

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER

PAR
QI YI HU

ACTIVATION DU PEROXYDE DANS LE BLANCHIMENT DE
PÂTES THERMOMÉCANIQUES

FÉVRIER 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le Dr. Claude Daneault qui par ses suggestions constructives m'a permis d'atteindre les objectifs de mon doctorat en Génie papetier.

Je désire remercier également mon co-directeur, le Dr. Sylvain Robert, pour ses suggestions et commentaires tant du point de vue pratique, que théorique.

J'aimerais également remercier le Dr. Mohini Mohan Sain pour ses suggestions et ses commentaires lors de son passage à l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Je remercie aussi tout le personnel du Centre de recherche en pâtes et papiers et tous les gens qui de près ou de loin m'ont aidé dans mon cheminement. Surtout mes amis québécois, LouLou, Serge, Denis, Marie, Gérard, etc.

Je dédie cette thèse à ma jolie femme, Yingqi Bao, avec mon amour et ma plus profonde affection. Son amour, sa sagesse et sa force m'ont inspiré pour faire de mon mieux et m'aider à atteindre les objectifs que je m'étais fixés.

En terminant, je tiens à remercier le réseau des Centres d'excellence sur les pâtes mécaniques pour sa contribution financière.

Résumé

L'utilisation de la pâte mécanique dans les papiers à haute blancheur est aujourd'hui une voie intéressante pour les papetières qui veulent accroître leur niveau de compétitivité. Le problème relatif au niveau de blancheur des pâtes mécaniques constitue l'obstacle majeur à une plus grande utilisation de ces pâtes mais il faut aussi également tenir compte de sa faible stabilité de blancheur. Si les fabricants de pâtes mécaniques souhaitent prendre une part importante du marché de la pâte chimique, la pâte mécanique se doit atteindre des niveaux de blancheur supérieurs aux niveaux actuels tout en réduisant sa réversion blancheur au minimum.

Dans ce contexte, notre étude vise à développer un procédé du blanchiment au peroxyde en présence d'activateurs pour accroître l'efficacité du peroxyde.

La première partie de notre recherche avait pour objectif de déterminer un activateur efficace du peroxyde dans le blanchiment d'une pâte thermomécanique (PTM). Les activateurs que nous avons retenus sont : le nitrate de chrome, le gluconate de manganèse, le sorbitol de manganèse, le complexe de coordination manganèse-N,N',N''-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane, le molybdate de sodium, l'*o*-phénanthroline et le tétraacétyléthylénediamine (TAED).

La seconde partie de notre recherche a consisté à déterminer le mécanisme réactionnel de notre meilleur activateur.

Les résultats de notre étude nous montrent qu'un :

- 1) *Système d'activation à base d'un métal de transition* tel que le chrome dans un blanchiment d'une pâte thermomécanique de résineux en deux étapes (acide-alcalin) n'est pas efficace, par contre, l'utilisation d'une pâte chimicothermomécanique de feuillus permet d'obtenir une faible efficacité d'activation.
- 2) *Système gluconate de manganèse (II)* dans un procédé conventionnel de blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique de résineux diminue plutôt le niveau de

blancheur de la pâte thermomécanique et augmente la consommation de peroxyde. Par contre, à une température de 50°C et pour un temps de réaction de 30 minutes, l'utilisation du Mn-gluconate améliore légèrement le niveau de blancheur de la pâte sans augmenter la consommation peroxyde.

- 3) *Système sorbitol de manganèse* en présence d'oxygène dans un blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique de résineux améliore légèrement le niveau de blancheur de la pâte. Par contre, le sorbitol de manganèse accélère la décomposition du peroxyde.
- 4) *Système à base d'un complexe de coordination du manganèse* tel que le Mn-MeTACN n'est pas efficace dans un procédé de blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique de résineux lorsqu'il est introduit avec la liqueur de blanchiment. Si le catalyseur est ajouté dans le procédé après une heure de réaction, on observe une légère hausse du niveau de blancheur.
- 5) *Système peroxy-molybdène* dans un blanchiment au peroxyde en deux étapes (acide-alcalin) d'une pâte thermomécanique de résineux n'engendre pas une augmentation significative du niveau de blancheur.
- 6) *Système à base d'o-phénanthroline* dans un blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique n'augmente pas le niveau de blancheur.
- 7) *Système organique* tel que le TAED dans un blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique est un système d'activation efficace pour le peroxyde.

- Les résultats obtenus nous indiquent que l'ajustement de pH est nécessaire en fonction charge de TAED utilisée et qu'il existe une charge optimale d'alcali pour atteindre un niveau de blancheur maximal. Il existe une relation linéaire entre la charge d'alcali et la charge de TAED dans le système. Pour obtenir un bon niveau de blancheur, le pH initial doit se situer à 11, tandis que le pH final de la réaction sera de 7.

- Le niveau maximum de blancheur augmente en fonction de la charge de TAED; il atteint un palier avec un rapport molaire TAED/H₂O₂ de 0.7.
- L'utilisation du TAED aux conditions optimales permet un gain de 6 points de blancheur pour la pâte thermomécanique.
- L'augmentation du niveau de blancheur est très rapide en début de traitement. La blancheur maximale est atteinte après une heure de réaction.
- La consommation de peroxyde activité est très rapide au début, après 30 minutes de réaction, 63% du peroxyde est consommé. Entre 30 et 60 minutes de réaction, la consommation de peroxyde demeure stable, par contre, le niveau de blancheur continue à augmenter. Cette augmentation est attribuable à la formation de l'acide peracétique produite par la décomposition du TAED en présence de peroxyde.
- Le système TAED-peroxyde est un système très efficace pour un temps de réaction inférieur à 5 minutes.

L'acétovanillone a été utilisé comme modèle de lignine pour déterminer le mécanisme réactionnel du système TAED-peroxyde sur une pâte thermomécanique, les résultats nous montrent que:

- Le spectre d'absorbance de l'acétovanillone varie en fonction du pH. À pH supérieur à 10, l'absorbance ne varie plus en fonction du pH, la longueur d'onde retenue pour l'analyse est 343 nm.
- La réaction est du premier ordre pour l'acétovanillone dans les deux systèmes étudiés, TAED-peroxyde et peroxyde.
- Le système de TAED-peroxyde est 100 fois plus rapide que le système de peroxyde.

- La vitesse de réaction atteint un maximum autour de pH 8,2. Ce pH correspond à la constante de dissociation (K_a) de l'acide peracétique. Cette observation nous indique que l'ion perhydroxyle n'est pas uniquement l'espèce majeure pour éliminer les groupes chromophores dans le cas d'un blanchiment d'une pâte thermomécanique avec un tel système.
- La température est un facteur important sur la vitesse de réaction. À une température de 60°C, la vitesse de la réaction est environ 10 fois plus rapide que si celle-ci est effectuée à 22°C.
- Le pH est le facteur le plus important pour la formation d'acide peracétique (PAA). Quelque soit la température, la concentration maximale d'acide peracétique se situe à un pH de 10,8.
- Un pH élevé et une haute température accroissent la vitesse de décomposition de l'acide peracétique et les réactions d'hydrolyse alcaline. Les réactions d'hydrolyse ne diminuent pas la concentration de peroxyde activé, mais elles consomment du TAED.
- Pour un système de TAED-peroxyde, il est nécessaire d'avoir un pH alcalin élevé (10,8) au début afin de former une concentration élevée d'acide peracétique et de laisser diminuer le pH lors de la réaction de blanchiment.

Les résultats sur la cinétique de réaction nous confirment que le système de TAED-peroxyde est un système plus efficace pour un blanchiment d'une pâte thermomécanique qu'un système peroxyde. La vitesse de réaction observée est 100 fois plus rapide que le système avec peroxyde, soit $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le système de TAED-peroxyde et de $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour le système peroxyde.

L'effet du système TAED-peroxyde sur le rendement de la pâte après la réaction de blanchiment est très faible pratiquement nul.

Les résultats sur le vieillissement des pâtes blanchies, nous montrent que le coefficient d'absorption (k) des pâtes augmente avec le temps et ceci pour les deux systèmes étudiés. Comparativement au blanchiment au peroxyde d'une pâte thermomécanique, l'utilisation du TAED dans le système n'influence pas le jaunissement de la pâte.

