

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**PEROXYDE ET PERBORATE DANS LE BLANCHIMENT D'UNE
PÂTE DE FEUILLUS**

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

**PAR
MARYSE ROUSSEL**

SEPTEMBRE 2001

2078

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

La réalisation de ce projet n'aurait pu s'effectuer sans la contribution et la collaboration de plusieurs personnes. Je tiens donc à remercier mon directeur de recherche, le Dr. Claude Daneault, qui a su me guider, me conseiller et m'apporter toute l'aide nécessaire en temps opportun. Son sens de la rigueur exemplaire fut une source de motivation constante. Ce fut un plaisir pour moi de faire partie de son équipe.

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement ma co-directrice Mme Céline Leduc qui fut mon bras droit durant la majeure partie de la maîtrise. Sans elle, il aurait été difficile d'abattre tout ce travail aussi rapidement avec autant de dynamisme et de patience. Merci pour ta confiance Céline, j'ai adoré travailler avec toi.

C'est également tout le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers que je tiens à remercier pour l'aide et le soutien constant qui me fut apporté ainsi que pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée. Un gros merci à tous les étudiants et les stagiaires français qui ont travaillé à la réalisation de ce projet, un merci spécial à Véronique Boutet. Je remercie de plus la fondation de l'UQTR pour la bourse qui me fut accordée.

Merci à mes parents pour leurs encouragements et à mon copain pour son soutien et sa patience. Un gros merci à vous, vous m'avez procuré la motivation pour rendre à terme ce projet.

Finalement, mes remerciements iront au Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques ainsi qu'au Ministère des Ressources Naturelles pour avoir contribué financièrement à mon projet de recherche.

Résumé

Il est bien connu que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène dans l'industrie des pâtes et papiers peut améliorer la blancheur et certaines propriétés de résistance physique. Pour réduire ses coûts de production et demeurer compétitive sur le marché international, l'industrie papetière canadienne se doit d'améliorer l'efficacité de ses procédés notamment dans le domaine du blanchiment. Actuellement, la fermeture des circuits d'eau représente l'un des défis de l'heure pour l'industrie. Un procédé qui requiert moins de produits chimiques et un minimum de consommation d'eau fraîche est une avenue intéressante. Il faut donc un procédé qui peut non seulement développer la résistance de la fibre dans l'étape de raffinage mais également la blanchir tout en nécessitant une consommation moindre d'agent chimique.

Le perborate de sodium dans un tel processus représente une excellente alternative, il possède des caractéristiques très intéressantes : il est plus actif à des températures supérieures à 80°C et il peut même être utilisé sans soude caustique, cela représente des avantages comparativement au peroxyde. Dans ce travail, l'efficacité de cet agent chimique a été étudiée en remplacement du peroxyde dans le procédé de raffinage de la pâte mécanique. Une comparaison des procédés de mise en pâte suivants a été effectuée :

- PCTM (traitement au sulfite alcalin, pâte chimico-thermomécanique)
- PMPA, mise en pâte au peroxyde alcalin ou au perborate
- Blanchiment interstade au peroxyde

En ce qui concerne la production de pâte thermomécanique (PTM), elle a été réalisée sur l'unité pilote du Centre de recherche en pâtes et papiers. Un mélange de copeaux composé de 40% de tremble, 40% de bouleau et 20% d'érable a été utilisé dans la première partie du projet. Dans la seconde partie du projet, les copeaux étaient composés uniquement de tremble. Les agents oxydants (peroxyde et perborate) ont été additionnés dans l'œil du raffineur. Suite au raffinage, l'ensemble des pâtes ont été

blanchies au peroxyde en un stade. Les propriétés optiques et physiques ont été déterminées.

Les résultats obtenus montrent que le procédé PCTMB au peroxyde est la meilleure alternative réalisée lors de ce projet pour des pâte de feuillus. Ce procédé permet d'obtenir des propriétés optiques et physiques supérieures à celles obtenues avec les procédés PCTM et PMPA. Ceci implique donc que l'utilisation du peroxyde sur une PCTM permet d'améliorer les propriétés de la pâte.

En ce qui concerne l'utilisation du perborate, les résultats montrent que ce dernier est un agent oxydant comparable au peroxyde lorsque celui-ci est utilisé dans les procédés PCTMB. Au niveau des PMPA, le perborate permet l'obtention de blancheur similaire au peroxyde mais permet un meilleur développement de la fibre si on se base sur les propriétés physiques. Des études resteront à faire pour déterminer la cinétique de réaction du perborate pour expliquer ce développement amélioré.

Finalement, il semble que l'hydrosulfite de sodium et l'hydroxyde de sodium dans l'étape de raffinage suivi d'un post-blanchiment au peroxyde pour une pâte de tremble permet d'obtenir une pâte plus forte que celle obtenu avec l'utilisation d'agents oxydants (peroxyde ou perborate) dans l'étape de raffinage.

Mots Clés

Blanchiment, pâtes mécaniques, peroxyde, tremble, bouleau, érable, perborate de sodium, post-blanchiment, raffineur, multi-stade, blancheur, propriétés de résistance physique, feuillus.

2.3.4	Prétraitement de la pâte	12
2.3.5	Conditions de blanchiment	13
2.4	Propriétés optiques et colorimétriques.....	13
2.4.1	Niveau de blancheur	14
2.4.2	Opacité.....	14
2.4.3	Mesure de la couleur.....	15
2.4.4	Coefficients d'absorption et de diffusion	16
2.4.4.1	Coefficient d'absorption de la lumière.....	16
2.4.4.2	Coefficient de diffusion de la lumière.....	17
2.5	Propriétés de résistance physique	18
2.5.1	Longueur de rupture.....	18
2.5.2	Indice d'éclatement.....	18
2.5.3	Indice de déchirure.....	18
2.5.4	Longueur des fibres	19
2.5.5	Pourcentage de fines	19
2.5.6	Indice d'égouttage (CSF).....	19
Chapitre 3 - Matériels et méthodes		21
3.1	Étapes préliminaires au raffinage.....	21
3.1.1	Classification des copeaux.....	21
3.1.2	Lavage des copeaux	22
3.2	Planification du projet de recherche	22
3.2.1	Mélange de feuillus, mise en pâte PCTM.....	22
3.2.2	Pâte 100% tremble.....	24
3.3	Préparation de la solution de perborate de sodium (SPB)	25
3.3.1	Mesure du degré de pureté.....	25
3.4	Raffinage de la pâte	29
3.4.1	Démarrage et fonctionnement.....	31
3.4.1.1	Mélange de feuillus, mise en pâte PCTM	31
3.4.1.2	Pâte 100% tremble	32
3.4.2	Prise d'échantillon	33
3.4.3	Choix des pâtes.....	34

3.5	Neutralisation et lavage des pâtes	34
3.6	Post-Blanchiment.....	35
3.7	Problèmes survenus lors du raffinage de la deuxième partie.....	35
3.7.1	Au niveau du raffineur.....	35
3.7.2	Problème au niveau de la solution SPB.....	36
3.8	Détermination des propriétés optiques du papier.....	39
3.9	Détermination des propriétés physiques	40
3.10	Détermination des dosages des résiduels.....	40
3.10.1	Résiduel en peroxyde d'hydrogène.....	40
3.10.2	Résiduel en hydroxyde de sodium	40
3.11	Traitement statistique des résultats	40
3.11.1	La régression.....	41
3.11.2	Le coefficient de corrélation	41
3.11.3	L'interpolation	41
Chapitre 4 - Résultats		42
4.1	Présentation des résultats	42
4.2	Première partie : Mélange de feuillus	42
4.2.1	Section 1 : Propriétés optiques avant le post-blanchiment	42
4.2.2	Section 2 : Comparaison des propriétés optiques et physiques après le post-blanchiment	44
4.3	Deuxième partie : 100% Tremble.....	51
4.3.1	Section 1 : Propriétés optiques avant le post-blanchiment	51
4.3.2	Section 2 : Comparaison des propriétés optiques et physiques avant et après le post-blanchiment pour les pâtes blanchies au peroxyde.....	53
4.3.3	Section 3 : Comparaison des propriétés optiques et physiques obtenus avec le perborate et le peroxyde avant et après post-blanchiment	59
4.3.3.1	Blancheur	59
4.3.3.2	Coordonnée de couleur b*.....	60
4.3.3.3	Opacité	61
4.3.3.4	Longueur de rupture	62
4.3.3.5	Indice de déchirure	63

4.3.3.6	Indice d'éclatement	64
4.3.4	Section 4 : Comparaison des propriétés optiques et physiques obtenues avec l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de sodium et le sulfite de sodium, le peroxyde, le perborate avant et après post-blanchiment.....	64
4.3.4.1	Blancheur	65
4.3.4.2	Coordonnée de couleur b*	66
4.3.4.3	Opacité	67
4.3.4.4	Longueur de rupture	68
4.3.4.5	Indice de déchirure	69
4.3.4.6	Indice d'éclatement.....	70
	Chapitre 5 - Conclusions.....	72
	Annexe 1	75
	Bibliographie.....	76

Liste des Figures

Figure 2.1	Réaction entre les groupements carbonyles de la lignine et le peroxyde.....	6
Figure 2.2	Matières extractibles responsables de la coloration.....	7
Figure 2.3	Coordonnées de couleur CIE L*, a*, b*	15
Figure 3.1	Diagramme des essais expérimentaux pour le mélange de feuillus.....	23
Figure 3.2	Diagramme des essais expérimentaux pour la pâte 100% tremble.....	24
Figure 3.3	Évolution de la concentration en SPB d'une solution au cours du temps	29
Figure 3.4	Unité pilote de raffinage du CRPP.....	30
Figure 4.1	Blancheur avant le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	43
Figure 4.2	Coordonnée b* avant le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM).....	44
Figure 4.3	Blancheur après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	45
Figure 4.4	Coordonnée b* après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM).....	46
Figure 4.5	Opacité après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	47
Figure 4.6	Coefficient de diffusion après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM).....	47
Figure 4.7	Longueur de rupture après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	48

Figure 4.8	Indice d'éclatement après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	49
Figure 4.9	Indice de déchirure après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	50
Figure 4.10	Blancheur ISO avant post blanchiment.....	51
Figure 4.11	Consommation en peroxyde des différentes pâtes.....	52
Figure 4.12	Coordonnée b* avant post-blanchiment.....	53
Figure 4.13	Blancheur avant et après post-blanchiment	54
Figure 4.14	Coordonnée b* avant et après post-blanchiment	54
Figure 4.15	Opacité à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment.....	55
Figure 4.16	Coefficient de diffusion à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment	56
Figure 4.17	Longueur de rupture à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment.....	57
Figure 4.18	Indice d'éclatement à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment.....	57
Figure 4.19	Indice de déchirure à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment.....	58
Figure 4.20	Niveau blancheur avant et après le post-blanchiment.....	60
Figure 4.21	Coordonnée b* avant et après post-blanchiment	61
Figure 4.22	Opacité avant et après post-blanchiment	61
Figure 4.23	Coefficient de diffusion avant et après post-blanchiment.....	62
Figure 4.24	Longueur de rupture avant et après post-blanchiment	63
Figure 4.25	Indice de déchirure avant et après post-blanchiment	63
Figure 4.26	Indice d'éclatement avant et après post-blanchiment.....	64
Figure 4.27	Comparaison de la blancheur avant et après post-blanchiment	65
Figure 4.28	Coordonnée de couleur b* avant et après post-blanchiment.....	66
Figure 4.29	Opacité avant et après post-blanchiment	67
Figure 4.30	Coefficient de diffusion avant et après post-blanchiment.....	68
Figure 4.31	Longueur de rupture avant et après post-blanchiment	69

Figure 4.32	Indice de déchirure avant et après post-blanchiment	70
Figure 4.33	Indice d'éclatement avant et après post-blanchiment	71
Annexe 1.1	Longueur de fibres après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	75
Annexe 1.2	Pourcentage de fines après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)	75

Liste des Tableaux

Tableau 3.1	Conditions d'opération du blanchiment interstade au peroxyde avant le 2 ^{ième} stade de raffinage	23
Tableau 3.2	Conditions d'opération du post-blanchiment au peroxyde.....	24
Tableau 3.3	Conditions d'opération des différents essais réalisés au raffinage	25
Tableau 3.4	Résultats des essais de solubilisation.....	27
Tableau 3.5	Résultats sur la stabilité du SPB	28
Tableau 3.6	Blancheur des premiers essais non réussis au SPB.....	37
Tableau 3.7	Concentration de SPB suivant le temps et la température	38
Tableau 3.8	Résiduels des essais au perborate et au peroxyde	39
Tableau 5.1	Principaux résultats obtenus lors de ce projet.....	72

Liste des Abréviations

ACPP	Association Canadienne de Pâte et Papier
c	Concentration
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
Ctrl.	Contrôle
DTPA	Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique
EDTA	Sel tétrasodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique
ISO	International Standard Organisation
k	Coefficient d'absorption de la lumière
λ	Longueur d'onde
P	Blanchiment avec peroxyde d'hydrogène
SPB	Blanchiment avec perborate de sodium
PCTM	Pâte chimico-thermomécanique
PCTMB	Pâte chimico-thermomécanique blanchie
PHR	Pâte à haut rendement
PMPA	Pâte mécanique au peroxyde alcalin
PMR	Pâte mécanique de raffineur
PTM	Pâte thermomécanique
R_{∞}	Réflectance mesurée
R_0	Réflectivité sur fond noir
R_B	Réflectivité sur fond blanc
R_D	Réflectance diffuse
R_S	Réflectance spéculaire
S	Coefficient de diffusion de la lumière
Δk	Variation du coefficient d'absorption de la lumière

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Historique

Le papier tient son nom d'une plante de la famille du roseau appelée "papyrus" [1]. La première matière servant à l'écriture fut fabriquée par les égyptiens à l'aide de minces couches de tiges de papyrus qu'ils collaient ensemble. Les premières techniques de fabrication du papier virent le jour dès l'an 100 après Jésus-Christ en Chine. Le papier était alors fabriqué à partir d'une suspension de fibre de bambou ou de mûrier. Plusieurs siècles plus tard, le coton et les chiffons remplacèrent le papyrus au Moyen-Orient puis en Europe. C'est en 1838 que Charles Fenerty, un Canadien de Halifax, fabriqua la première pâte à papier à partir de bois. Vers 1825, en Europe et aux États-Unis, débute **l'industrialisation massive** de la fabrication du papier [2]. En 1840, on assiste à la mise au point de la méthode de fabrication de la pâte mécanique par Fenerty au Canada et par Keller en Europe. En 1850, on dénombre 300 machines à papier en Angleterre et 250 en France [2]. Puis en 1856, première utilisation du blanchiment au chlore [3]. Le vingtième siècle a été témoin de perfectionnements et de modifications apportés à ces premiers procédés.

Aujourd'hui, c'est le bois qui sert presque exclusivement à fabriquer le papier, mis à part quelques exceptions pour des papiers de grades très spéciaux. Étant donné que le bois est une ressource renouvelable mais non inépuisable, il est important d'ouvrir les horizons vers l'utilisation d'autres espèces de bois. Les bois feuillus peuvent représenter une alternative. Actuellement, ils ne sont pas très utilisés pour la mise en pâte par raffinage car le procédé endommage la fibre. Habituellement, pour obtenir une pâte de qualité moyenne comparativement aux résineux, ce type de bois requiert un traitement tel que le procédé chimico-thermomécanique ou le procédé au peroxyde alcalin, qui combinent l'hydroxyde de sodium au sulfite de sodium ou au peroxyde d'hydrogène, résultant en une meilleure séparation des fibres accompagnée d'une blancheur souvent plus élevée [4].

Le bouleau quant à lui procure une bonne blancheur à la pâte mais possède des propriétés physiques inférieures à celles du tremble. Finalement, l'érable a été utilisé pour favoriser son utilisation, celui-ci étant très peu utilisé dans l'industrie des pâtes et papiers malgré sa grande présence au Québec. Au niveau des propriétés physiques attribuées à la pâte d'érable, elles sont inférieures à celle du bouleau [10].

Les pâtes thermomécaniques de résineux à un indice d'égouttage situé entre 80 et 130mL montrent une combinaison satisfaisante de propriété optique et physique, permettant à la pâte d'être utilisée directement à un haut niveau d'addition dans le papier journal.

Les pâtes mécaniques de raffineur (PMR) de feuillus, quant à elles, montrent un bon coefficient de dispersion mais de faibles propriétés de liaison, ce qui fait que les caractéristiques de forces sont inférieures à celles obtenues avec la pâte de meule. Ainsi, pour que la pâte de feuillus puisse être utilisée, on doit imprégner chimiquement les copeaux avec de l'hydroxyde de sodium, du sulfite de sodium ou une combinaison des deux avant l'étape de raffinage [4].

La pâte mécanique de raffineur (PMR) de tremble contient un haut contenu en bûchettes et des propriétés de résistances limitées. Elle est essentiellement utilisée pour ses propriétés optiques. Un procédé de mise en pâte thermomécanique permet de réduire le contenu en bûchettes et d'améliorer, de façon toutefois limitée, les propriétés de résistances. Cependant ce procédé nécessite une grande énergie de raffinage. De manière à réduire la consommation en énergie et améliorer les propriétés physiques, on effectue un traitement chimique lors du raffinage [4].

Le procédé de mise en pâte PMPA a été longuement étudié par Sprout-Bauer dans les années 1980. Ces études ont montrées que ce procédé permettait l'obtention de pâtes similaires à celles obtenues par des PCTMB avec une consommation moindre en énergie et sans la nécessité d'un stade de blanchiment séparé [11]. Par la suite, d'autres recherches ont été entreprises quant à l'utilisation du tremble dans un tel procédé de mise en pâte. Ces études ont recommandées l'utilisation du procédé PMPA par rapport au

CTMP de façon à maximiser la dispersion de la lumière, le bouffant ainsi que la déchirure et l'élongation pour un indice de rupture donné [4].

2.2 Blanchiment des pâtes mécaniques

Par définition, on mesure la blancheur d'une pâte par son aptitude à réfléchir une lumière monochromatique par comparaison à celle d'un étalon connu. Une pâte mécanique de feuillus contient, pour l'essentiel, tous les constituants du bois :

- Lignine (15 à 20%)
- Hémicelluloses (30 à 35%)
- Cellulose (35 à 40%)
- Tanins, acides résiniques, substances colorées, (1 à 5%)

L'objectif de la mise en pâte à haut rendement est de maintenir le plus possible les concentrations des composants du bois utilisé à un niveau élevé. Le rendement varie entre 85 et 95% [1].

Le but du blanchiment de ce type de pâte est alors de modifier ou de détruire les groupements chromophores associés à la lignine et aux substances extractibles sans nuire au rendement.

Les principaux agents utilisés pour blanchir la pâte tout en préservant le rendement sont généralement un agent oxydant comme le peroxyde d'hydrogène ou un agent réducteur comme l'hydrosulfite de sodium.

Des progrès importants ont été réalisés sur le plan de la qualité des pâtes à haut rendement avec entre autre l'apparition des procédés chimico-mécaniques, mais le blanchiment de ces pâtes n'a pratiquement pas évolué de sorte que les débouchés de la pâte mécanique demeurent limités. En effet pour que ce type de pâte puisse entrer en quantité plus importante dans la composition de papiers fins, il est absolument nécessaire que leur

niveau de blancheur soit supérieur aux niveaux actuels. Un niveau de blancheur de 82 à 85 % est acceptable pour la plupart des applications envisagées.

2.2.1 Coloration des fibres de bois

La coloration qui apparaît lorsque le bois est mis en pâte vient principalement des constituants tel que la lignine et certaines substances extractibles contenant des sites qui, sous certaines conditions, peuvent être convertis en groupement colorés [12]. Les conditions de mise en pâte à haut rendement sont propices au développement de la couleur. Les températures élevées, l'oxydation atmosphérique et l'absorption d'ions métalliques (provenant de l'équipement ou de l'eau utilisée) sont quelques-uns des facteurs provoquant une perte de blancheur durant la mise en pâte.

Contrairement à la délignification des pâtes chimiques, le blanchiment des pâtes mécaniques implique la décoloration des chromophores de la lignine (Figure 2.1).

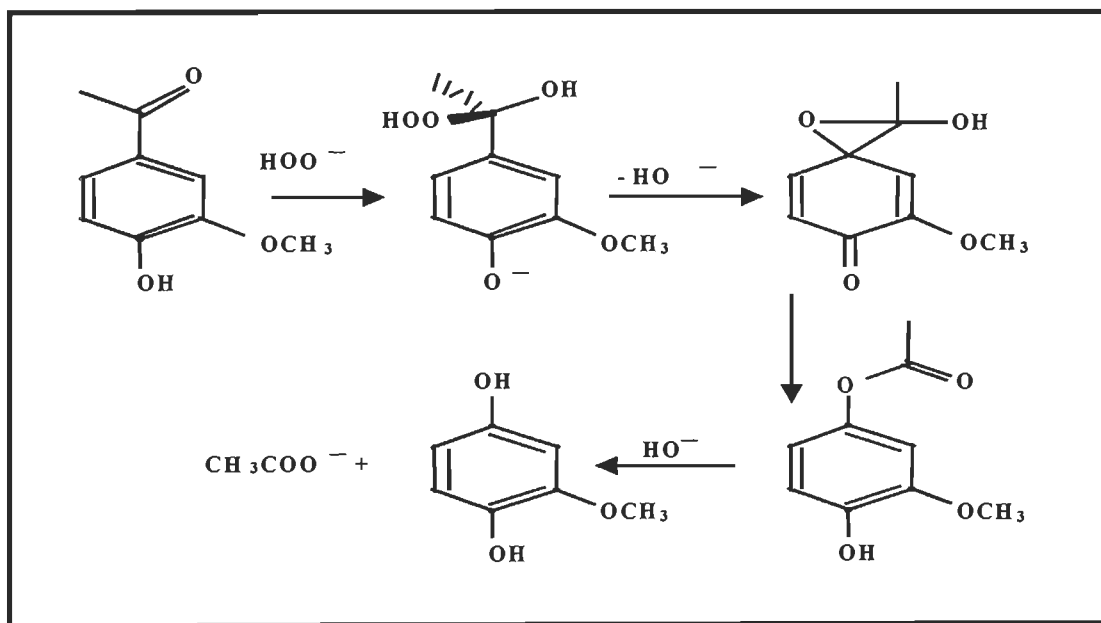


Figure 2.1 Réaction entre les groupes carbonyles de la lignine et le peroxyde

Un chromophore est un groupement d'atomes dont la structure provoque une coloration suite à l'absorption de lumière. Les principaux groupements responsables de la

coloration de la lignine et des matières extractibles sont : les doubles liaisons éthyléniques, les groupements carbonyles, les noyaux phénoliques et les quinones. Lorsqu'il y a un système conjugué on assiste à un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, donc à une coloration. Les possibilités de conjugaison et de délocalisation des électrons demeurent des caractéristiques propres aux groupements chromophores.

Il existe dans le bois d'autres chromophores n'appartenant pas à la lignine. Ces composés aromatiques, formés d'un squelette $C_6C_3C_6$, sont désignés sous le nom de falvonoïdes. On retrouve par exemple les anthrocyanidines et les flavones [Figure 2.2] [13].

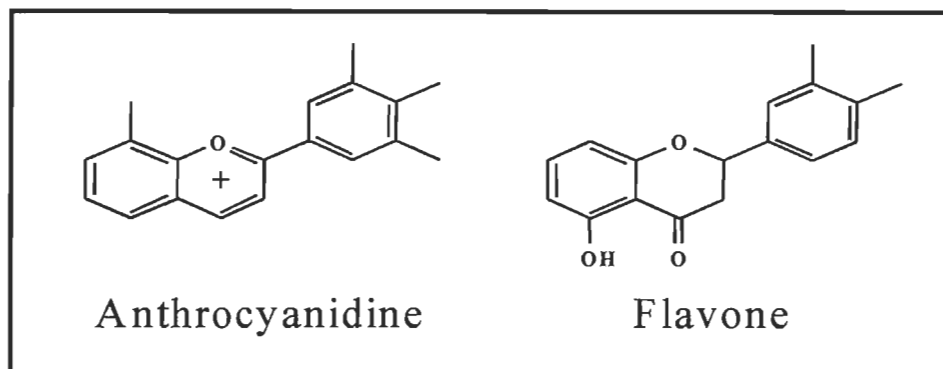


Figure 2.2 Matières extractibles responsables de la coloration

Le blanchiment consiste à attaquer ces chromophores sans toutefois entraîner la solubilisation de la lignine.

