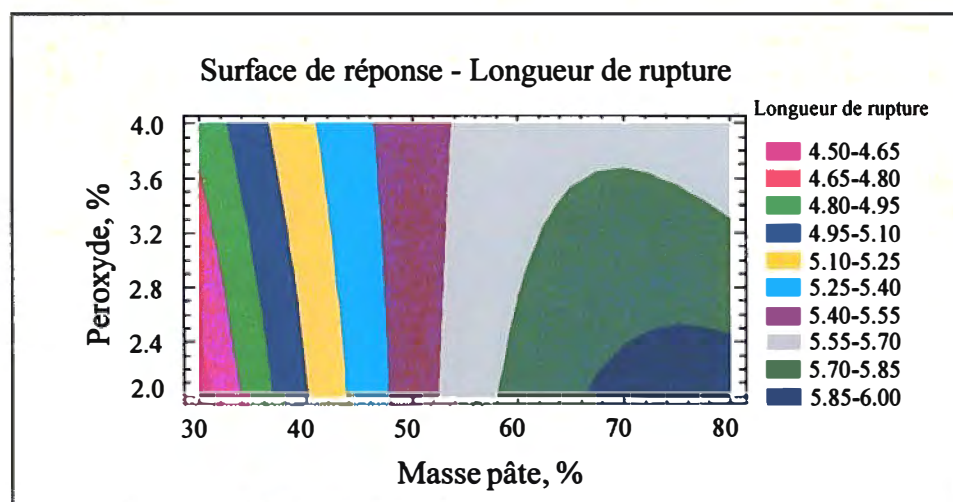
Le diagramme de Pareto (figure 3.54) montre que la quantité de pâte cationisée influence la longueur de rupture. Les effets principaux et la surface de réponse montrent que c'est la quantité de pâte cationisée qui produit une augmentation de la longueur de rupture, ce qui correspond aux résultats attendus. Puisque la pâte cationisée augmente les liaisons inter-fibres, une feuille de papier formée de fibres cationisées est plus forte qu'une feuille de papier formée de fibres seulement blanchies.



**Figure 3.54 Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture.**

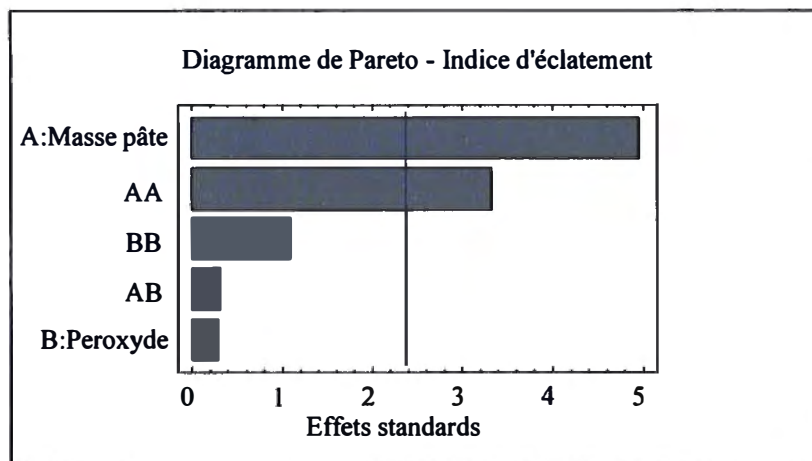


**Figure 3.55 Effets principaux pour la longueur de rupture.**

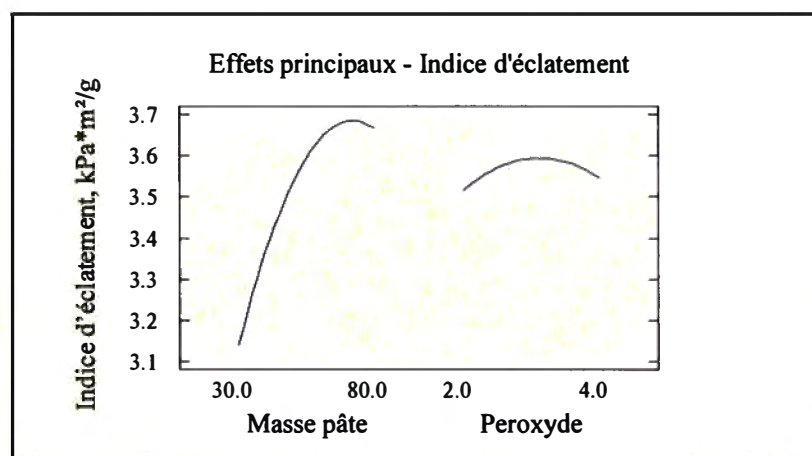


**Figure 3.56 Surface de réponse pour la longueur de rupture.**

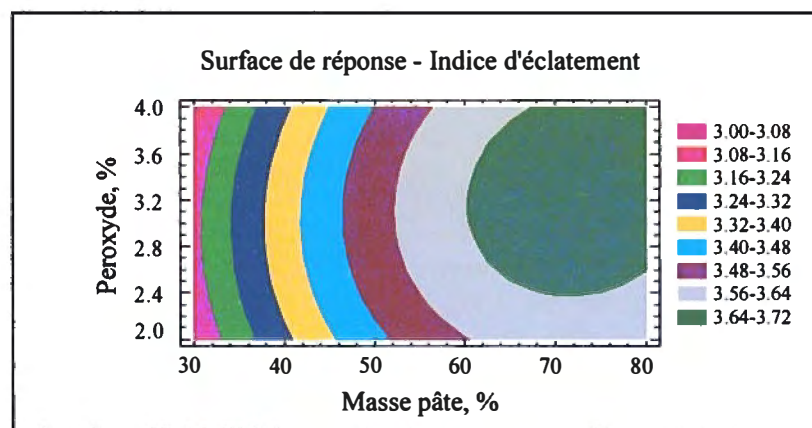
Tout comme la longueur de rupture, l'indice d'éclatement est influencé par la masse de pâte cationisée (Figure 3.57). La charge de peroxyde a peu d'influence sur l'indice d'éclatement mais le pourcentage de pâte cationisée résulte en un indice d'éclatement maximal lorsqu'il est supérieur à 60%.



**Figure 3.57 Diagramme de Pareto - Indice d'éclatement.**

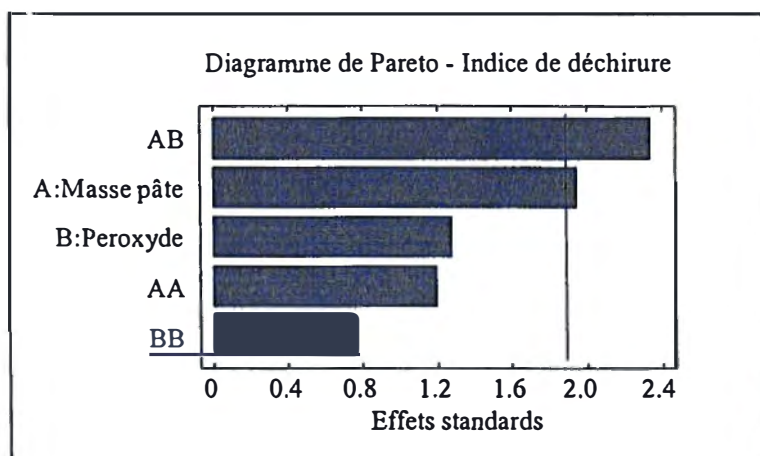


**Figure 3.58 Effets principaux pour l'indice d'éclatement.**

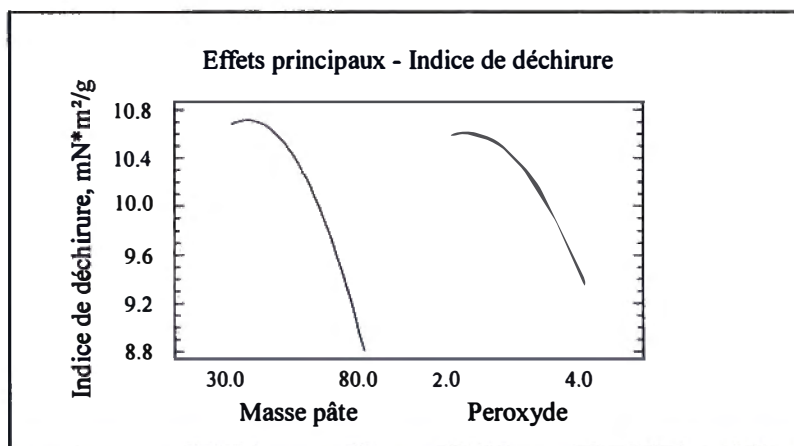


**Figure 3.59 Surface de réponse pour l'indice d'éclatement.**

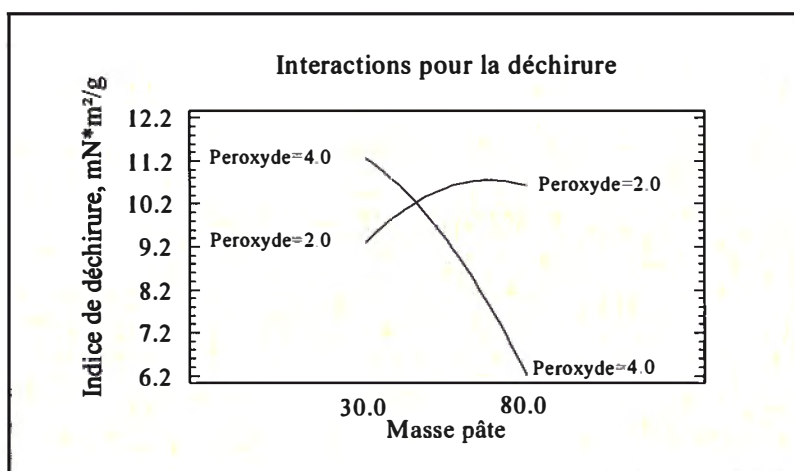
Le diagramme de Pareto (figure 3.60) montre que l'indice de déchirure est influencé de façon significative par la masse de pâte cationisée et l'interaction charge de peroxyde\*masse de pâte cationisée à un intervalle de confiance de 90 %. Les interactions pour la déchirure montre qu'avec 30 % de pâte cationisée, il vaut mieux privilégier une forte charge de peroxyde pour obtenir un meilleur indice de déchirure. Toutefois, avec 80 % de pâte cationisée, il vaut mieux privilégier une faible charge de peroxyde pour maximiser l'indice de déchirure. L'augmentation du peroxyde qui favorise l'indice de déchirure à 30 % de pâte cationisée est contraire à ce qui était attendu. Une forte charge de peroxyde aurait du faire diminuer un peu l'indice de déchirure puisque la fibre est affaiblie par les traitements chimiques. Pour un mélange à 80 % de pâte cationisée, l'utilisation d'un minimum de peroxyde permet l'obtention d'un indice de déchirure optimal. La déchirure dépend de la force de la fibre et l'utilisation d'une forte charge de caustique lors de la cationisation et d'une forte charge de peroxyde lors du blanchiment affaiblit la fibre. L'utilisation de 80 % de pâte cationisée améliorera les liaisons inter fibres et rendra la fibre plus plastique et moins élastique. L'incision pratiquée dans les échantillons pour le test facilitera donc la déchirure. Selon la surface de réponse, une faible quantité de pâte cationisée et une charge de peroxyde élevée sont les conditions gagnantes pour obtenir un indice de déchirure élevé.



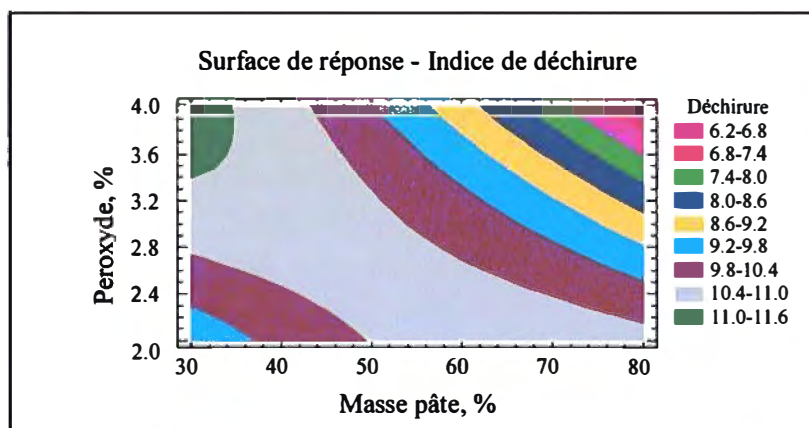
**Figure 3.60 Diagramme de Pareto pour l'indice de déchirure.**



**Figure 3.61 Effets principaux pour l'indice de déchirure.**



**Figure 3.62 Interactions pour l'indice de déchirure.**



**Figure 3.63 Surface de réponse pour l'indice de déchirure.**



Le diagramme de Pareto (figure 3.64) montre que le pourcentage de pâte cationisée influence le Scott Bond. L'augmentation du Scott Bond suit l'augmentation de la quantité de pâte cationique puisque le Scott Bond dépend des liaisons interfibres et que la cationisation augmente les liaisons interfibres.

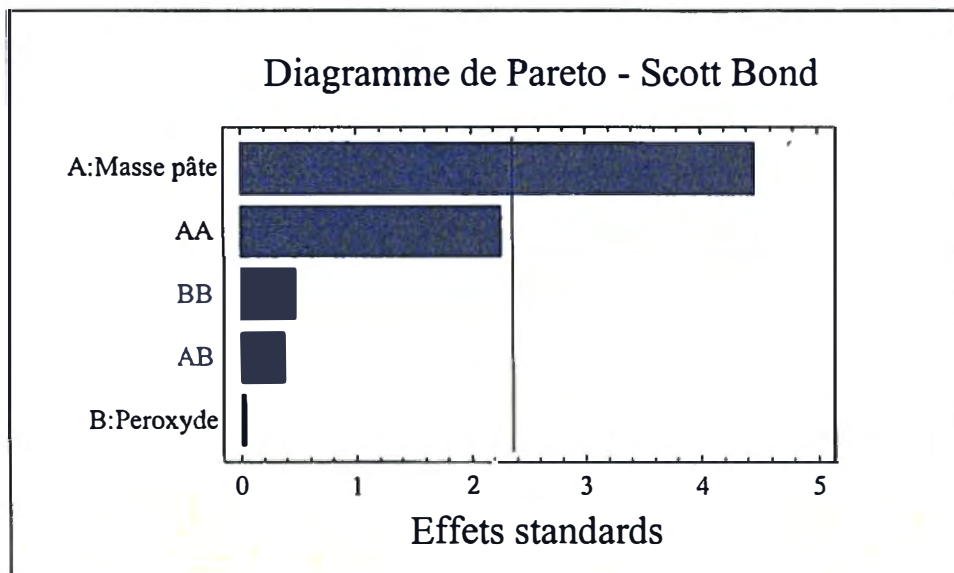


Figure 3.64 Diagramme de Pareto pour le Scott Bond.