Mots-clés

Pâte thermomécanique, catalyseur, activateur, peroxyde, chrome, métal de transition, manganèse-gluconate, sorbitol de manganèse, *o*-phénanthroline, molybdène, TAED, lignine, acétovanillone

Tables des matières

Remerciements	ii
Résumé	iii
Mots-clés	vii
Tables des matières	viii
Liste des Figures	xii
Liste des Tableaux	xvii
Liste des Équations	xix
Liste des abréviations	xxiii
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Utilisation des pâtes mécaniques	1
1.2 Blanchiment des pâtes mécaniques	1
Chapitre 2 - Problématique	4
2.1 Pâte mécanique	4
Chapitre 3 - Peroxyde d'hydrogène	7
3.1 Groupements chromophores	7
3.2 Chimie du blanchiment au peroxyde	8
3.2.1 Décomposition du peroxyde	10
3.2.2 Facteurs influençant le blanchiment	11
3.3 Réversion blancheur	13
3.3.1 Théorie de Kubelka Munk	13
Chapitre 4 - Catalyseurs ou activateurs du peroxyde	16
4.1 Système peroxy-métal	16

4.1.1 Système peroxy-Molybdène.....	19
4.2 Métaux de transition	21
4.2.1 Complexes de métaux de transition	22
4.3 Activateur organique.....	27
4.3.1 <i>O</i> -phénanthroline	27
4.3.2 Tétraacétyléthylène diamine (TAED).....	29
Chapitre 5 - Méthodologie expérimentale.....	33
5.1 Blanchiment	33
5.1.1 Pâte thermomécanique	33
5.1.1.1 Consistance de la pâte	33
5.1.1.2 Siccaté.....	34
5.1.2 Blanchiment à moyenne consistance	34
5.1.2.1 Procédé conventionnel en laboratoire.....	34
5.1.2.2 Blanchiment sous pression d'oxygène	35
5.1.3 Blanchiment à basse consistance	36
5.2 Propriétés optiques.....	36
5.2.1 Système de Lab Hunter et CIE L* a* b*	37
5.3 Peroxyde résiduel et acide peracétique résiduel	38
5.3.1 Peroxyde	38
5.3.2 Acide peracétique en présence de peroxyde.....	38
5.4 Détermination du contenu en ions métalliques de la pâte	39
5.4.1 Détermination du contenu en cendres des pâtes	39
5.4.2 Solubilisation des cendres.....	39
5.5 Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible.....	39
5.5.1 Lignine modèle	39
5.5.2 Analyse par UV-Visible d'une suspension fibreuse.....	40
5.5.3 Feuilles minces	40
5.5.3.1 Technique des feuilles minces	41
5.5.3.1.1 Fabrication des feuilles minces	41
5.5.3.1.2 Pressage des feuilles minces	41
5.5.3.1.3 Séchage des feuilles minces	42
5.5.3.2 Analyse spectrophotométrique des feuilles minces.....	42

5.6	Synthèses du précurseur et du catalyseur	43
5.6.1	Synthèse de précurseur	43
5.6.2	Synthèse du catalyseur.....	44
5.6.3	Analyse chimique du précurseur et du catalyseur	45
5.6.3.1	Spectrométrie d'absorption UV-Visible	45
5.6.3.2	Spectrométrie infrarouge.....	46
5.7	Détermination de la lignine résiduelle	46
5.7.1	Lignine Klason.....	47
5.7.2	Lignine acide soluble	47
5.8	Détermination du rendement	47
	Chapitre 6 - Résultats et discussion	48
6.1	Prétraitement de la pâte.....	48
6.2	Systèmes catalysés avec des métaux de transition.....	49
6.2.1	Catalyseur à base de chrome.....	49
6.2.2	Catalyseur à base d'un complexe de métaux de transition	52
6.2.2.1	Gluconate de manganèse.....	52
6.2.2.1.1	Conditions de blanchiment avec le Mn-gluconate	54
6.2.2.1.2	Effet de la concentration du complexe Mn-gluconate	55
6.2.2.1.3	Effet de la température et du temps de réaction	56
6.2.2.2	Sorbitol de manganèse	59
6.2.2.3	Complexe de coordination avec le manganèse	62
6.3	Système peroxy-métal.....	65
6.3.1	Molybdate	65
6.4	Activateur organique.....	69
6.4.1	O-phénanthroline	69
6.5	Tétraacétyléthylène diamine (TAED).....	72
6.5.1	Paramètres régissant le système Peroxyde/TAED.....	72
6.5.1.1	Charge de TAED	72
6.5.1.2	Charge d'alcali	74

6.5.1.3	Charge d'alcali optimale pour chaque rapport molaire.....	75
6.5.1.4	pH	78
6.5.1.5	Temps de réaction	79
6.5.2	Mécanisme réactionnel du système TAED/H ₂ O ₂	81
6.5.2.1	Lignine modèle.....	81
6.5.2.2	Effet de pH sur la réaction	83
6.5.2.3	Point isobestique	86
6.5.2.4	Courbe standard	87
6.5.2.4.1	Courbe standard corrigée en fonction du pH	89
6.5.2.4.2	Cinétique d'oxydation d'un système peroxyde	90
6.5.2.4.3	Cinétique de réaction avec le système de TAED-peroxyde	93
6.5.2.4.4	Comparaison entre les deux systèmes.....	96
6.5.2.4.5	Influence du pH	98
6.5.2.4.6	Influence de la température	101
6.5.2.4.7	Acide peracétique	102
6.5.2.4.8	Température ambiante	103
6.5.2.4.9	Température de réaction de 40°C.....	106
6.5.2.4.10	Température de 60°C	109
9.5.2.5	Conclusions	112
9.5.3	Système Peroxyde sans TAED	115
6.5.3.1	Courbe standard	118
6.5.3.2	Cinétique de blanchiment de pâte thermomécanique avec le système de peroxyde	122
6.5.3.3	Cinétique de blanchiment d'une pâte TMP blanchie avec un système TAED-peroxyde	124
6.5.4	Rendement	125
6.5.4.1	Lignine résiduelle	125
6.5.4.2	Rendement de pâte	126
6.5.5	Réversion blancheur du papier	127
6.5.5.1	Cinétique de réversion.....	128
	Chapitre 7 - Conclusions.....	134
	Chapitre 8 - Références bibliographiques	140

Liste des Figures

Figure 1.1	Blancheur de la pâte en fonction la charge de peroxyde	2
Figure 2.1	Croissance de la consommation papier en Amérique du Nord.....	5
Figure 3.1	Groupements chromophores de la lignine	7
Figure 3.2	Influence de la conjugaison sur la coloration de la lignine.....	7
Figure 3.3	Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures.....	9
Figure 3.4	Effet du prétraitement au DTPA sur le niveau de blancheur et la consommation peroxyde.....	13
Figure 4.1	Caractère nucléophile et électrophile du peroxyde.....	19
Figure 4.2	Complexe peroxygomolybdate	20
Figure 4.3	Gain de blancheur en fonction du temps en présence de chrome	21
Figure 4.4	Effet de la concentration de chrome sur le gain de blancheur.....	22
Figure 4.5	Oxydation de l'hydrazine en milieu alcalin catalysée par le complexe sorbitol de manganèse.	24
Figure 4.6	Complexe de coordination du manganèse métallique $(\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu-\text{O})_3(\text{Me-TACN})_2(\text{PF}_6)_2)$	24
Figure 4.7	Oxydation catalysée du 1-(3,4-diméthoxyphényl)-éthanol	26
Figure 4.8	Oxydation catalysée du 1-(3,4-diméthoxyphényl)prop-1-ène	26
Figure 4.9	Structure de l' <i>o</i> -phénanthroline	27
Figure 4.10	Effet de la charge d' <i>o</i> -phénanthroline sur la blancheur de la pâte.....	28
Figure 4.11	Mécanisme de transfert d'électrons – Déplacement S_N2 sur le lien O-O du peroxyde d'hydrogène	28
Figure 4.12	Mécanisme d'addition/élimination de déplacement nucléophile dans la réaction sur un carbonyle par le peroxyde d'hydrogène	29
Figure 4.13	Synthèse de l'acide peracétique à partir du TAED	30
Figure 4.14	Formation d'oxygène singulet par l'acide peracétique	30
Figure 4.15	Effet du TAED sur le temps de rétention.	31
Figure 5.1	Blanchiment d'une pâte mécanique avec le peroxyde d'hydrogène	35
Figure 5.2	Système de blanchiment pressurisé	35
Figure 5.3	Système de blanchiment à basse consistance	36
Figure 5.4	Coordonnées de couleur dans le système CIE L* a* b*	37