2.2.2 Blanchiment par oxydation

Lors du blanchiment par oxydation, plusieurs facteurs peuvent influencer le blanchiment : l'espèce de bois (plus il contient de matière extractibles, plus la pâte sera difficile à blanchir), la concentration en agent de blanchiment, la consistance de la pâte (plus elle est importante, plus l'agent de blanchiment est efficace), l'alcalinité, la température (la vitesse de blanchiment augmente avec la température), le temps de rétention, le pré-traitement, les conditions d'entreposage de la matière première (noircissement si temps d'entreposage trop long), le procédé de mise en pâte ainsi que la qualité de l'eau (il faut minimiser la concentration en ions métalliques).

2.2.2.1 Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Depuis maintenant plusieurs décennies, le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans le blanchiment des pâtes. En fait, la première utilisation du peroxyde d'hydrogène en usine remonte à 1940 [14]. Ce liquide incolore est relativement non-toxique et présente des produits de décomposition inoffensifs tel que l'eau et l'oxygène. Il a pour avantage sa facilité de manipulation, d'application et sa versatilité. Il peut être transporté et entreposé de façon sécuritaire en solution aqueuse jusqu'à des concentrations de 70%. Il occupe d'ailleurs une place des plus importante comme réactif pour le blanchiment des pâtes à haut rendement principalement parce qu'il blanchit la pâte sans toutefois diminuer son rendement puisqu'il préserve la lignine [15]. Les réactions entre le peroxyde et les polysaccharides étant nulles, il y a donc peu de dépolymérisation de la cellulose.

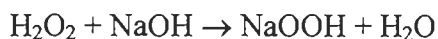
Étant défini par la formule chimique H₂O₂, le peroxyde réagit avec les groupements chromophores de la lignine et plus spécifiquement avec les quinones et les carbonyles.

Le blanchiment au peroxyde n'est possible qu'avec la formation de l'anion perhydroxyle (HOO⁻), qui est l'agent actif dans le blanchiment. Cet anion est un oxydant puissant qui agit spécifiquement sur les quinones en brisant des cycles aromatiques de la lignine [12]. Le blanchiment au peroxyde coupe ces liens de façon irréversible et modifie la structure de la lignine contrairement à l'hydrosulfite. Ainsi il diminue donc les possibilités de conjugaison ce qui favorise le blanchiment des pâtes. Pour que la formation de cet anion ait lieu, le blanchiment doit donc être effectué en milieu aqueux et alcalin. Le silicate de sodium (Na₂SiO₃) est utilisé comme agent tampon pour maintenir un pH suffisamment élevé pour favoriser la formation de cet anion [1]. La réaction alors produite est la suivante :



La concentration de cet anion est fonction de la température et de l'alcalinité du milieu : la dissociation augmente avec le pH et la température. C'est donc la raison pour laquelle

le blanchiment au peroxyde est habituellement pratiqué à pH 11. Il est à noter qu'un pH trop alcalin est néfaste pour le peroxyde et à tendance à le décomposer selon l'équation :



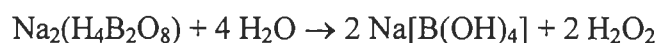
La production d'oxygène lors de cette décomposition occasionne le noircissement de la pâte. De plus, cette décomposition est activée par la présence d'ions métalliques tels que les ions du fer, du manganèse et du cuivre [16], le manganèse étant l'élément de transition ayant l'effet le plus dévastateur sur cette décomposition. Dans des conditions idéales, le blanchiment est donc effectué en présence d'un agent séquestrant dont le rôle est de chélater les métaux présents dans la suspension de pâte [17]. Les principaux chélatants utilisés sont le sel tétrasodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA). En réagissant avec les séquestrants pour former des complexes, les métaux ne peuvent alors plus créer d'interférence avec les réactions de blanchiment. De plus, le sulfate de magnésium (MgSO_4) ou sel d'Epsom est utilisé en faible concentration afin d'augmenter la dureté de l'eau lors du blanchiment. Conjointement au silicate de sodium, il stabilise le peroxyde en retardant sa décomposition catalytique.

Le sulfite de sodium (Na_2SO_3) résiduel des procédés de mise en pâte PCTM peut lui aussi décomposer le peroxyde lorsqu'il arrive dans la section de blanchiment. Il est donc très important de laver les pâtes avant de les blanchir.

Après le blanchiment, la pâte doit être neutralisée et le pH abaissé autour de 5.5 de manière à éviter le noircissement alcalin de la pâte et de façon à éliminer le peroxyde résiduel. Le dioxyde de soufre est utilisé en usine pour accomplir cette tâche alors qu'en laboratoire, le métabisulfite de sodium le remplace. Ce traitement sert donc à arrêter la réaction et à stabiliser la blancheur.

2.2.2.2 Perborate de sodium

Le perborate de sodium est lui aussi un agent oxydant pouvant servir au blanchiment. Il est utilisé comme agent de blanchiment depuis le début du 20^{ième} siècle en Europe dans le domaine des poudres à lessiver. Il est présentement utilisé dans les dentifrices et les détergents. Varennes et al [18] ont montré que les résultats de blanchiment d'une pâte thermomécanique avec cet agent chimique sont comparables au procédé conventionnel au peroxyde. La littérature révèle [19] que le perborate de sodium se décompose rapidement en solution aqueuse pour générer du peroxyde d'hydrogène tel qu'illustré par l'équation :



La principale différence de son utilisation résulte dans le fait qu'il n'est aucunement nécessaire d'utiliser de l'hydroxyde de sodium pour alcaliniser la solution puisque le perborate, en générant le peroxyde génère le borate de sodium qui lui rend la solution alcaline, pour l'obtention d'un pH aux environs de 10.5. Cela permet ainsi de diminuer la consommation en produits chimiques. De plus, le perborate de sodium est plus actif à des températures supérieures à 80°C. Ces deux différences représentent des avantages comparativement au peroxyde.

2.3 Procédés de blanchiment des pâtes thermomécaniques

Les pâtes mécaniques à très haut rendement peuvent être blanchies à des blancheur ISO au-delà de 80%. Leur contenu élevé en lignine restreint toutefois leur utilisation à cause de la réversion de blancheur due à la présence de nombreux chromophores présents dans la lignine. Le blanchiment des pâtes thermomécaniques peut s'effectuer en un ou plusieurs stades. Il peut de plus s'effectuer à diverses étapes, soit lors du premier ou second stade de raffinage, dans une tour en interstade, ou même lors d'une étape de post-blanchiment réalisée lorsque la pâte a été raffinée de façon définitive.

2.3.1 Procédés de blanchiment en un stade

Les procédés de blanchiment en un seul stade nécessite l'ajout d'agent de blanchiment à un seul endroit au cours de la mise en pâte.

2.3.2 Procédés de blanchiment en plusieurs stades

Il est généralement reconnu que l'application du blanchiment séquentiel est souvent préférable au blanchiment de la pâte en un seul stade. Ceux-ci permettent l'utilisation d'agents de blanchiment à plus d'un endroit au cours de la mise en pâte, en plus de permettre l'utilisation de plus d'un agent chimique.

Le blanchiment en plusieurs stades a permis, entre autre, dans certains cas, de faire des économies substantielles. L'ordre des séquences de blanchiment peut, de plus avoir un effet sur la blancheur finale du papier [20].

2.3.3 Points d'addition de l'agent de blanchiment

L'agent chimique utilisé pour le blanchiment des pâtes mécaniques peut être ajouté à diverses étapes lors de la mise en pâte ou après celle-ci. Chacune possède ses avantages et inconvénients.

2.3.3.1 Blanchiment dans l'œil du raffineur

L'œil du raffineur nous semblait être un excellent endroit pour effectuer le blanchiment puisqu'il constitue une excellente zone de mélange entre la liqueur de blanchiment et les copeaux alors réduit en pâte. De plus, à cet endroit, il règne une haute température et le temps de rétention y est restreint. Ce blanchiment nécessite très peu d'investissement puisqu'il n'exige pas la présence d'une tour de blanchiment.

L'incorporation dans l'œil du raffineur nous permettra de développer la résistance de la fibre puisque l'agent serait présent lors de son raffinage. Les agents de blanchiment qui seront étudiés dans l'œil du raffineur sont le peroxyde et le perborate de sodium.

2.3.3.2 Blanchiment interstade

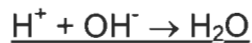
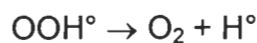
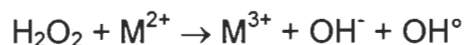
Le blanchiment interstade est un blanchiment qui a déjà fait ses preuves. Cependant il nécessite la présence d'une tour de blanchiment. De plus, la pâte doit forcément être diluée à la sortie du premier stade de raffinage pour subir le blanchiment puis être pressée pour subir le deuxième stade de raffinage.

2.3.3.3 Post-Blanchiment ou blanchiment conventionnel en tour

Ce dernier nécessite lui aussi une tour de blanchiment. Il est souvent utilisé dans l'industrie. Le peroxyde sera le seul agent qui sera utilisé pour ce type de blanchiment au cours de ce projet.

2.3.4 Prétraitement de la pâte

Lors du blanchiment au peroxyde, un prétraitement de la pâte doit être effectué de façon à séquestrer les ions métalliques présents. Le DTPA est alors ajouté à la pâte. Ce dernier élimine partiellement les ions métalliques (fer, manganèse, cuivre) présents. Les réactions de décomposition du peroxyde en présence d'ions métalliques sont les suivantes.



Un prétraitement conventionnel se déroule comme suit : Addition de 0.4% de DTPA à la pâte suivi d'une agitation de 15 minutes à une consistance de 3% et à une température de 60°C. La pâte est ensuite pressée jusqu'à 22% de consistance pour être blanchie.

Comme expliqué dans la théorie, le post-blanchiment est précédé d'un pré-traitement, ici au DTPA, afin de séquestrer les métaux responsables de la décomposition du peroxyde.

2.3.5 Conditions de blanchiment

Le blanchiment au peroxyde s'effectue généralement dans les conditions suivantes [21] :

- Consistance : 12% et plus
- Température : 40 à 80°C
- Temps : 30 à 480 minutes
- Na_2SiO_3 : 3 %
- NaOH : 1 à 3 %
- H_2O_2 : 1 à 5 %
- pH : 10 à 11

La quantité de soude caustique utilisée et le rapport $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ont une grande influence sur la blancheur finale de la pâte. Dans ce projet l'alcali total est plutôt utilisé. Il correspond à l'équation suivante :

$$\text{Alcali total} = \% \text{NaOH} + 11.5\% \text{Na}_2\text{SiO}_3 \text{ [12]}$$

Un rapport entre l'alcali total et le peroxyde de 0.8 à 1.2% est régulièrement utilisé [16].

2.4 Propriétés optiques et colorimétriques

Étant donné le sujet de ce travail, il semble primordial de parler des propriétés optiques et colorimétriques. L'apparence visuelle des papiers étant d'une grande importance, nous devons tenir compte des propriétés optiques de la pâte produite lors de la mise en pâte. On détermine la blancheur, l'opacité et la coloration des papiers par des mesures de réflectance à des longueurs d'onde appropriées. En fait, toute source lumineuse émet des radiations, lesquelles sont partiellement réfléchies, absorbées ou transmises à travers

une surface. Dans la mesure de la blancheur et des couleurs des papiers, les mesures photométriques sont réalisées sur la lumière transmise et réfléchie.

2.4.1 Niveau de blancheur

La blancheur est une des propriétés optiques mesurables du papier. Un des principaux problèmes avec la pâte mécanique est sa blancheur. L'œil humain perçoit les couleurs par un mécanisme relativement compliqué. Pour que la couleur d'un objet puisse être reconnue par l'œil, il est essentiel que l'objet soit éclairé par une source de lumière.

En effet, la couleur de cet objet est déterminée par la longueur d'onde de la lumière absorbée et réfléchie par l'objet en question. Il est important de mentionner ici que la couleur perçue par l'œil humain résulte toutefois d'une combinaison de toutes les réflexions obtenues sur toute l'étendue du spectre électromagnétique.

Dans l'industrie des pâtes et papiers, la blancheur, que l'on peut qualifier ISO, se définit comme étant l'intensité (ou la quantité) de lumière réfléchie à une longueur d'onde de 457 nanomètre (nm).

On peut la mesurer à l'aide d'un appareil spectrophotomètre spécial équipé d'une sphère intégrante (*technibrite, TBIC, Technidyne corp.*). Cette mesure est également un des standards acceptés par l'industrie papetière. Deux facteurs influencent la blancheur, la couleur des fibres et la profondeur à laquelle pénètre la lumière dans la feuille.

2.4.2 Opacité

L'opacité indique le pourcentage de lumière qui ne passe pas à travers une feuille. Une haute opacité est importante pour être capable de produire un papier à bas grammage qui sera imprimé sur les deux côtés sans que l'écriture ne soit visible de l'autre.

L'opacité est mesurée à l'aide du rapport en pourcentage, entre la quantité de lumière renvoyée par une feuille unique de papier posée sur un fond noir, et celle de la lumière renvoyée par la même feuille posée sur une pile de feuille du même papier. Plus une feuille est opaque, moins elle laissera passer la lumière.

Dans les pâtes mécaniques, plus une pâte est raffinée, plus elle est opaque. Dans les pâtes chimiques, le contraire survient, plus une pâte est raffinée, moins elle est opaque.

2.4.3 Mesure de la couleur

Le système de mesure des couleurs le plus accepté de nos jours est le système de la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). Les coordonnées de couleur selon ce système sont définies par les variables L^* , a^* , b^* . Les mesures de couleurs à l'aide du système de la CIE sont très simples et s'effectuent en utilisant un colorimètre possédant trois filtres de couleur différentes permettant d'obtenir les valeurs des tristimulus X, Y et Z. Les trois filtres sont en fait de couleur rouge (595 nm), vert (557 nm) et bleu (445 nm). Ils permettent de mesurer respectivement les réflectances R_x , R_y et R_z . Ces réflectances permettent de calculer les variables L^* , a^* , b^* .

Ces trois coordonnées peuvent être représentées grâce à un système d'axes simples tel que démontré par la Figure 2.3.

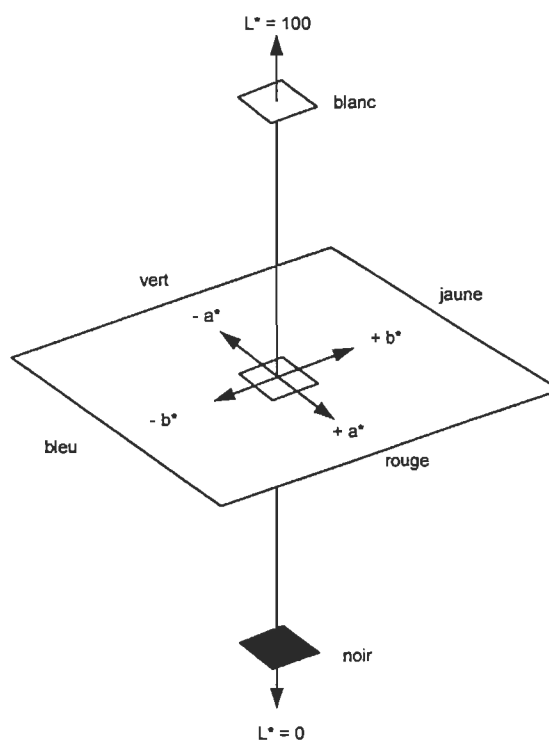


Figure 2.3 Coordonnées de couleur CIE L^* , a^* , b^*

Sur cette figure, le plan horizontal représente les coordonnées a^* et b^* qui sont les variations du vert au rouge et du bleu au jaune. Dans le cadre de cette étude, une attention particulière sera portée à la coordonnée b^* car c'est la valeur qui nous procure un indice sur la teinte jaune du papier. Idéalement les coordonnées a^* et b^* doivent avoir une valeur le plus près possible de 0. L'axe vertical sur cette figure représente la luminosité, L^* , qui varie du noir au blanc. Cependant, pour l'étude de la blancheur, de manière standard, c'est la blancheur ISO qui est utilisée pour décrire la blancheur du papier.

Il est à noter que la coordonnée b^* sera traitée lors de l'analyse de mes résultats. Elle représente en effet la teinte jaune du papier puisque nos résultats se situent toujours dans la partie positive de l'axe.

2.4.4 Coefficients d'absorption et de diffusion

La blancheur et l'opacité sont des variables qui peuvent être perçues par l'œil humain. Lorsque l'on évalue la blancheur, il est important de connaître les concepts de coefficient d'absorption et de diffusion (light-scattering) puisque ces variables procurent une meilleure description des propriétés des fibres.

2.4.4.1 Coefficient d'absorption de la lumière

Le coefficient d'absorption k en m^2/kg est une mesure de la lumière absorbée par la fibre, par conséquent, celle pour la blancheur des fibres elles-mêmes. Dans les procédés de blanchiment, cette valeur k chute et la blancheur augmente par le fait même. Les pâtes mécaniques peuvent généralement être blanchies jusqu'à une valeur légèrement sous $1 m^2/kg$. Le potentiel de blanchiment peut être estimé au moyen de ce coefficient d'absorption. Ce n'est pas nécessairement la pâte avec le plus faible niveau de blancheur, mais la pâte avec le meilleur coefficient d'absorption qui permettra une augmentation de la blancheur lors d'un procédé de blanchiment.

Le coefficient d'absorption de la lumière est directement proportionnel à la distance que parcourt la lumière dans le matériel qui l'a absorbée. La composition chimique de la

feuille de papier est le facteur principal qui affecte ce coefficient. La cellulose par exemple n'absorbe que très peu la lumière, alors que la lignine en absorbe beaucoup.

Le coefficient d'absorption est également assez sensible à la longueur d'onde de la lumière utilisée.

2.4.4.2 Coefficient de diffusion de la lumière

La lumière est diffusée chaque fois qu'elle passe d'un matériau à un autre, si ceux-ci ont des indices de réfraction différents. La valeur du coefficient de diffusion à une interface donnée dépend de l'angle d'incidence du faisceau de lumière et de la différence des indices de réfraction des deux matériaux.

Dans une même feuille de papier, le faisceau est diffusé de nombreuses fois. De cette manière, le coefficient de diffusion d'une feuille de papier dépend plutôt du nombre de fois que le faisceau de lumière est passé d'un indice de réfraction à un autre et de la différence entre ces indices de réfraction.

Les fibres d'une feuille de papier sont séparées les unes des autres par une couche d'air. Ainsi, lorsque la lumière passe de la couche d'air à la fibre et de la fibre à la couche d'air, elle est diffusée. Si deux fibres se touchent sans laisser passer d'air entre elles, le coefficient de diffusion est alors nul. Le nombre d'interfaces entre l'air et les fibres dépend donc du diamètre des fibres et du nombre de débris de fibres colmatant les interstices entre ces dernières [22].

Le coefficient de diffusion mesure la profondeur à laquelle la lumière pénètre à l'intérieur de la feuille de papier avant qu'elle ne soit réfléchi de nouveau. Les pâtes raffinées finement ont une valeur s élevée, la lumière ne peut ainsi pénétrer profondément à l'intérieur de la feuille, et la feuille paraît blanche et est hautement opaque. Le coefficient de diffusion est donné en m^2/kg ou en cm^2/g .

2.5 Propriétés de résistance physique

2.5.1 Longueur de rupture

La longueur de rupture est la longueur limite calculé à l'aide d'une bande de papier de 15 mm de largeur, au-delà de laquelle, si cette bande est suspendue par l'une de ses extrémités, elle se rompt sous son propre poids. Cette valeur s'obtient par une mesure de la résistance à la traction.

La résistance à la traction est la force de traction maximale par unité de largeur que le papier peut supporter avant de se rompre. On peut l'exprimer telle quelle ou sous forme d'indice de traction que l'on obtient en divisant la résistance à la traction par le grammage donc la :

$$\text{Longueur de rupture} = \text{indice de traction } \text{kN}\cdot\text{m}^2/\text{grammage} * 9,8\text{g}/\text{cm}^2 = \text{km}$$

On détermine donc la longueur de rupture en mesurant la résistance à la traction, et ceci en mesurant la force nécessaire pour rompre une bande de papier de longueur normalisée (10 cm de longueur, 1,5 cm de largeur), la vitesse de traction étant également spécifiée dans la norme TAPPI T403 om-85.

2.5.2 Indice d'éclatement

L'indice d'éclatement est déterminé en mesurant la résistance à l'éclatement. La résistance à l'éclatement, c'est en fait la pression maximale, répartie uniformément sur une surface de 7,3 cm² de papier, qui peut être supportée par un échantillon lorsque celle-ci est appliquée de façon perpendiculaire à sa surface (Norme TAPPI T414 om-88).

$$\text{Indice d'éclatement} = \text{résistance à l'éclatement (kPa)} / \text{grammage (g/m}^2\text{)} = \text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$$

2.5.3 Indice de déchirure

L'indice de déchirure se calcule à l'aide de la résistance à la déchirure. Cette résistance correspond à la force moyenne nécessaire pour poursuivre le déchirement amorcé par une entaille initiale dans un nombre de feuilles de papier déterminé.

Indice de déchirure = résistance à la déchirure (mN) / grammage (g/m^2) = $\text{mN.m}^2/\text{g}$

La résistance à la déchirure se mesure à l'aide d'un système à pendule qui prolonge, en tombant, l'entaille de 10 mm amorcée dans un échantillon de papier d'une longueur de 63 mm et d'une largeur de 50 mm (Norme TAPPI T404 om-87).

2.5.4 Longueur des fibres

La longueur des fibres influence les propriétés tant physiques qu'optiques. En fait, en présence d'une réduction de la longueur des fibres, on observe une réduction des propriétés mécaniques accompagnée d'une augmentation au niveau de l'opacité et du fini de surface.

Il est possible de déterminer la longueur des fibres sur une suspension de fibres dans l'eau à l'aide d'appareil optique tel que le Fiber Quality Analyser (FQA). La longueur des fibres est fonction des essences de bois et il existe une corrélation directe entre la déchirure et la longueur des fibres.

2.5.5 Pourcentage de fines

Les fines sont des particules de dimension inférieure à 200 microns. Les fines améliorent les propriétés optiques et mécaniques des papiers lorsqu'elles sont présentes dans un certain pourcentage.

Dans les pâtes mécaniques, elles représentent entre 20 à 35% du poids. Elles confèrent une unique combinaison d'opacité et de propriétés de résistance aux papiers.

2.5.6 Indice d'égouttage (CSF)

La résistance opposée par un matelas fibreux à l'écoulement de l'eau est une propriété importante pour les procédés de mise en pâte et de fabrication du papier. En Amérique du Nord, on détermine cette propriété au moyen de l'appareil canadien normalisé de mesure de l'égouttabilité, le Canadian Standard Freeness Tester (CSF). L'indice d'égouttage (CSF) de la pâte est le nombre de millilitres d'eau qui passent à travers

l'orifice latéral de l'appareil quand la préparation de la suspension, diluée à 0.3% de consistance, à 20°C, s'égoutte sur une plaque perforée [1].

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Étapes préliminaires au raffinage

La première étape de chacune des expérimentations nécessitant les étapes de raffinages se sont déroulé de la manière suivante. La première partie de ce projet à nécessité l'utilisation de copeaux de tremble, de bouleau et d'érable. Un mélange de 40% de tremble, 40% de bouleau et 20% d'érable a été préparé. La seconde partie de ce projet a nécessité l'utilisation de copeaux de tremble provenant de la scierie Malette de St-Raymond, près de Québec. Les étapes suivantes ont été effectuées sur les copeaux pour chacune des parties de ce projet.

3.1.1 Classification des copeaux

Afin d'uniformiser la distribution des copeaux et de minimiser les problèmes lors du raffinage, les copeaux ont été classés suivant leur épaisseur. L'appareil utilisé est un classificateur à disques rotatifs de RADER, modèle M-2215. Ce dernier classifie les copeaux selon leur épaisseur, il permet de ne conserver que les copeaux de dimension acceptable, soit ceux de moins de 6 mm d'épaisseur tout en éliminant les sciures qui sont plus petites que 0,5 mm. Ces sciures donnent des fibres trop courtes alors que les copeaux plus épais causent des problèmes au niveau de l'alimentation du raffineur.