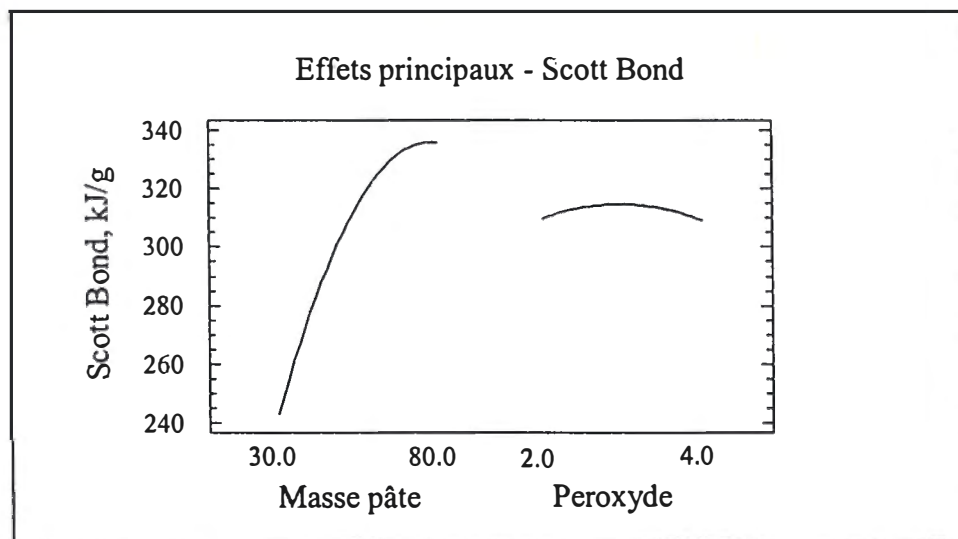
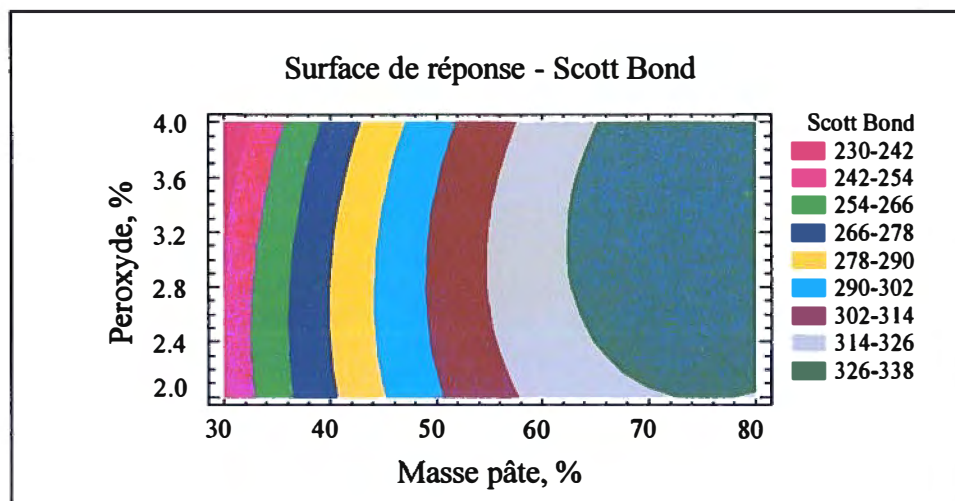
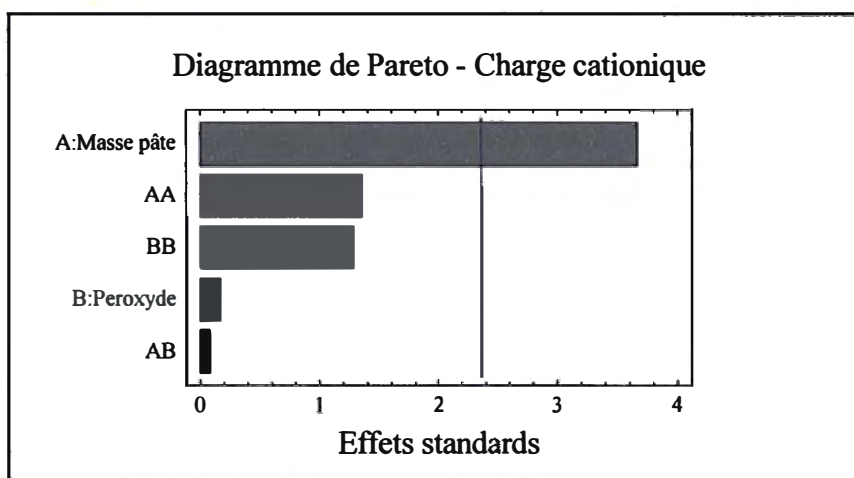


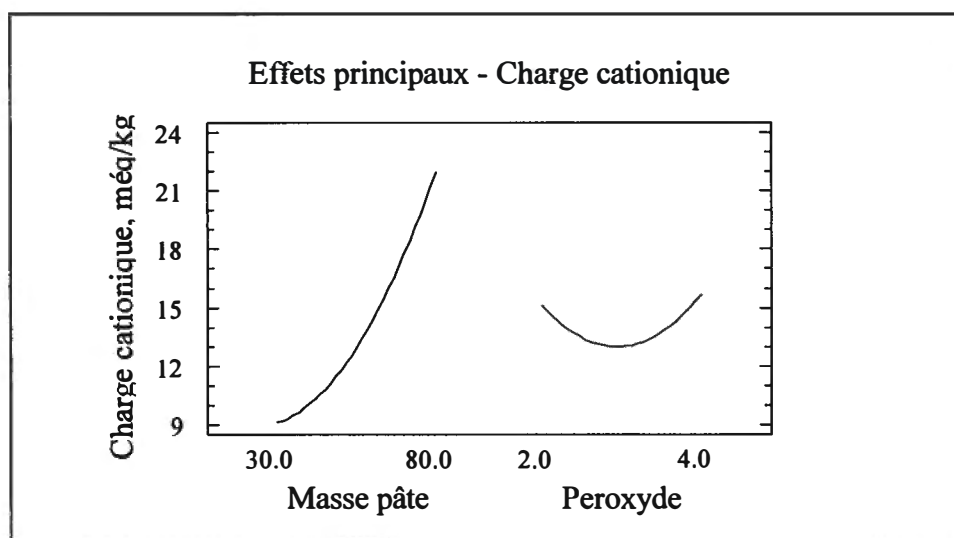
Figure 3.65 Effets principaux pour le Scott Bond.



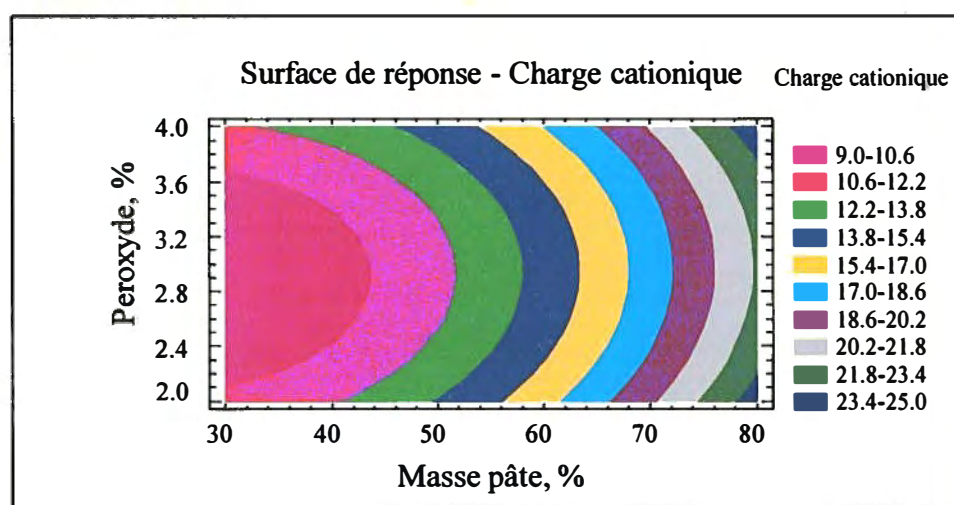


Le diagramme de Pareto montre que la charge cationique est influencée par la masse de pâte cationisée utilisée (Figure 3.67)). La surface de réponse montre que la charge de peroxyde a peu d'influence sur la charge cationique tandis que le pourcentage de pâte cationisée fait augmenter la charge cationique (Figure 3.68 et Figure 3.69). La charge cationique est la mesure de la quantité de charges positives à la surface des fibres. Lors de la cationisation, des charges positives sont greffées à la surface de la fibre. Il est donc normal que l'augmentation de pâte cationisée dans un mélange augmente la charge cationique.





**Figure 3.68 Effets principaux pour la charge cationique.**



**Figure 3.69 Surface de réponse pour la charge cationique.**

Le diagramme de Pareto (Figure 3.70) montre que la masse de pâte a une influence sur la demande cationique. La demande cationique correspond à la capacité de la suspension fibreuse à absorber un polymère cationique (Figure 3.71). La demande cationique optimale est obtenue avec une faible masse de pâte cationisée et avec une faible charge de peroxyde (Figure 3.72).

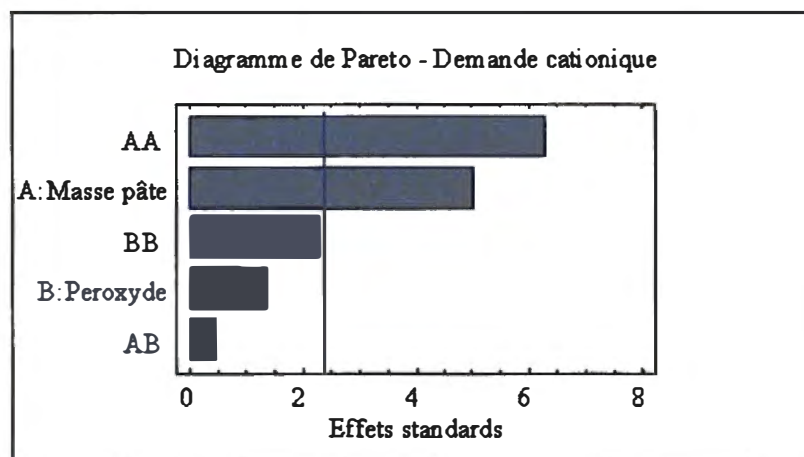


Figure 3.70 Diagramme de Pareto pour la demande cationique.

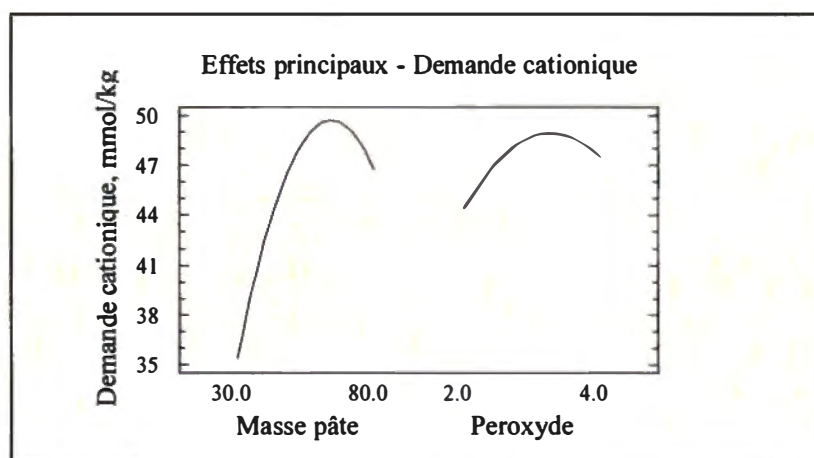


Figure 3.71 Effets principaux pour la demande cationique.

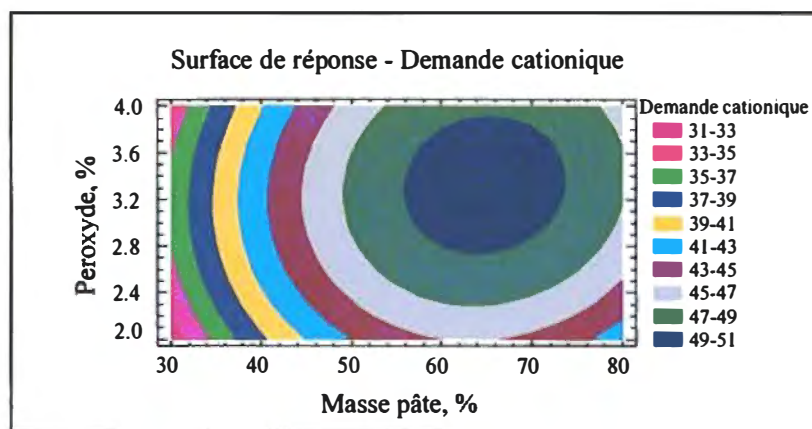


Figure 3.72 Surface de réponse pour la demande cationique.

Le but de cette section était de produire une pâte mécanique avec de meilleures propriétés mécaniques tout en conservant une blancheur élevée. La condition optimale est présentée au Tableau 3.14. En utilisant 55 % de pâte cationisée et 3.48 % de peroxyde lors de l'étape de blanchiment, il est possible d'obtenir une blancheur de 70.2 % ISO et une augmentation des propriétés mécaniques de près de 30 %. L'indice de déchirure diminue de 37 % par rapport à la pâte de départ. L'apport de charges négatives par le blanchiment augmente la demande cationique, ce qui signifie que la pâte contient plus de charges négatives que la pâte vierge mais la charge cationique montre bien que le cationisant a été greffé à la fibre.

**Tableau 3.14 Conditions optimales.**

	PTM non traitée	Condition optimale	Différence, %
Masse de pâte cationisée, %	100	55	-
Charge de peroxyde, %	-	3.48	-
Blancheur, % ISO	56.8	70.2	23.6
Charge cationique, méq/kg	0	16.86	-
Demande cationique, mmol/kg	8.28	47.58	-474.6
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	12.13	7.64	-37.0
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	2.72	3.48	27.9
Longueur de rupture, m	4400	5660	28.6
Scott Bond, kJ/g	227	297	30.8

La condition optimale donne une blancheur qui se situe dans l'intervalle souhaité avec une augmentation des propriétés mécaniques d'environ 30 %. Il reste à comparer avec la deuxième condition sélectionnée à la section 3.5 qui sera étudiée à la prochaine section.

### 3.6.2 Condition 2 : Temps long, RTA élevé

Une seconde condition a été extraite de la section 3.5. Cette condition optait pour un temps de réaction beaucoup plus long, une blancheur un peu plus faible et un niveau de cationisation plus élevé (Figure 3.73). Le Tableau 3.15 montre les conditions de cationisation et de blanchiment.