Figure 6.1	Effet du catalyseur à base de chrome sur le gain de blancheur	51
Figure 6.2	Effet du catalyseur à base de chrome sur le peroxyde résiduel.....	51
Figure 6.3	Relation G/P en fonction charge de chrome	52
Figure 6.4	Gain de blancheur en fonction du type de catalyseur à base de gluconate	53
Figure 6.5	Rapport G/P en fonction des différents catalyseurs à base de gluconate	54
Figure 6.6	Gain de blancheur et peroxyde résiduel en fonction de la concentration de Mn-gluconate	55
Figure 6.7	Gain de blancheur en fonction de la concentration de Mn-Gluconate	56
Figure 6.8	Gain de blancheur en fonction de la température	57
Figure 6.9	Effet du manganèse-sorbitol et de la présence d'oxygène.....	60
Figure 6.10	Effet du temps et de la température sur la blancheur en présence de Mn-Sorbitol et d'oxygène	61
Figure 6.11	Effet de la pression d'oxygène sur la blancheur de pâte.....	61
Figure 6.12	Effet de la pression d'oxygène à une consistance moyenne de 18% sur la blancheur de la pâte TMP.....	62
Figure 6.13	Effet de la présence de Mn-MeTACN sur la blancheur de pâte.....	63
Figure 6.14	Blancheur de pâte en fonction de la charge de Mn-MeTACN.....	64
Figure 6.15	Effet de l'ajout du catalyseur dans le système après une heure de réaction.....	64
Figure 6.16	Niveau de blancheur après deux étapes de blanchiment.....	65
Figure 6.17	Gain de blancheur en fonction de la charge de molybdate	67
Figure 6.18	Peroxyde résiduel en fonction de la charge de molybdate.....	67
Figure 6.19	Effet du prétraitement sur la blancheur de la pâte	68
Figure 6.20	Gain de blancheur en fonction de la charge d' <i>o</i> -phénanthroline	70
Figure 6.21	Coordonnée b* en fonction de la charge d' <i>o</i> -phénanthroline	71
Figure 6.22	Peroxyde résiduel en fonction de la charge d' <i>o</i> -phénanthroline.....	72
Figure 6.23	Niveau de blancheur en fonction de la charge TAED	73
Figure 6.24	Niveau de blancheur en fonction de la charge d'alcali avec un système TAED/Peroxyde.....	74
Figure 6.25	Niveau de blancheur en fonction de la charge d'alcali et de la charge TAED	76

Figure 6.26 Niveau maximum de blancheur en fonction du rapport molaire de TAED/H ₂ O ₂	77
Figure 6.27 Alcali optimal en fonction du rapport molaire TAED/H ₂ O ₂	77
Figure 6.28 pH initial dans un système optimal TAED-peroxyde.....	78
Figure 6.29 Effet du pH dans un système TAED-peroxyde	79
Figure 6.30 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction dans le système TAED-peroxyde.....	80
Figure 6.31 pH final en fonction du temps de réaction dans le système TAED-peroxyde.....	80
Figure 6.32 Réaction de Dakin.....	82
Figure 6.33 Acétovanillone	82
Figure 6.34 Spectre de l'acétovanillone dans l'eau à pH= 5,5.....	84
Figure 6.35 Spectres de l'acétovanillone en milieu acide et en milieu alcalin	84
Figure 6.36 Effet du pH alcalin sur la réaction de l'acétovanillone.....	85
Figure 6.37 Effet du pH sur l'absorbance de l'acétovanillone à 343 nm.....	85
Figure 6.38 Point isobestique de l'acétovanillone à 309 nm. Hydrolyse alcaline, T°=25°C.....	87
Figure 6.39 Courbe standard de l'acétovanillone à 309 nm.....	88
Figure 6.40 Courbe standard de l'acétovanillone à 343 nm.....	88
Figure 6.41 Absorbance de l'acétovanillone en fonction du pH à 343 nm	89
Figure 6.42 Concentration d'acétovanillone en fonction du temps de réaction pour un système peroxyde	91
Figure 6.43 Courbe logarithmique de la concentration d'acétovanillone en fonction du temps pour un système peroxyde	91
Figure 6.44 <i>Concentration</i> d'acétovanillone en fonction temps dans un système TAED/peroxyde à 309 nm	93
Figure 6.45 Courbe logarithmique de la concentration d'acétovanillone en fonction temps de réaction à 309 nm dans un système TAED/peroxyde.....	94
Figure 6.46 Concentration d'acétovanillone en fonction du temps de réaction à 343 nm dans un système TAED/peroxyde.....	95
Figure 6.47 Courbe logarithmique de la concentration d'acétovanillone en fonction temps de réaction à 343 nm dans un système TAED/peroxyde.....	95
Figure 6.48 Cinétique de l'acétovanillone dans les deux systèmes	96
Figure 6.49 Constante de vitesse de l'acétovanillone dans les deux systèmes	97

Figure 6.50 Demi-vie de l'acétovanillone dans les deux systèmes d'oxydation	97
Figure 6.51 Constante de vitesse de l'acétovanillone en fonction du pH initial dans le système d'oxydation activé	99
Figure 6.52 Demi-vie de l'acétovanillone en fonction du pH initial dans le système d'oxydation activé.....	100
Figure 6.53 Effet de la température sur la vitesse de réaction de l'acétovanillone dans le système de peroxyde -TAED	102
Figure 6.54 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2mM.....	103
Figure 6.55 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM.....	104
Figure 6.56 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM.....	105
Figure 6.57 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2 mM à une température de 40°C	107
Figure 6.58 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM à une température de 40°C	107
Figure 6.59 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM à une température de 40°C	108
Figure 6.60 Acide peracétique et peroxyde résiduels en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2 mM à une température de 60°C	109
Figure 6.61 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM à une température de 60°C	110
Figure 6.62 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM à une température de 60°C	111
Figure 6.63 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2 mM.....	115
Figure 6.64 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM.....	116
Figure 6.65 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM.....	116
Figure 6.66 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 21 mM.....	117

Figure 6.67 Peroxyde résiduel en fonction du pH initial de la réaction.....	117
Figure 6.68 Absorption la lumière par un matériau homogène.....	118
Figure 6.69 Absorption la lumière par une suspension de pâte	119
Figure 6.70 Configuration d'une sphère intégrante pour déterminer la réflectance diffuse.....	119
Figure 6.71 Position de la cellule et collection de la lumière	120
Figure 6.72 Efficacité de collection versus la distance entre l'échantillon et le détecteur.....	120
Figure 6.73 Courbe standard de la pâte non blanchie à 457 nm	121
Figure 6.74 Effet du pH sur le % de transmittance ($\log (1/T)$) de la pâte.....	122
Figure 6.75 Cinétique de blanchiment d'une pâte TMP blanchie avec un système peroxyde.....	123
Figure 6.76 Cinétique de blanchiment d'une pâte TMP blanchie avec un système TAED-peroxyde.....	124
Figure 6.77 Facteurs influençant les propriétés optiques et la réversion de blancheur.....	128
Figure 6.78 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un blanchiment peroxyde.....	130
Figure 6.79 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un blanchiment TAED/peroxyde	130
Figure 6.80 Coefficient d'absorption en fonction du temps.....	131
Figure 6.81 Variation du coefficient d'absorption après 60 heures d'irradiation	132
Figure 6.82 Variation du coefficient d'absorption à 350 nm	132