Les copeaux sont au départ entreposés dans des sacs en polyéthylène, puis introduits dans le classificateur. Par vibration, ils sont envoyés dans un système de classage comportant plusieurs vis sans fin qui, suivant leur épaisseur, transporte les copeaux dans un bac approprié. Pour ce qui nous concerne, les copeaux récupérés étaient divisés en trois catégories :

- 0,5 à 2 mm
- 2 à 4 mm
- 4 à 6 mm

En ce qui concerne les copeaux de 0,5 à 2 mm, la sciure est éliminée de la sélection pour éviter qu'elle entraîne avec elle des grains de sable ou des roches. Cette élimination se fait à l'aide d'un tamis qui se trouve au niveau de la sortie des copeaux.

3.1.2 Lavage des copeaux

Dans une journée de raffinage, nous utilisons environ dix sacs de copeaux, quantité que nous devons laver. Le lavage consiste à éliminer les particules hétérogènes tel que les morceaux de bois mort, morceaux d'écorce ainsi que toutes les roches et pierres ou bout de métal. Ce lavage s'effectue à l'aide d'un bassin (bac) qui permet la déposition des particules plus denses que le bois. Le lavage est une étape simple et ne nécessite pas de matériel particulier :

- un bac comprenant une déverse
- un ou deux seaux troués au fond

Le lavage est donc en fait un simple procédé de flottaison qui permet d'éliminer certains copeaux de piètre qualité ainsi que les contaminations (roche, écorce, etc.)

3.2 Planification du projet de recherche

Cette section décrit en fait le plan des essais expérimentaux réalisés au cours de ce projet.

3.2.1 Mélange de feuillus, mise en pâte PCTM

La première partie de ce projet a consisté à effectuer un premier stade de raffinage au sulfite de sodium (PCTM) puis un second selon les options suivantes : aucun additif, addition de peroxyde alcalin ou de perborate et blanchiment interstade au peroxyde.

La Figure 3.1 présente le diagramme des essais expérimentaux qui ont été réalisés lors de la première partie de ce projet. Le Tableau 3.1 montre les conditions d'opération du blanchiment interstade au peroxyde.

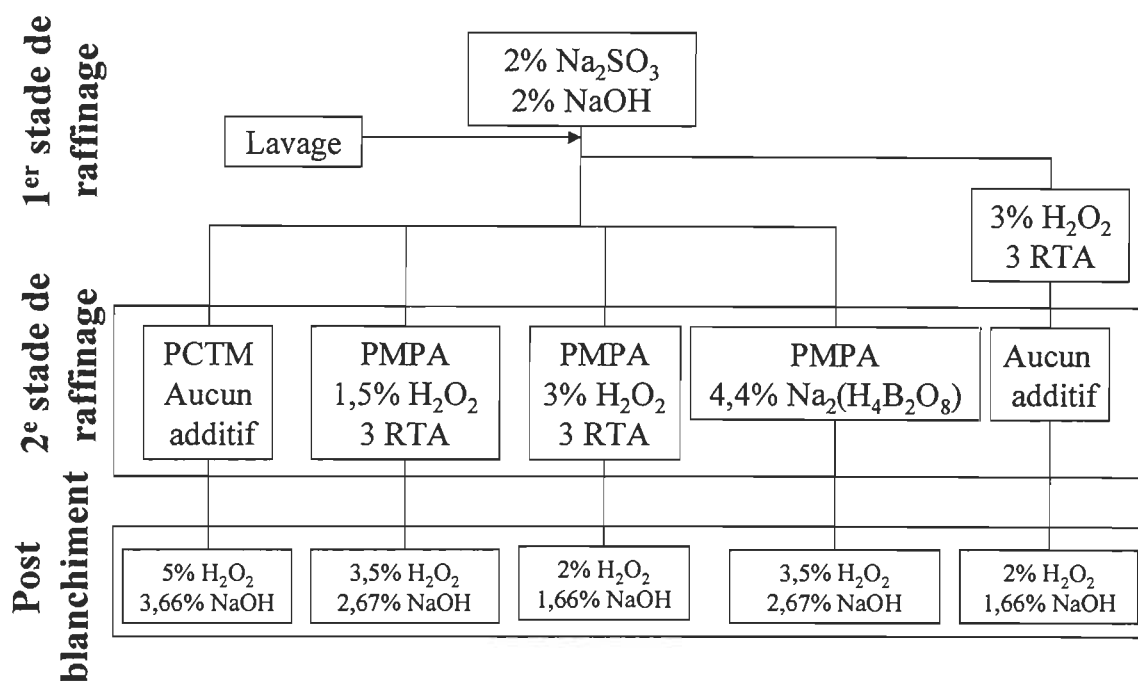


Figure 3.1 Diagramme des essais expérimentaux pour le mélange de feuillus

Tableau 3.1 Conditions d'opération du blanchiment interstade au peroxyde avant le 2^{ème} stade de raffinage

Conditions d'opération	Blanchiment interstade		
Température, °C	70		
Temps de rétention, min.	60		
Consistance, %	15		
MgSO_4 , %	0,05		
Na_2SiO_3 , %	3,00		
H_2O_2 , %	3,00	3,00	3,00
Ratio Total Alkali – RTA	0,65	0,90	1,15
NaOH , %	1,61	2,36	3,11

Toutes les pâtes résultantes du 2^{ème} stade de raffinage ont subi un prétraitement (0,2% DTPA, 60°C, 15 minutes, 3% de consistance) et un post-blanchiment au peroxyde selon les conditions d'opération décrites dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Conditions d'opération du post-blanchiment au peroxyde

Conditions d'opération	Post-Blanchiment		
Température, °C	70		
Temps de rétention, min.	90		
Consistance, %	12		
MgSO ₄ , %	0,05		
Na ₂ SiO ₃ , %	3,00		
H ₂ O ₂ , %	2,00	3,50	5,00
Ratio Total Alkali - RTA	1,00	0,86	0,80
NaOH, %	1,66	2,67	3,66

3.2.2 Pâte 100% tremble

La Figure 3.2 montre le diagramme des différents essais qui seront effectués lors du raffinage. Le Tableau 3.3 montre quant à lui les conditions d'opération des différents essais expérimentaux à être réalisés.

Dans toute la suite du rapport, ces essais seront désignés par leur numéro. Lors de cette partie, un seul stade de raffinage sera effectué comparativement à deux pour la première partie. Ici, nous comparerons le procédé PCTM au procédé au peroxyde alcalin (soit par l'ajout de peroxyde ou de perborate). Les pâtes qui auront subi le raffinage seront par la suite post-blanchies.

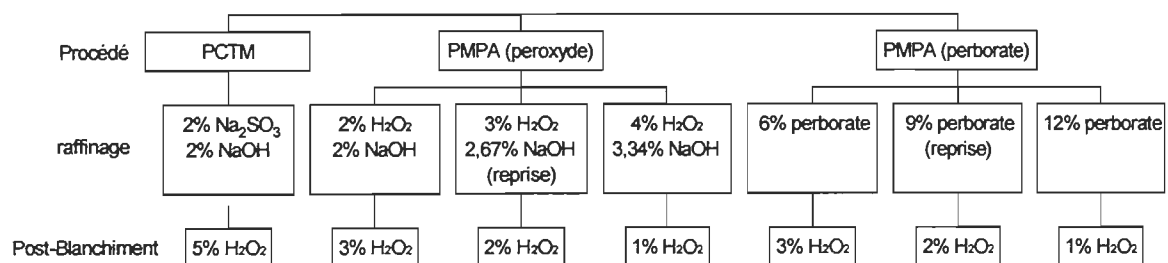
**Figure 3.2 Diagramme des essais expérimentaux pour la pâte 100% tremble**

Tableau 3.3 Conditions d'opération des différents essais réalisés au raffinage

Essais	Charge de Peroxyde, %	Charge d'Hydroxyde de sodium, %
1	2,00	2,00
2	3,00	2,67
3	4,00	3,34
4	3,00	2,67

Procédé au Peroxyde Alcalin (4 raffinages) : charge de DTPA : 0,2%, température : 130°C.

Essais	Charge de Perborate, %
5	6,00
6	9,00
7	12,00
8	9,00

Procédé au Perborate (4 raffinages) : charge de DTPA : 0,2%, température : 130°C.

3.3 Préparation de la solution de perborate de sodium (SPB)

Le SPB utilisé pour nos expérimentations est du perborate de sodium monohydraté. La section 3.3.1 présente les caractéristiques du sel de perborate utilisé, à savoir son degré de pureté, son degré de solubilité dans l'eau et sa stabilité lorsqu'il se trouve en solution.

3.3.1 Mesure du degré de pureté

Dans nos travaux, nous avons considéré qu'une mole de sel de perborate (SPB) génère, en milieu aqueux, une mole de peroxyde d'hydrogène. Une solution de 100 mL de perborate à environ 10 g/L a été préparée pour la caractérisation.

A) Préparation de la solution

Matériel :

- Fiole jaugée de 100 mL
- Balance numérique à 10^{-4} gramme de précision
- Verre de montre
- Agitateur magnétique

Procédure :

- Introduire environ 50 mL d'eau déminéralisée dans la fiole
- Prélever la masse de SPB désirée dans le verre de montre; ici, il s'agit de 1.0002 g
- Finir de remplir la fiole jusqu'au trait de jauge
- Agiter à l'aide de l'agitateur magnétique pour bien solubiliser le sel.

Pour déterminer la concentration de cette solution, nous avons utilisé une méthode iodométrique pour ce dosage. Le dosage s'effectue sur un échantillon de 10 mL de solution. La valeur moyenne obtenue est égale à 17,88 mL. L'analyse des résultats a été effectuée comme suit :

$$\text{On a } N_{\text{SPB}} \times V_{\text{SPB}} = N_{\text{THIO}} \times V_{\text{THIO}}$$

$$\text{Donc } N_{\text{SPB}} = (N_{\text{THIO}} \times V_{\text{THIO}}) / V_{\text{SPB}}$$

$$\text{Donc } N_{\text{SPB}} = (0,1 \times 17,88) / 10$$

$$\text{Donc } N_{\text{SPB}} = 0,1788 \text{ eq/L}$$

$$\begin{array}{l} \text{Donc } 0,1788 \text{ eq SPB} \rightarrow 1000 \text{ mL} \\ \quad \quad \quad X \quad \quad \quad \rightarrow 100 \text{ mL} \end{array}$$

$$X = (0,1788 * 100) / 1000$$

$$X = 0,01788 \text{ eq SPB}$$

$$\begin{array}{l} \text{Donc } 1 \text{ eq SPB} \quad \quad \rightarrow 49,91 \text{ g} \\ \quad \quad \quad 0,01788 \text{ eq SPB} \rightarrow X \text{ g} \end{array}$$

$$X = (0,1788 * 49,91) / 1$$

$$X = 0,8924 \text{ g SPB}$$

$$\text{Pureté SPB} = (0,8924 \text{ g} / 1,0002 \text{ g}) * 100$$

$$\text{Pureté SPB} = 89\%$$

La pureté du SPB est donc de 89 %. Il sera donc indispensable de tenir compte de cette valeur pour le calcul des charges de SPB à mettre en solution lors du raffinage.

B) Solubilisation

Les essais de solubilisation ont été effectués dans les différentes conditions suivantes:

- Solubilisation du SPB dans les deux différentes eaux, à savoir l'eau déminéralisée et l'eau du robinet. Pour chacune des deux, il y a eu un essai de solubilisation à différentes températures;
- Étude de la stabilité d'une solution de SPB au cours du temps.

Les résultats obtenus sur la solubilisation dans l'eau déminéralisée et dans l'eau du robinet sont présentés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.4 Résultats des essais de solubilisation

Eau	Robinet	Robinet	Robinet	Déminéralisée	Déminéralisée	Déminéralisée
Température, °C	25	30	40	25	30	40
Volume d'eau, mL	500	500	500	500	500	500
Masse de SPB dissoute, g (1)	10,77	14,43	19,59	9,83	15,41	17,79
Masse de SPB dissoute, g (2)	10,00	14,00	19,00	9,50	15,00	17,50

(1): SPB dissout par addition successive (2): SPB dissout en une seule fois

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que la température de l'eau joue un rôle très important dans la solubilisation du SPB. En effet, plus cette dernière est élevée, plus la masse de sel dissoute est importante.

La nature de l'eau utilisée intervient aussi dans la solubilisation. Jusqu'à 30°C, la différence de masse de SPB dissoute n'est pas significative, mais on peut voir qu'à 40°C, on a un écart moyen de solubilisation d'environ 2 g/L.

Le fait de dissoudre le sel par additions successives ou bien en une seule fois, n'influe que très peu sur la quantité dissoute. Dans cette série d'essai, la différence entre les deux types d'addition n'excède pas 1g et prend une valeur moyenne de 0,5 g/L.

C) Stabilité de la solution de SPB

Une première série d'expériences a été réalisée en relevant la concentration de la solution à trois périodes différentes (Tableau 3.6) :

- (1) immédiatement après la dissolution
- (2) une heure après la dissolution
- (3) après "redissolution" du précipité et remise à température initiale.

Tableau 3.5 Résultats sur la stabilité du SPB

Eau	Robinet	Robinet	Robinet	Déminéralisée	Déminéralisée	Déminéralisée
Température, °C	20	30	40	21	30	40
Masse de SPB dissoute dans 500 mL, g	10,00	14,00	19,00	9,50	15,00	17,50
Échantillon, mL	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Volume de thio., mL (1)	7,60	10,75	14,30	7,20	10,80	13,15
Volume de thio., mL (2)	7,30	10,05	12,60	7,00	10,50	11,90
Volume de thio., mL (3)		9,95	12,80		9,50	11,50
Concentration, g/L (1)	19,00	26,88	35,75	18,00	27,00	32,88
Concentration, g/L (2)	18,25	25,13	31,50	17,50	26,25	29,75
Concentration, g/L (3)		24,88	32,00		23,75	28,75

Dans tous les cas, il y a diminution de la concentration après une heure. Cette diminution de concentration peut s'expliquer par le fait qu'il se produit une précipitation du SPB dissout. Après une heure, il y a un dépôt de sel sur le fond du bêcher plus ou moins importante. Cependant, après avoir dissout à nouveau ce dépôt et remonté la température de la solution à la température initiale, on constate que la concentration ne revient pas à sa concentration initiale et même au contraire, elle a tendance à diminuer. La différence de concentration ne peut donc pas s'expliquer par le fait qu'il y a une précipitation du sel dissout. Cette diminution de la concentration est sans doute une détérioration du SPB dissout au cours du temps.

Nous avons étudié l'évolution d'une solution de SPB pendant une période de 60 minutes, en gardant cette solution agitée pendant tout le temps de l'analyse. L'agitation continue nous a permis de maintenir le sel dissout et de déterminer si la diminution de concentration est due à une dégradation du peroxyde libéré par le SPB. La Figure 3.3 illustre la dégradation du perborate dans le temps.

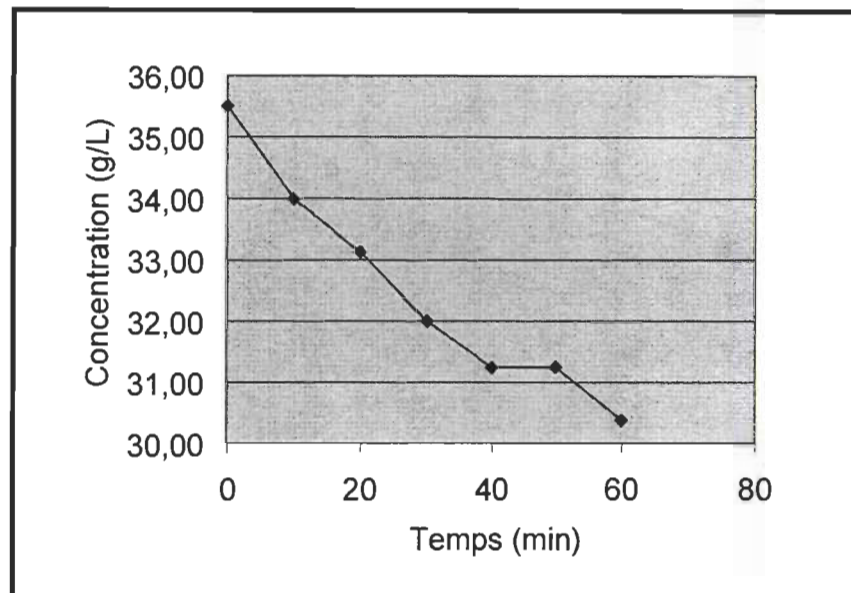


Figure 3.3 Évolution de la concentration en SPB d'une solution au cours du temps

Nous pouvons donc constater que le SPB en solution est plus ou moins stable. Il se produit donc une détérioration du peroxyde généré au cours du temps. Nous avons donc tenu compte de ce facteur en plus du facteur température lors de la préparation des liqueurs de blanchiment.

3.4 Raffinage de la pâte

L'opération de raffinage est l'étape qui permet la transformation des copeaux de bois en pâte à papier à l'aide d'un raffineur. Dans notre cas, les différentes pâtes des deux parties ont été produites sur l'unité pilote de raffinage Sunds CD300 du Centre de Recherches en Pâtes et Papiers de l'UQTR (Figure 3.4). Cet appareil est composé de quatre parties principales : le système d'alimentation, l'imprégnateur, le lessiveur et le raffineur.

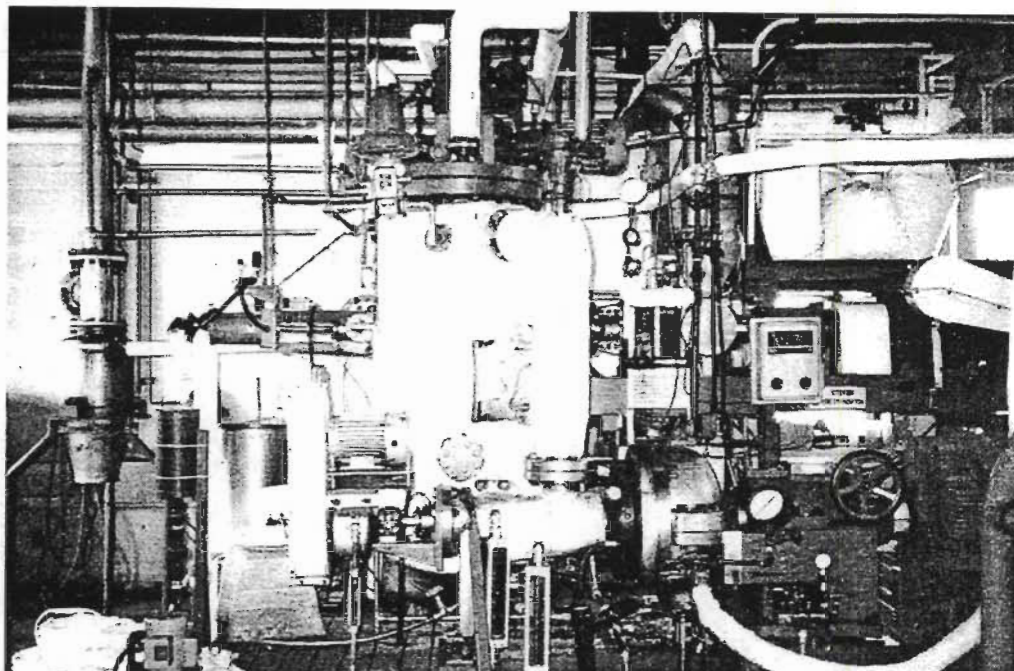


Figure 3.4 Unité pilote de raffinage du CRPP

A) Le système d'alimentation des copeaux

Les copeaux sont préchauffés à la vapeur dans un cuvier qui alimente, par une vis sans fin, un alimentateur à bouchon avant l'imprégnateur.

B) L'imprégnateur

L'imprégnateur est situé près du lessiveur. Lors de la production de la pâte chimico-thermomécanique et chimico-mécanique, la liqueur de sulfite de sodium y est ajoutée.

C) Le lessiveur

Les copeaux sont transférés de l'imprégnateur au lessiveur à l'aide de deux vis verticales. Le lessiveur permet par la suite aux copeaux de subir une cuisson à la vapeur. La durée de rétention peut varier de 5 à 30 minutes en réglant la vitesse de la vis de décharge du lessiveur.

D) Le raffineur

Après traitement dans le lessiveur, les copeaux sont alimentés au raffineur par un système de vis sans fin. Le raffineur de type CD300 est constitué de 2 disques plats de 300 mm de diamètre dont l'un est fixe (stator) et l'autre est mobile (rotor). À la périphérie des disques plats se retrouvent 2 séries de disques coniques de 50 mm de largeur. L'un est fixé au stator et l'autre au rotor. La distance entre les disques plats et coniques peut être réglée par le contrôle indépendant de chacune des sections.

L'ajustement de la consistance de la pâte lors du raffinage s'effectue par l'ajout d'eau de dilution dans les zones des disques plats et des disques coniques.

3.4.1 Démarrage et fonctionnement

Le raffineur est mis en fonctionnement environ 1 heure avant la prise du premier essai et ce pour chacune des deux parties de ce projet. La première étape consiste à faire circuler des copeaux dans le raffineur afin d'éliminer toutes traces de copeaux des précédents essais pouvant être restés dans ce dernier. Les copeaux sont introduits dans un réservoir et sont entraînés par un système de vis sans fin. Pour chaque essai, des conditions différentes ont été préalablement définies, voir les sections 3.2.1 et 3.2.2.

Après le raffinage, les échantillons ont été recueillis au niveau du cyclone dans des sacs en polyéthylène. La prise d'échantillon s'est effectuée sur une minute pour chacun des échantillons.

3.4.1.1 Mélange de feuillus, mise en pâte PCTM

Avant le raffinage, les copeaux sont d'abord traités à la vapeur sous pression atmosphérique pour une période de 10 minutes. Une liqueur composée de 2% de sulfite de sodium et de 2% d'hydroxyde de sodium est additionnée aux copeaux dans l'imprégnateur (après la vis de compression servant à l'introduction des copeaux dans le lessiveur pressurisé). La température et le temps de rétention ont été fixés respectivement à 128°C et 6 minutes à l'intérieur du lessiveur. Finalement, ces copeaux vont directement alimenter le raffineur.

Suite à ce premier stade de raffinage, la pâte est lavée et chélatée (addition de 0,2% de DTPA), épaissie et déchiquetée. L'ajout de DTPA permet la séquestration des ions métalliques qui sont responsables de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Une fois la pâte lavée et prétraitée, elle est séparée en cinq parties. Une de ces parties subit par la suite un blanchiment interstade. Ce blanchiment interstade s'est effectué à l'aide d'un four à micro-onde conventionnel, dans les conditions décrites au Tableau 3.1. La pâte est ensuite lavée, filtrée puis réfrigérée. Elle servira au dernier essai du deuxième stade de raffinage. Par la suite, les essais sont effectués selon le diagramme de la Figure 3.1. Le deuxième stade de raffinage s'est effectué à pression atmosphérique. Une pâte chimico-thermomécanique (PCTM) est produite sans aucun additif dans le 2^e stade de raffinage. Suite à cela, différentes charges de peroxyde et de ratio total alcali (RTA) sont ajoutées dans l'œil du raffineur, avec l'eau de dilution, pour la production de pâtes au peroxyde alcalin (PMPA). Les charges de peroxyde ont été fixées à 1,5% et 3,0%; et les ratio total alcali à 0,65, 0,90 et 1,15. Nous avons de plus expérimenté l'utilisation du perborate de sodium en remplacement du peroxyde. La charge de perborate a été fixée à 4,4% ce qui représente une charge équivalente à 1,5% de peroxyde. Le dernier essai, le blanchiment interstade au peroxyde de la pâte résultante du 1^{er} stade de raffinage a finalement été effectué. Toutes les pâtes ont été raffinées dans le 2^e stade à différents niveaux d'énergie spécifique afin d'obtenir différents indices d'égouttage, dans le but de comparer les pâtes au même niveau d'indice d'égouttage. Un échantillon de chacune des pâtes choisies a été prélevé pour les tests optiques et physiques et la pâte résiduelle a par la suite subit un post-blanchiment [section 3.6] selon les conditions présentées au Tableau 3.2. Ces pâtes post-blanchies ont finalement subit les tests optiques et physiques pour être comparées à celles non post-blanchies.