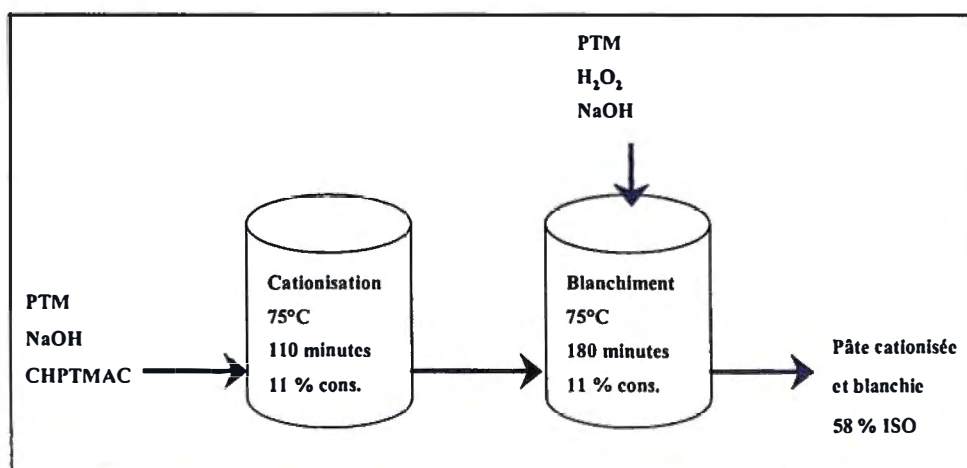


Figure 3.73 Schéma de la réaction.

Tableau 3.15 Conditions de cationisation et de blanchiment pour la condition 2.

	Minimum	Maximum
<b>CATIONISATION</b>		
Pâte à cationiser, %	30	80
CHPTMAC, mmol/kg		360
Hydroxyde de sodium, %		14.64
Peroxyde, %		1.18
Silicate, %		3.0
RTA		12.68
<b>BLANCHIMENT</b>		
Pâte à ajouter, %	20	70
Peroxyde, %	1.25	3.48
Silicate, %		3.0

Les figures 3.74 à 3.94 présentent les résultats obtenus avec ces conditions expérimentales. Le diagramme de Pareto montre que la blancheur est influencée par la masse de pâte cationisée et la charge de peroxyde utilisée lors du blanchiment. L'augmentation de la charge de peroxyde fait augmenter la blancheur tandis qu'une hausse du pourcentage de pâte cationisée la fait diminuer. La pâte cationique a jauni à cause de la forte charge de caustique nécessaire à la cationisation. La hausse du pourcentage de pâte cationisée nécessite une augmentation de la quantité de peroxyde pour maintenir la même blancheur.

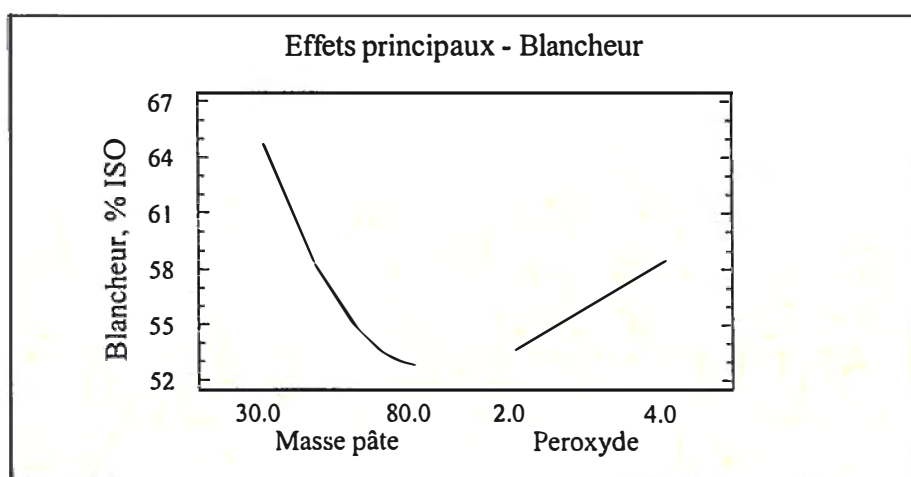


Figure 3.74 Diagramme de Pareto pour la blancheur.

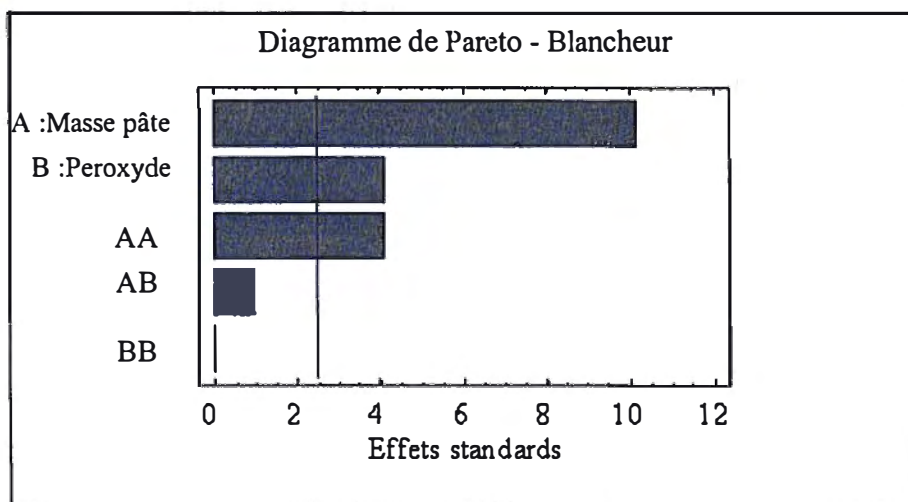
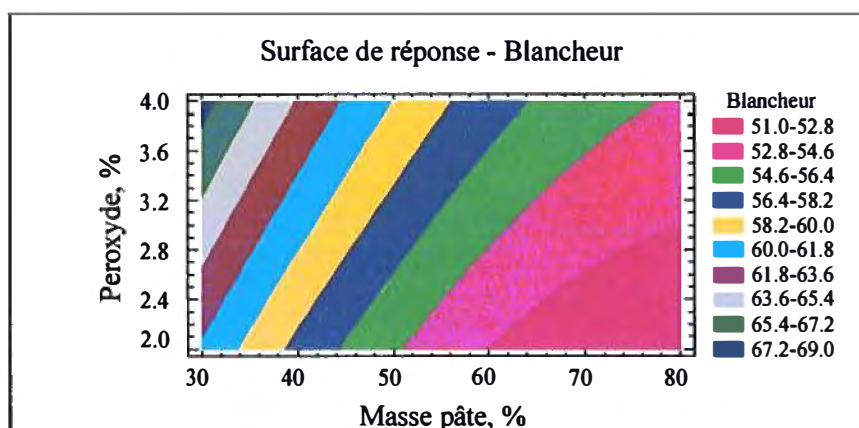
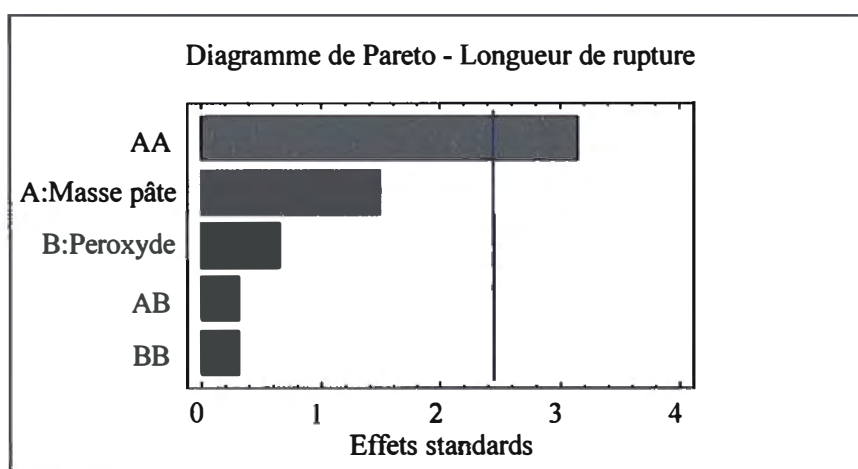


Figure 3.75 Effets principaux pour la blancheur.



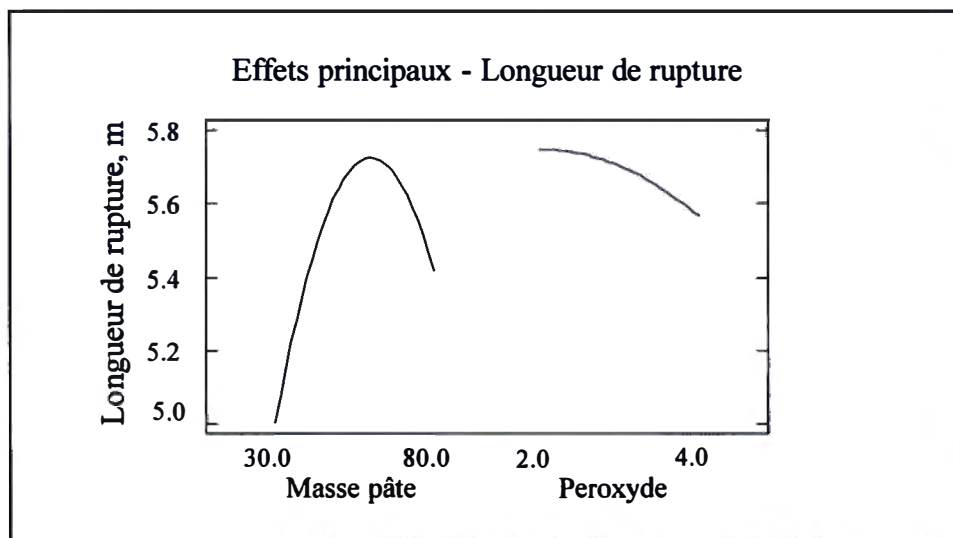
**Figure 3.76 Surface de réponse pour la blancheur.**

Le diagramme de Pareto (Figure 3.77) montre que la masse de pâte cationique a le plus d'influence sur la longueur de rupture. Une masse de pâte de 60 % et une charge de peroxyde minimale permet d'obtenir une valeur maximale pour la longueur de rupture (Figure 3.78 et Figure 3.79). La cationisation augmente les liaisons inter fibres. Les fibres deviennent si fortement liées que le papier devient plus plastique et moins élastique. Il est possible qu'à 60 % de pâte cationisée et avec une charge de peroxyde de 2 %, le papier soit à un niveau plus élastique et que l'augmentation à plus de 60 % de pâte cationique rende le papier plus plastique.

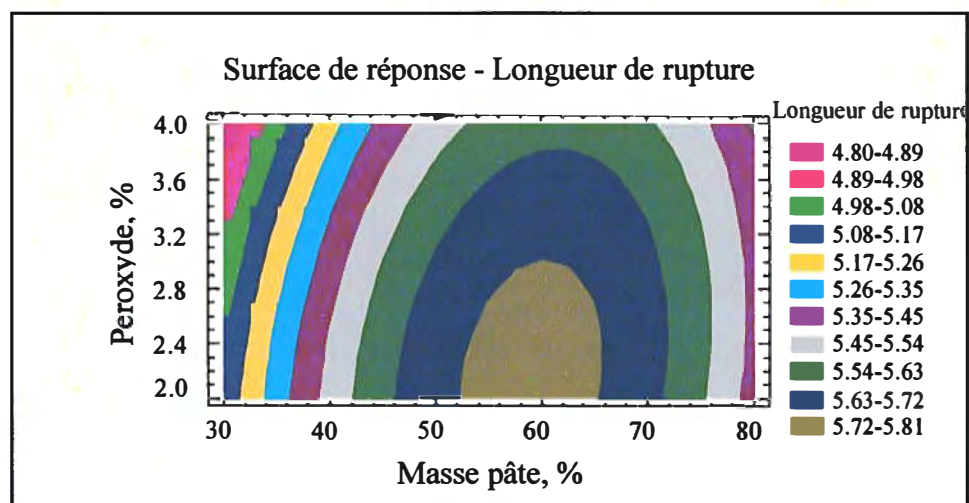


**Figure 3.77 Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture.**





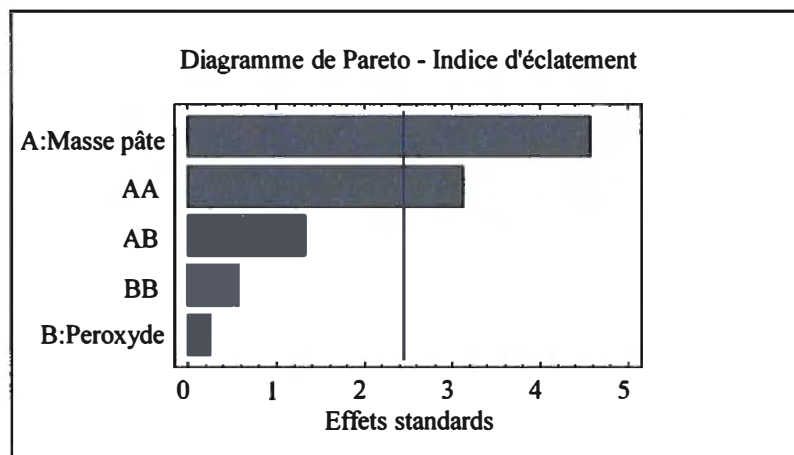
**Figure 3.78 Effets principaux pour la longueur de rupture.**



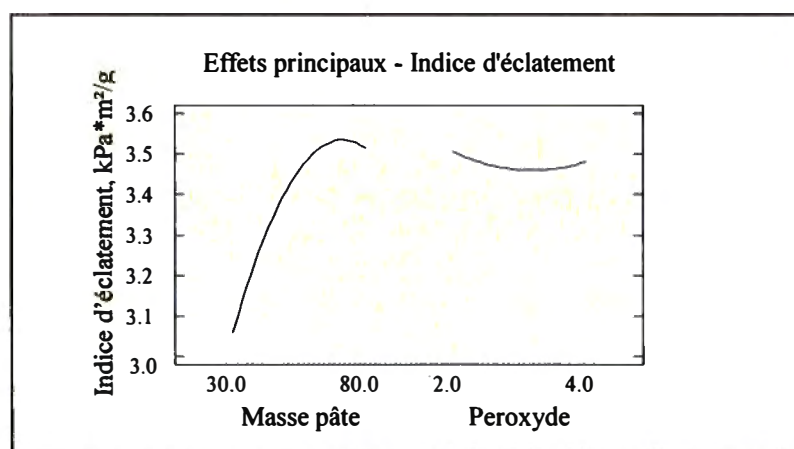
**Figure 3.79 Surface de réponse pour la longueur de rupture.**

Comme pour la longueur de rupture, seule la masse de pâte cationisée influence l'indice d'éclatement (Figure 3.80). La figure 3.81 montre que la charge de peroxyde a peu d'influence sur la longueur de rupture. L'indice d'éclatement optimal s'obtient à masse de pâte cationisée et charge de peroxyde élevées, ce qui correspond à ce qui était attendu suite à l'augmentation des liaisons inter fibres (Figure 3.82).