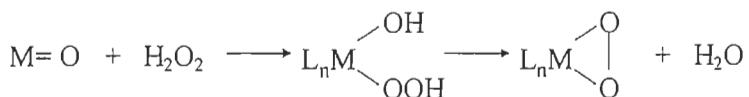
Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Niveau de blancheur pour divers types de pâte	2
Tableau 2.1	Comparaison entre diverses propriétés de pâtes.....	4
Tableau 2.2	Coût d'une étape de blanchiment au peroxyde	6
Tableau 3.1	Dissociation du peroxyde d'hydrogène	8
Tableau 3.2	Réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène	11
Tableau 4.1	Effet du molybdate sur la délignification d'une pâte kraft	20
Tableau 4.2	Variation de la réflectance en fonction de la présence de manganèse	23
Tableau 4.3	Blanchiment d'une pâte kraft avec les séquences OQ (OP_{cat})P et OQ (OP) P_{cat}	26
Tableau 4.4	Effet du TAED sur la blancheur de pâte thermomécanique.....	31
Tableau 4.5	Effet de TAED sur la blancheur à basse température.....	32
Tableau 5.1	Conditions d'un prétraitement de DTPA.....	33
Tableau 5.2	Temps de réversion dans le réacteur photochimique	43
Tableau 5.3	Produits chimiques pour la synthèse du catalyseur	45
Tableau 6.1	Ions métalliques dans la pâte.....	48
Tableau 6.2	Conditions de blanchiment en deux étapes avec la présence de chrome	49
Tableau 6.3	Niveau de blancheur en présence de chrome	50
Tableau 6.4	Niveau de blancheur avec la présence de Mn-gluconate.....	53
Tableau 6.5	Conditions modifiées d'utilisation du Mn-gluconate -	55
Tableau 6.6	Résultats du niveau de blancheur en fonction de la température et du temps de rétention.....	57
Tableau 6.7	Présence de Mg-gluconate dans le système.....	58
Tableau 6.8	Manganèse-sorbitol en présence d'oxygène.....	59
Tableau 6.9	Conditions de blanchiment avec le Mn-MeTACN.....	63
Tableau 6.10	Conditions de blanchiment avec le molybdate en deux étapes	66
Tableau 6.11	Niveau de blancheur en présence de molybdate.....	66
Tableau 6.12	Conditions de blanchiment avec l' <i>o</i> -phénanthroline	69
Tableau 6.13	Niveau de blancheur en présence d' <i>o</i> -phénanthroline.....	70
Tableau 6.14	pH dans un système de TAED-peroxyde	79

Tableau 6.15 Efficacité du blanchiment en fonction du temps de réaction	81
Tableau 6.16 Caractéristiques de l'acétovanillone.....	83
Tableau 6.17 Absorbance de l'acétovanillone à 343 et 309 nm.....	88
Tableau 6.18 Coefficient d'absorption molaire de l'acétovanillone à 343 nm en fonction du pH	90
Tableau 9.19 Ordre de réaction	92
Tableau 6.20 Constante de vitesse de l'oxydation l'acétovanillone avec le système de peroxyde activé	98
Tableau 6.21 Effet de la température sur la vitesse de réaction de l'acétovanillone dans le système de peroxyde-TAED.....	101
Tableau 6.22 Concentration de PAA, de H ₂ O ₂ et de peroxyde activé total en fonction de la charge d'alcali et de la température.....	113
Tableau 6.23 Suspension de pâte	121
Tableau 6.24 Vitesse de réaction de blanchiment avec un système TAED- peroxyde et un système peroxyde.....	125
Tableau 6.25 Lignine résiduel dans la pâte après blanchiment.....	126
Tableau 6.26 Rendement en fonction du temps de réaction avec le système TAED-peroxyde	127
Tableau 6.27 Temps d'irradiation UV	129

Liste des Équations

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}^- + \text{H}^+$	[Éq. 1].....	8
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^+$	[Eq. 2].....	8
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}\bullet + \text{H}\bullet$	[Éq. 3].....	8
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}\bullet$	[Éq. 4].....	8
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{OOH}^- + \text{H}_2\text{O}$	[Éq. 5].....	9
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OOH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	[Éq. 6].....	9
$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$	[Éq. 7].....	10
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\bullet$	[Éq. 8].....	11
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OOH}\bullet$	[Éq. 9].....	11
$\text{OOH}\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}\bullet$	[Éq. 10].....	11
$\text{H}\bullet + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	[Éq. 11].....	11
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	[Éq. 12].....	11
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OOH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 \uparrow$	[Éq. 13].....	11
$2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}^{++}} \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	[Éq. 14].....	12
$f(R_\infty) = k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$	[Éq. 15].....	14
$k_\lambda = 2 \varepsilon_\lambda c$	[Éq. 16].....	14
$s = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right]$	[Éq. 17].....	15
$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_B + R_H}{R_H R_0} + R_B$	[Éq. 18].....	15
$\Delta k = S_i f(R_\infty)_i - S_i f(R_\infty)_i$	[Éq. 19].....	15



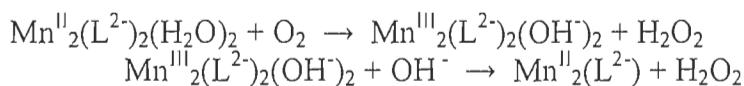
$\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{U}, \text{Th}$
 $\text{L} = \text{py}, \text{HMPA}, \text{pic}, \text{pico}, \text{Cl}, \text{C}_2\text{O}_4$ etc.

[Éq. 20]..... 18



$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$
 $\text{L} = \text{OOCCF}_3, \text{OOCCH}_3, \text{OH}$

[Éq. 21]..... 18



[Éq. 22]..... 23

$$\text{C} = (\text{W}_1 - \text{W}_2) \times 100 / \text{W}_3$$

[Éq. 23]..... 33

$$\text{Siccité de la pâte, \%} = 100 (\text{W}_1' - \text{W}_2') / (\text{W}_1 - \text{W}_2)$$

[Éq. 24]..... 34

$$\text{Cendre (\%)} = 100 * \text{poids de cendre} / \text{pâte séchée}$$

[Éq. 25]..... 39

$$\text{Lignine résiduelle, \%} = 100 (\text{W}_1 + \text{W}_2) / (\text{W}_3 + \text{W}_4)$$

[Éq. 26]..... 46

$$\text{Lignine, \%} = \text{A} 100 / \text{W}$$

[Éq. 27]..... 47

$$\text{Lignine (acide soluble), g} = \text{A V} / 110$$

[Éq. 28]..... 47

$$\text{Rendement, \%} = 100 (\text{C}_2\text{W}_2 / \text{C}_1\text{W}_1)$$

[Éq. 29]..... 47

$$\text{Alcali optimal, \%} = 12,4 \text{ T} + 0,76$$

[Éq. 34]..... 78

$$\text{A}_l = \varepsilon_A l C_A + \varepsilon_B l C_B = \varepsilon l (C_A + C_B) = \text{constante}$$

[Éq. 35]..... 86

$$\text{A}_{309 \text{ nm}} = 7.1 \text{ C}$$

[Éq. 36]..... 89

$$\text{A}_{343 \text{ nm}} = 21 \text{ C}$$

[Éq. 37]..... 89

$$\text{C} = \text{A}_{343 \text{ nm}} / \varepsilon_{343 \text{ nm, pH}}$$

[Éq. 38]..... 89

$$\text{C} = {}^\circ \text{C} e^{-k t}$$

[Éq. 39]..... 92

$$\text{r} = -d\text{C} / dt = k\text{C}$$

[Éq. 40]..... 92

$$\ln \text{C} = -k t + \ln {}^\circ \text{C}$$

[Éq. 41]..... 92

$$\ln \text{C} = -0,0032 t - 2,12$$

[Éq. 32]..... 93

$C = 0,12e^{-0,0032t}$	[Éq. 43]..... 93
$C = 0,12e^{-0,34t}$	[Éq. 44]..... 94
$\ln C = -0,342 t - 2,12$	[Éq. 45]..... 94
$C = 0,12e^{-0,345t}$	[Éq. 46]..... 94
$\ln C = -0,34 t - 2,12$	[Éq. 47]..... 94
$\text{HOOAc} \rightleftharpoons \text{OOAc}^{-1} + \text{H}^+$	[Éq. 48]..... 99
$K_a = [\text{H}^+] [\text{OOAc}^{-1}] / [\text{HOOAc}]$	[Éq. 49]..... 99
$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}]$	[Éq. 50]..... 99
$\text{pH} = pK_a + \log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}]$	[Éq. 51]..... 99
$\log (C/C') = \log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}^{-1}] = \text{pH} - pK_a$	[Éq. 52]..... 99
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}$	[Éq. 53]..... 112
$\text{H}_3\text{C-CO-OOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C-COO}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	[Éq. 54]..... 114
	[Éq. 55]..... 114
	[Éq. 56]..... 117
$-dI / dx = k I_x$	[Éq. 57]..... 118
$\ln (I/I_0) = -kl$	[Éq. 58]..... 118
$\log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon l C$	[Éq. 59]..... 118
$I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + \dots + I_i$	[Éq. 60]..... 119
$\text{Log} (1/T) = 0.1748 C + 0.7784$	[Éq. 61]..... 121
$\log (1/T) = 0.028 \times (\text{pH}) + 0.83$	[Éq. 62]..... 122