3.4.1.2 Pâte 100% tremble

Chacun des essais se sont déroulés de la manière suivante avec comme différences la quantité de produits chimiques utilisée ainsi que le produit lui-même. Cette partie n'a nécessité qu'un stade de raffinage pour chacun des essais. Ainsi les copeaux ont d'abord été traités à la vapeur sous pression atmosphérique. Une fois à l'intérieur de

l'imprégnateur ils ont été traités au DTPA. Ils ont ensuite été introduits dans le lessiveur où ils ont subi un temps de rétention de 6 minutes à 128°C.

La liqueur de blanchiment requise a été préparée lors du temps de rétention dans le lessiveur. Une fois la liqueur de blanchiment préparée, les copeaux ont été acheminés, grâce à la vis sans fin entre les deux plaques du raffineur. À ce moment la liqueur de blanchiment a été injectée dans l'œil du raffineur entre les deux plaques. Une pompe doseuse dont le débit est fixé à 0,6 US gal/min (2,27 L/min) a été utilisée. La pâte a finalement été recueillie au niveau du cyclone. Dans cette partie aussi, un échantillon des pâtes choisies a été prélevé pour les tests optiques et physiques et les pâtes restantes ont par la suite subi le post-blanchiment pour être de nouveau testées par la suite.

3.4.2 Prise d'échantillon

Comme mentionné précédemment, pour obtenir un échantillon, la pâte est recueillie pendant une minute. Au début du raffinage, la production de pâte est fixée par l'utilisateur, donc il est possible de connaître à l'avance, à peu de choses près, la quantité de pâte que nous recueillerons. Nous verrons cependant que certains paramètres peuvent tout de même faire varier cette production.

Chaque échantillon correspond à une distance donnée entre les deux plaques du raffineur. Durant un essai, nous prendrons différentes distances entre les deux plaques du raffineur et pour chacune d'entre elles, nous prélèverons de la pâte. En fait, nous prendrons l'échantillon lorsque l'énergie au niveau du raffineur demeurera constante.

À chaque distance de plaques correspond un indice d'égouttage pour la pâte. Notre indice d'égouttage désiré était compris entre 150 mL et 300 mL. En fait, plus l'indice d'égouttage est faible, plus la résistance des fibres est haute. Cependant, en dessous d'un certain indice d'égouttage, ceci n'est plus valable. En effet, pour obtenir de tel indice, la distance entre les plaques du raffineur doit être très faible et de ce fait, les fibres ne sont plus raffinées mais coupées. Leur résistance n'est alors plus augmentée, mais au contraire diminuée. Il faut donc diminuer la distance entre les plaques sans pour autant couper les fibres.

3.4.3 Choix des pâtes

Toutes les pâtes prélevées ne sont pas utilisées pour les expérimentations qui suivront le raffinage. Il faut faire un choix et sélectionner celles qui présentent le plus d'intérêt pour l'analyse. Ce choix s'effectue après une série de manipulations sur la pâte qui nous permet de définir le poids de la pâte produite, sa consistance et pour terminer, son indice d'égouttage.

Dans un premier temps, la pâte est pesée afin de connaître son poids. Pour ce, une balance numérique à 0,01 de précision est utilisée. Ensuite, un échantillon qui peut varier de 150 à 250 g est prélevé. Cette masse de pâte est mélangée avec de l'eau chaude de façon à ce que le volume introduit dans le désintégrateur soit de 3000 mL. Le volume d'eau ajoutée, peut donc varier entre 2750 et 2850 mL. Ensuite, la pâte est désintégrée. La pâte en suspension est récupérée dans un seau et à ce moment 4000 mL d'eau froide y est ajouté. On obtient alors une solution de 7000 mL.

Sur cette solution, la consistance et l'indice d'égouttage (freeness) sont mesurées. Cette opération est répétée pour chaque échantillon. En fonction des résultats obtenus, les pâtes désirées sont retenues pour fin d'analyses.

3.5 Neutralisation et lavage des pâtes

Une fois les pâtes choisies, ces dernières doivent être neutralisées et lavées. L'opération consiste d'abord à diluer les pâtes à une consistance approximative de 2%. La pâte est ensuite neutralisée à l'aide de métabisulfite de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH de 5.5. La suspension de fibres est par la suite filtrée à l'aide d'une machine à laver modifiée pour éliminer les produits chimiques restants.

La neutralisation permet d'arrêter l'action chimique de la liqueur de blanchiment sur la pâte. Si on laisse la pâte à un pH alcalin, elle consommera tout le peroxyde encore présent. Une fois qu'elle l'aura totalement consommé, elle commencera à noircir.

3.6 Post-Blanchiment

Chacune des pâtes des deux parties de ce projet ont finalement subi un post-blanchiment. Ce post-blanchiment s'est effectué sur des échantillons de 40g sec de manière à permettre la formation des feuilles nécessaire aux analyses optiques et physiques. Les échantillons ont été mis en contact avec la solution de blanchiment dans des sacs de polyéthylène qui ont par la suite été scellés pour permettre leur insertion dans un bain d'eau thermostaté pendant le temps de rétention requis. Une fois le post-blanchiment effectué, les pâtes sont diluées, neutralisées et filtrées. Les manipulations propres aux analyses peuvent ensuite être effectuées.

3.7 Problèmes survenus lors du raffinage de la deuxième partie

3.7.1 Au niveau du raffineur

Au cours des premiers essais de raffinage de la deuxième partie, il est survenu quelques problèmes qui ont entraîné quelques modifications de fonctionnement.

A) L'étuvage

En premier lieu, un problème est survenu au niveau de l'étuvage des copeaux. En effet, pour un étuvage classique, les copeaux utilisés n'étaient pas entraînés et se bloquaient au niveau de la vis d'entraînement. En effet, les copeaux de tremble à 100%, contrairement aux copeaux de résineux en général ou bien même à notre mélange de feuillus, possèdent une paroi trop lisse et ne peuvent circuler convenablement. De ce fait, il a fallu introduire une moins grande quantité de bois dans le réservoir d'alimentation et donc diminuer le temps d'étuvage des copeaux. Nous avons donc en définitive un étuvage partiel des copeaux.

B) L'alimentation en liqueur

Ensuite, nous avons eu un problème pour obtenir les indices d'égouttages voulus étant donné que pour cette partie, un seul stade de raffinage était réalisé. Pour avoir des indices d'égouttage compris entre 150 et 300 mL, il faut avoir une distance très petite entre les deux plaques du raffineur. Et lorsque nous avons fixé ces distances, le débit au

niveau de la pompe alimentant le raffineur en liqueur de blanchiment était trop fluctuant. Comme nous avons besoin d'un débit constant lors de nos essais, nous avons augmenté la distance des plaques. De ce fait, les indices d'égouttages, que nous avons pour nos différents essais, sont plus élevés que ceux que l'on souhaitait obtenir (de façon à comparer avec la première partie).

Pour obtenir des indices d'égouttages plus faibles, il faudrait un deuxième stade de raffinage qui permettrait de les rendre à la valeur voulue. Cette étape pourrait être effectuée à l'aide d'une pile de raffinage dans une étude future.

3.7.2 Problème au niveau de la solution SPB

Le problème est intervenu au niveau de la préparation de la liqueur de blanchiment. Nous avons constaté au chapitre sur le perborate que ce dernier est plus soluble dans de l'eau chaude. Toujours d'après ces résultats, il est possible de dissoudre environ 38 g de SPB par litre d'eau à une température de 40°C. Ce qui représente 2660 g dans un volume de 70 litres, volume de notre réservoir au raffinage.

Au départ, la charge maximale en perborate appliquée devait être de 15 % par rapport à la production sèche de pâte, ce qui représente une masse de 2600 g pour 70 litres d'eau. Constatant que cette masse était à la limite de la masse maximale pouvant être solubilisée, les charges ont été diminuées pour obtenir une charge maximale de 12 %, ce qui représente une masse de 2081 g de sel à dissoudre. Pour ce qui des charges inférieures, elles sont passées de 6% et 10,5% à 6% et 9%. Ce qui représente des masses respectives de 1040 g et 1561 g de sel à dissoudre dans 70 litres d'eau. Ce problème n'était pas survenu lors de la première partie puisqu'une charge de 4,4% était utilisée.

Bien que ces masses à dissoudre soit bien en deçà des valeurs limites pour une eau à 40°C, la décision de dissoudre le sel dans une eau à environ 85°C a été prise. L'eau a été réchauffée à l'aide de vapeur dans un échangeur de chaleur tubulaire. De cette façon, nous avons évité tous les problèmes au niveau de la circulation de la liqueur dans la pompe doseuse.

Définition du problème

Le perborate a donc été dissous dans de l'eau à 85°C. Les premiers essais ont été effectués pour des charges de SPB de 6% et 9%. Dès la sortie de la pâte au niveau du cyclone, il est apparu très clairement que quelque chose n'avait pas fonctionné durant ces essais. En effet, la pâte recueillie montrait une couleur brunâtre similaire à celle de la pâte chimico-thermomécanique, pâte obtenue lorsqu'il y a ajout de sulfite de sodium sans ajout d'agent de blanchiment dans l'œil du raffineur. L'essai au perborate n'a alors donc pas fonctionné.

Les propriétés optiques, [Tableau 3.6] effectués sur ces pâtes, ont confirmé nos hypothèses. Comparativement aux blancheurs obtenues pour les essais au peroxyde effectués auparavant, les blancheurs obtenues lors de ces deux essais sont nettement inférieures et nous confirment que le perborate de sodium n'a pas joué son rôle d'agent de blanchiment.

Tableau 3.6 Blancheur des premiers essais non réussis au SPB

Essais	Charge en équivalent H₂O₂, %	Blancheur, % ISO
SPB	2	63,2
H₂O₂	2	67,3
SPB	3	67,1
H₂O₂	3	71,9

Comme on peut le constater, pour une charge équivalente en H₂O₂, pour les essais au SPB, on obtient une blancheur inférieure de 4% ISO.

L'hypothèse la plus probable fut que le perborate se soit dégradé lors de sa mise en solution. Les essais faits par la suite montrent que le SPB se détériore très rapidement lorsque qu'il est mis en solution à de haute température, même lorsque cette dernière n'est pas contaminée. Ces tests consistaient à préparer une solution de perborate de 27 g/L, à partir d'une eau préchauffée à environ 85°C, et de déterminer sa concentration en H₂O₂ à différentes périodes. Le temps qui s'écoule entre deux mesures (prise d'essais),

est en fait le temps d'effectuer le dosage, soit environ cinq minutes. On comprend donc que la deuxième mesure s'est effectuée à une température inférieure puisque la solution était à température de la pièce et a donc refroidie. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.7, les dosages étant effectués sur un échantillon de 10 mL.

Tableau 3.7 Concentration de SPB suivant le temps et la température

Solutions	Prise d'essais	Température, °C	Volume de thio, mL	Concentration, g/L
1	1	84	33,15	16,6
	2	80	27,00	13,5
2	1	84	31,90	16,0
	2	82	25,20	12,6
3	1	88	31,95	16,0
	2	82	25,60	12,8

On peut constater que la concentration en peroxyde diminue très vite, une perte de 3 g/L en l'espace d'environ cinq minutes. La haute température serait donc la cause de cette détérioration du SPB.

Le Tableau 3.8 montre une raison supplémentaire expliquant que les pâtes n'aient pas été blanchies. En effet, les échantillons relatifs à l'essai au perborate ont très peu de résiduel en peroxyde. Or, il faut qu'une pâte blanchie contienne un résiduel en peroxyde car sinon, en milieu alcalin, elle noircit. Étant donné l'absence de ce résiduel, la pâte a donc pu noircir et en définitive perdre de la blancheur. Pour les échantillons de l'essai au peroxyde, ce résiduel est présent en bonne quantité et la pâte n'a pas subi de noircissement.

Solution adoptée

La décision prise afin de palier à ce problème et de mener à terme notre expérimentation a été de dissoudre le perborate dans de l'eau à une température d'environ 40°C.

Tableau 3.8 Résiduels des essais au perborate et au peroxyde

Essais	Résiduel, %	H ₂ O ₂ consommé, %
6% Perborate (équivalent à 2% de peroxyde)		
1-2	0,03	1,97
1-3	0,02	1,98
1-4	0,01	1,99
1-5	0,00	2,00
1-6	0,00	2,00
2% Peroxyde		
12-3	0,39	1,61
12-4	0,43	1,57
12-5	0,44	1,56
12-6	0,37	1,63

3.8 Détermination des propriétés optiques du papier

Une fois la pâte neutralisée et filtrée (que ce soit celles ayant subi ou non un post-blanchiment), les propriétés optiques ont été déterminées pour constater l'effet du blanchiment sur celle-ci. Des feuilles de 200 g/m² ont été fabriquées sur une formette anglaise conformément à la méthode d'essai normalisée C.5 de la section technique de l'ACPP [23]. Les feuilles sont ensuite entreposées et conditionnées selon la norme A.4 de l'ACPP [23]. La détermination du niveau de blancheur ISO, des coordonnées de couleur L*, a*, b*, de l'opacité, ainsi que des coefficients de diffusion et d'absorption ont été réalisées avec un spectrophotomètre *Technibrite* (modèle TB-1C), de la corporation Technidyne sur ces feuilles de papier. La blancheur ISO, les coordonnées de couleur L*, a*, b* et l'opacité ont été déterminés selon les méthodes d'essai normalisées E.1, E.5 et E.2 de l'ACPP [23] et les coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière selon la méthode standard Tappi T425 om-86 [24].

3.9 Détermination des propriétés physiques

Les propriétés physiques ont été mesurées sur des feuilles de pâte fabriquées sur une formette anglaise conformément à la méthode d'essais normalisée C.5 de l'ACPP [23] (grammage de 60 g/m²). Le découpage des feuilles de papier est conforme à la méthode standardisée Tappi T200 om-88 [24].

Le grammage des feuilles a été réalisé conformément à la méthode d'essai normalisée D.3 de l'ACPP [23]. Le grammage est défini par le poids sec en gramme par m². Celui-ci doit être déterminé avec précision pour calculer ultérieurement les propriétés physiques.

La longueur de rupture, l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure ont été mesurés selon les méthodes standardisées Tappi T403 om-85, T414 om-88 et T404 om-87 respectivement [24]. La longueur de rupture a été déterminé à l'aide de l'appareil Instron, l'indice d'éclatement à l'aide du Mullen Tester de la compagnie B F Perkins et l'indice de déchirure à l'aide de l'Elmendorf Tearing Tester, Twing-Albert de la compagnie Instrument Co.

3.10 Détermination des dosages des résiduels

3.10.1 Résiduel en peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde résiduel est mesuré par titrage iodométrique selon la norme standard J.16 de l'ACPP [23].

3.10.2 Résiduel en hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium résiduel est mesuré par titrage simple à l'aide d'HCl selon la norme standard J.16 de l'ACPP [23].

3.11 Traitement statistique des résultats

La statistique est une partie de la science qui s'intéresse à généraliser à de grands ensembles (populations), les conclusions tirées des résultats obtenus avec des ensembles

beaucoup plus restreints (échantillon) [25]. Nous utiliserons donc les statistiques pour nous permettre de réduire le nombre d'échantillon nécessaire à l'obtention des résultats.

3.11.1 La régression

Une courbe de régression est tracée à l'aide des différents points présents sur un graphique. Elle relie en fait du mieux qu'elle peut chacun de ses points en passant le plus près possible de chacun d'entre eux tout en gardant une certaine direction (correspondant à une équation). La courbe de régression représente le mieux l'ensemble des points. Grâce à l'équation qu'elle nous procure, il nous est alors possible d'utiliser une variable X (indépendante) pour prédire la variable Y (dépendante).

3.11.2 Le coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation est un indice mesurant le degré de liaison entre deux variables. Il représente une liaison logique. Il mesure la proximité de la réalité de l'équation de la régression par rapport aux points réels. On peut donc savoir si l'équation de régression peut être utilisée pour prédire des résultats. Il doit être le plus près possible de 1 ou -1 .

Le *coefficient de corrélation* donne une idée de la corrélation existant l'équation de régression et les points expérimentaux.

3.11.3 L'interpolation

Selon la définition connue en statistique, l'interpolation est une intercalation, dans une suite de valeurs connues, d'une ou de plusieurs valeurs déterminées par le calcul et non par l'observation.

Chapitre 4 - Résultats

4.1 Présentation des résultats

L'ensemble de nos résultats est présenté dans ce chapitre sous forme de tableaux et de figures. Des commentaires succincts viennent aider à la compréhension et à l'interprétation de ses résultats. Comme ses expériences sont reliées entre elles et qu'il ne sera possible de faire les corrélations et les discussions qu'après avoir présenté tous les résultats, cette étape de synthèse et d'analyse sera présentée au chapitre suivant. Pour chacun des essais de raffinage plusieurs pâtes ont été produites à des indices d'égouttage différents. Par la suite pour chaque propriété étudiée nous avons fait une régression linéaire ou polynomiale, afin d'évaluer chacune des propriétés à un indice d'égouttage précis. Cette procédure nous permet de comparer les différents essais sur une même base. Nous noterons dans ce paragraphe PCTM pour pâte chimico-thermomécanique. Sur les histogrammes le symbole P représentera le peroxyde et le symbole SPB le perborate de sodium.

4.2 Première partie : Mélange de feuillus

4.2.1 Section 1 : Propriétés optiques avant le post-blanchiment

Cette section traite des propriétés optiques des pâtes après les deux stades de raffinage et avant le post-blanchiment au peroxyde. Différentes options de procédés de mise à pâte à haut rendement de bois feuillus ont été étudiées. Le procédé chimico-thermomécanique (PCTM) est celui qui utilise lors du raffinage uniquement du sulfite de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Le procédé au peroxyde alcalin (PMPA) est celui où nous avons une addition de peroxyde ou de perborate dans l'œil du raffineur lors du 2^e stade de raffinage. Finalement, nous avons aussi évalué l'efficacité d'un blanchiment interstade au peroxyde avant le 2^e stade de raffinage.

La Figure 4.1 présente les niveaux de blancheur qui ont été obtenus pour ces différentes alternatives de mise en pâte. Pour chacun des types d'essai, nous avons indiqué l'écart-type dans les barres de l'histogramme. Les résultats démontrent clairement que l'utilisation d'agents oxydants (peroxyde ou perborate) au raffineur ainsi que le

blanchiment interstade au peroxyde permettent d'augmenter significativement le niveau de blancheur de la pâte. L'utilisation d'une charge de 1,5% de peroxyde au raffineur permet d'obtenir un niveau de blancheur de 67,1% ISO comparativement à un procédé chimico-thermomécanique (PCTM), qui donne un niveau de blancheur de 52,4% ISO. Il faut noter que le ratio total alcali a une influence sur la blancheur. Pour une charge de 1,5% de peroxyde, un ratio total alcali de 0,90 permet d'améliorer la réponse au blanchiment. Ceci est attribuable à une plus grande concentration en ions perhydroxyles qui sont responsables de l'action du blanchiment. En fait, cette concentration des anions est dépendante du niveau d'alcalinité de la liqueur de blanchiment.

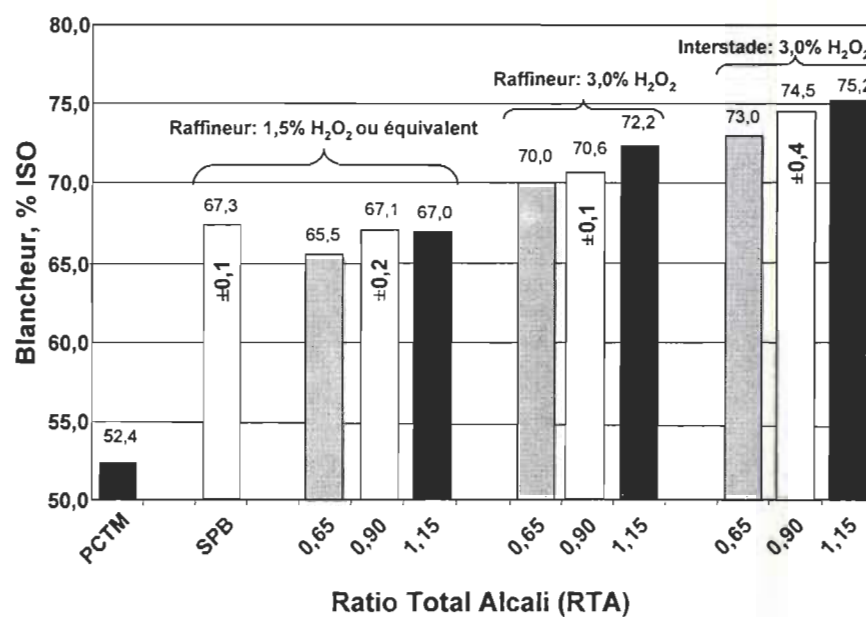


Figure 4.1 Blancheur avant le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

L'efficacité du perborate est comparable à celle du peroxyde pour ce qui est du gain de blancheur obtenu. Lorsque la charge de peroxyde au raffineur est augmentée à 3,0%, le niveau de blancheur est augmenté à 72,2% ISO, ce qui représente un gain de près de 20 points par rapport à la pâte PCTM. Les résultats montrent que le blanchiment interstade au peroxyde permet de réaliser des niveaux de blancheur supérieurs à l'injection de peroxyde dans l'œil du raffineur. Pour un ratio total alcali de 1,15 et une charge de pe-

roxyde de 3,0%, une blancheur de 75,2% ISO a été obtenu, ce qui représente un gain de 23 points par rapport à la pâte PCTM.

L'addition d'agents oxydants au raffineur ou dans le blanchiment interstade permet d'atténuer la teinte jaune des pâtes PMPA par rapport à la pâte PCTM, tel qu'illustré à la Figure 4.2. Nous observons que plus le niveau de blancheur est élevé, plus la coordonnée de couleur b^* est faible, se traduisant ainsi par une teinte jaune moins prononcée de la pâte résultante. Ainsi, les plus hauts niveaux de blancheur et les plus faibles valeurs de b^* ont été obtenues lors du blanchiment interstade au peroxyde de la pâte.

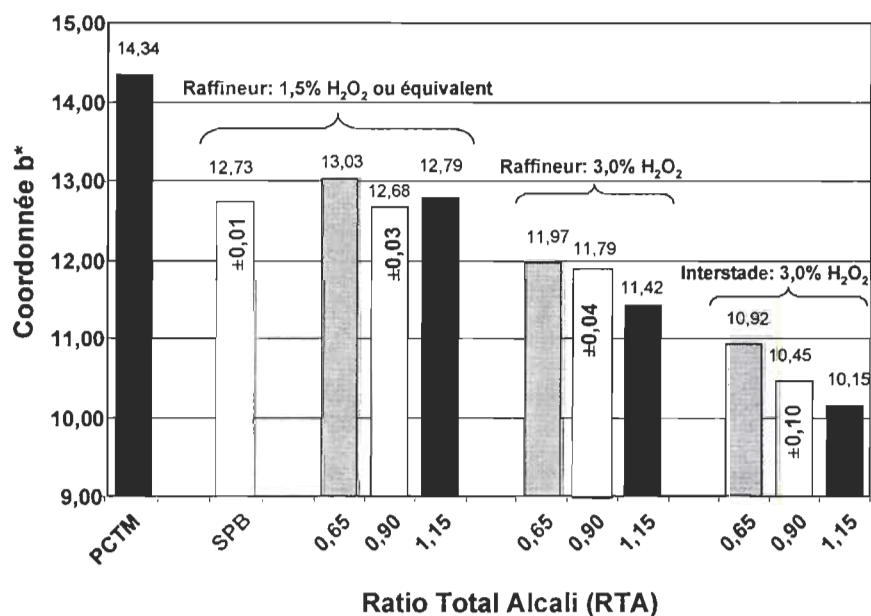


Figure 4.2 Coordonnée b^* avant le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

4.2.2 Section 2 : Comparaison des propriétés optiques et physiques après le post-blanchiment

Dans cette deuxième section, nous discuterons des propriétés optiques et physiques obtenues après le post-blanchiment au peroxyde des pâtes chimico-thermomécaniques (PCTM) et au peroxyde alcalin (PMPA). Les résultats présentés sont ceux qui ont été

interpolés pour un indice d'égouttage de 100 mL. De plus, il faut noter qu'une charge totale de 5% de peroxyde a été appliquée sur toutes les pâtes lors des étapes de raffinage et de post-blanchiment. La longueur de fibres de même que le pourcentage de fines ont été vérifié mais puisque ces derniers ne montraient pas de variations significatives pouvant expliquer les résultats, ils ne sont pas présentés dans cette section mais plutôt en annexe 1.