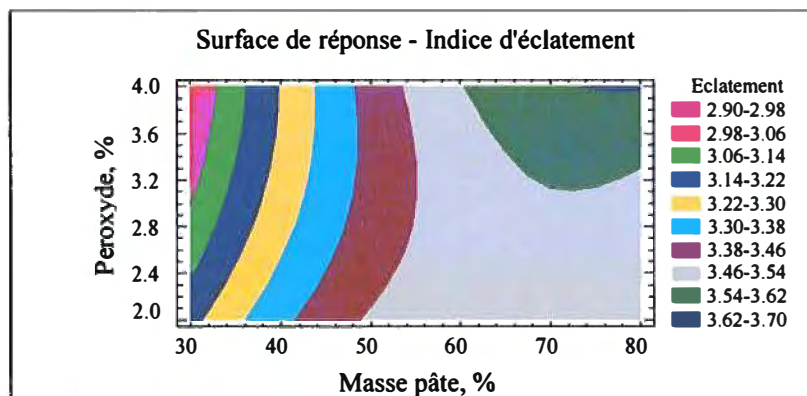




**Figure 3.80** Diagramme de Pareto pour l'indice d'éclatement.

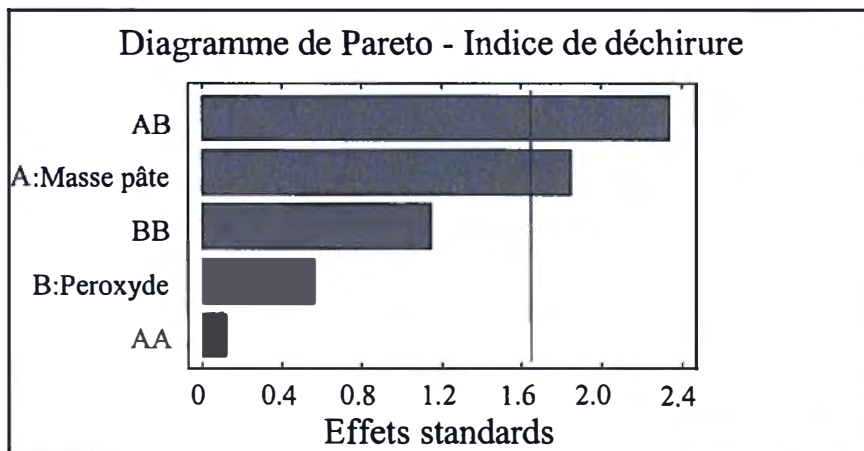


**Figure 3.81** Effets principaux pour l'indice d'éclatement.

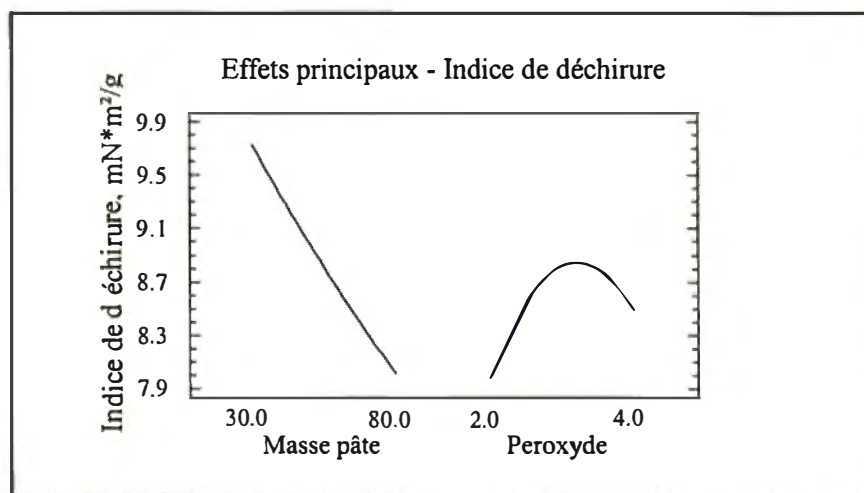


**Figure 3.82** Surface de réponse pour l'indice d'éclatement.

Selon le diagramme de Pareto (Figure 3.83), l'indice de déchirure est influencé par l'interaction charge de peroxyde\*masse de pâte cationisée et par la masse de pâte cationisée avec un intervalle de confiance de 90 %. La figure 3.84 montre que l'augmentation de la masse de pâte cationisée fait chuter l'indice de déchirure.



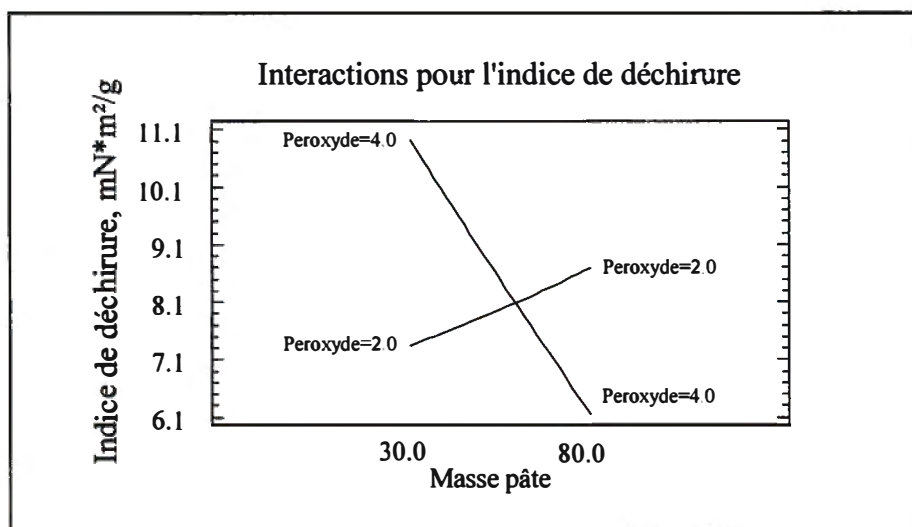
**Figure 3.83** Diagramme de Pareto pour l'indice de déchirure.



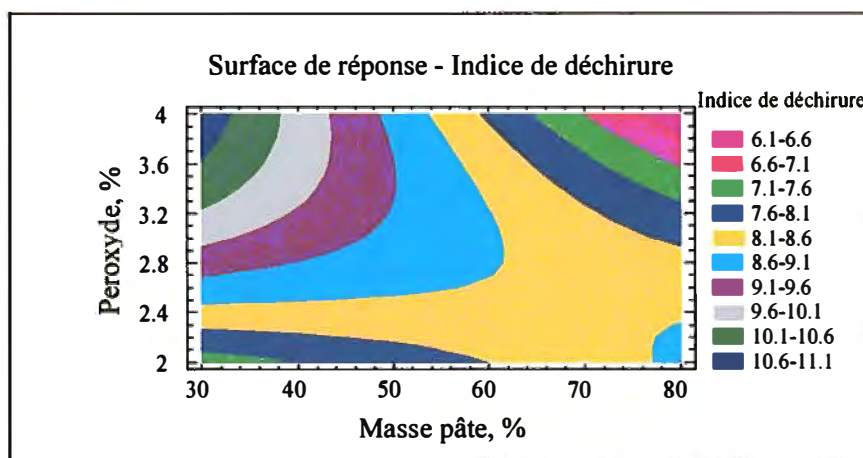
**Figure 3.84** Effets principaux pour l'indice de déchirure.

La figure 3.85 montre les interactions pour l'indice de déchirure et on observe le même phénomène qu'à la figure 3.67. Avec 30 % de pâte cationisée, l'indice de déchirure est optimal avec 4 % de peroxyde tandis qu'avec 80 % de pâte cationisée, l'indice de déchirure est optimal avec 2 % de peroxyde. L'indice de déchirure dépend de la force des fibres et elles sont affaiblies par les traitements chimiques. La surface de réponse

(Figure 3.86) montre qu'à charge de peroxyde élevée et à faible pourcentage de pâte cationisée, l'indice de déchirure est à son maximum.

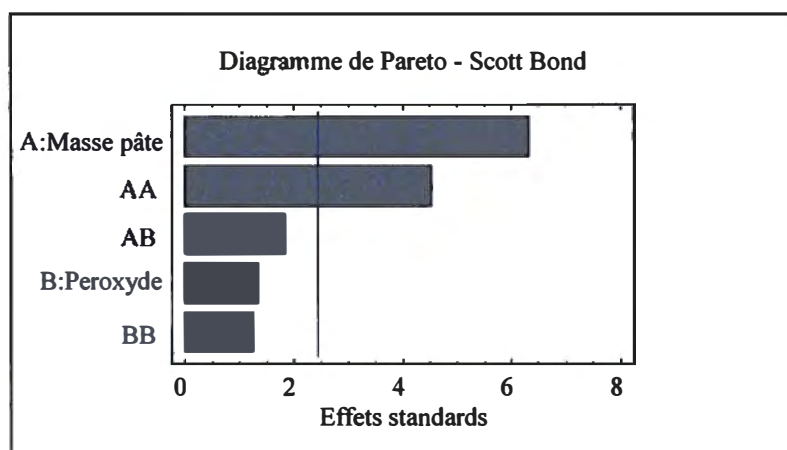


**Figure 3.85 Interactions pour l'indice de déchirure.**

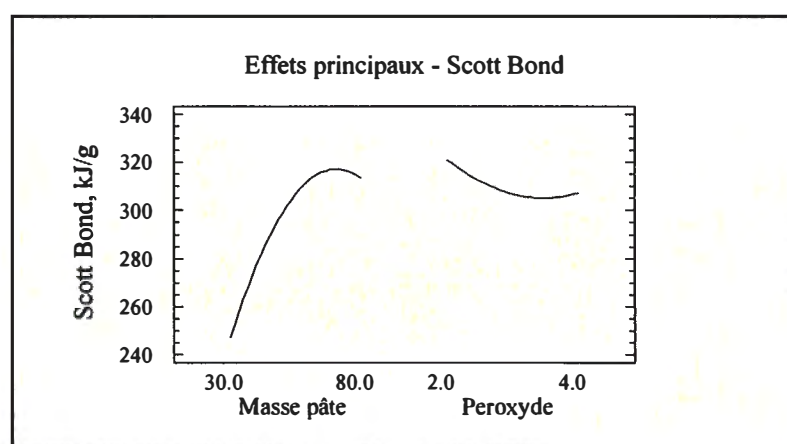


**Figure 3.86 Surface de réponse pour l'indice de déchirure.**

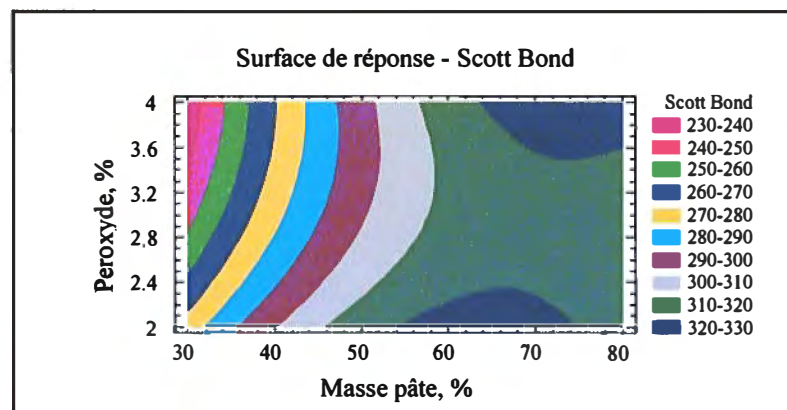
Le Scott Bond est influencé principalement par la masse de pâte cationique ajoutée. Les Figures 3.87 et 3.88 montrent que le Scott Bond optimal est obtenu en présence de 70 % de pâte cationisée. Le peroxyde n'a pas d'influence sur le Scott Bond. Le Scott Bond dépend des liaisons inter fibres de la pâte cationisée (Figure 3.89). Plus il y a de groupements cationiques greffés sur la fibre, plus le Scott Bond sera élevé.



**Figure 3.87 Diagramme de Pareto pour le Scott Bond.**

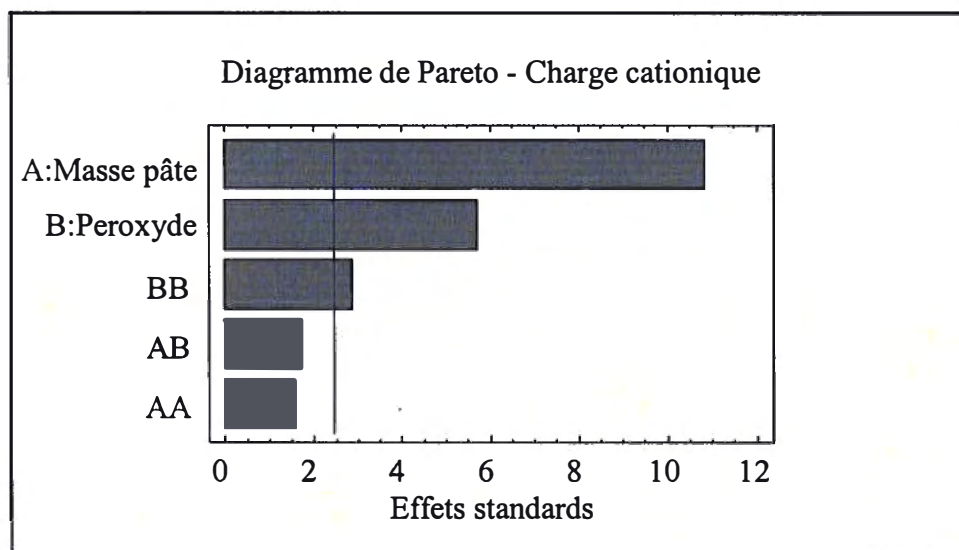


**Figure 3.88 Effets principaux pour le Scott Bond.**

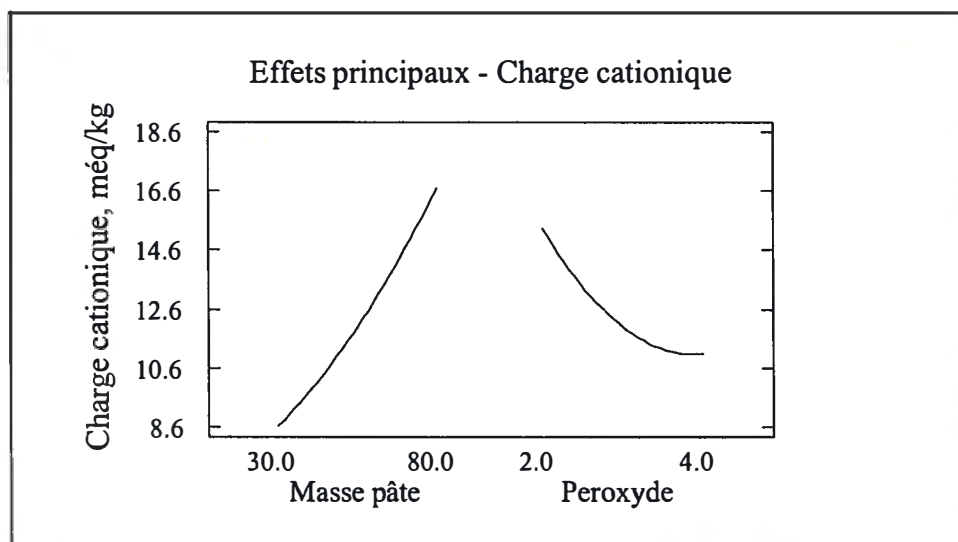


**Figure 3.89 Surface de réponse pour le Scott Bond.**

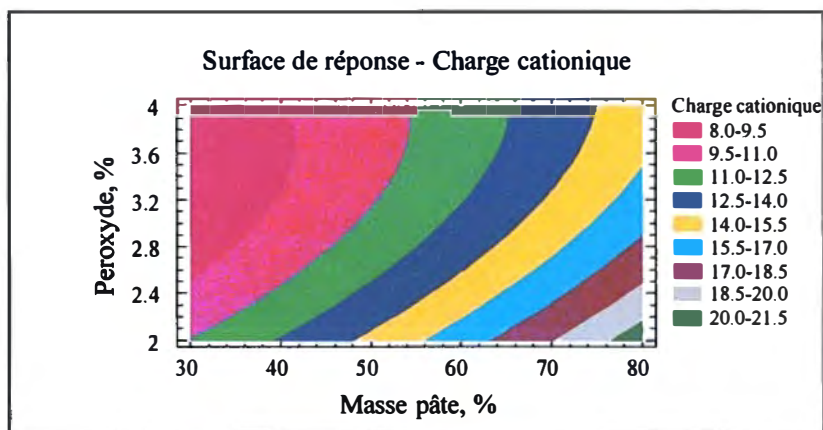
La charge cationique est influencée significativement par la masse de pâte cationisée et la charge de peroxyde (Figure 3.90). Une hausse du pourcentage de pâte cationisée fait augmenter la charge tandis qu'une hausse du peroxyde la fait diminuer (Figure 3.91). La charge cationique est une mesure de la quantité de charges positives greffées à la surface de la fibre. Il est normal que l'utilisation de plus de pâte cationisée augmente la charge cationique (Figure 3.92).