$v = -dC / dt = kC$	[Eq. 63]..... 123
$C = ^oC e^{-kt}$	[Eq. 64]..... 123
Ou $\ln C = -kt + \ln ^oC$	[Eq. 65]..... 123
$\ln C' = -4 \times 10^{-5} t - 0.04$	[Eq. 66]..... 123
$\ln C' = -3.3 \times 10^{-3} t - 0.1$	[Eq. 67]..... 124

Liste des abréviations

ATPPC	Association technique des pâtes et papiers du Canada
CIE L* a* b*	Le système de références pour quantifier les changements de couleur, les axes indiquent les transformations de couleur. L'axe a* mesure les changements du rouge au vert; L'axe b* mesure les changements du bleu au jaune; l'axe L* correspond à la luminosité
DTPA	Agent chélatant, le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique
DTPMPA	Agent chélatant, le sel polysodique de l'acide diéthylènetriaminepentaméthylènephosphonique
G	Gain de blancheur
G/P	Rapport gain de blancheur/peroxyde consommé
G/P/t	Efficacité de blanchiment : gain de blancheur / % peroxyde consommé / temps (heure)
ISO	International Standard Organization
PAA	Acide peracétique
PBPT	Papier blanchi avec le peroxyde en présence de TAED
PCTM	Pâte chimicothermomécanique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTM	Pâte thermomécanique
R _b	Réflectivité de l'échantillon sur fond blanc
R ₀	Réflectivité sur fond noir
R _w	Réflectivité du fond blanc de référence
UV	Ultraviolet

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Utilisation des pâtes mécaniques

Pour accroître l'utilisation des pâtes mécaniques, on se doit d'améliorer sa qualité d'impression, ses propriétés mécaniques, sa propreté mais surtout son niveau de blancheur et sa stabilité [1]. Dans le blanchiment des pâtes mécaniques, l'effet recherché est une modification sélective des groupements chromophores [2] présents dans les constituants du bois [3] qui occasionnent la réversion de blancheur de la pâte sous l'effet de la chaleur et de la lumière. La lignine [4,5] est la principale source de cette réversion. Les réactions utilisées ne doivent pas éliminer la lignine mais plutôt la modifier. En principe, les groupements chromophores ou leucochromophores peuvent être modifiés par l'application sur la pâte d'un agent réducteur ou oxydant. Le sulfite, l'hydrosulfite ou dithionite et le borohydrure sont les principaux agents utilisés pour réduire ces groupements [6,7]. Le peroxyde d'hydrogène est actuellement, le seul agent commercial utilisé pour le blanchiment oxydant [8] des pâtes mécaniques.

Dans le cadre de cette thèse, mes travaux ont porté plus précisément sur l'utilisation d'activateur du peroxyde d'hydrogène dans le blanchiment des pâtes thermomécaniques. Les résultats escomptés devraient nous permettre d'accroître le niveau de blancheur tout en réduisant le temps et la température de réaction.

1.2 Blanchiment des pâtes mécaniques

Le blanchiment des pâtes mécaniques par le peroxyde d'hydrogène est un procédé aujourd'hui largement utilisé, dont les conditions de mise en œuvre sont parfaitement définies. Les gains de blancheur obtenus varient suivant la charge en peroxyde d'hydrogène et peuvent atteindre jusqu'à vingt points (Figure 1.1), de sorte que des pâtes mécaniques de blancheur 80% [9] peuvent être préparées avec des conditions économiquement satisfaisantes. Pour que les pâtes mécaniques puissent entrer en quantité plus importante dans la composition de papiers plus blanc, cela en remplacement partiel de la pâte chimique, il est absolument nécessaire que leur niveau

de blancheur soit supérieur aux niveaux actuels: 83-84% ISO pour une pâte de résineux et 87% ISO pour une pâte de feuillu. Le tableau 1.1 présente les niveaux de blancheur de différentes pâtes et de leur utilisation dans les papiers ou cartons [10].

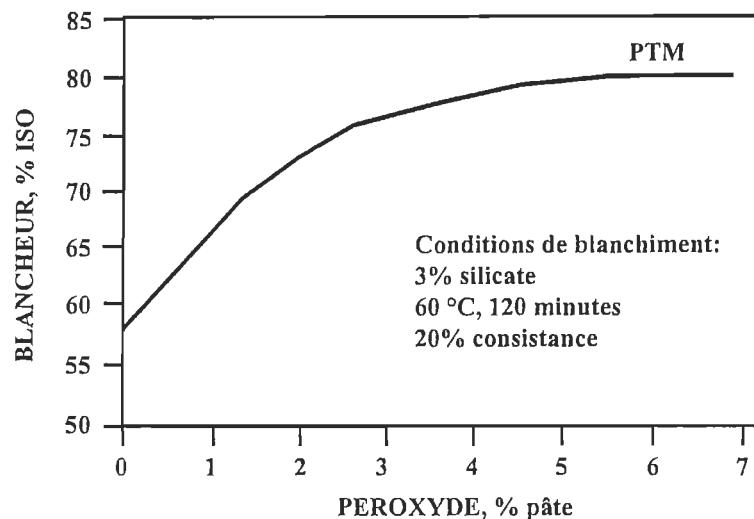


Figure 1.1 Blancheur de la pâte en fonction la charge de peroxyde

Tableau 1.1 Niveau de blancheur pour divers types de pâte

Blancheur %GE	Pâte mécanique	Pâte bisulfite	Sulfite neutre	Soda	Kraft	Papiers
15-30			NB (NH ₄)		NB	Cartons
40-50		NB (NH ₄)	NB (Ca, Na)	NB		
55-65	NB	NB (Ca, Na)	SB	SB	SB	Journal
70-85	SB	SB	FB		FB	Papiers couché
87-93		FB		Super B		Papiers fins
95-98		Super B				Cartons blancs Tissus

NB: écrue; NB (base); SB: Mi-blanchie; FB: Blanchie; Super B: super blanchie

Le problème du niveau de blancheur et de la faible stabilité [11] de cette blancheur sont les deux obstacles majeurs à une plus grande utilisation des pâtes mécaniques. Une diminution la consommation du peroxyde est également un facteur car le prix du peroxyde 39,10\$ (1% H₂O₂ appliqué sur la pâte) comparativement à l'hydrosulfite qui est de 20,22\$. L'étude entreprise dans le cadre de cette thèse de doctorat vise à améliorer

l'efficacité du peroxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment en utilisant des activateurs.

Chapitre 2 - Problématique

2.1 Pâte mécanique

Le principe de fabrication des pâtes mécaniques consiste en l'action d'une contrainte de cisaillement sur le bois afin de l'échauffer. Ce frottement provoque une augmentation de la pression vapeur. La lignine se ramollit alors (130- 150°C) et les fibres peuvent se séparer. Le cisaillement du bois est provoqué par une meule abrasive, par le frottement des rondins ou par les disques d'un raffineur. Au Canada, le raffinage demeure de nos jours le procédé le plus utilisé.

Le rendement des pâtes mécaniques se situe aux environs de 90% contrairement à 50% pour la pâte chimique. Les fibres résultants de ce mode de fabrication sont courtes (les fibres sont endommagées lors du défibrage) et demeurent enrobées de lignine. On utilise ces pâtes dans les produits sanitaires (tissu), absorbants, le carton, le papier journal et les magazines. Chacune de ces applications a des qualités spécifiques qui requièrent des fabrications "sur mesure". On recherche selon le grade des propriétés d'absorption, ou bien de l'opacité, des qualités d'impression, ou de la résistance mécanique.

Même si elle permet une meilleure opacité, un bouffant plus élevé et une bonne imprimabilité du papier, il n'en demeure pas moins que la fibre mécanique ne peut être blanchie à des niveaux de blancheur aussi élevés que la pâte chimique. La présence de la lignine la rend également vulnérable au phénomène de jaunissement. Le tableau 2.1 montre les diverses compositions et propriétés des pâtes de celles-ci [12].

Tableau 2.1 Comparaison entre diverses propriétés de pâtes

	Rendement écrue, %	Lignine %	Cellulose %	Hémicellulose %	Longueur de rupture km	Déchirure mN m ² /g
Mécanique de meule	95	27	42	31	2.5	40
Thermomécanique	90	27	42	31	3.52	45
Sulfite acide écrue	55	6	71	17	9.5	70
Kraft écrue	50	4	79	17	11.5	130

La figure 2.1 [13] montre qu'au cours de la prochaine décennie, la croissance de la consommation du papier sera plus élevée pour les papiers fins en Amérique du Nord. De 25 millions de tonnes métrique/année au cours des années en 1992, elle atteindra environ 35 millions de tonnes métriques/années en 2007. Si les fabricants de pâtes mécaniques veulent prendre une part du marché de la pâte chimique, la pâte mécanique se doit d'atteindre des niveaux de blancheur supérieurs aux niveaux actuels avec une réversion de blancheur minimum.