La Figure 4.3 montre que le post-blanchiment de la pâte PCTM a permis d'obtenir un niveau de blancheur de 77,8% ISO. L'addition de 1,5% de peroxyde ou de 4,4 de perborate au raffineur ainsi que l'étape de post-blanchiment a permis de réaliser des niveaux de blancheur comparables au procédé PCTM.

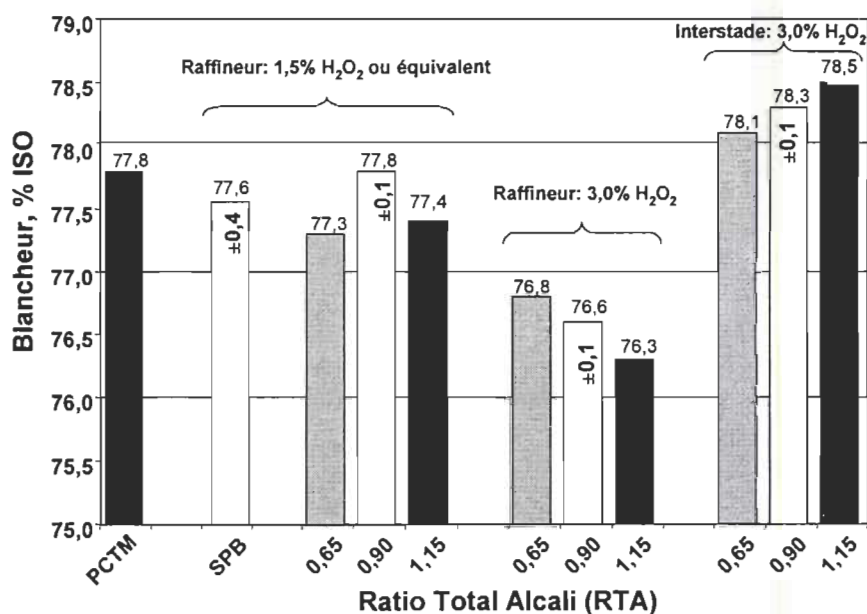


Figure 4.3 Blancheur après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

Cependant, l'on note que l'addition d'une charge de 3% de peroxyde au raffineur ainsi que l'étape de post-blanchiment réduit légèrement le niveau de blancheur (76,6% ISO). Comme dans le blanchiment conventionnel qui s'effectue dans une tour, il est préférable d'utiliser une faible charge de peroxyde dans le premier stade et de mettre la plus forte

charge dans le deuxième stade [3]. Les résultats obtenus pour l'addition de peroxyde dans l'œil du raffineur démontrent la même tendance que dans le blanchiment conventionnel en tour. Le post-blanchiment des pâtes résultantes du blanchiment interstade permet d'obtenir les plus hauts niveaux de blancheur, soit 78,5% ISO. On note aussi que le ratio total alcali utilisé lors du 2^{ème} stade raffinage a peu d'influence sur le niveau de blancheur de la pâte après le post-blanchiment.

Les résultats de la coordonnée de couleur b^* présentés à la Figure 4.4 montrent que plus le niveau de blancheur sera élevé, plus la teinte jaune de la pâte sera atténuée, ce qui se traduit par une réduction de b^* . L'utilisation de 3,0% de peroxyde dans le blanchiment interstade ainsi qu'un ratio total alcali de 1,15, permettent d'obtenir une blancheur de 78,5% ISO et un b^* de 7,60.

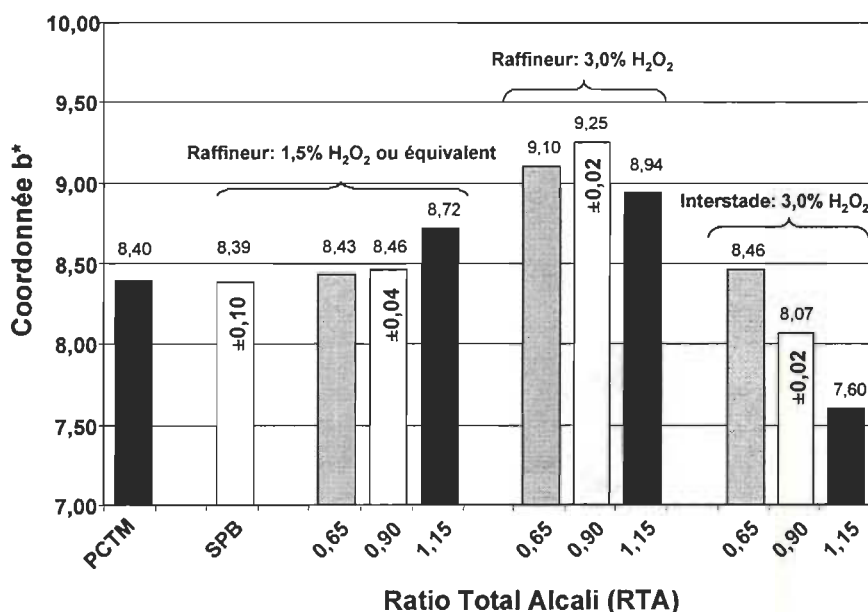


Figure 4.4 Coordonnée b^* après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

La Figure 4.5 et la Figure 4.6 présentent respectivement les résultats d'opacité et de coefficients de diffusion obtenus suite au post-blanchiment des pâtes PCTM et PMPA. En général, on note que l'utilisation d'agent oxydant au raffineur ainsi que le stade de

post-blanchiment réduisent légèrement l'opacité des papiers, ce qui s'explique en partie par la diminution du coefficient de diffusion de ces pâtes PMPA.

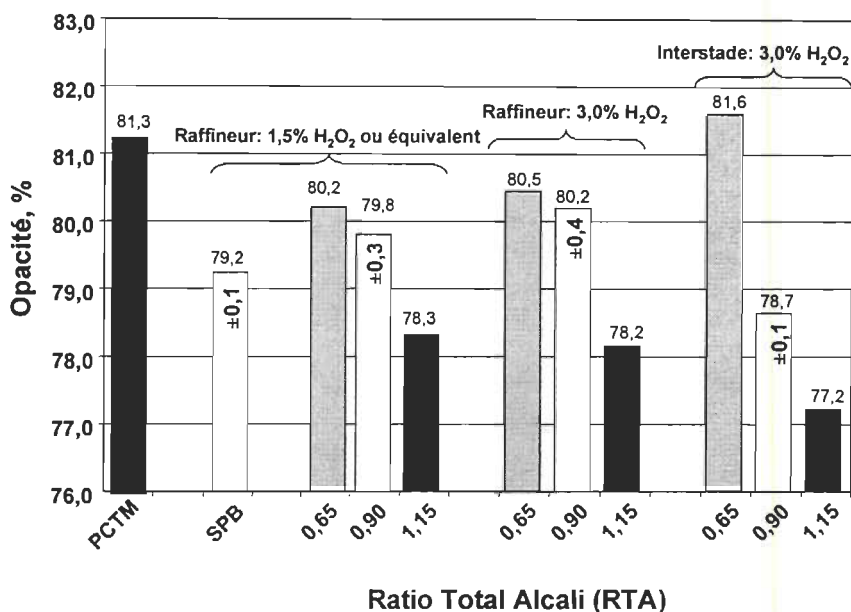


Figure 4.5 Opacité après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

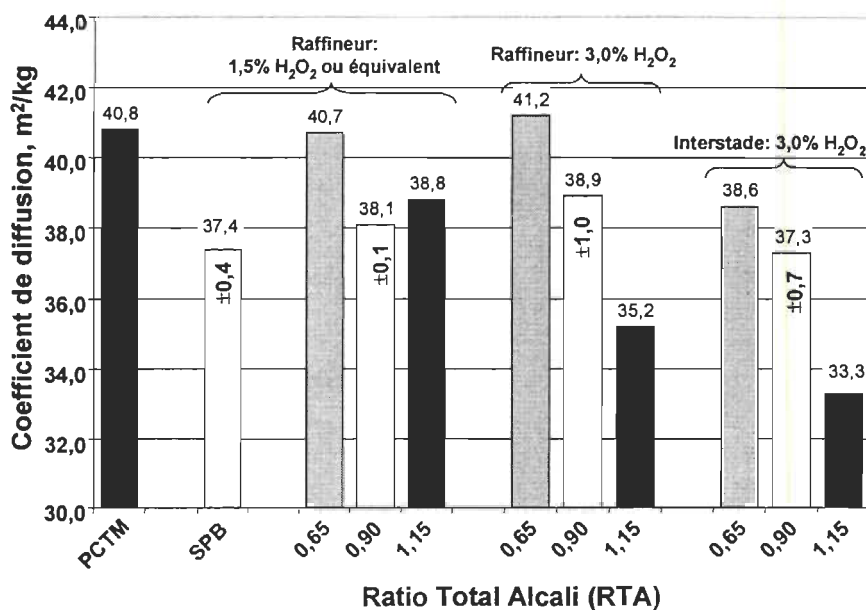


Figure 4.6 Coefficient de diffusion après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

Les procédés PCTM et PMPA (addition au raffineur) obtiennent respectivement des niveaux d'opacité de 81,3% et 80,0%. Cependant, le blanchiment interstade produit les pâtes dont les niveaux d'opacité sont les plus faibles, ce qui est attribuable à un plus haut niveau de blancheur et à un plus faible coefficient de diffusion. De plus, on note qu'une augmentation du ratio total alcali pour les pâtes PMPA produit une diminution de l'opacité des papiers.

La Figure 4.7 montre les résultats de longueur de rupture des pâtes PCTM et PMPA qui ont été post-blanchies au peroxyde. L'utilisation de peroxyde ou de perborate au raffineur ou dans le blanchiment interstade permet d'améliorer la résistance mécanique des papiers en terme de longueur de rupture. Le plus haut niveau de ratio total alcali de 1,15 permet d'augmenter de façon significative la longueur de rupture. Des longueurs de rupture moyenne de 3,54 ont été obtenues pour les procédés PMPA par rapport à 2,98 pour la pâte PCTM, ce qui représente une augmentation de 19%.

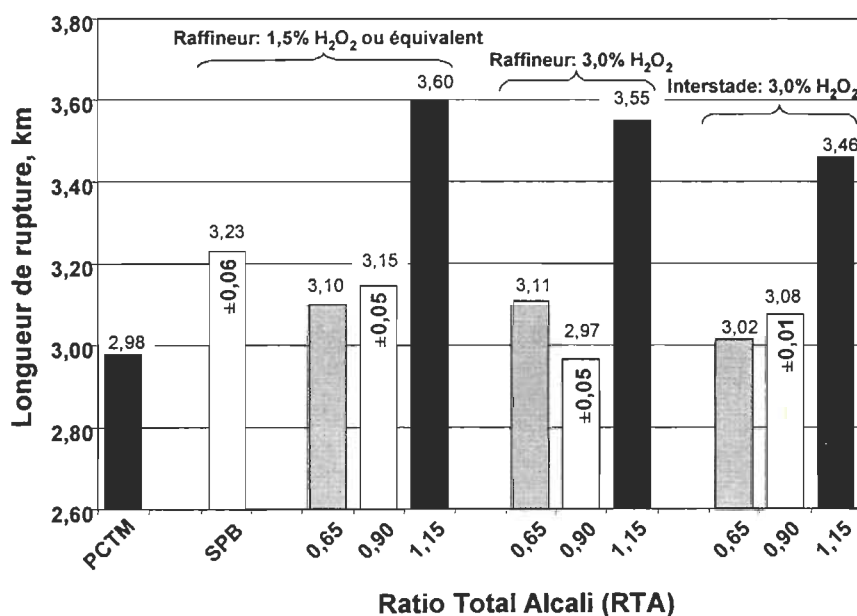


Figure 4.7 Longueur de rupture après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

La Figure 4.8 montre que les résultats d'indice d'éclatement suivent la même tendance que lors de l'analyse de la longueur de rupture. À un haut niveau de ratio total alcali de

1,15, l'addition de peroxyde alcalin ou de perborate au raffineur ou le blanchiment interstade permettent d'augmenter significativement les indices d'éclatement par rapport à la pâte PCTM. Des indices d'éclatement moyens de 2,64 ont été réalisés pour les procédés PMPA comparativement à 2,08 pour le procédé PCTM, ce qui représente une amélioration de 27%.

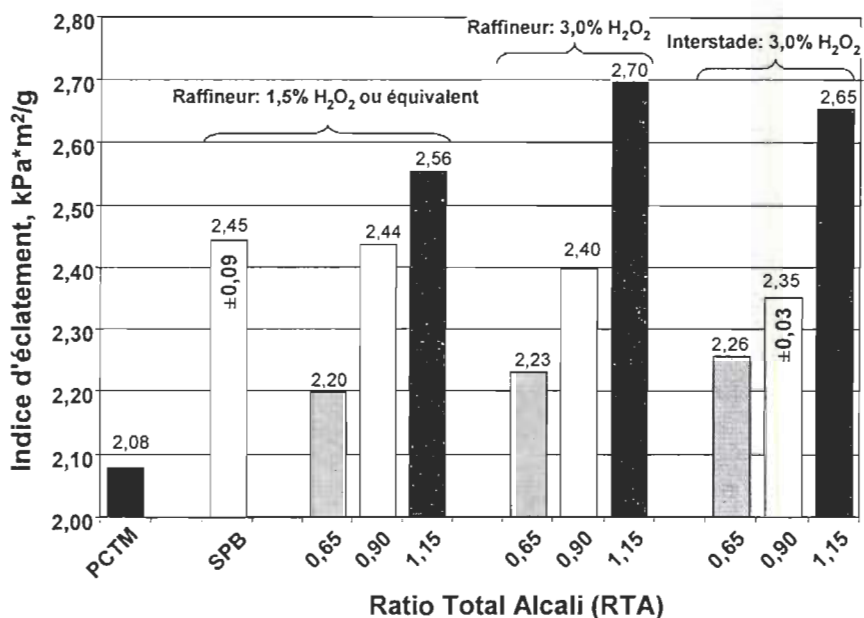


Figure 4.8 Indice d'éclatement après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

L'amélioration de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement des pâtes PMPA par rapport à la pâte PCTM est attribuable à la présence de l'hydroxyde de sodium utilisé dans les procédés PMPA lors du 2^{ème} stade de raffinage, il permet de ramollir la lignine ce qui rend les fibres plus flexibles, et qui se traduit par une augmentation de la résistance physique des papiers. Une des hypothèses qui peut également expliquer cette augmentation des propriétés est que la formation de certains radicaux libres du peroxyde occasionné par la haute température au 2^{ème} stade de raffinage (près de 100°C) entraînent une modification de la structure de la lignine.

Pour ce qui est de l'indice de déchirure tel qu'illustré à la Figure 4.9, la seule alternative qui ait permis une amélioration est l'addition de 3% de peroxyde au raffineur. Cependant, on doit noter que l'écart-type est très élevé. L'addition de 1,5% de peroxyde ou de 4,4% de perborate au raffineur ne produit pas de modification au niveau de l'indice de déchirure.

Pour ce qui est du blanchiment interstade, l'utilisation de haut niveau de ratio total alcali provoque une légère diminution de l'indice de déchirure.

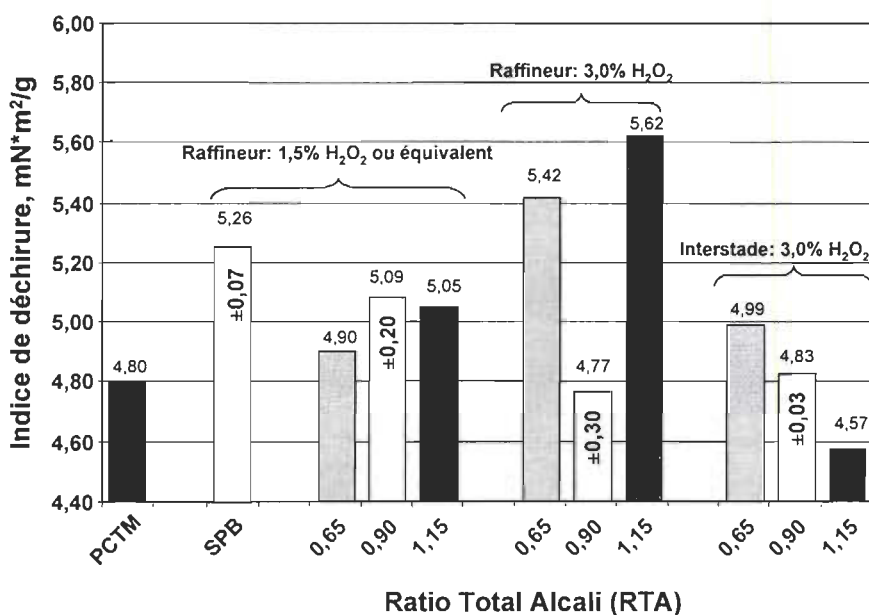


Figure 4.9 Indice de déchirure après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

Également, il faut noter que l'utilisation du perborate au raffineur permet de fournir une alcalinité suffisante pour que le développement de la résistance se réalise. Les résultats obtenus avec le peroxyde et le perborate sont comparables. Cependant, l'avantage du perborate comparativement au peroxyde est qu'il peut être utilisé sans l'ajout d'hydroxyde de sodium, le borate représentant la source d'alcalinité.

4.3 Deuxième partie : 100% Tremble

4.3.1 Section 1 : Propriétés optiques avant le post-blanchiment

Sur la Figure 4.10, on peut constater que l'ajout d'agent oxydant durant le raffinage permet d'obtenir dans tous les cas une blancheur supérieure à la blancheur obtenue pour la PCTM. Pour une charge minimale en peroxyde ou en perborate, le gain est d'environ 11 à 12 points. Ainsi, le sulfite de sodium ne permet pas d'obtenir une blancheur similaire aux PMPA.

Pour ce qui est du peroxyde, le fait d'augmenter la charge entraîne une augmentation de la blancheur, avec une valeur maximale pour une charge de 4% en H_2O_2 égale à 73,4% ISO. Cette remarque est aussi valable pour le perborate. Par contre, ici la valeur maximale obtenue est de 70,2% ISO, toujours pour une charge équivalente en peroxyde de 4%. De plus le gain de blancheur entre chaque charge est moins important pour le perborate que pour le peroxyde.

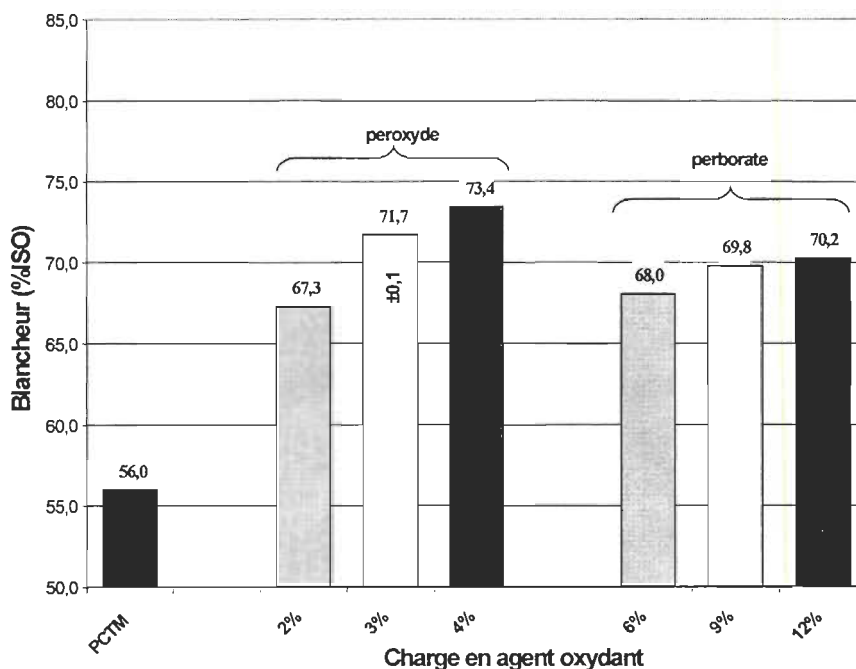


Figure 4.10 Blancheur ISO avant post blanchiment

On peut donc constater, que le gain de blancheur pour le perborate est moins important que pour le peroxyde. Or mis pour une charge de 2% en H_2O_2 , où la valeur de blancheur

est presque identique, pour les autres essais, la blancheur générée par le perborate est inférieure à celle du peroxyde de 2 à 3 points.

La Figure 4.11, nous montre la consommation en H_2O_2 des différentes pâtes en fonction de la charge d'oxydant. Les résultats nous montrent que la blancheur augmente avec la charge d'agent oxydant.

Cependant, pour les résultats concernant le perborate, la consommation de peroxyde peut avoir été surestimée dû à une détérioration de ce dernier ce qui expliquerait le plateau rapidement atteint par le perborate.

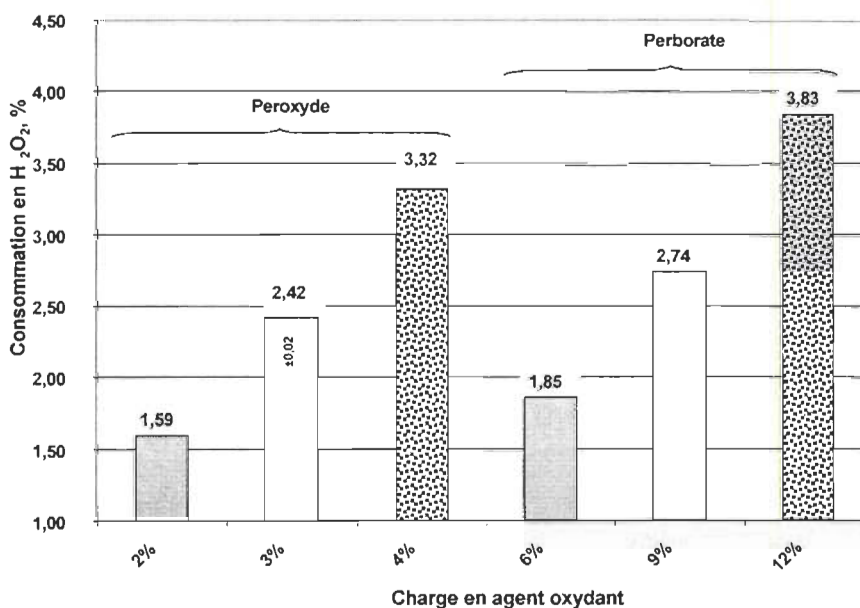


Figure 4.11 Consommation en peroxyde des différentes pâtes

Pour ce qui est de la coordonnée b^* , les résultats présentés à la Figure 4.12 nous montrent une tendance inverse à ceux obtenus pour la blancheur.

Nous pouvons donc constater que la PCTM possède une coordonnée b^* plus élevée que les autres pâtes traitées au peroxyde ou au perborate. Ce qui est tout à fait logique vu sa blancheur moindre, il est normal qu'elle possède une teinte plus "jaune" que les autres.