**Figure 3.90** Diagramme de Pareto pour la charge cationique.

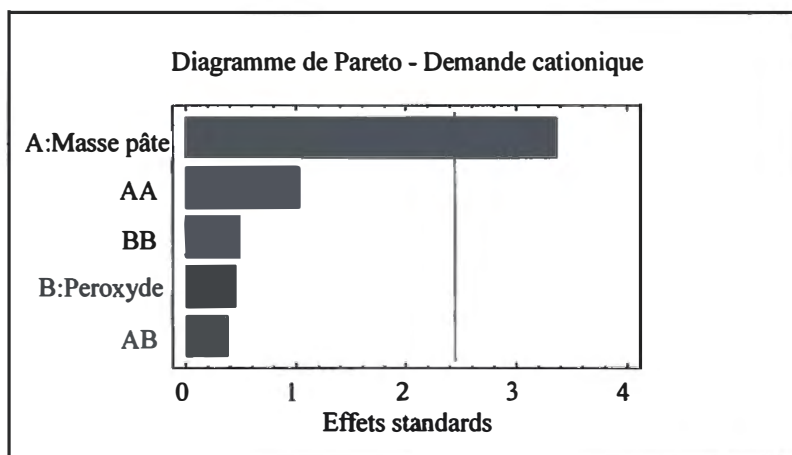


**Figure 3.91** Effets principaux pour la charge cationique.

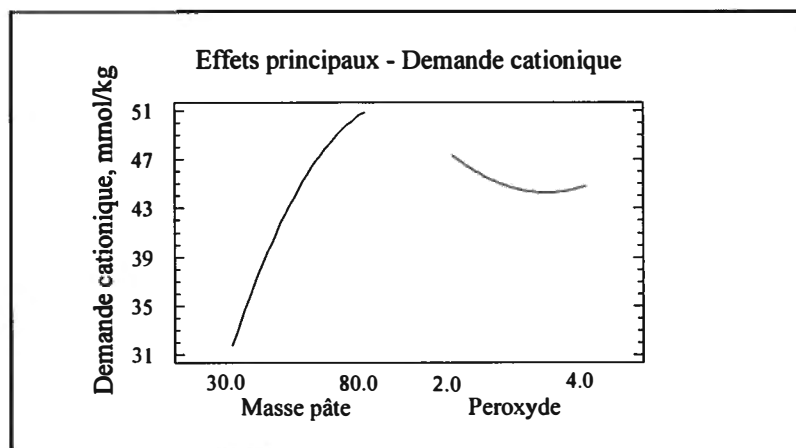


**Figure 3.92 Surface de réponse pour la charge cationique.**

Le diagramme de Pareto (Figure 3.93) montre que seule la masse de pâte cationisée influence la demande cationique. La demande cationique est la capacité d'absorber un polymère cationique. Lorsque la masse de pâte cationisée augmente, il y a plus de charges cationiques dans la suspension fibreuse et la capacité de la pâte à absorber un polymère cationique devrait normalement diminuer. Toutefois, la demande cationique augmente avec l'augmentation de pâte cationisée tel qu'illustré à la figure 3.94. La figure 3.72 montre un phénomène semblable : la demande cationique optimale est obtenue avec 55 % de pâte cationisée. Comme le montre la surface de réponse, la charge de peroxyde n'a pas d'influence sur la demande cationique sauf quand on utilise 80 % de pâte cationisée. À ce niveau, l'augmentation du peroxyde fait diminuer la charge cationique.

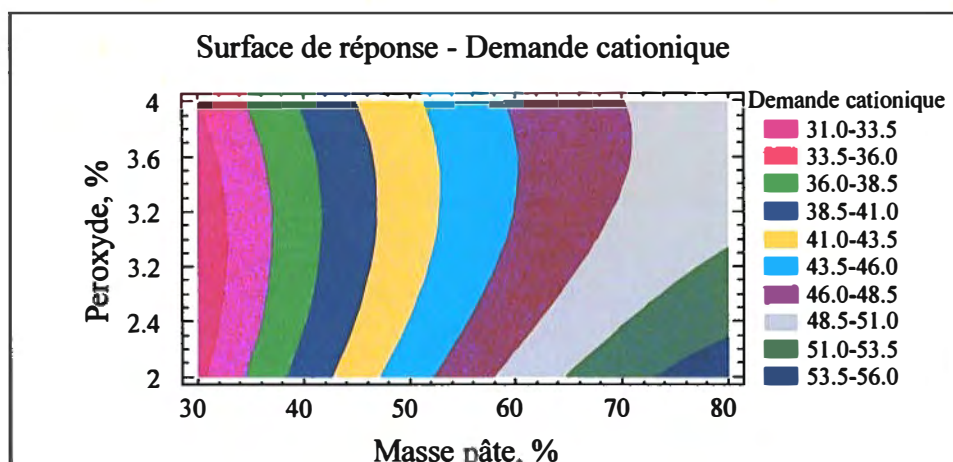


**Figure 3.93 Diagramme de Pareto pour la demande cationique.**



**Figure 3.94 Effets principaux pour la demande cationique.**

Il est possible qu'une partie des charges négatives provenant de l'hydroxyde de sodium demeurent dans la suspension fibreuse même après le lavage de la pâte. La suspension fibreuse absorberait donc plus de polymère cationique. Plus la masse de pâte cationisée augmente, plus la quantité de caustique augmente et plus la demande cationique augmente. L'ajout d'une forte concentration de peroxyde permettrait de faire diminuer la demande cationique puisque le peroxyde réagit avec le caustique (Figure 3.95). C'est ce que l'on observe avec une charge de peroxyde de 4 %.



**Figure 3.95 Surface de réponse pour la demande cationique.**

À partir de ces résultats, il est possible d'extraire deux conditions optimales de ce design. La condition 1 représente la blancheur optimale qu'on peut obtenir en conservant



les meilleures propriétés physiques. La condition 2 est une optimisation de la charge cationique et de la demande cationique. Elles sont présentées au Tableau 3.16.

**Tableau 3.16 Conditions optimales.**

	<b>PTM non traitée</b>	<b>Condition optimale 1</b>	<b>Condition optimale 2</b>
Masse de pâte cationisée, %	-	38	90
Charge de peroxyde, %	-	3.15	1.25
Blancheur, % ISO	56.8	69.7	51.2
Charge cationique, méq/kg	0	8.37	25.97
Demande cationique, mmol/kg	7.36	32.75	59.15
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	12.13	11.14	9.20
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	2.72	2.91	3.34
Longueur de rupture, m	4400	5840	4950
Scott Bond, kJ/g	227	230	299

Les résultats de la section précédente obtenus avec un court temps de latence pour la cationisation sont de beaucoup supérieurs à ceux obtenus avec un temps de latence de 110 minutes. Le temps de latence de 16 minutes permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques tout en maintenant une blancheur de 70 % ISO.

### **3.7 Cationisation et blanchiment sans lavage entre les étapes – Préparation de la pâte en vue de faire des feuilles contenant de la PTMB, PTMC, Kraft et des pigments (glaise) pour des essais de rétention.**

Pour terminer cette étude sur la pâte cationisée et blanchie, les propriétés optiques et mécaniques de différents mélanges de PTM cationisée et blanchie, de PTM seulement blanchie, de pâte Kraft blanchie et de glaise seront évalués. La rétention de la glaise pour différentes proportions de ces pâtes en présence de CPAM et de coagulant sera aussi étudiée.



### 3.7.1 Fabrication des pâtes

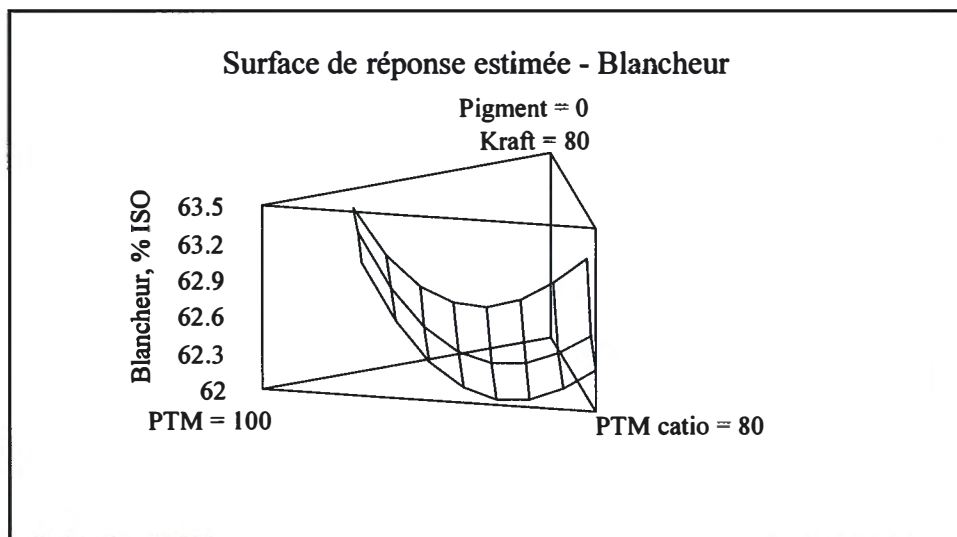
La pâte Kraft blanchie est celle produite par l'usine Kruger Wayagamack de Trois-Rivières. Elle était pressée à une consistance d'environ 45 %. Les PTMB et PTMCB ont été préparées en laboratoire à partir de la pâte thermomécanique non blanchie. Les conditions de cationisation et de blanchiment sont présentées au Tableau 3.17. Un kilogramme de chaque type de pâte a été jugé suffisant pour réaliser ces expériences.

### 3.7.2 Analyse des feuilles

Un design de mélange à 4 composantes a été élaboré à partir des pâtes préparées à la section précédente. La surface de réponse et les contours de la surface de réponse des figures 3.96 à 3.105 montrent les proportions de pâte nécessaire à obtenir les conditions optimales.

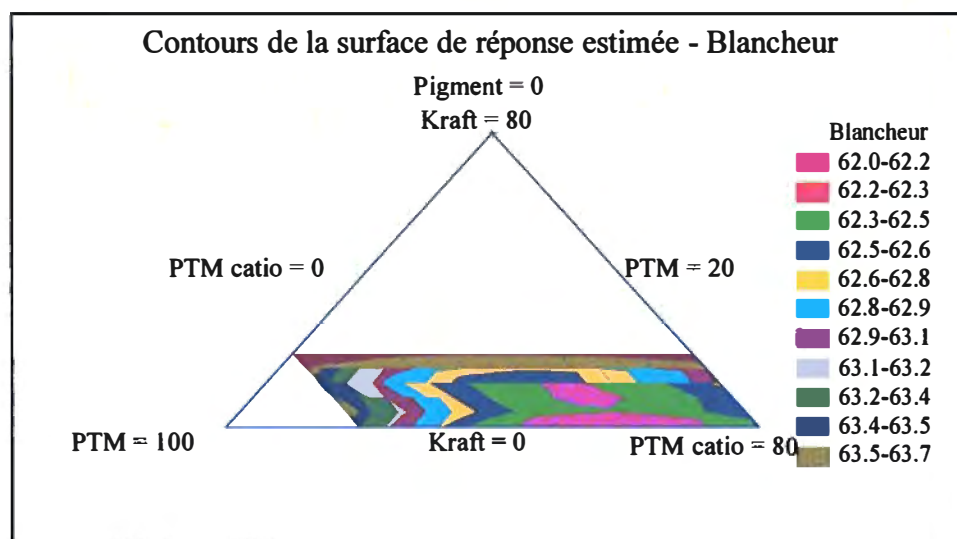
**Tableau 3.17 Conditions de cationisation et de blanchiment.**

Conditions	Pâte seulement blanchie	Pâte blanchie et cationisée
<b>CATIONISATION</b>		
Temps	-	16 minutes
Consistance	-	11 %
Température	-	75°C
Pourcentage de pâte traitée	-	80 %
Hydroxyde de sodium	-	10.33 %
CHPTMAC	-	18.5 mmol/kg
Silicate de sodium	-	3.00 %
Peroxyde d'hydrogène	-	1.18 %
<b>BLANCHIMENT</b>		
Temps	180 minutes	120 minutes
Consistance	11 %	11 %
Température	75°C	75°C
Pourcentage de pâte traitée	100 %	100 %
Hydroxyde de sodium	0.62 %	-
Silicate de sodium	3.00 %	3.00 %
Peroxyde d'hydrogène	0.56 %	3.46 %

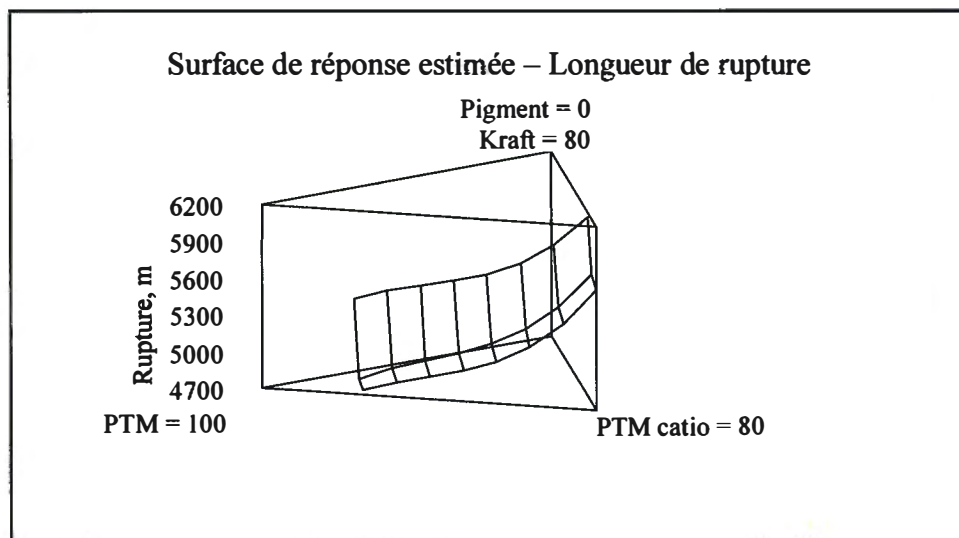


**Figure 3.96 Surface de réponse estimée pour la blancheur.**

L'utilisation de 20 % de pâte Kraft, 28.35 % de PTM, 21.65 % de PTMC et 30 % de glaise permettent d'obtenir une blancheur de 68.5 %, ISO (Figure 3.97).