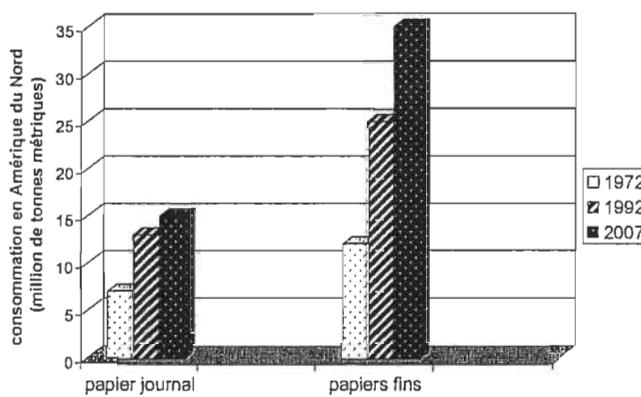


Figure 2.1 Croissance de la consommation papier en Amérique du Nord

Théoriquement, la chimie du peroxyde d'hydrogène ne limite pas le blanchiment des pâtes mécaniques. Des études [14] ont démontré que le taux de blancheur a tendance à plafonner quand la concentration en peroxyde augmente et ce, particulièrement à des concentrations de peroxyde supérieures à 10%. Le peuplier étant une espèce facile à blanchir, il est possible d'atteindre une blancheur de 86% ISO sur une pâte mécanique de meule dont la blancheur initiale est de 58,5%.

En pratique, par contre, on utilise une charge de peroxyde d'hydrogène entre 1 et 5% avec un temps de rétention de 120 à 240 minutes. Pour une pâte thermomécanique de 75% sapin- 25% épinette, le niveau de blancheur qui peut être atteint avec une charge de peroxyde de 1.0% est d'environ 74% ISO. Actuellement, le coût du peroxyde d'hydrogène est élevé, le tableau 2.2 présente une évaluation des coûts d'une étape de blanchiment au peroxyde [15].

Tableau 2.2 Coût d'une étape de blanchiment au peroxyde

Coût d'une étape de blanchiment au peroxyde			
Coûts des produits chimiques		Concentration	\$US/kg
DTPA		40%	1,1243
Silicate de sodium		41°Be	0,2216
Sulfate de magnésium		100%	0,3968
Hydroxyde de sodium		50%	0,3472
Peroxyde d'hydrogène		50%	0,7551
Concentration des différents constituants de la liqueur de blanchiment			
DTPA	0,20	0,20	0,20
Silicate de sodium	3,00	3,00	3,00
Sulfate de magnésium	0,05	0,05	0,05
Hydroxyde de sodium	1,66	2,06	2,36
Peroxyde d'hydrogène	1,00	2,00	3,00
Coût d'une étape de blanchiment à différentes concentrations de peroxyde			
DTPA, \$US/tonne de pâte sèche	5,62	5,62	5,62
Silicate de sodium, \$US/tonne de pâte sèche	6,65	6,65	6,65
Sulfate de magnésium, \$US/tonne de pâte sèche	0,20	0,20	0,20
Hydroxyde de sodium, \$US/tonne de pâte sèche	11,53	14,30	16,39
Peroxyde d'hydrogène, \$US/tonne de pâte sèche	15,10	30,20	45,31
TOTAL du coût de blanchiment, \$US/tonne de pâte sèche	39,10	56,98	74,16

Le problème relatif au niveau de blancheur des pâtes mécaniques constitue certes un obstacle à une plus grande utilisation de ces pâtes, mais il faut également tenir compte également de sa faible stabilité de blancheur. Notre étude porte donc sur une étape de blanchiment au peroxyde en présence d'activateurs, nos objectifs étant de réduire la consommation peroxyde, la tendance au jaunissement, la température et le temps de réaction; autrement dit accroître l'efficacité du peroxyde.

Chapitre 3 - Peroxyde d'hydrogène

3.1 Groupements chromophores

Dans une pâte mécanique, les constituants du bois (lignine, cellulose, hémicellulose, extractibles) n'ont été que très légèrement modifiés au cours du défibrage mécanique et se retrouvent donc pratiquement intact dans la pâte. Les groupements fonctionnels qui sont responsables de la coloration de la lignine et des extraits sont présentés à la figure 3.1 [16].

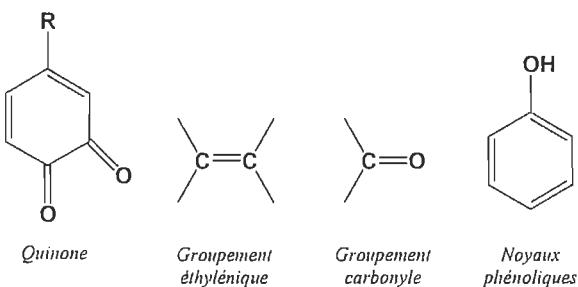


Figure 3.1 Groupements chromophores de la lignine

Les possibilités de conjugaison (Figure 3.2) [16] qui peuvent exister entre chacun de ces groupements font de la lignine un système hautement chromophorique dont la nature et l'intensité varient suivant l'espèce végétale et le traitement subi par la pâte.

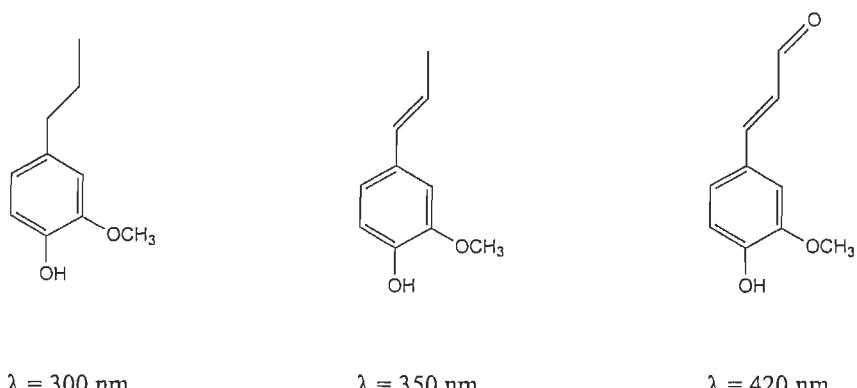


Figure 3.2 Influence de la conjugaison sur la coloration de la lignine

Le blanchiment consiste donc à attaquer les groupements chromophores sans entraîner la solubilisation la lignine. On peut réaliser pour cela des réductions ou des oxydations

localisées sur les groupements décrits précédemment. Industriellement les réactions d'oxydation sont réalisées par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin ($\text{pH} > 10$) et les réactions de réduction par l'hydrosulfite de sodium en milieu acide ($\text{pH} 4.7$).

Dans le présent travail, nous ne nous intéresserons qu'au blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.

3.2 Chimie du blanchiment au peroxyde

Dans le processus de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, l'anion perhydroxyle (OOH^-), produit naturellement par dissociation (Tableau 3.1), est considéré comme l'élément actif de blanchiment dans les systèmes alcalins contenant du peroxyde d'hydrogène [17].

Tableau 3.1 Dissociation du peroxyde d'hydrogène

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}^- + \text{H}^+$	[Éq. 1]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^+$	[Eq. 2]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}\bullet + \text{H}\bullet$	[Éq. 3]
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}\bullet$	[Éq. 4]

Cet anion s'attaque aux chaînes latérales carbonylées de la lignine. Cette réaction est en compétition avec la réaction de noircissement de la pâte causée par les ions OH^- et l'oxygène. Ces deux éléments produisent des quinones (composés chromophores) par oxydation des noyaux phénoliques.

Par contre, l'anion perhydroxyle peut réagir avec ces quinones formant des acides carboxyliques ou des quinones hydroxylées, ce qui diminue l'effet des réactions de noircissement. La formation de quinones se produit aussi lors du vieillissement des pâtes surtout lorsqu'elles sont exposées aux radiations UV. Ce type de coloration de la pâte dû au vieillissement est connu sous le nom de réversion de blancheur.

Bien que l'anion perhydroxyle soit normalement présent à l'équilibre avec le peroxyde d'hydrogène non dissocié (équation 1), il est possible d'en contrôler la formation en agissant sur le pH (équation 5) et la température (Figure 3.3) [17].