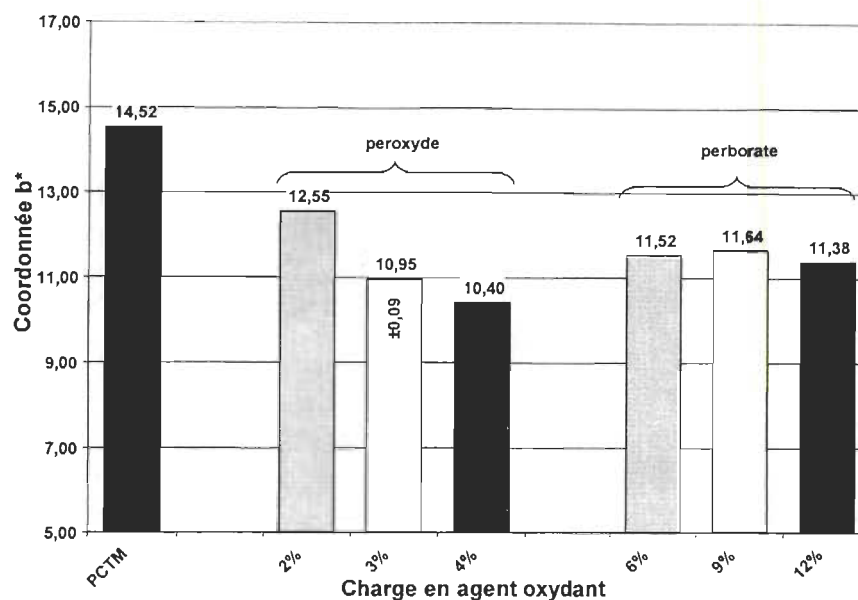


Figure 4.12 Coordonnée b* avant post-blanchiment

4.3.2 Section 2 : Comparaison des propriétés optiques et physiques avant et après le post-blanchiment pour les pâtes blanchies au peroxyde

Dans cette partie, nous comparons les propriétés optiques et physiques de la PMPA au peroxyde et de la PCTM avant et après un post-blanchiment au peroxyde. Sur la Figure 4.13, nous pouvons constater qu'avant le post-blanchiment, plus on ajoute de peroxyde à la pâte, plus son niveau de blancheur s'accroît. La PCTM ne contenant pas de peroxyde, elle possède un niveau de blancheur de beaucoup inférieur aux PMPA.

En ce qui concerne l'après post-blanchiment, on peut constater que la différence de blancheur entre la PCTM et les PMPA est beaucoup moindre, voir même absente puisqu'il ne s'agit que d'un point de blancheur comparativement à plus de dix avant post-blanchiment. Il est à noter que toutes les pâtes ayant subies le post-blanchiment ont reçu une charge totale en peroxyde de 5%. En effet, les blancheurs des pâtes traitées au peroxyde sont équivalentes alors que la blancheur de la PCTM se situe entre 1 et 1,5 point en dessous. Cependant pour cette dernière, le post-blanchiment a permis un gain de blancheur de 20 points, ce qui est supérieur aux autres (plus que le double).

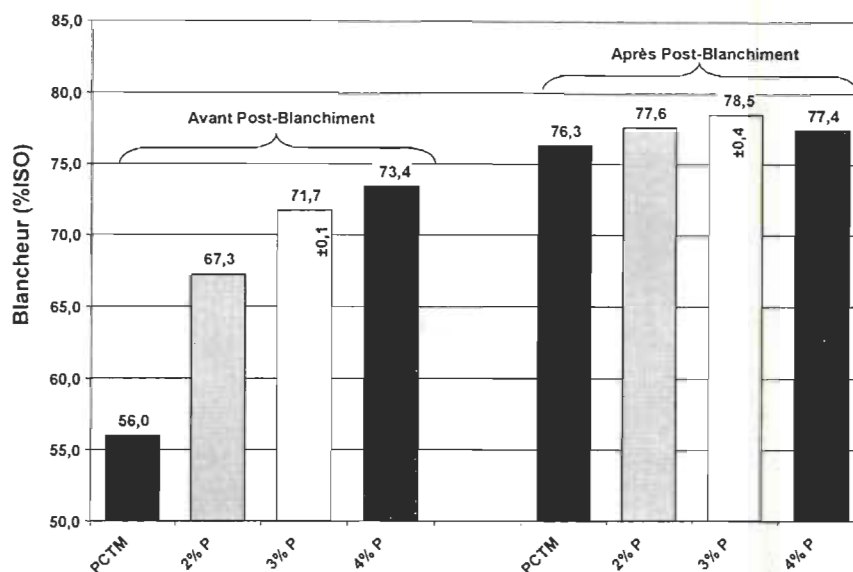


Figure 4.13 Blancheur avant et après post-blanchiment

Suite à ces résultats, nous pouvons conclure que le post-blanchiment améliore la blancheur des pâtes. Avant ce dernier, la valeur maximale était de 73,4 %ISO et maintenant elle est de 78,5%ISO. La coordonnée b^* suit comme précédemment la tendance inverse de la blancheur. Ceci s'explique par le fait que la blancheur augmente et donc la teinte jaune s'atténue, et est de moins en moins présente comme le montre la Figure 4.14.

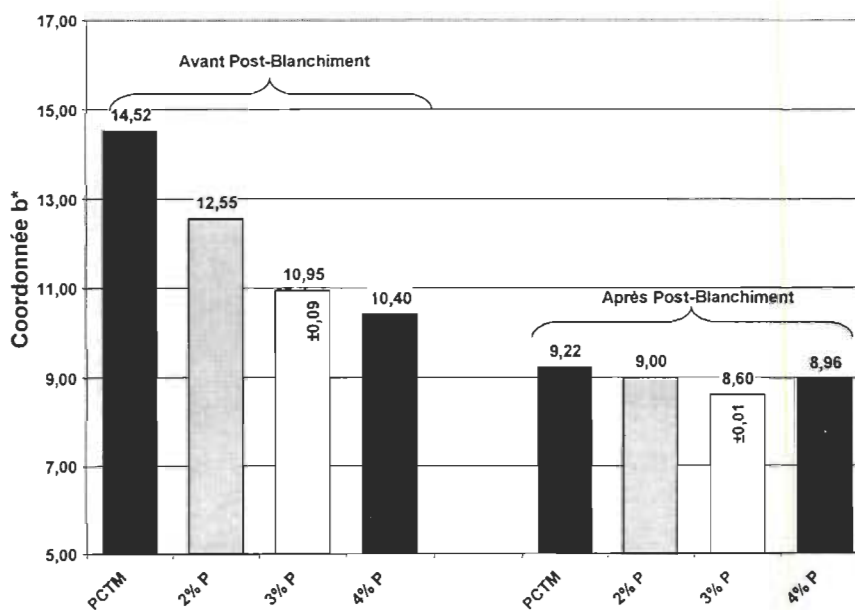


Figure 4.14 Coordonnée b^* avant et après post-blanchiment

En ce qui concerne l'opacité, les résultats présentés à la Figure 4.15, nous montre qu'avant le post-blanchiment, plus la charge en peroxyde augmente, plus l'opacité diminue due à une augmentation de la blancheur.

Après post-blanchiment, on remarque que pour la PCTM, l'opacité est plus faible que pour les PMPA. Pour expliquer ces résultats, nous utilisons la variation du coefficient de diffusion avant et après post-blanchiment dont les résultats sont présentés à la Figure 4.16.

Le coefficient de diffusion est directement lié à l'addition de certains produits chimiques dans la pâte. L'utilisation de sulfite provoque donc une baisse de ce coefficient. Cependant avant le post-blanchiment, nous ne pouvons pas visualiser son effet sur l'opacité puisque la blancheur inférieure permet à l'opacité de demeurer élevée. Par contre, après le post-blanchiment, une fois que toutes les pâtes possèdent un niveau de blancheur comparable, la différence d'opacité produite par la baisse du coefficient de diffusion est alors visible.

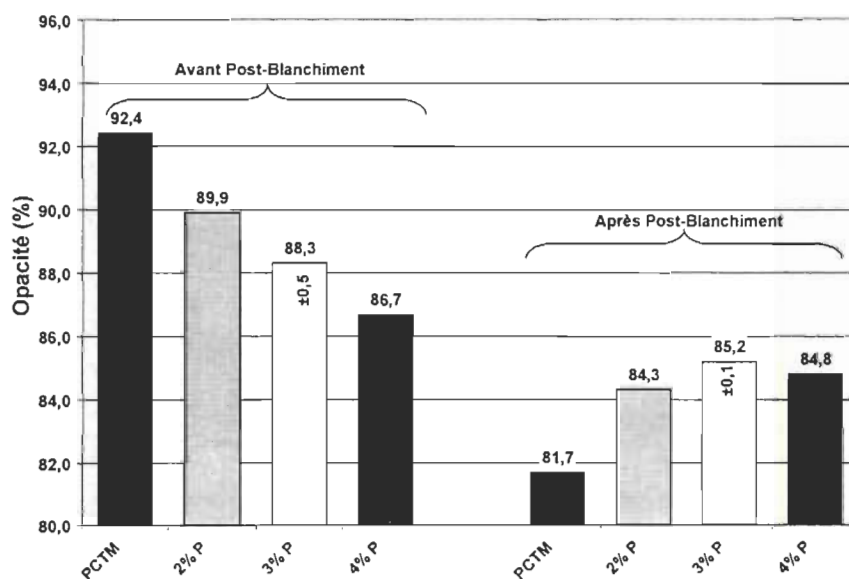


Figure 4.15 Opacité à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment

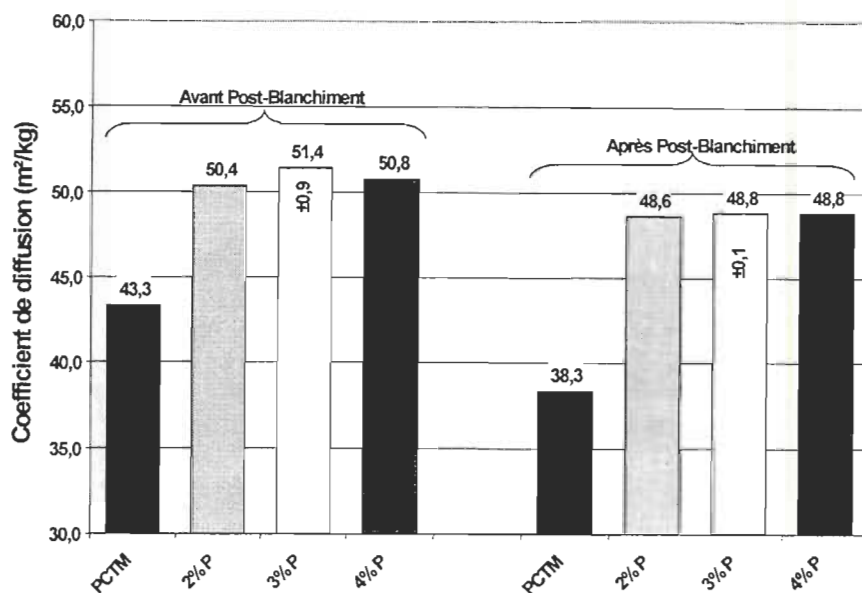


Figure 4.16 Coefficient de diffusion à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment

Les résultats concernant la longueur de rupture sont présentés sur la Figure 4.17, quelle que soit la charge appliquée au raffineur, la longueur de rupture est constante. On peut remarquer par contre une légère supériorité pour une charge de 4% en H₂O₂ avant le post-blanchiment.

Cette tendance est la même après le post-blanchiment. On observe cependant une augmentation d'environ 30% par rapport aux valeurs antérieures au post-blanchiment. Elles atteignent en moyenne une valeur de 2.2.

En ce qui concerne la PCTM, on peut constater que la longueur de rupture est supérieure à toutes les autres, que ce soit avant ou après le post-blanchiment. L'augmentation due au post-blanchiment est également d'environ 30% pour la PCTM, ce qui nous donne une valeur de 3,5.

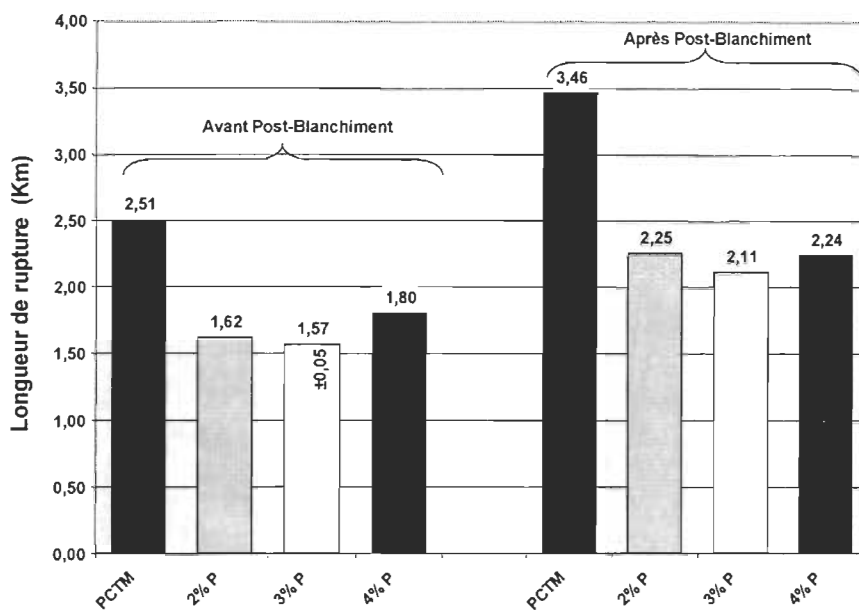


Figure 4.17 Longueur de rupture à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment

Les résultats obtenus pour l'indice d'éclatement, nous montrent que l'indice possède la même tendance que la longueur de rupture (Figure 4.18).

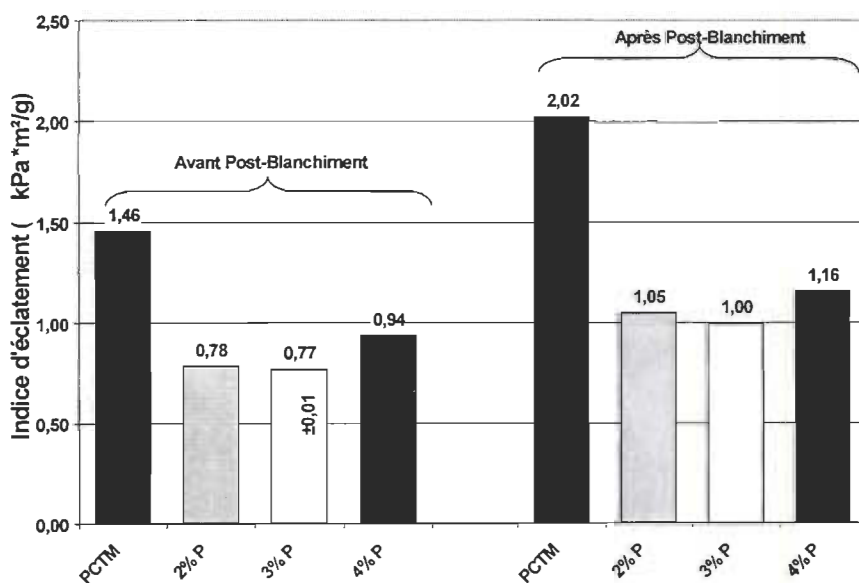


Figure 4.18 Indice d'éclatement à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment

La PCTM présente un meilleur indice d'éclatement que les PMPA et ce, avant et après le post-blanchiment. On remarque encore une légère dominance de la pâte traitée à une charge de 4% en H_2O_2 sur les deux autres. Elles valent respectivement 0,94 et 0,78.

Ici encore, le post-blanchiment entraîne une amélioration de l'indice d'éclatement. Il est d'environ 25% à 35% pour les pâtes traitées au peroxyde et de 38% pour la pâte PCTM. En moyenne, cela représente un gain sensiblement égal à celui obtenu pour la rupture.

Les résultats présentés à la Figure 4.19, nous montrent que pour l'indice de déchirure comme pour les propriétés précédentes, la PCTM présente un meilleur indice de déchirure que les PMPA, et ce, avant et après le post-blanchiment. Pour ce qui est des PMPA, avant le post-blanchiment, on est tenté de dire que l'indice de déchirure augmente avec la charge en peroxyde, cependant si on tient compte de l'écart type des pâtes à 3%, la valeur de l'indice pour cette pâte peut passer de 2,93 à 2,66. Pour cette nouvelle valeur, la tendance serait celle des résultats précédents, à savoir que les pâtes à 2 et 3% possèdent un indice de déchirure quasiment égal et que pour la pâte à 4%, ce dernier est plus important. Le problème est le même pour l'analyse des résultats après le post-blanchiment.

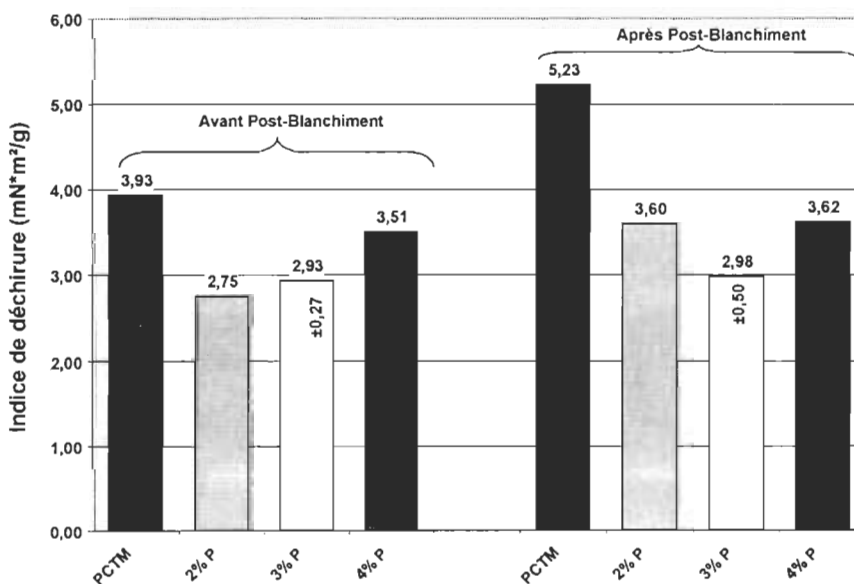


Figure 4.19 Indice de déchirure à 300 mL d'indice d'égouttage avant et après post-blanchiment

L'écart type sur cette même pâte est trop élevé pour donner une explication précise. On peut voir cependant que l'allure générale va dans le sens d'une augmentation de l'indice de déchirure suite au post-blanchiment.

4.3.3 Section 3 : Comparaison des propriétés optiques et physiques obtenus avec le perborate et le peroxyde avant et après post-blanchiment

Cette section traite des différences obtenus, au niveau des propriétés optiques et physiques, par le perborate de sodium et le peroxyde.

4.3.3.1 Blancheur

Dans la section de gauche de la Figure 4.20, on peut constater que plus on augmente la concentration en agent oxydant, plus le niveau de blancheur s'accroît. Par rapport avec la PCTM, l'utilisation du perborate nous permet d'atteindre un gain de 14 points tandis qu'avec le peroxyde le gain est de 17 points. Le peroxyde nous permet donc d'obtenir une meilleure blancheur que le perborate à partir de 3% en équivalent peroxyde. Cependant pour le perborate, une dégradation possible de celui-ci engendre un plafonnement. L'utilisation d'agents oxydants au raffineur permet d'avoir une blancheur supérieure d'au moins 11 points à celle de la PCTM.

Sur la partie droite de la Figure 4.20, on peut constater qu'il est préférable d'utiliser une plus faible charge de perborate lors du raffinage et une plus forte charge de peroxyde au post-blanchiment pour maximiser la blancheur finale. Comme le niveau de blancheur est moindre avec le perborate, nous supposons que celui-ci se dégrade au cours du blanchiment, ce qui diminue la génération de notre agent actif de blanchiment.

Suite aux résultats obtenus, nous pouvons conclure que les conditions optimales sont une application de 6% de perborate au raffineur puis 3% de peroxyde au post-blanchiment. En ce qui concerne l'utilisation du peroxyde, la blancheur optimale est obtenue avec l'utilisation de 3% au raffineur et de 2% au post-blanchiment. On a dans tous les cas une valeur supérieure à celle de la PCTM

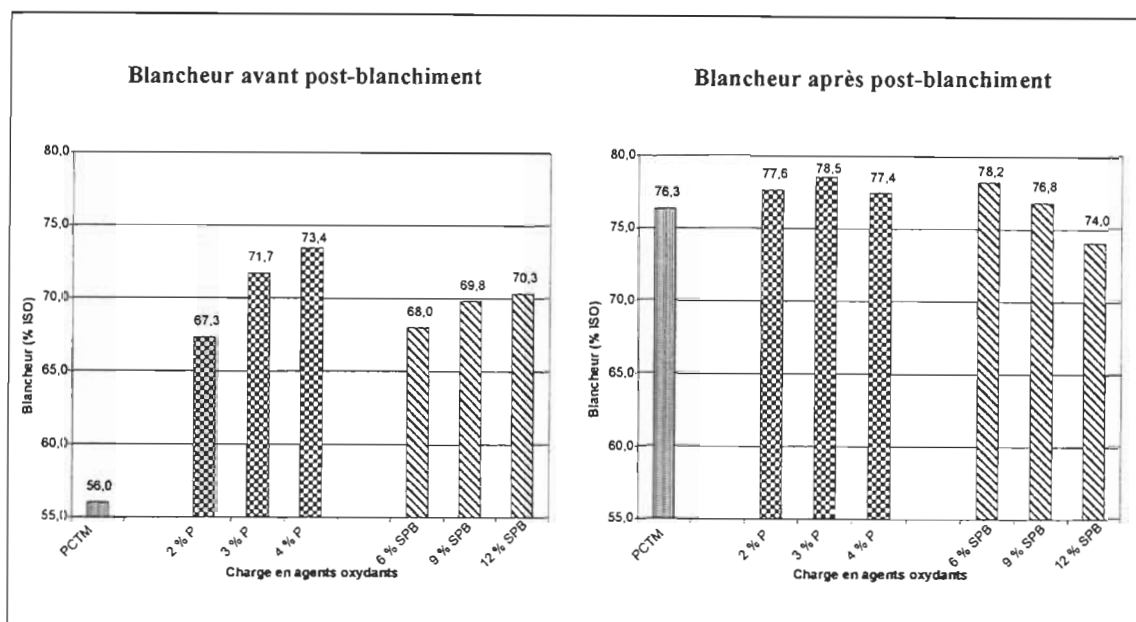


Figure 4.20 Niveau blancheur avant et après le post-blanchiment

Il n'est pas nécessaire d'utiliser une forte charge d'agent oxydant au stade du raffineur, que ce soit pour le peroxyde ou pour le perborate. Dans les deux cas, nous obtenons un plafonnement. Il est donc préférable de garder une charge plus importante pour le post-blanchiment. Dans ces conditions les pâtes ont une blancheur supérieure de 2 points à celle de la PCTM.

4.3.3.2 Coordonnée de couleur b*

Sur la Figure 4.21, on peut constater qu'avant le post-blanchiment, la coordonnée b* des pâtes traitées avec des agents oxydants est plus faible que celle obtenue avec la PCTM alors qu'après post-blanchiment la coordonnée b* subit une réduction supplémentaire ce qui se traduit par une augmentation de la blancheur.

Au niveau de l'agent oxydant utilisé, on peut déduire les mêmes conclusions que pour la blancheur. Ainsi, dans les deux cas, il est préférable d'utiliser une plus faible charge au raffineur et une plus forte lors du post-blanchiment.

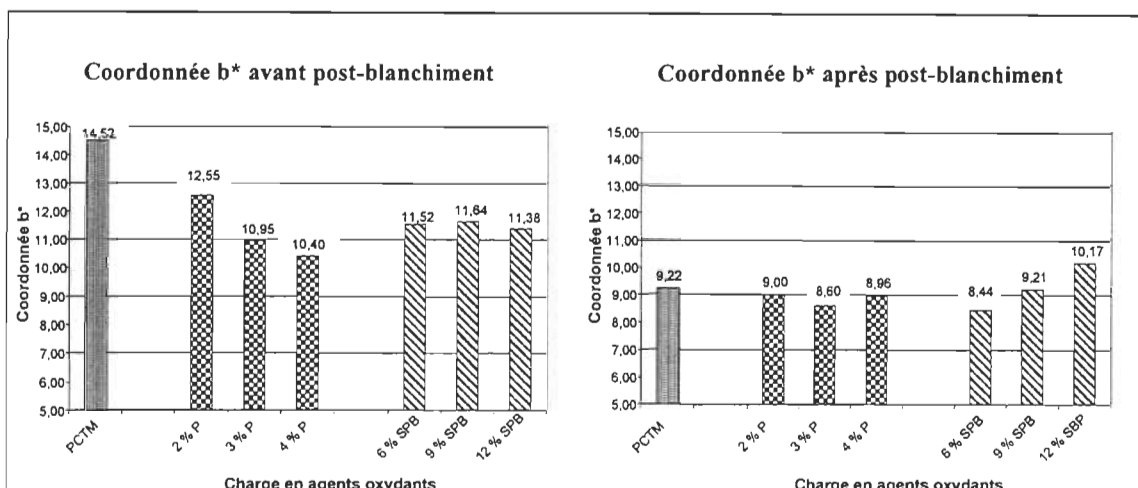


Figure 4.21 Coordonnée b* avant et après post-blanchiment

4.3.3.3 Opacité

Tel que présenté à la Figure 4.22 avant le post-blanchiment, l'opacité des pâtes traitées avec un agent oxydant au raffineur est inférieure à celle obtenue par la PCTM. Ceci s'accroît avec l'augmentation de la charge.