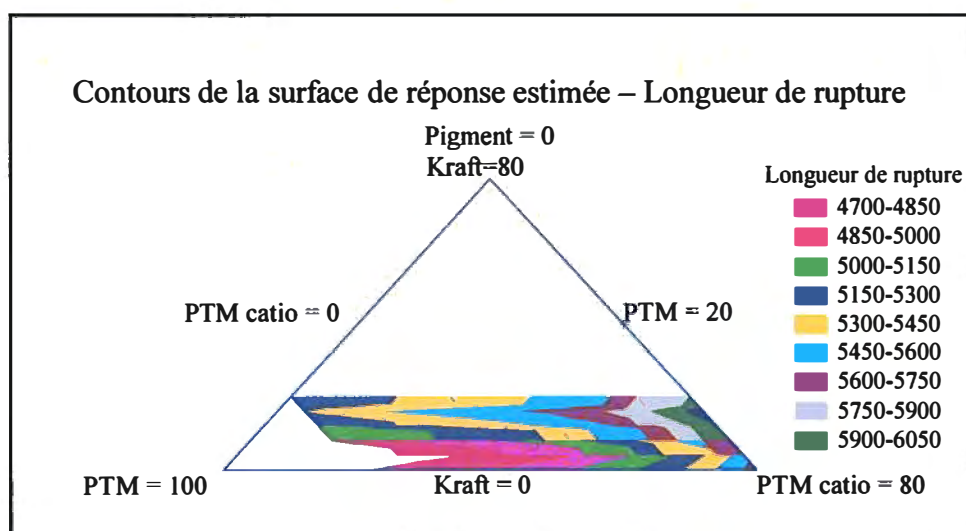


**Figure 3.97 Contours de la surface de réponse estimée pour la blancheur.**

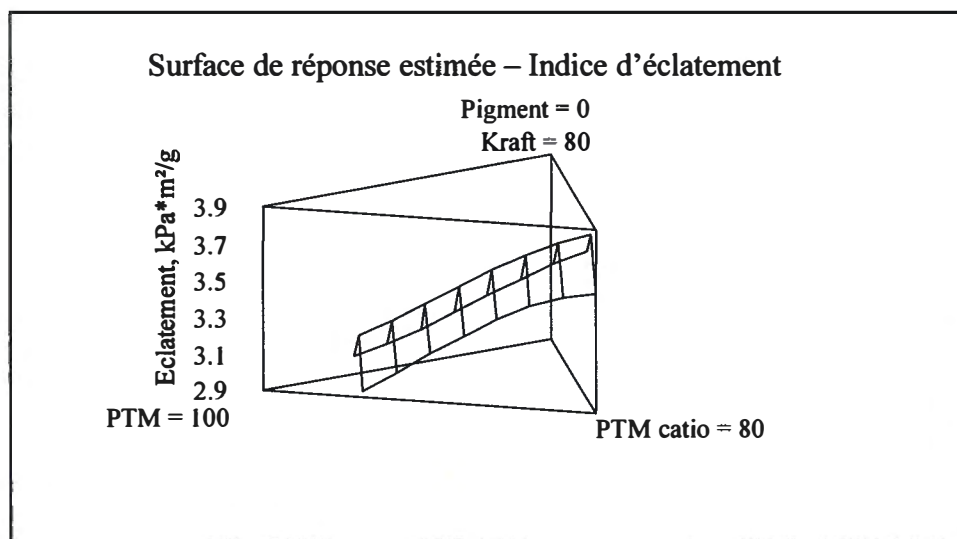


**Figure 3.98** Surface de réponse estimée pour la longueur de rupture.

Pour maximiser la longueur de rupture, il suffit d'utiliser un mélange de 14.84 % de pâte Kraft, 20 % de PTM, 62.36 % de PTMC et 2.80 % de glaise. La longueur de rupture sera de 6242 m (Figure 3.99).

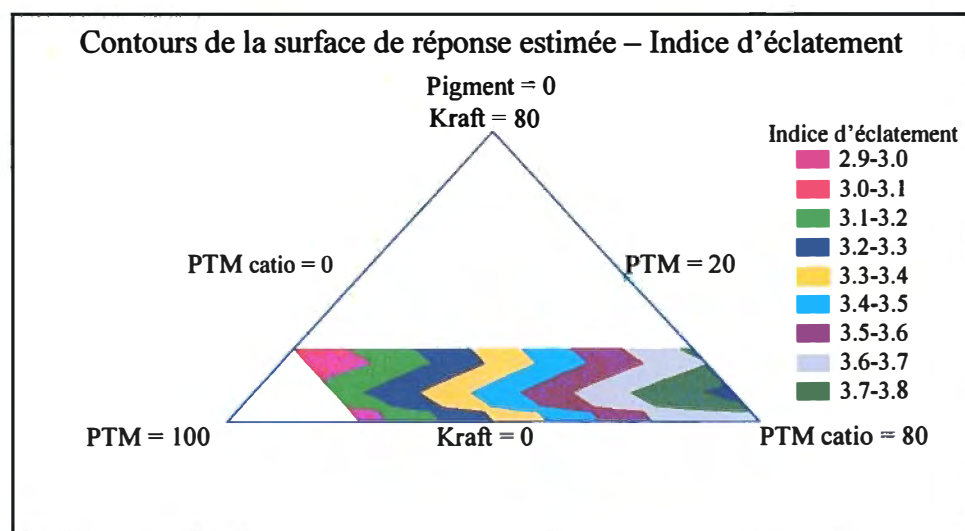


**Figure 3.99** Surface de réponse estimée pour la longueur de rupture.

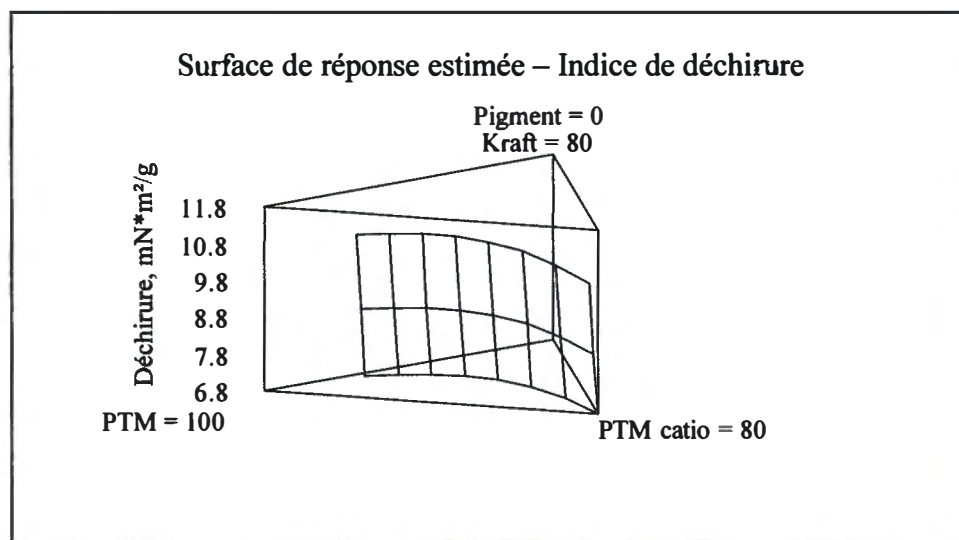


**Figure 3.100** Surface de réponse estimée pour l'indice d'éclatement.

L'indice d'éclatement de  $3.80 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$  s'obtient en utilisant un mélange de 10 % de pâte Kraft, 20 % de pâte thermomécanique et 70 % de pâte thermomécanique cationisée. Ce mélange ne contient pas de glaise puisqu'elle affaiblit la feuille lorsqu'on mesure l'indice d'éclatement (Figure 3.101)

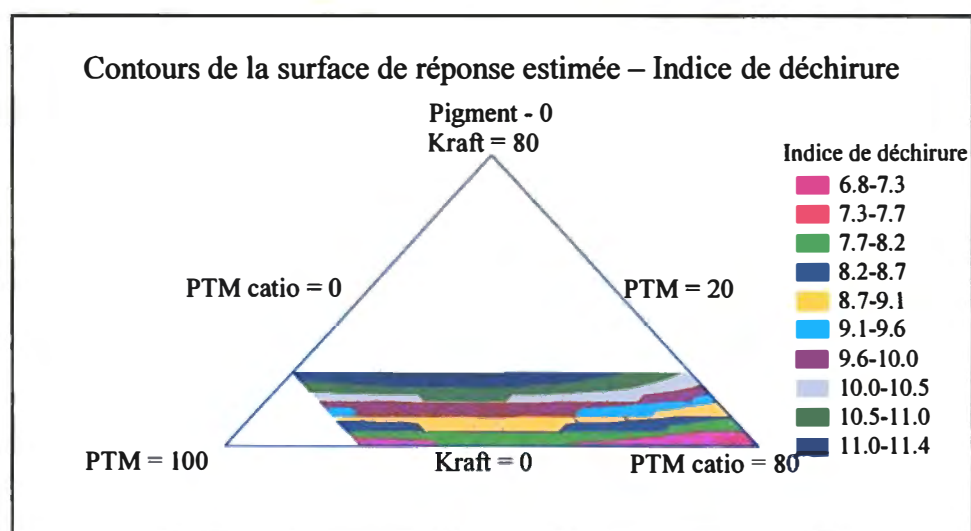


**Figure 3.101** Contours de la surface de réponse estimée pour l'indice d'éclatement.

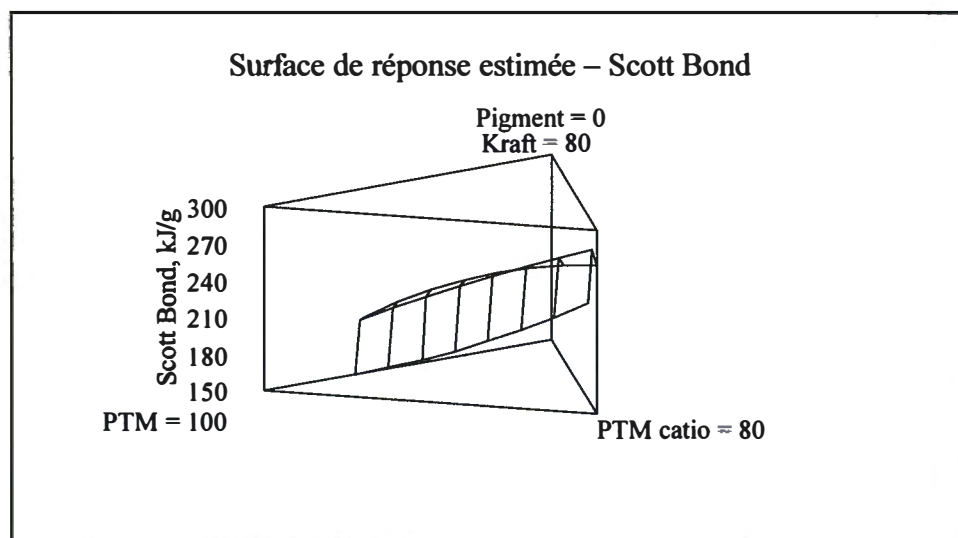


**Figure 3.102 Surface de réponse estimée pour l'indice de déchirure.**

Pour obtenir un indice de déchirure maximal, on doit utiliser 20 % de pâte Kraft, 57.36 % de PTM, 12.96 % de PTMC et 9.67 % de glaise. L'indice de déchirure mesuré sera de 11.6 mN.m<sup>2</sup>/g (Figure 3.103).

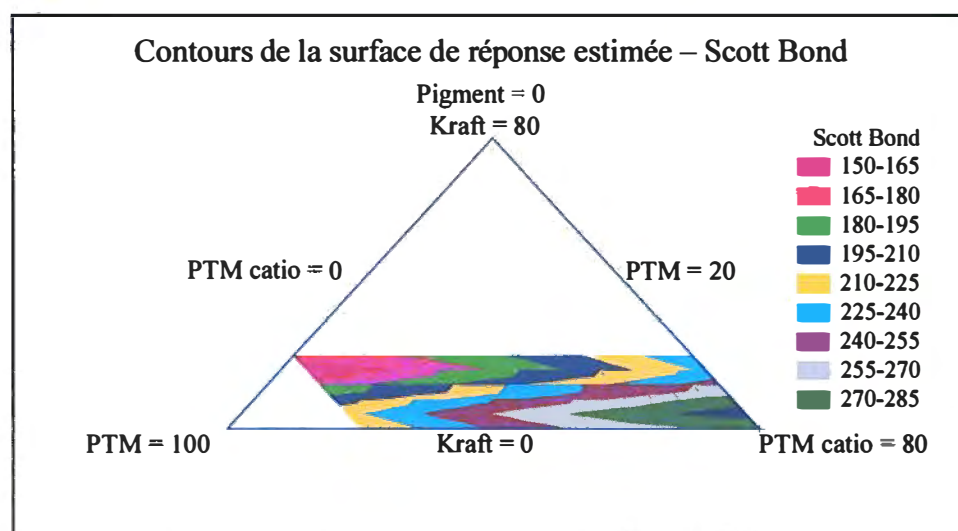


**Figure 3.103 Contours de la surface de réponse pour l'indice de déchirure.**



**Figure 3.104 Surface de réponse estimée pour le Scott Bond.**

Pour maximiser le Scott Bond à 292.56 kJ/g, il faut utiliser 3.98 % de pâte Kraft, 20 % de PTM et 76.02 % de PTM cationisée. Tout comme pour l'indice d'éclatement, la glaise affaiblit la feuille. Il vaut mieux ne pas en utiliser pour conserver un Scott Bond optimal. Les conditions nécessaires au maintien d'une blancheur à 68 %, ISO vont à l'encontre de l'optimisation des propriétés mécaniques. Les conditions choisies sont présentées au Tableau 3.18 et les propriétés optiques et mécaniques associées à ce mélange au Tableau 3.19.