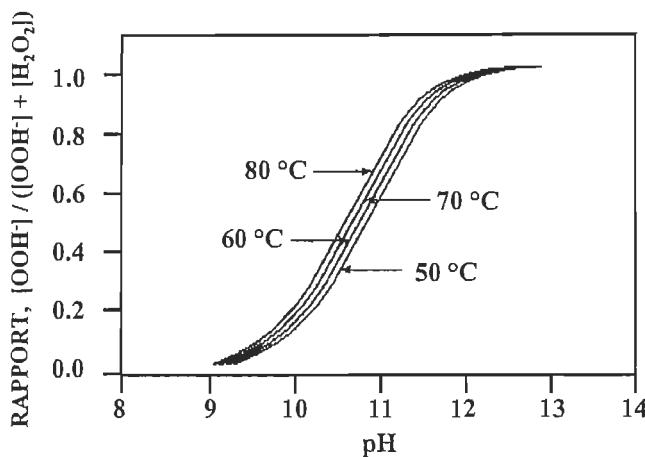
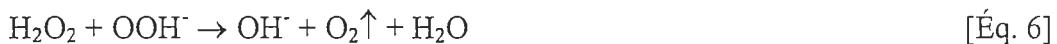


Figure 3.3 Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures.

L'ajout d'une source alcaline à une solution de peroxyde force l'équilibre vers la partie droite de l'équation 1, ce qui produit l'anion OOH^- . En augmentant la température du système, on accélère le taux de formation de l'anion perhydroxyle. Il importe de noter que la formation de l'anion OOH^- possède une très grande vitesse. De fait, les anions formés peuvent réagir avec les molécules de peroxyde d'hydrogène non dissociées, ce qui entraîne la décomposition des deux réactifs comme l'illustre l'équation 6 [18].

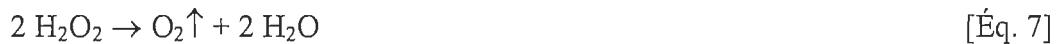


La figure 3.3 illustre bien le fait que la décomposition maximale doit avoir lieu à 50 % de la dissociation, ou encore lorsque le pH est égal au pK de la réaction dissociation. À un pH de 10,5, moins de 10 % du peroxyde total se trouvent sous forme d'anion perhydroxyle OOH^- . Lorsque le pH atteint 12,5, le peroxyde est ionisé en anion perhydroxyle à 95 %. C'est pour cette raison (c'est-à-dire, pour contrôler la décomposition l'anion perhydroxyle et du peroxyde non-dissocié) qu'il est recommandé

d'établir un pH inférieur à 11,5, généralement entre 10,8 et 11,2 pour le blanchiment de la pâte mécanique. Cette valeur du pH doit être diminuée à haute température de blanchiment. Lors de la réaction blanchiment, le pH diminue à cause des réactions d'oxydation des chromophores (coniféraldéhyde, etc.) qui produisent des acides carboxyliques [19].

3.2.1 Décomposition du peroxyde

La forte réactivité du peroxyde d'hydrogène constitue à la fois un atout et un inconvénient en matière de blanchiment. En raison du degré élevé de réactivité du peroxyde d'hydrogène avec d'autres éléments et composés chimiques, il est difficile de limiter le nombre de réactions parallèles. La réaction décomposition générale (équation 7) est l'une de celles sur lesquelles il faut exercer un certain contrôle, car la production d'oxygène peut provoquer le noircissement de la pâte [18].



Par exemple, durant le blanchiment des pâtes mécaniques, la réaction qui produit l'anion perhydroxyle (OOH^-) est en compétition avec les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec les métaux de transition présents dans la pâte. Les réactions de décomposition sont amplifiées du fait que les métaux décomposent le peroxyde de manière catalytique, tel que représentées par les équations 8 et 9 du tableau 3.2. De plus, les espèces radicalaires (équations 3 et 4 du Tableau 3.1) et les anions perhydroxyles eux-mêmes peuvent réagir avec les molécules de peroxyde d'hydrogène non dissociées pour former de l'oxygène (équations 10 et 13). Ces réactions de décomposition éliminent le peroxyde avant qu'il n'ait pu être dissocié en anion perhydroxyle pour participer à la réaction de blanchiment. Il est donc important d'éliminer les métaux pour stabiliser la liqueur de blanchiment. La vitesse de décomposition du peroxyde dépend du type d'ions métalliques, du pH et de la température. La décomposition catalytique avec les ions métalliques est accentuée à pH alcalin [20]. Les étapes d'élimination des métaux sont donc importantes pour assurer le succès et l'efficacité du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques.

Tableau 3.2 Réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène

$H_2O_2 + M^{2+} \rightarrow M^{3+} + OH^- + OH\bullet$	[Éq. 8]
$H_2O_2 + M^{3+} \rightarrow M^{2+} + H^+ + OOH\bullet$	[Éq. 9]
$OOH\bullet \rightarrow O_2 + H\bullet$	[Éq. 10]
$H\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O$	[Éq. 11]
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	[Éq. 12]
$H_2O_2 + OOH\bullet \rightarrow OH^- + O_2 \uparrow$	[Éq. 13]

Il existe deux moyens d'éliminer ou de réduire l'effet des métaux durant le processus de blanchiment au peroxyde:

- 1) en stabilisant la liqueur de blanchiment avec du silicate
- 2) ou en prétraitant la pâte avec des agents chélatants.

Dans le cadre de nos travaux, nous n'évaluerons pas l'effet du silicate ou de l'agent séquestrant (DTPA), nous utiliserons les concentrations recommandées par les études antérieures et nous effectuerons pour tous nos essais un prétraitement.

3.2.2 Facteurs influençant le blanchiment

Avec un blanchiment au peroxyde, il est possible d'obtenir des gains de blancheur allant jusqu'à 20 points et d'atteindre un maximum de blancheur de 80 %ISO et ce, avec une perte de rendement maximale de 1 %. Plusieurs facteurs influencent le blanchiment au peroxyde:

- 1) Consistance de la pâte
- 2) Temps de rétention

- 3) Température
- 4) Alcali total
- 5) Prétraitement
- 6) Stabilité de liqueur de blanchiment
- 7) Procédé de mise en pâte
- 8) Espèce de bois

Dans tous nos travaux, le peroxyde d'hydrogène est notre blanchiment de référence. Pour faciliter notre expérimentation nous avons utilisé une consistance moyenne (12%), une pâte thermomécanique de sapin-épinette, une charge de peroxyde appliquée de 3%, un temps de rétention d'une heure et une température de 70°C.

Dans le blanchiment d'une pâte mécanique avec du peroxyde d'hydrogène, l'étape du prétraitement est d'une grande importance, elle vise à éliminer la plus grande partie des métaux de transition présents dans la pâte ou l'eau de dilution.



L'agent chélatant le plus utilisé est le sel pentasodique de l'acide pentaacétiquediéthylénetriamine (DTPA) ou le sel polysodique de l'acide diéthylénetriaminepentaméthylénephosphonique (DTPMPA). Ces produits sont commercialement disponibles, et ils sont les plus efficaces pour séquestrer les ions manganèse [18]. La quantité d'agent chélatant dépend de chaque système et du procédé de blanchiment. On note que la quantité utilisée dans la plupart des systèmes est d'environ 0,25 % par rapport à la pâte sèche dans le prétraitement. De façon générale en usine, l'agent chélatant est ajouté à une concentration de 0,2 à 0,8 % par rapport à la pâte sèche à une consistance de 3 à 5%, le pH se situant entre 4,0-6,0 pendant une période de 5 minutes à la température ambiante.

La figure 3.4 montre l'effet du prétraitement au DTPA sur le niveau de blancheur et la consommation peroxyde dans un procédé de blanchiment d'une pâte mécanique [18].