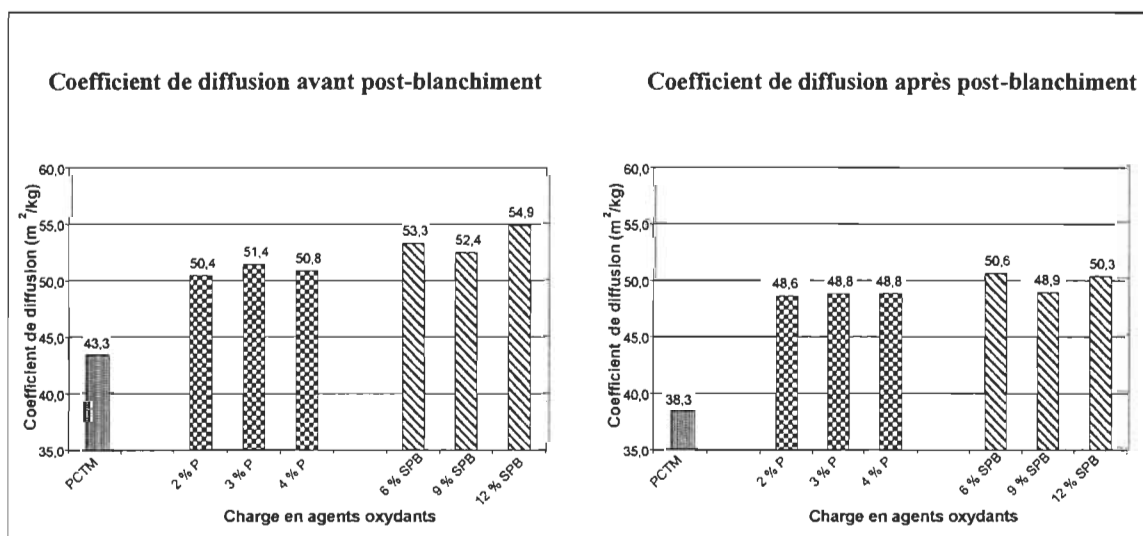


Figure 4.22 Opacité avant et après post-blanchiment

Opacité et blancheur ont des comportements opposés. Après post-blanchiment, l'opacité est supérieure à celle relevée pour la PCTM. L'augmentation de la blancheur provoque une diminution de l'opacité, ce qui est en parti dû à une réduction du coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion [Figure 4.23] nous a permis d'analyser les résultats obtenus pour la blancheur et l'opacité.

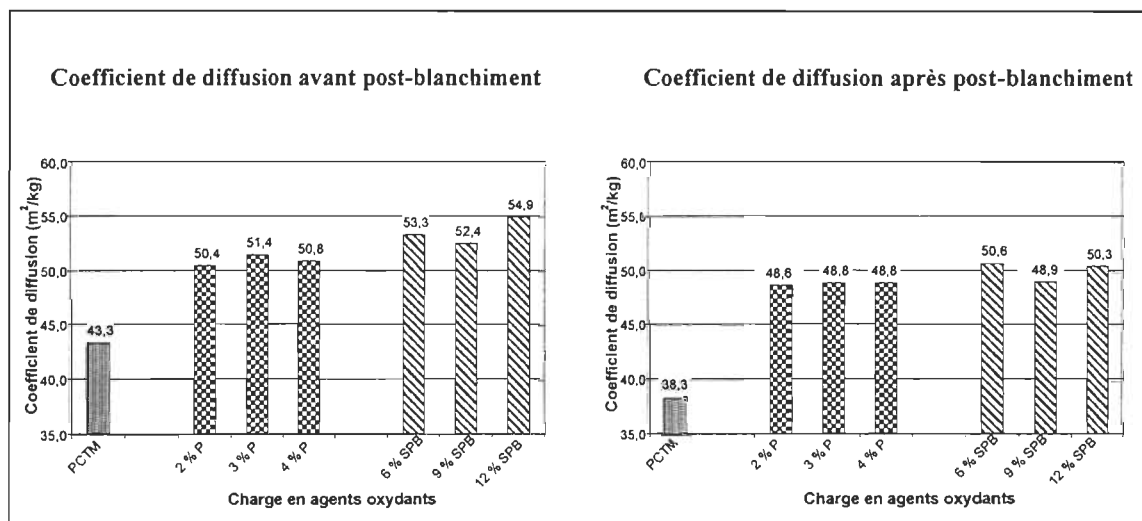


Figure 4.23 Coefficient de diffusion avant et après post-blanchiment

4.3.3.4 Longueur de rupture

Avant post-blanchiment, on peut constater sur la partie gauche de la Figure 4.24, que lorsqu'on augmente la charge en agent oxydant, la longueur de rupture s'accroît. Les longueurs de ruptures obtenues à l'aide du peroxyde sont toutes inférieures à celle de la PCTM, cependant, pour le perborate, à partir de 9%, on obtient des valeurs supérieures à celles de la PCTM. Après post-blanchiment, la PCTM possède une longueur de rupture supérieure à celles des pâtes traitées avec un agent oxydant. Le post-blanchiment permet l'amélioration de la résistance à la rupture. L'optimum est pour 9% avec le perborate (équivalent à 3% peroxyde) et 2% avec le peroxyde. Le perborate permet donc

d'obtenir une résistance à la rupture supérieure à celle obtenue avec le peroxyde (avant ou après post-blanchiment).

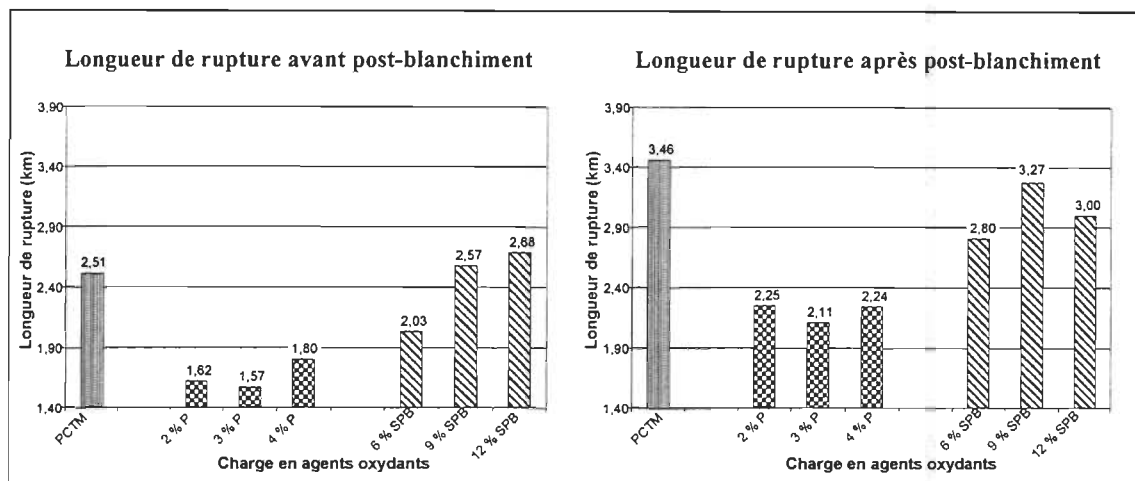


Figure 4.24 Longueur de rupture avant et après post-blanchiment

4.3.3.5 Indice de déchirure

Que ce soit avant ou après post-blanchiment [Figure 4.25], la PCTM a un meilleur indice de déchirure et ce quel que soit l'agent oxydant utilisé.

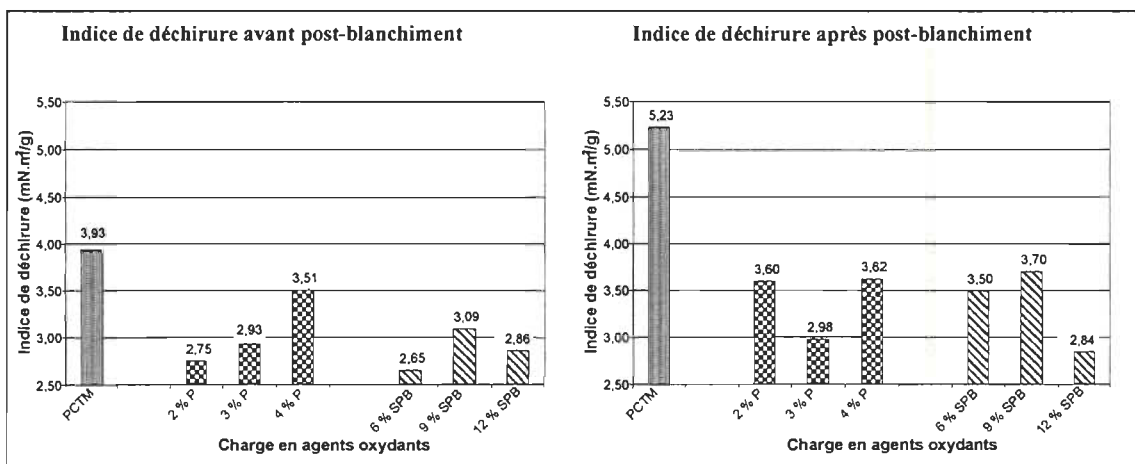


Figure 4.25 Indice de déchirure avant et après post-blanchiment

L'optimum pour les agent oxydant est observé pour la pâte dont nous avons appliquée 9% de perborate (équivalent à 3% peroxyde) ou 4% de peroxyde. Le post-blanchiment améliore ou maintient l'indice de déchirure pour l'ensemble des pâtes.

4.3.3.6 Indice d'éclatement

Avant post-blanchiment [Figure 4.26], l'augmentation de la charge en agent oxydant permet l'amélioration de l'indice d'éclatement. Que ce soit avant ou après post-blanchiment, la PCTM donne un meilleur indice d'éclatement que ceux obtenus pour les pâtes traitées avec les agents oxydants. Le post-blanchiment permet d'améliorer l'indice d'éclatement. L'optimum est également pour 9% de perborate (équivalent à 3% peroxyde) et 4% de peroxyde. Le perborate nous permet d'obtenir un indice d'éclatement similaire à celui des pâtes traitées au peroxyde.

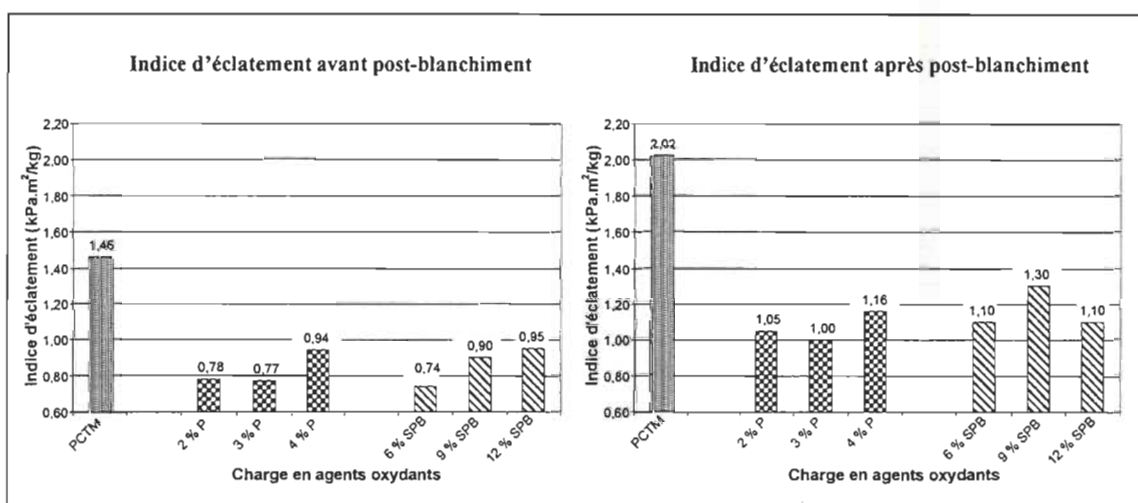


Figure 4.26 Indice d'éclatement avant et après post-blanchiment

4.3.4 Section 4 : Comparaison des propriétés optiques et physiques obtenues avec l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de sodium et le sulfite de sodium, le peroxyde, le perborate avant et après post-blanchiment

Cette section décrit les impacts de l'utilisation de différents agents chimiques dans l'étape de raffinage de 100% de tremble sur les propriétés optiques et physiques. Ces agents chimiques sont :

- NaOH : 2% d'hydroxyde de sodium
- NaOH + Na₂SO₃ : 2% d'hydroxyde de sodium + 2% de sulfite de sodium

- P : 3% de peroxyde d'hydrogène + 2,67% d'hydroxyde de sodium
- SPB : 9% perborate de sodium (équivalent à 3% de peroxyde)

Suite à l'étape de raffinage, les pâtes ont été blanchies en un stade avec une charge totale de peroxyde de 5%. Donc les pâtes ayant subit l'addition d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de sodium et de sulfite de sodium, ont été post-blanchies avec une charge de peroxyde de 5%. Les pâtes ayant subit l'addition de peroxyde ou de perborate ont été post-blanchies avec une charge de peroxyde de 2%. Les propriétés ont été interpolées à un indice d'égouttage de 300 mL.

4.3.4.1 Blancheur

Sur la Figure 4.27, nous pouvons constater les résultats des niveaux de blancheur obtenus avant et après le post-blanchiment avec des agents oxydant et réducteur.

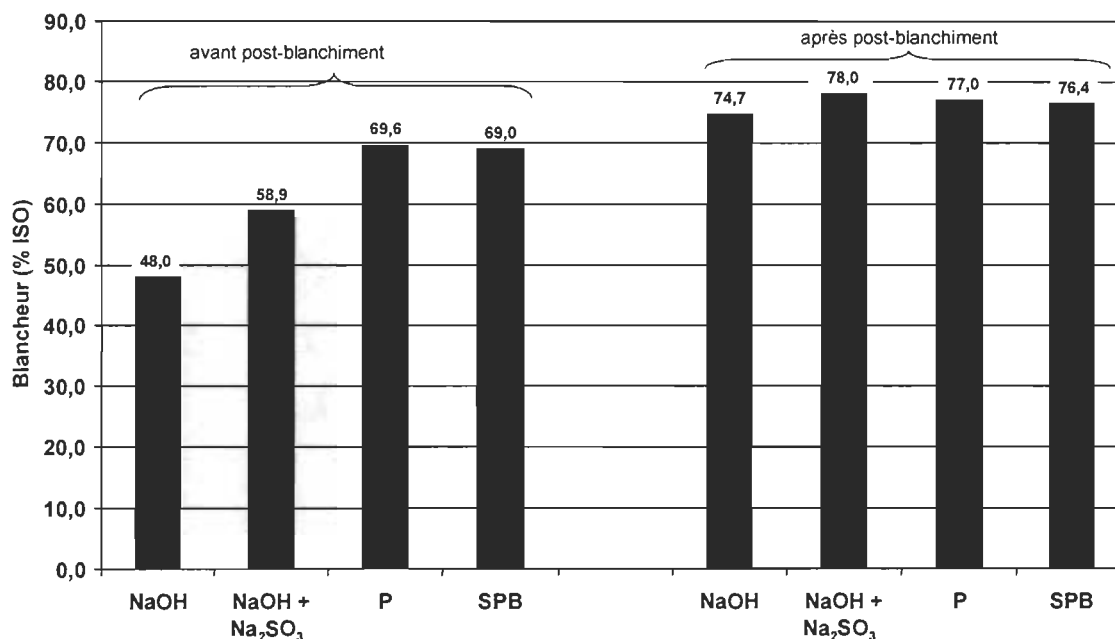


Figure 4.27 Comparaison de la blancheur avant et après post-blanchiment

Ces résultats, nous indiquent que l'utilisation d'un agent réducteur tel que le sulfite de sodium dans l'étape de raffinage permet d'augmenter le niveau de blancheur de 48,0 à 58,9% ISO, soit un gain de blancheur de 11 points. Cependant, l'utilisation d'agent

oxydant tels que le peroxyde ou le perborate permet d'obtenir des niveaux de blancheur beaucoup plus élevés, soit de 69% ISO.

Le post-blanchiment au peroxyde permet d'obtenir des niveaux de blancheur de 75% ISO et plus. Les plus hautes blancheurs sont obtenues pour les essais avec l'hydroxyde de sodium et le sulfite de sodium (78,0% ISO), le peroxyde (77,0% ISO) et le perborate (76,4% ISO).

4.3.4.2 Coordonnée de couleur b^*

La figure 4.28, nous montre que l'utilisation exclusive de l'hydroxyde de sodium provoque un noircissement de la pâte se traduisant ainsi par une forte valeur de la coordonnée de couleur b^* soit de 15,34. La combinaison de l'hydroxyde de sodium et de sulfite de sodium permet d'atténuer la teinte jaune de la pâte abaissant ainsi la valeur de b^* à 12,69. Cependant, les résultats démontrent que les plus faibles valeurs de b^* sont obtenues lorsque l'on additionne dans l'œil du raffineur le peroxyde ou le perborate.

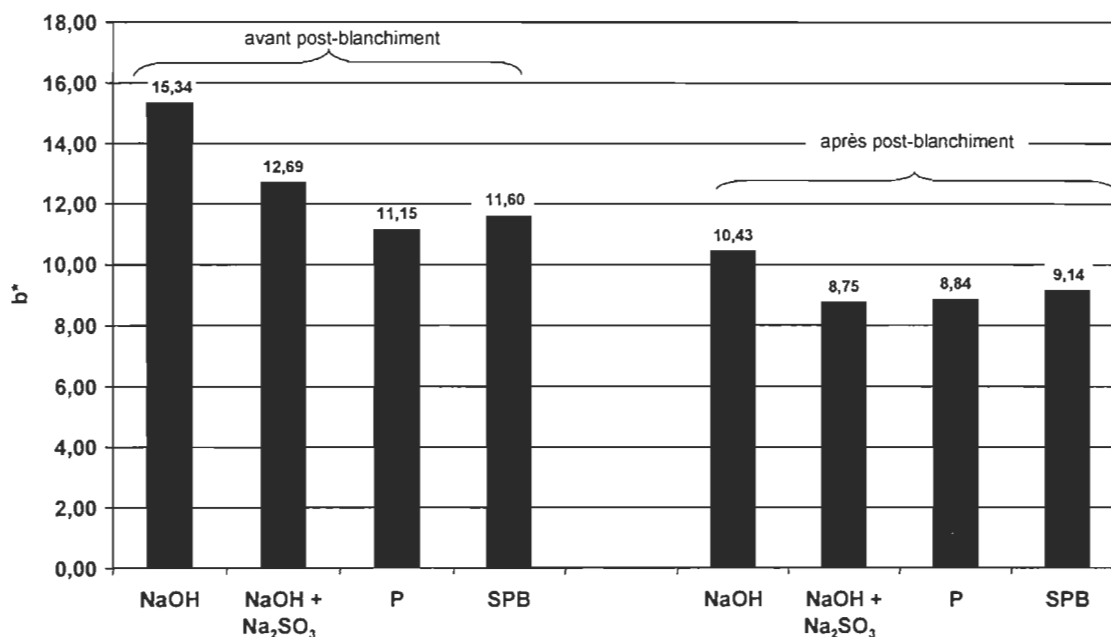


Figure 4.28 Coordonnée de couleur b^* avant et après post-blanchiment

De façon générale, le post-blanchiment au peroxyde permet d'atténuer la teinte jaune des pâtes résultantes. Cependant, les plus faibles valeurs de b^* sont obtenues lorsque l'on utilise un agent réducteur (sulfite de sodium) ou un agent oxydant (peroxyde ou perborate) au raffineur.

4.3.4.3 Opacité

La Figure 4.29, nous montre que l'utilisation d'un mélange de sulfite de sodium et d'hydroxyde de sodium diminue l'opacité des papiers comparativement à l'utilisation exclusive de l'hydroxyde de sodium et ce dans l'étape de raffinage. De plus, on remarque que l'addition d'agents oxydants tels que le peroxyde ou le perborate dans l'étape de raffinage abaisse l'opacité des pâtes résultantes.

Suite au post-blanchiment des pâtes au peroxyde, dans tous les cas l'opacité des papiers est diminuée. Cependant, la plus faible opacité est obtenue lorsque le sulfite de sodium a été utilisé dans l'étape de raffinage, ce qui se traduit par un plus faible coefficient de diffusion tel que montré à la Figure 4.30.

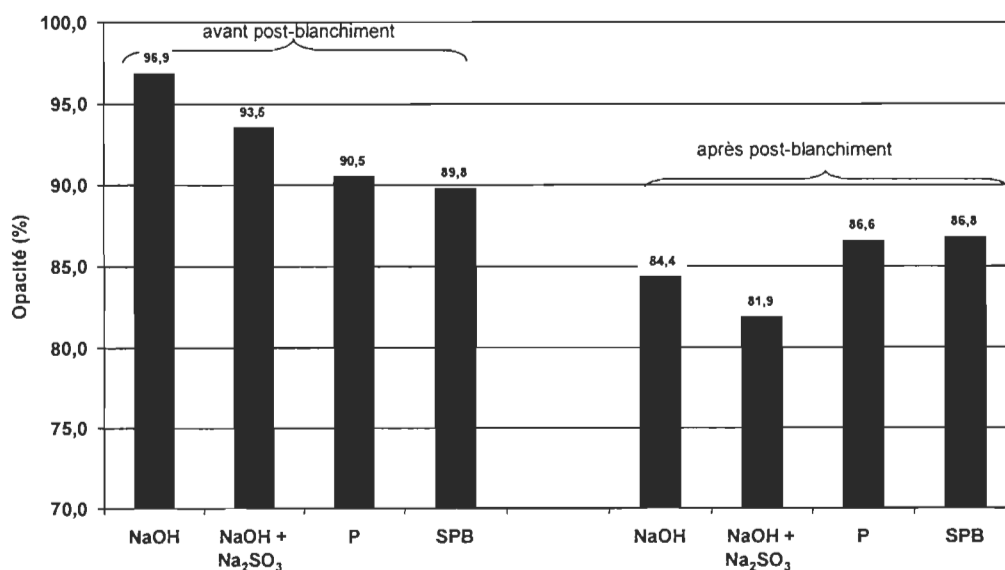


Figure 4.29 Opacité avant et après post-blanchiment

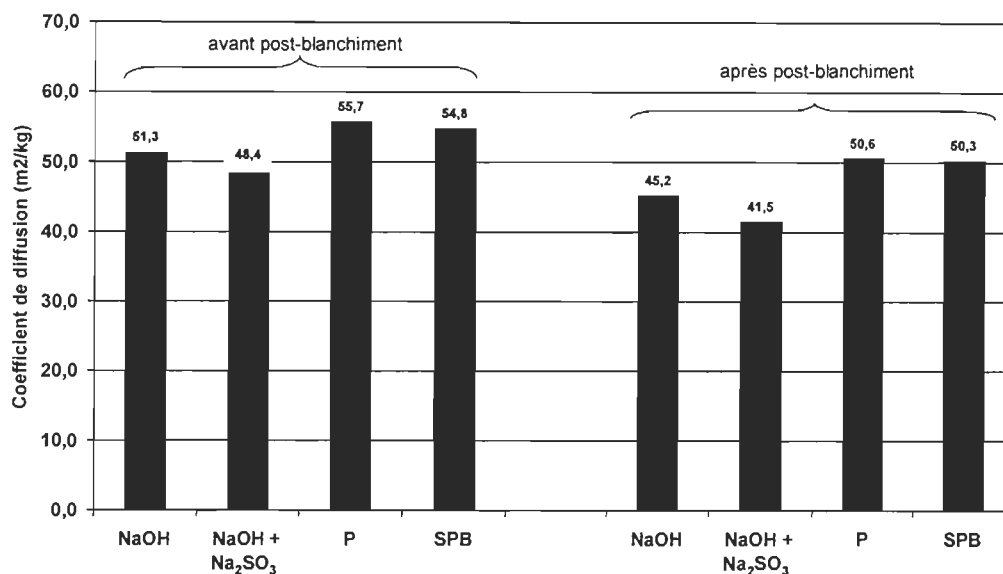


Figure 4.30 Coefficient de diffusion avant et après post-blanchiment

4.3.4.4 Longueur de rupture

La figure 4.31, nous montre les résultats de longueur de rupture obtenues après l'étape de raffinage (soit avant post-blanchiment) et après le post-blanchiment au peroxyde en un stade. On remarque que l'utilisation de l'hydroxyde de sodium ou du peroxyde ou du perborate donne des longueurs de rupture équivalentes soient près de 2,3 km. Cependant, l'addition de sulfite de sodium et de l'hydroxyde de sodium permet d'améliorer la longueur de rupture de 25%, soit une valeur de 2,91 km. Il est possible que la sulfonation de la lignine permette d'améliorer la flexibilité de la fibre ce qui se traduirait par une augmentation de la longueur de rupture.