**Figure 3.105 Contours de la surface de réponse pour le Scott Bond.**

**Tableau 3.18 Mélange de pâte pour obtenir des propriétés optiques et mécaniques optimales.**

<b>Constituants du mélange</b>	<b>Pourcentage</b>
Pâte Kraft	20.0
Pâte thermomécanique blanchie	21.08
Pâte thermomécanique cationisée	38.92
Glaise	20.0

**Tableau 3.19 Propriétés optiques et mécaniques associées au mélange de pâte.**

<b>Propriétés</b>	<b>Valeur estimée</b>	<b>Augmentation par rapport à la PTM blanchie, %</b>
Blancheur, % ISO	67.1	6.1
Longueur de rupture, m	4474	-6.79
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	3.14	10.56
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	10.47	31.30
Scott Bond, kJ/g	207.03	25.64

Ces propriétés permettent d'augmenter considérablement le Scott Bond et l'indice de déchirure. Ce dernier ayant été considéré comme problématique tout au long de cette étude, il est maintenant compensé par l'ajout de pâte Kraft. La blancheur a été maintenue à 67 % ISO principalement par l'ajout de pâte Kraft et de glaise. La glaise affecte de façon négative la longueur de rupture.

Afin d'éliminer la pâte Kraft, les proportions de PTM, PTMC et de glaise doivent être respectivement de 30 %, de 55 % et de 15 % pour produire les propriétés mécaniques présentées au Tableau 3.20. Ces conditions permettent de maintenir les propriétés de la PTM blanchie.

Une autre avenue consiste à réduire le pourcentage de pâte Kraft au minimum tout en voyant une amélioration des propriétés mécaniques par rapport au mélange sans pâte Kraft (Tableau 3.21). Le mélange du tableau 3.18 a été utilisé en remplaçant la pâte Kraft omise par de la PTM cationisée.

**Tableau 3.20 Propriétés mécaniques d'un mélange de pâte sans pâte Kraft.**

<b>Propriétés</b>	<b>Valeur estimée</b>	<b>Augmentation par rapport à la PTM blanchie, %</b>
Blancheur, % ISO	64.3	1.5
Longueur de rupture, m	4758	-0.88
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	2.74	-3.65
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	6.98	-12.53
Scott Bond, kJ/g	211	27.88

**Tableau 3.21 Variation du pourcentage de pâte Kraft dans des mélanges de pâte.**

<b>Pâte Kraft, %</b>	<b>0%</b>	<b>1 %</b>	<b>3%</b>	<b>5%</b>	<b>10%</b>	<b>20%</b>
Blancheur, % ISO	64.8	65.0	65.2	65.4	65.5	67.1
Longueur de rupture, m	4269	4177	4108	4162	4568	4474
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	2.71	2.78	2.89	2.95	2.97	3.14
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	6.48	6.62	6.96	7.39	8.62	10.47
Scott Bond, kJ/g	231	238	243	239	209	207

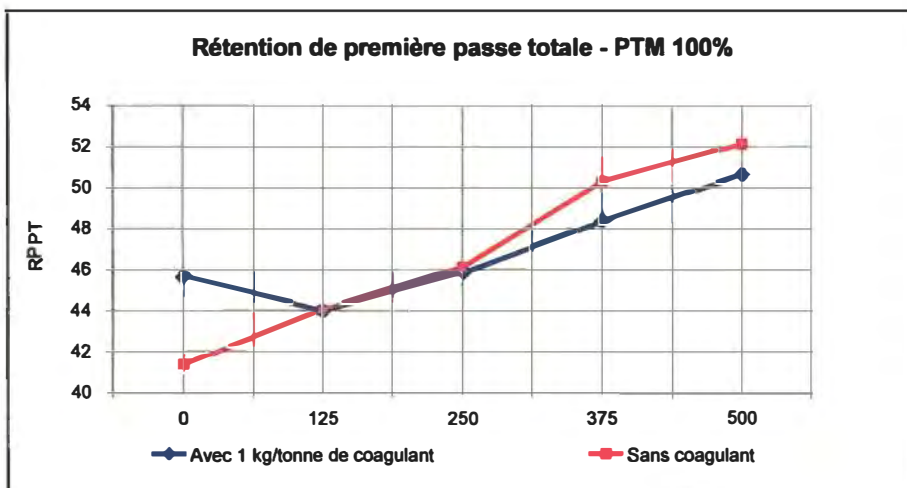
On obtient la blancheur optimale avec 20 % de pâte Kraft. Toutefois, l'utilisation de 10% de pâte Kraft montre des résultats très intéressants et une réduction des coûts. Pour la pâte thermomécanique cationisée et blanchie, on observe une belle augmentation de la longueur de rupture, de l'indice d'éclatement et du Scott Bond. Lorsque cette pâte cationisée est mélangée avec de la pâte non cationisée, la seule propriété qui s'améliore de façon significative est le Scott Bond. La pâte cationisée devrait toujours être utilisée seule pour augmenter les propriétés mécaniques.

Les essais de rétention à partir de ces mêmes types de pâte permettront de déterminer si l'ajout de pâte cationique améliore la rétention.

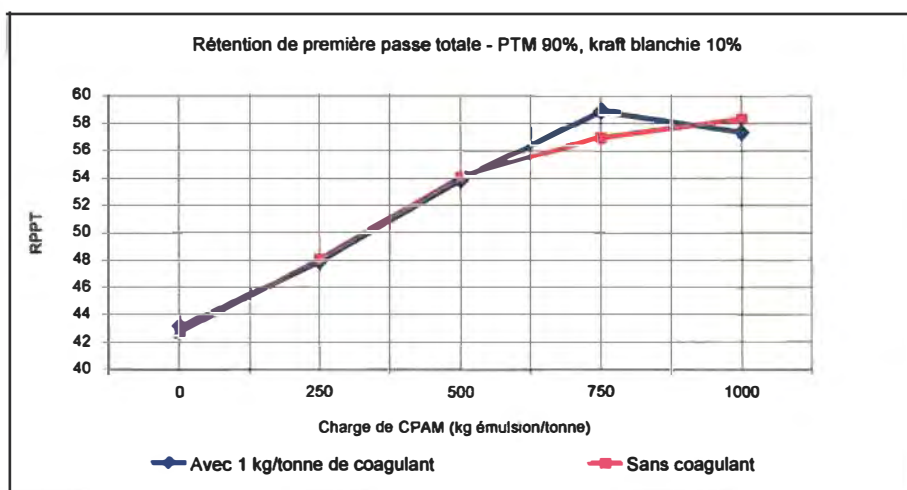


### 3.8 Rétention

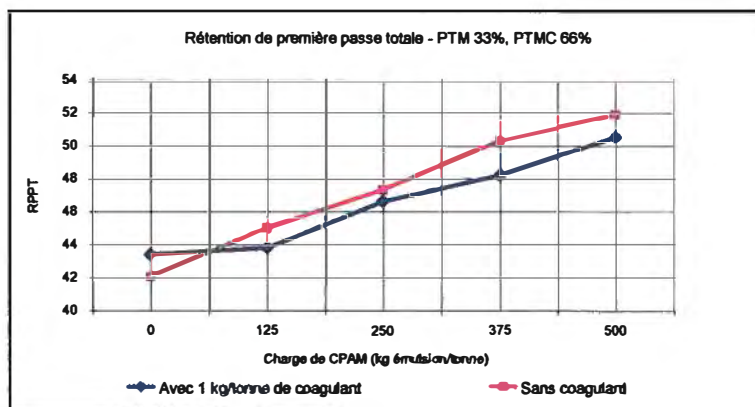
L'ajout de pâte cationisée devrait permettre de diminuer la quantité de coagulant et de polymère cationique tout en maintenant au même niveau la rétention de première passe totale (RPPT) [16]. Les figures 3.106 à 3.109 montrent la rétention de première passe totale, avec et sans coagulants, pour différents mélanges de pâte.



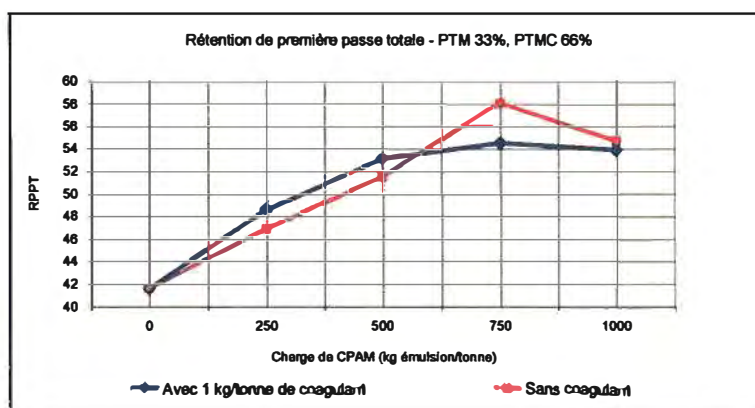
**Figure 3.106** Rétention première passe totale pour la pâte thermomécanique non traitée.



**Figure 3.107** Rétention première passe totale pour un mélange de 90% de pâte thermomécanique et 10 % de pâte Kraft blanchie.

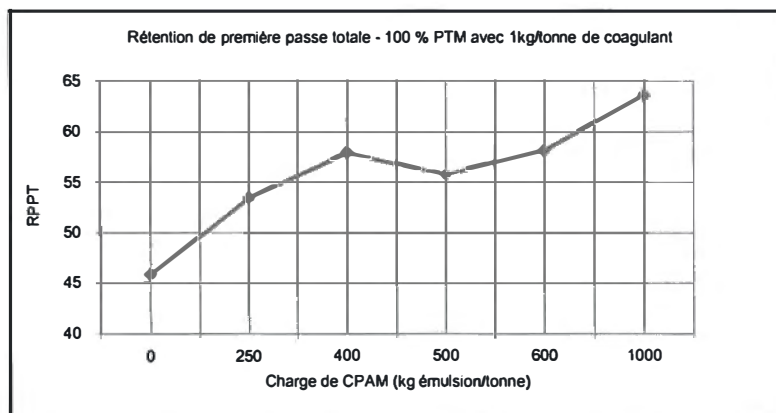


**Figure 3.108** Rétention première passe totale pour une mélange de 33 % de pâte thermomécanique non traitée et de 66 % de pâte thermomécanique cationisée.

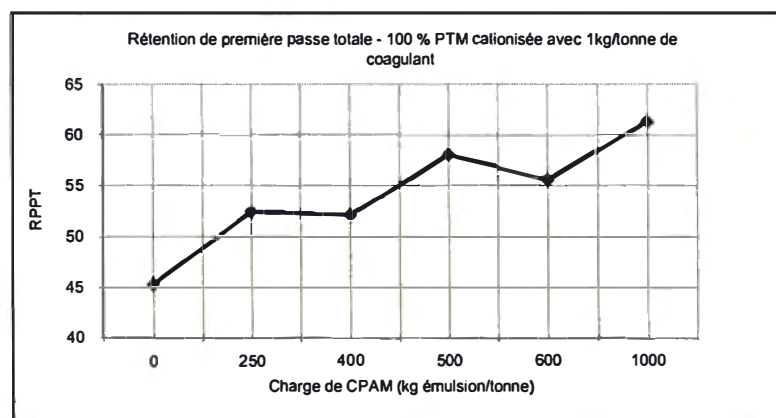


**Figure 3.109** Rétention première passe totale pour un mélange de 33 % de pâte thermomécanique et 66% de PTM cationisée.

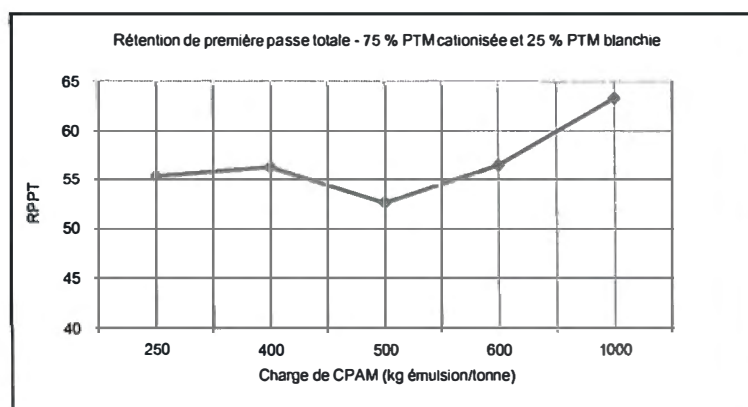
L'analyse des figures 3.106 à 3.109 montrent que la pâte cationisée a très peu d'influence sur la rétention de première passe totale. Un mélange de 90% de PTM et de 10% de pâte Kraft est légèrement meilleur qu'un mélange à 66% de PTMC et 33 % de PTM avec ou sans coagulant. Les courbes de rétention sont légèrement meilleures pour la pâte cationisée lorsqu'il n'y a pas de coagulant. Le maximum atteint pour la RPPT se situe à 750 kg CPAM/ tonne. On obtient 58 pour le mélange contenant de la pâte cationisée sans utilisation du coagulant et 59 avec le mélange contenant 10 % de pâte Kraft avec coagulant. D'autres essais ont été effectués avec 1 kg/tonne de coagulant avec différents mélanges de pâtes. Les résultats sont présentés aux figures 3.110 à 3.114.



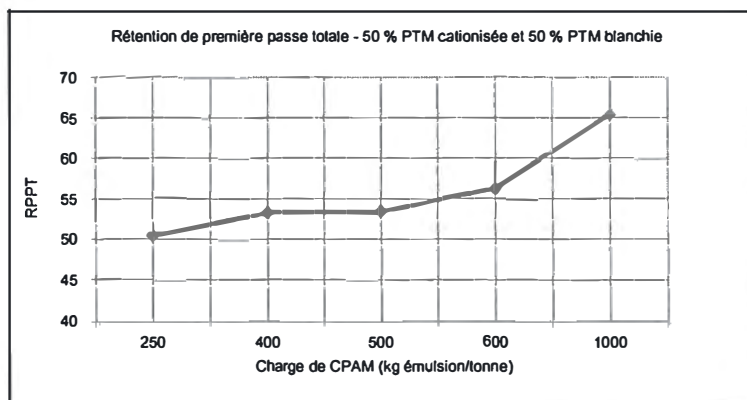
**Figure 3.110 Rétention première passe totale pour de la pâte thermomécanique blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant.**



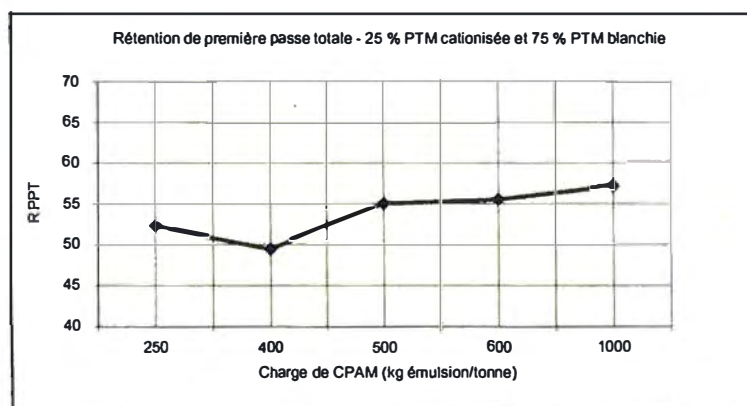
**Figure 3.111 Rétention première passe totale pour de la pâte cationisée en présence de 1 kg/tonne de coagulant.**



**Figure 3.112 Rétention première passe totale pour un mélange de 75% de PTM cationisée et de 25% de PTM blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant.**



**Figure 3.113 Rétention première passe totale d'un mélange de 50 % de PTM cationisée et de 50 % de PTM blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant.**



**Figure 3.114 Rétention première passe totale pour un mélange de 25 % de PTM cationisée et de 75% de PTM blanchie avec 1 kg/tonne de coagulant.**

Encore une fois, les essais de rétention ne donnent pas les effets escomptés. Les mélanges contenant de la pâte cationisée sont équivalents à ceux qui n'en contiennent pas. La figure 3.29 laissait croire qu'il serait possible d'améliorer la rétention en utilisant de la pâte cationisée. La nécessité de maintenir la blancheur à environ 70 % ISO nous empêche d'utiliser la condition CB2 de la figure 3.29 dont la blancheur finale était de 54.4 %, ISO.