Le post-blanchiment au peroxyde de ces pâtes permet d'améliorer la résistance en terme de longueur de rupture. Nous supposons que l'augmentation de la longueur de rupture est dû à l'hydroxyde de sodium utilisé dans la liqueur de blanchiment, celle-ci permettant de faire gonfler les fibres. Les augmentations de longueur de rupture sont plus élevées lorsque l'hydroxyde de sodium ou le sulfite de sodium et l'hydroxyde de sodium sont utilisées, elle sont respectivement de 43% et de 49%. Dans le cas des agents oxydants, les augmentations sont de 13% pour le peroxyde et de 27% pour le perborate.

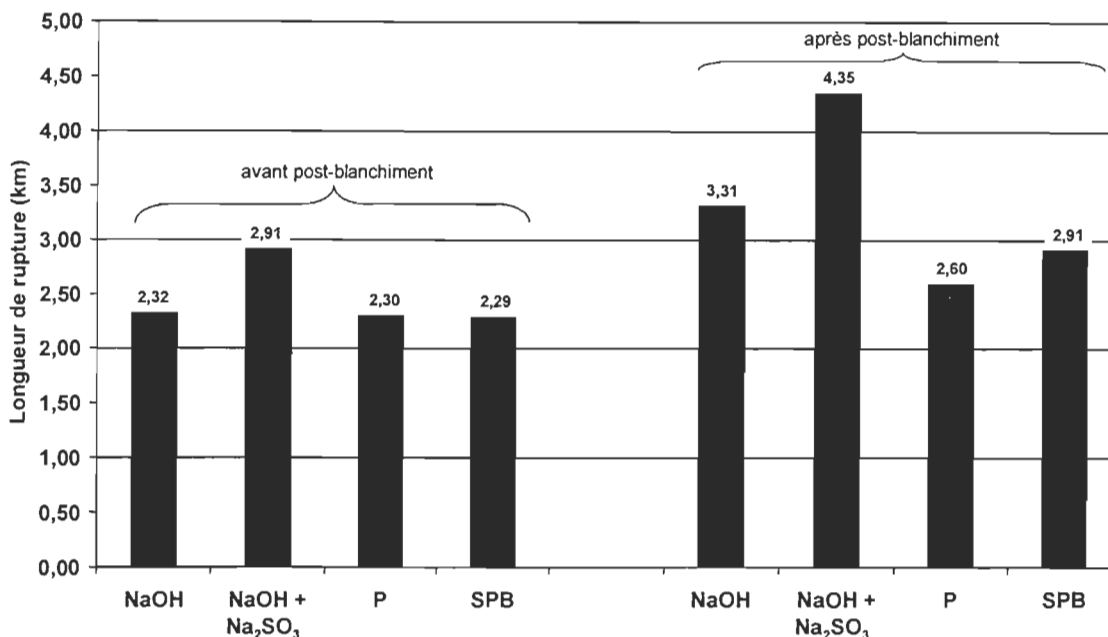


Figure 4.31 Longueur de rupture avant et après post-blanchiment

Les résultats tendent à montrer que l'utilisation de sulfite de sodium et d'hydroxyde de sodium dans l'étape de raffinage et un post-blanchiment au peroxyde en un stade donne une meilleure qualité de pâte en terme de longueur de rupture comparativement à l'utilisation exclusive d'agents oxydants.

4.3.4.5 Indice de déchirure

La Figure 4.32 présente les indices de déchirure des pâtes obtenues avant et après le post-blanchiment au peroxyde en un stade. Les résultats avant post-blanchiment montrent que l'utilisation d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de sodium et de sulfite de sodium permettent d'obtenir des indices de déchirure un peu plus élevés que ceux obtenus dans le cas des agents oxydants, ils sont en moyenne de $3,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ et de $3,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$. Cependant, le post-blanchiment au peroxyde des pâtes résultantes de l'utilisation de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de sodium et du sulfite de sodium permet d'améliorer de façon significative la résistance en terme d'indice de déchirure, des augmentations de 37% et 44% sont réalisées respectivement pour l'hydroxyde de sodium et pour le mélange hydroxyde de sodium et sulfite de sodium.

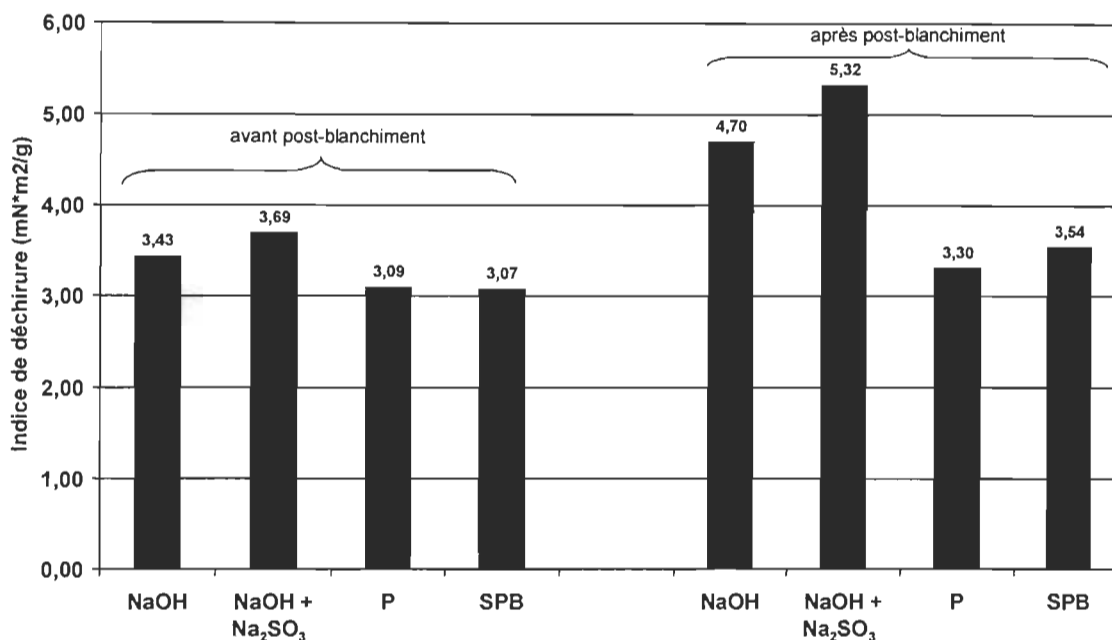


Figure 4.32 Indice de déchirure avant et après post-blanchiment

Toutefois, cette amélioration est également dû à l'hydroxyde de sodium utilisé dans la liqueur de blanchiment au peroxyde, elle permet de faire gonfler les fibres, ce qui entraîne une augmentation des liens fibres à fibres. On note aussi que le post-blanchiment de pâtes ayant utilisé du perborate dans l'étape de raffinage permet d'augmenter très légèrement l'indice de déchirure.

4.3.4.6 Indice d'éclatement

La Figure 4.33 présente les indices d'éclatement des pâtes résultantes de l'addition d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de sodium et de sulfite de sodium, de peroxyde, et de perborate dans l'étape de raffinage et ce avant et après le post-blanchiment au peroxyde en un stade.

On remarque que les indices d'éclatement des essais à l'hydroxyde de sodium, au peroxyde et au perborate sont approximativement de $0,8 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$. De plus, l'utilisation de sulfite de sodium et d'hydroxyde de sodium permet d'améliorer de 30% l'indice d'éclatement pour se situer à $1,1 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

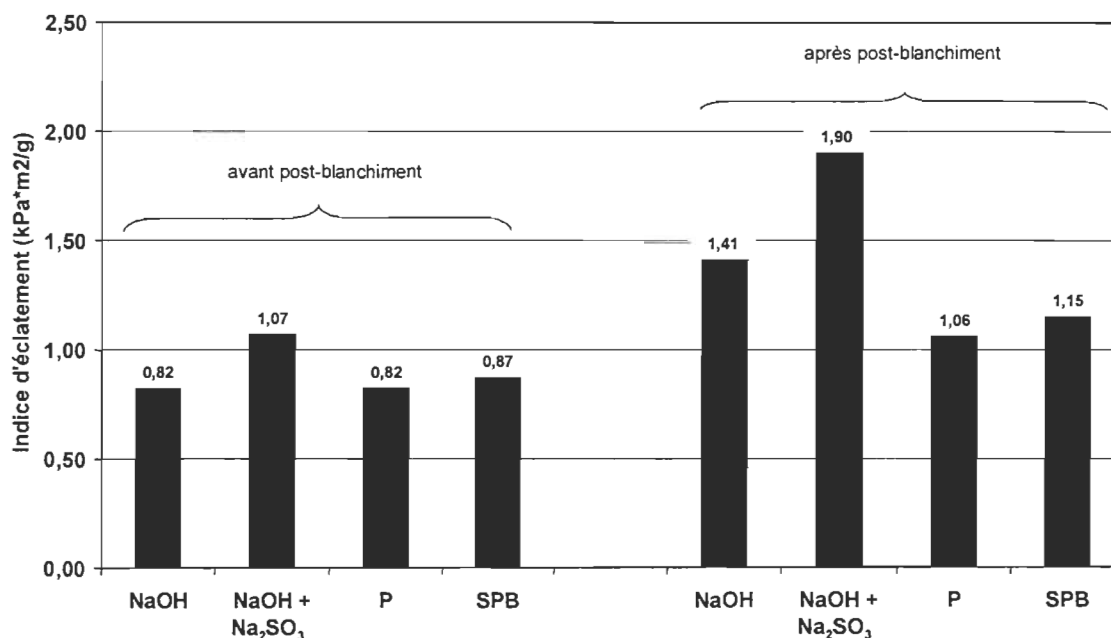


Figure 4.33 Indice d'éclatement avant et après post-blanchiment

Le post-blanchiment au peroxyde permet d'améliorer l'indice d'éclatement dans tous les cas. Cependant, les augmentations sont plus élevées dans les essais à l'hydroxyde de sodium (72%) et à l'hydroxyde de sodium et sulfite de sodium (78%). Comme dans le cas de la longueur de rupture et de l'indice de déchirure, cette augmentation est attribuable à la présence d'hydroxyde de sodium dans notre milieu. Dans le cas des agents oxydants, les augmentations sont respectivement de 29% et de 32% pour le peroxyde et le perborate.

Chapitre 5 - Conclusions

Cette section se veut être une synthèse des résultats obtenus lors des deux premières parties de ce projet. Voici donc, de façon résumée les principaux résultats obtenus lors des expérimentations. Ces résultats (Tableau 5.1) sont ceux obtenus dans les meilleures conditions.

Tableau 5.1 Principaux résultats obtenus lors de ce projet

Procédé	Blancheur avant PB	Blancheur après PB	Rupture avant/après	Éclatement avant/après	Déchirure avant/après
40% Tremble – 40% Bouleau – 20% Érable					
PCTM	56	76.3	2.51 / 3.46	1.46 / 2.02	3.93 / 5.23
PCTMB H ₂ O ₂ : 3%	72.2	76.3	3.55	2.70	5.62
PCTMB H ₂ O ₂ : 1.5%	67	77.4	3.60	2.56	5.05
PCTMB H ₂ O ₂ : 3% interstade	75.2	78.5	3.46	2.65	4.57
PCTMB SPB: 4,4% (1.5% H ₂ O ₂)	67.3	77.6	3.23	2.45	5.26
100% Tremble					
2% NaOH	48.0	74.7	2.32 / 3.31	0.82 / 1.41	2.43 / 4.70
PCTM	58.9	78.0	2.91 / 4.35	1.07 / 1.90	3.69 / 5.32
PMPA H ₂ O ₂ : 3%	69.6	77.0	2.30 / 2.60	0.82 / 1.06	3.09 / 3.30
PMPA SPB : 9% (3% H ₂ O ₂)	69.0	76.4	2.29 / 2.91	0.87 / 1.15	3.07 / 3.54

Il est d'abord important de noter que les essais effectués à l'aide d'un mélange de copeaux de tremble, de bouleau et d'érable l'ont été pour un indice d'égouttage de 100 mL alors que les essais effectués à l'aide de copeaux de tremble uniquement l'ont été pour un indice d'égouttage de 300 mL. Ceci implique donc que chacune des sections sera traitée

séparément. De plus, lors des essais réalisés sur le tremble, les copeaux étaient plus vieux

Pour ce qui est du mélange d'essences, les meilleurs gains de blancheur obtenus pour cette partie ont été de 22.5 points, et ce grâce au procédé PCTMB avec peroxyde en interstade. Le perborate quant à lui, permet des gains de blancheur similaires au peroxyde lorsque celui-ci est utilisé dans les mêmes conditions, soit un gain de blancheur de 21 points.

Ces essais nous ont permis de démontrer que l'utilisation d'agents oxydants en 2^e stade de raffinage permet le développement de la fibre, se qui s'exprime par une amélioration des propriétés physiques de la PCTM. Le procédé ayant permis d'obtenir les meilleures forces physiques est le procédé PCTMP au peroxyde (3%). De plus, au niveau de la PCTM, il est important d'observer qu'en plus d'améliorer les propriétés optiques, le post-blanchiment permet l'amélioration des propriétés physiques.

En ce qui concerne le perborate, ce dernier permet l'obtention d'une longueur de rupture légèrement inférieure au peroxyde mais d'un indice de déchirure légèrement supérieur ce qui signifie donc que son rendement est une fois de plus similaire à celui du peroxyde dans les mêmes conditions.

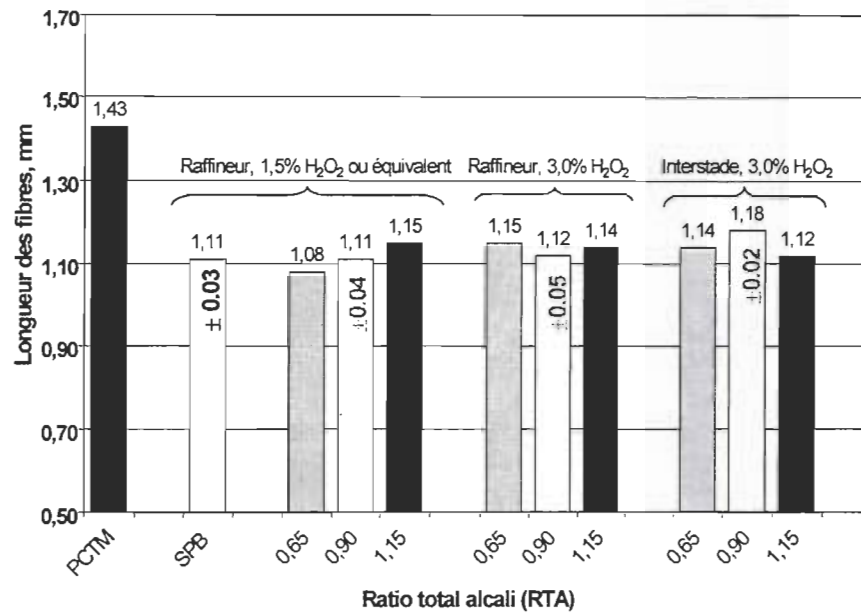
Pour ce qui est des essais réalisés avec une pâte 100% tremble, ces derniers nous ont permis d'observer que l'utilisation seul d'un alcali, soit l'hydroxyde de sodium, lors du raffinage donne lieu à l'obtention d'une pâte de faible blancheur, soit 48% ISO, par rapport à 69% ISO pour les PMPA avant post-blanchiment. Après post-blanchiment, le procédé PCTM est celui qui a permis d'obtenir le niveau de blancheur le plus élevé (78% ISO). Le rendement du perborate étant une fois de plus comparable à celui du peroxyde.

Au niveau des propriétés physiques, avant post-blanchiment nous pouvons remarquer, que l'utilisation d'hydroxyde de sodium permet d'obtenir des forces comparables aux procédés PMPA, ce qui suggère donc que le développement de la résistance de la PCTM lors d'un 2^e stade de raffinage à l'aide d'agent oxydant serait plutôt dû au milieu alcalin qu'à l'agent oxydant lui-même. De plus, encore une fois, nous pouvons observer que le post-blanchiment a permis l'amélioration des propriétés physiques. Les meilleures propriétés ayant été obtenus avec le procédé PCTM, nous pouvons donc déduire que la sulfonation lors du raffinage est très utile. Celle-ci procure une meilleure flexibilité aux fibres ce qui se traduit ultérieurement par une augmentation des propriétés de résistances physiques. Le perborate quant à lui a montré un rendement légèrement supérieur au peroxyde après post-blanchiment.

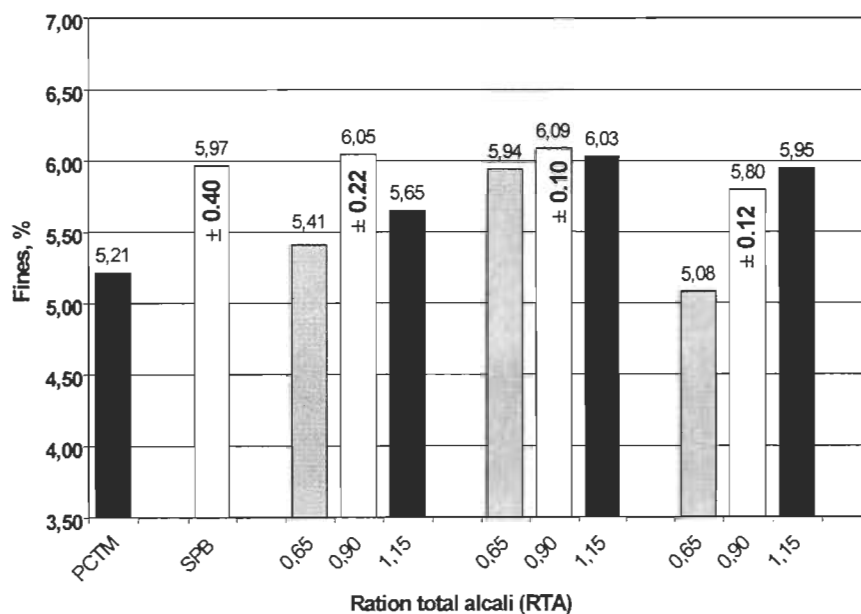
En conclusion, il est important de noter que :

- **l'utilisation du perborate de sodium permet l'obtention de propriétés, tant optiques que physiques, similaires à celle du peroxyde et ce, sans soude caustique.**
- la présence d'agent oxydant en 2^e stade de raffinage permet de développer la résistance de la pâte grâce au milieu alcalin alors utilisé.
- Le procédé PCTMB permet d'améliorer les forces de la PCTM, une amélioration de 19% dans notre cas.
- Le ratio total alcali joue un rôle important au niveau des propriétés physiques.
- Il est préférable d'utiliser une plus faible charge d'agent oxydant au raffinage et une plus forte au post-blanchiment.
- La sulfonation lors du raffinage permet l'obtention de meilleures forces.
- L'hydroxyde de sodium utilisé dans la liqueur de blanchiment au peroxyde dans le post-blanchiment permet de faire gonfler les fibres et ainsi d'augmenter les propriétés de résistance physique

Annexe 1



Annexe 1. 1 Longueur de fibres après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)



Annexe 1. 2 Pourcentage de fines après le post-blanchiment pour différentes charges de peroxyde ou de perborate (SPB) au raffineur et au blanchiment interstade comparés au procédé chimico-thermomécanique (PCTM)

Bibliographie

- 1 Smook, Gary A, "Manuel du technicien et de la technicienne en pâtes et papiers ", Montréal, CCDMD, 2^e édition, (1992).
- 2 Site internet : www.copacel.fr/francais.htm
- 3 Association technique des pâtes et papiers du Canada, Bulletin de Nouvelles, Supplément du Journal of Pulp and Paper Science, 28 (6) (1999).
- 4 E.C. Xu., "Chemical treatment in mechanical pulping, Part 2 : North American aspen (process and properties)". Pulp and Paper Canada, 100 (2), 40-45 (1999).
- 5 Gullichsen, J., Paupapuro, H., Papermaking Science and Technology, Book 16, "Paper Physics", Éditeur, Finnish Pulp and Paper Research Institute (1998).
- 6 Ressources Naturelles Canada, « L'état des forêts au Canada », (1999-2000)
- 7 Patrick, L. K., "Modern mechanical pulping in the pulp and paper industry", Miller Freeman Publications Inc, (1989).
- 8 Kokta, B. V. and Daneault, C., "Brightening ultra-high-yield hardwood pulps with hydrogen peroxide and sodium hydrosulfite". Tappi Journal, 69 (9), 130-133 (1986).
- 9 Cossette, C., Bonin, J., Lapointe, M., Valade, J.L., "Newsprint from Aspen-Based CTMP. Semi-Industrial Tests". CPPA Conf. Technol. Estivale (Ste.-Anne Beau-pré, PQ), 2-3 juin, p.81-87 (1983).
- 10 Law, K.-N., Lanouette, R., Valade J.L. "Properties of CTMP from mixtures of aspen, birch and maple". Pulp Paper Can. 100 (12), 117-122 (1999).

-
- 11 Bohn, W. L., Sferrazza, M. J., "Alkaline Peroxide Mechanical Pulping; Revolution in High-Yield Pulping". International Mechanical Pulping Conference, Helsinki, Preprint 1, p. 184-200 (1989).
 - 12 Dence, C. W., Reeve, D., "Pulp Bleaching. Principles and Practices", ed. Tappi, Chapter V-1: Peroxide Bleaching of Chemimechanical Pulps (1996).
 - 13 Lachenal, D., « Dégénération et blanchiment des pâtes par le peroxyde d'hydrogène ». Doc. CTP no. 1247, 16 (1986).
 - 14 Andrews D. H., Singh R. P., "The Bleaching of Pulp", 3e edition, TAPPI PRESS, Atlanta, É-U., pp.211-253 (1979).
 - 15 Marchildon, L., Daneault, C., Lapointe, M., « Pâte désencrée pour papier journal de qualité égale à la pâte vierge sans tour de blanchiment », Conférence Technologique Estivale, Pointe-au-Pic, 77-82 (juin 1990).
 - 16 Pelletier C., « Blanchiment au peroxyde de la pâte désencrée dans un tritrateur à haute consistance », M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, (1992).
 - 17 Strunk W.G., « Hydrogen Peroxyde Bleaching », Pulp & Paper, 54 (6), 156-161 (1980).
 - 18 Varennes, S., Daneault, C., Parenteau, M., "Bleaching Of Thermomechanical Pulp With Sodium Perborate" Tappi J. 79 (3), 245 (1996).
 - 19 Hofmann, J., Just, G., Pritzkow, W., Schmidt, H., "1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin - ein neuer Bleichmittelaktivator" J. Prakt. Chem. 334, 293 (1992).

-
- 20 Leduc C., « Blancheur et couleur des pâtes chimicothermomécaniques : Une comparaison des séquences de blanchiment oxydantes et réductrices en plusieurs stades et l'effet de colorant et d'azureur optique. », M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, (1990).
 - 21 Singh, R.P., "Bleaching practices for different pulp types", TAPPI, Bleaching of Pulps, 297-326 (1979).
 - 22 Casey, J. P., "Pulp and Paper", Chemistry and Chemical Technology, volume III, 3^{ième} édition, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., pp.1715-1874 (1981).
 - 23 Section technique de l'Association Canadienne des producteurs de Pâtes et Papiers, « Méthodes d'essai normalisées », Octobre, (1993).
 - 24 Tappi Test Methods, (1991).
 - 25 Schmidt, S. R., Launsby, R. G., "Understanding Industrial Designed Experiments", 3^e ed., Air Academy Press, Colorado Spring, USA, pp. 3.24-3.33 (1994).