### 3.9 Condition optimale de cationisation et de blanchiment

La cationisation d'une portion de la PTM avant blanchiment montre des augmentations considérables des propriétés mécaniques. Le Tableau 3.22 présente les conditions optimales pour cationiser de la pâte thermomécanique en maintenant une blancheur de 70 %, ISO.

**Tableau 3.22 Conditions optimales pour la cationisation de la PTM.**

	Cationisation	Blanchiment
Masse de pâte, %	55	100
Température, °C	75	75
Temps de réaction, min.	16	120
Consistance, %	11	11
CHPTMAC, mmol/kg	360	-
Peroxyde, %	1.20	3.48
RTA	8.38	-
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , %	3.0	3.0

Lorsque de la pâte thermomécanique est cationisée puis blanchie selon les conditions du tableau 3.22, on peut s'attendre à obtenir une modification des propriétés mécaniques comme le montre le Tableau 3.23.

**Tableau 3.23 Propriétés optiques et physiques de la PTM cationisée et blanchie.**

	<b>PTM non traitée</b>	<b>Condition optimale</b>	<b>Différence, %</b>
Blancheur, % ISO	56.8	70.2	23.6
Charge cationique, méq/kg	0	16.86	100
Demande cationique, mmol/kg	8.28	47.58	-474.6
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	12.13	7.64	-37.0
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	2.72	3.48	27.9
Longueur de rupture, m	4400	5660	28.6
Scott Bond, kJ/g	227	297	30.8

### 3.10 Étude économique

Le projet est basé sur la viabilité économique du remplacement de la pâte Kraft par de la pâte thermomécanique. Le Tableau 3.24 montre le coût des matières premières ayant servi aux calculs.

**Tableau 3.24 Coût des matières premières.**

<b>Produit</b>	<b>Coût</b>
Peroxyde d'hydrogène (100 %)	0.70 \$ Can / kg
Hydroxyde de sodium (100 %)	0.30 \$ Can /kg
Silicate de sodium (100 %)	0.18 \$ Can / kg
CHPTMAC	0.80 \$ can / lb
PTM non blanchie	274.54 \$ Can / tonne
PTM blanchie	315.88 \$ Can / tonne
Pâte Kraft blanchie	652.49 \$ Can / tonne

Le Tableau 3.25 présente les coûts reliés à la fabrication de PTM cationisée et le Tableau 3.26 ceux reliés à la PTM blanchie additionnée de pâte Kraft. Les propriétés mécaniques du Tableau 3.26 ont été extrapolées à partir du logiciel Statgraphics.

Le coût de production de la PTMCB est de 412.99 \$ / tonne. Les coûts de production de la PTM blanchie additionnée de 10, 20 et 30 % de pâte Kraft blanchie sont respectivement de 349.54, 383.20 et 416.87 \$ / tonne. La PTMCB devient rentable uniquement si on tente de remplacer plus de 30 % de pâte Kraft, ce qui est très peu probable. Un pourcentage variant entre 10 et 20 % de pâte Kraft suffit à améliorer les propriétés mécaniques de la PTM blanchie.

**Tableau 3.25 Coût pour produire une tonne de pâte thermomécanique cationisée et blanchie.**

<b>Produit</b>	<b>Quantité</b>	<b>Pour 1 tonne</b>	<b>Coût pour produire une tonne de PTMCB</b>
PTM non blanchie	50 g	1000 kg	274.54 \$
Peroxyde d'hydrogène	5.59 mL d'une solution à 394.40 g/L	44.09 kg	30.86 \$
Hydroxyde de sodium	41.47 mL d'une solution à 97.60 g/L	80.95 kg	24.29 \$
Silicate de sodium	2.7 g d'une solution de 1394.20 g/L	38.73 kg	6.97 \$
CHPTMAC	3.61 mL d'une solution à 60 g/ 100 mL	43.32 kg	76.33 \$
<b>Total</b>			<b>412.99 \$</b>

**Tableau 3.26 Propriétés mécaniques et coûts reliés à la production de PTM blanchie avec différents pourcentages de pâte Kraft blanchie.**

<b>Pâte Kraft, %</b>	<b>10%</b>	<b>20 %</b>	<b>25 %</b>	<b>30 %</b>	<b>PTMCB</b>
Blancheur, % ISO	64.33	64.51	66.82	71.55	70.25
Longueur de rupture, m	4664	5028	3571	175	5660
Indice d'éclatement, kPa.m <sup>2</sup> /g	3.05	3.64	3.39	4.22	3.48
Indice de déchirure, mN.m <sup>2</sup> /g	9.28	11.21	11.11	9.77	7.64
Scott Bond, kJ/g	172	172	277	510	297
Coût, \$ / tonne pâte	349.54	383.20	400.03	416.87	412.99



## Chapitre 4 - Conclusions

L'objectif principal de ce projet était de cationiser de la pâte thermomécanique tout en maintenant la blancheur de la pâte à 70 %, ISO. Cet objectif a donc été atteint puisque la condition de cationisation retenue produit de la PTMC ayant une blancheur de 70.3 %, ISO.

Le temps de réaction a été jugé optimal à 16 minutes. Un temps de réaction plus long ne fait qu'affaiblir les fibres. En pourcentage par rapport à la masse de pâte, la charge de cationisant et d'hydroxyde de sodium est de respectivement 6.23 % pour le premier et 10.3 % pour le deuxième. Un article de Seong et de Ko [17] traitant de la cationisation de fibres de coton recommande 10 % d'agent cationisant et 30 % d'hydroxyde de sodium. Il est évident que l'augmentation de la quantité de NaOH utilisée aurait un effet désastreux sur la blancheur. Ces conditions ne peuvent s'appliquer pour la cationisation de la pâte à papier.

La PTM non traitée ne contenant pas de groupements cationiques, sa charge cationique était nulle. Elle a une valeur de 16.86 méq/kg pour la pâte cationisée et blanchie. Le greffage de charges positives sur la fibre a donc été efficace. Il est possible d'augmenter la charge cationique jusqu'à 38 méq/kg (Tableau 3.4) mais cette augmentation se fait au détriment de la blancheur qui est de 40 %, ISO.

La pâte de départ a une demande cationique de 8.28 mmol/kg, ce qui correspond à sa capacité à absorber un polymère cationique. La pâte cationisée a une demande cationique supérieure à celle de la PTM non traitée. Cette augmentation de la demande cationique jusqu'à 47.58 mmol/kg vient des charges négatives causées par le blanchiment. Les charges positives provenant de la cationisation ne contrebalancent pas les charges négatives du blanchiment, ce qui crée cette augmentation de la demande. Plus la suspension fibreuse contient de charges négatives, plus sa capacité à absorber un polymère cationique augmente.

L'indice de déchirure de la pâte cationisée et blanchie est beaucoup plus faible que celui de la PTM non traitée. La diminution de 37 % vient du fait que la déchirure est une mesure de la force de la fibre elle-même et non des liaisons interfibres. La charge très élevée d'hydroxyde de sodium de l'étape de cationisation a affaibli la fibre. De plus, l'augmentation des liaisons interfibres rend la feuille plus plastique, moins élastique. Le test de déchirure consistant à faire une incision dans la feuille avant de la déchirer, l'augmentation des liaisons interfibres rend la feuille plus fragile à la déchirure.

L'indice d'éclatement et la longueur de rupture augmentent tous deux de près de 30 % lorsque la pâte est cationisée et blanchie parce que les liaisons interfibres sont plus nombreuses et plus fortes. Il en est de même pour le Scott Bond qui montre une hausse de 30.8 %. Le Scott Bond est une mesure directe des liaisons interfibres qui augmentent avec la cationisation.

La pâte thermomécanique cationisée et blanchie a été mélangée à de la PTM blanchie, de la pâte Kraft et de la glaise pour des essais de rétention et pour mesurer les propriétés optiques et mécaniques du mélange obtenu. Comme on l'a vu pour la demande cationique, les charges positives de la cationisation ne sont pas suffisantes pour influencer sur la rétention. Il n'y a pas de réduction de l'utilisation de CPAM même si les tests sont effectués sur de la PTM cationisée et blanchie pure. Pour voir une influence de la cationisation sur la rétention, il faudrait utiliser de la PTM cationisée non blanchie ou très peu blanchie comme à la section 3.4.2 où la blancheur de la condition CB2 est de 54.4 %, ISO.

Les propriétés optiques et mécaniques ne montrent pas d'augmentation significative lorsque la pâte cationisée et blanchie est mélangée avec de la PTM blanchie et de la glaise. La glaise peut compenser s'il y a une perte de blancheur mais elle cause une diminution des propriétés mécaniques. Si de la pâte Kraft blanchie est ajoutée au mélange, il s'ensuit une hausse de l'indice de déchirure, du Scott Bond, de la blancheur et de l'indice d'éclatement. Toutefois, la longueur de rupture subit une légère baisse.

La cationisation peut très bien s'appliquer à de la pâte thermomécanique quand une augmentation des propriétés mécaniques est un avantage. Le maintien de la blancheur à 70 %, ISO permet une utilisation plus large du produit mais la diminution de l'indice de déchirure peut nuire à sa commercialisation. Cette étude exigeait que la température et la consistance soient maintenues respectivement à 75°C et 11 %. Une variation de l'une de ces conditions pourrait peut être conduire à de meilleures propriétés optiques et mécaniques. Les coûts reliés à la production de PTMCB ne sont toutefois pas compétitifs à l'ajout de 10 ou 20 % de pâte Kraft blanchie à la PTM blanchie. Il coûte 412.99\$ pour produire une tonne de PTMCB et 383.20 \$ pour produire une tonne de PTM blanchie contenant 20 % de pâte Kraft blanchie.

La cationisation pourrait être appliquée à un autre type de pâte. En cationisant de la pâte Kraft non blanchie, il ne serait pas nécessaire de procéder à une étape de blanchiment. Cette pâte Kraft cationisée pourrait servir à la fabrication d'emballage de rouleaux de papier journal ou du carton cannelure de la boîte corruguée. La force humide n'a pas été évaluée dans le cadre de ce projet, mais l'augmentation des liaisons interfibres devrait conduire à une augmentation de la force humide. Si cette force augmente comme prévu, la pâte Kraft cationique pourrait servir à la fabrication de sacs multicouches. Il faudrait commencer par des essais préliminaires pour voir si la pâte Kraft non blanchie réagit bien à la cationisation puis procéder à l'optimisation des conditions de réaction pour ce type de pâte.

## Chapitre 5 - Bibliographie

- 1 Smook, G. A., 1998, «*Manuel du technicien et de la technicienne en pâtes et papiers*», CCDMD, Cégep de Trois-Rivières.
- 2 Dence, C.W., Reeve, D.W., 1996, «*Pulp Bleaching : principles and practice*», Tappi Press.
- 3 Singh, R.P., 1979, «*The bleaching of pulp*», 3rd edition revised, Tappi Press, Atlanta, Georgia.
- 4 Sjöström, E., 1993, «*Wood chemistry : fundamentals and applications*», 2nd edition, Academic Press, New York.
- 5 Hon, D. N.-S., Shirashi, N., 1991, «*Wood and cellulosic chemistry*», New York, Marcel Decker, Inc.
- 6 Scott, W.E., 1996, «*Principles of wet end chemistry*», Tappi Press, Atlanta Georgia.
- 7 Hon, D. N.-S., Shirashi, N., 2001, «*Wood and cellulosic chemistry*», second edition, New York, Marcel Decker, Inc.
- 8 Gruber, E., Granzow, C., Ott, Th., 1996, «*Cationization of cellulose fibers in view of applications in the paper industry*», Technical University Darmstadt.
- 9 Stumm, W., 1992, «*Chemistry of the solid-water interface*», John Wiley.
- 10 Myers, D., 1999, «*Surfaces, interfaces, and colloids – principles and applications*», deuxième édition, Wiley-VCH.
- 11 Stenius, P., 2000, «*Forest Products Chemistry*», Tappi Press, Atlanta Georgia.
- 12 Wurzburg, O.B., 1986, «*Modified Starches : Properties and Uses*», Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.

- 
- 13 Montplaisir, D., Massé, G., Daneault, C., Chabot, B., 2001, «*Pâte thermomécanique cationisée en remplacement des agents de rétention*», Prétirés du Congrès Francophone du Papier 2001, p. 29.
  - 14 Doehlert, David H., 1970, «*Uniform Shell Designs*», J. Roy. Statist. Soc., Ser. C, 19,231239.
  - 15 Site Internet de Technidyne :  
<http://www.technidyne.com/frameset.htm?Seminar.HTM>
  - 16 Gess, J. M., 1998, «*Retention of fines & fillers during papermaking*», Atlanta, Georgia, Tappi press.
  - 17 Seong, H. S., Ko, S. W., 1998, «*Synthesis, application and evaluation of cationising agents for cellulosic fibres*», J.S.D.C., Volume 114, p. 124-129.

## Annexe 1 – Calcul du Ratio Total Alkali (RTA)

### Ratio total alcali

$$RTA = \frac{\%OH^-}{\%H_2O_2}$$

$$\%OH^- = \frac{11.5}{100} * \%Na_2SiO_3 + \%NaOH$$

### Calcul du $Na_2SiO_3$

$$Masse Na_2SiO_3 = \frac{charge * masse \text{ pâte} * 1000 * densité}{100 * conc}$$

$$= \frac{3 * 50 * 1000 * 1.39}{100 * 1394.2}$$

### Calcul de l'hydroxyde de sodium

$$vol NaOH = \left[ RTA * \%peroxyde - \frac{11.5}{100} * charge Na_2SiO_3 \right] * \frac{1000 * masse \text{ pâte}}{100 * 100}$$

### Calcul de l'agent cationisant

$$Vol catio (ml) = \frac{charge catio (\%) * masse \text{ pâte} (g \text{ sec } s) * 100}{100 * conc catio * d catio}$$

$$= \frac{charge * 50 * 100}{100 * 60 * 1.154}$$

### Calcul du peroxyde d'hydrogène

$$Vol H_2O_2 (ml) = \frac{charge (\%) * masse \text{ pâte} (g \text{ sec } s) * 1000}{100 * conc H_2O_2}$$