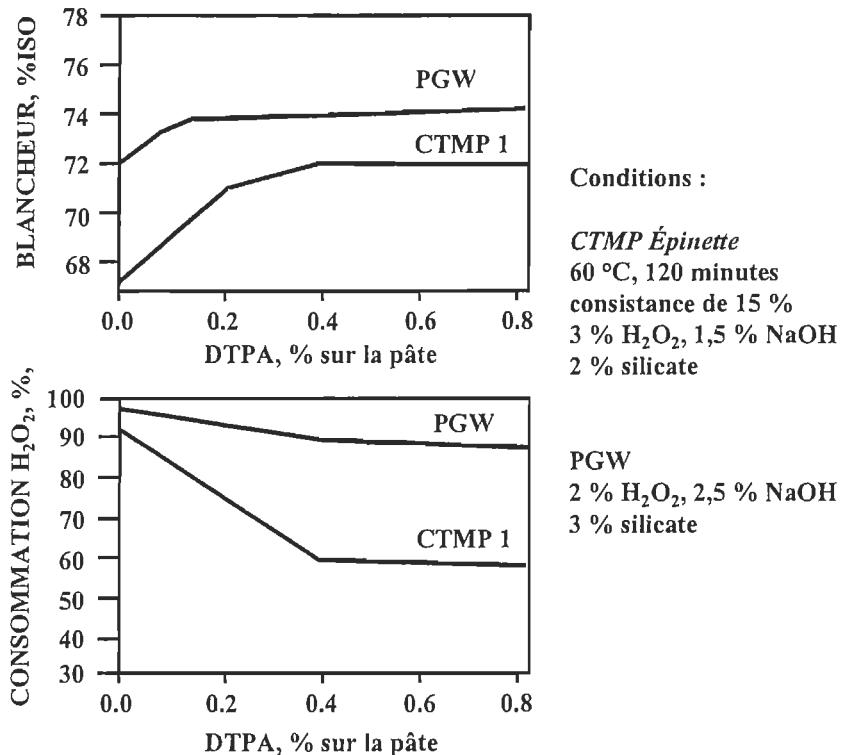


Figure 3.4 Effet du prétraitement au DTPA sur le niveau de blancheur et la consommation peroxyde.

3.3 Réversion blancheur

Pour chacun des activateurs étudiés, nous avons utilisé les meilleurs résultats pour évaluer la cinétique de réversion blancheur des chromophores demeurant sur la feuille.

3.3.1 Théorie de Kubelka Munk

Il existe une relation qui lie la réflectance et la concentration des chromophores présents dans une feuille, c'est la fonction de rémission de Kubelka et Munk, $f(R_\infty)$, tel que représenté par l'équation 15 [18]. Cette fonction permet d'étudier les milieux diffusants à condition que les zones hétérogènes de l'échantillon soient petites comparativement avec son épaisseur et que la réflexion spéculaire (R_s) soit négligeable, ce qui est le cas pour le papier. On considère alors l'échantillon comme un empilement de couches qui peuvent simultanément absorber ou diffuser la radiation électromagnétique.

$$f(R_\infty) = k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad [\text{Éq. 15}]$$

où: R_∞ = réflectance mesurée d'une feuille d'épaisseur infinie
 k = coefficient d'absorption de la lumière
 s = coefficient de diffusion de la lumière

Le coefficient d'absorption k est proportionnel à la concentration en chromophores. Il permet donc de suivre les variations de la concentration en chromophores lors de l'analyse cinétique. Le coefficient k est donné par l'équation 16 qui est une relation similaire à la loi de Beer-Lambert.

$$k_\lambda = 2 \varepsilon_\lambda c \quad [\text{Éq. 16}]$$

où: λ = Longueur d'onde donnée en nm.
 ε = coefficient d'extinction Beer-Lambert
 c = concentration de l'absorbant (chromophore)

Dans le cas où plusieurs chromophores sont présents à une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption k sera fonction la somme des absorptions de chaque chromophore

Selon l'équation 16, k pourrait suivre les variations de R_∞ à condition que le coefficient de diffusion (s) soit constant. Mais ce qui n'est pas le cas. Il y a deux raisons à cela:

- la diffusion (s) est fonction la qualité de la surface du papier. Si suite à un traitement chimique ou physique, la surface des fibres est altérée, cela a automatiquement des répercussions sur la diffusion. Donc, on ne peut comparer différents échantillons sur la simple mesure de la réflectance, on doit tenir compte des changements qui surviennent dans la constante de diffusion [21].
- les chromophores comme les *o*-quinones se forment suite à l'irradiation ultraviolette. Mais comme l'intensité du rayonnement diminue à mesure que l'on pénètre plus profondément dans la feuille, jusqu'à devenir nulle pour une feuille très épaisse, il y a donc un gradient de concentration en chromophores produits.

Donc, pour déterminer k , qui est directement relié à la concentration des chromophores, il faut connaître la valeur de (s) . Ce coefficient peut-être déterminé expérimentalement en prenant le spectre d'une feuille très mince transmettant la lumière sur fond noir R_0 de réflectivité connue. Il a été démontré que dans ces conditions, le coefficient de diffusion représenté par l'équation 17 dans laquelle (w) est le grammage de la feuille mince, R_0 la réflectivité sur fond noir et R_∞ la réflectivité sur feuille épaisse [42].

$$S = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right] \quad [\text{Éq. 17}]$$

Cette façon de procéder demande l'utilisation à la fois d'une feuille mince et d'une feuille épaisse, qui doivent être produites dans les même conditions. Pour contourner cette difficulté, la méthode qui sera utilisée, prévoit deux spectres sur une même feuille mince, l'un sur un fond noir comme ci haut et l'autre sur un fond blanc de réflectivité (R_w) connue. Le fond blanc est fait d'une poudre de polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui est compactée à raison de 1 g/cm³ de façon à en faire une pastille de 6 mM.

À partir l'équation 18, nous pouvons calculer la réflectance que posséderait une feuille si elle était d'épaisseur infinie. Dans cette équation, (R_b) est la réflectivité de l'échantillon sur fond blanc, (R_0) la réflectivité sur fond noir et (R_w) la réflectivité du fond blanc connue.

$$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_b + R_w}{R_w R_0} + R_b \quad [\text{Éq. 18}]$$

Dans ce type d'étude spectroscopique, les résultats sont présentés selon la variation du coefficient d'absorption (Δk) par rapport à sa valeur initiale. Il est en effet plus simple de suivre la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps que de suivre le coefficient lui-même. Le Δk est calculé à partir de l'équation 19 où l'indice (i) signifie initiale et (t) signifie après traitement. Un Δk positif signifie une augmentation la quantité de chromophores absorbant à une longueur d'onde donnée, et une diminution implique la disparition ceux-ci.

$$\Delta k = S_i f(R_\infty)_i - S_t f(R_\infty)_t \quad [\text{Éq. 19}]$$

Chapitre 4 - Catalyseurs ou activateurs du peroxyde

Le blanchiment par voie catalytique est l'une des avenues qui peut permettre d'augmenter l'efficacité d'un blanchiment au peroxyde d'hydrogène d'une pâte mécanique. Diminuer la consommation de produits chimiques, de l'énergie utilisée et de la charge des effluents sont les principaux paramètres visés pour accroître l'efficacité.

Dans le domaine des détergents, on utilise déjà l'activation du peroxyde pour oxyder les tâches de saleté sur les tissus [22,23]. Des travaux d'activation du peroxyde ont également été effectués dans le domaine de la délignification des pâtes chimiques [24,25] et du blanchiment de ce type de pâte [26,27].

Suite à ces travaux dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques, dans le cadre de cette thèse, nous avons évalué la possibilité d'utiliser ce type de catalyseurs dans le domaine du blanchiment des pâtes mécaniques. Les catalyseurs étudiés sont les suivants:

- 1) Système de peroxy-métal (molybdène),
- 2) Métaux de transition
 - A) Métaux de transition
 - B) Complexes de métaux de transition
- 3) Activateur organique
 - C) Ortho-phénanthroline
 - D) Tétraacétyléthylène diamine (TAED).

4.1 Système peroxy-métal

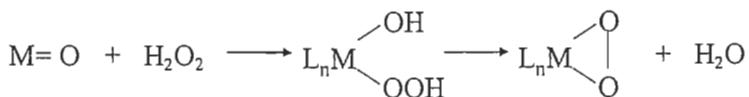
Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont relativement stables, l'activation du peroxyde par la présence de métaux de transition vise à convertir le peroxyde dans des espèces plus réactives [28]. Cette activation peut se produire:

1. En faisant réagir le peroxyde avec des ions métalliques afin de générer des peroxy métal ou des hydroperoxy. Les principaux métaux utilisés sont le Ti (IV), le V (V), le Mo (VI), le W (VI) (tous de type d^0) ou le Pd (II) et le Pt (II) (type d^8). La présence de ces métaux permet d'accroître le caractère électrophile ou nucléophile des peroxygènes.
2. En utilisant le peroxyde comme donneur d'oxygène afin de produire des espèces "métal-oxo" hautement réactives. Cette propriété est à la base des systèmes biomimétiques, le Fe (II), le Ru (II) et le Mn (II) ont été les plus étudiés au cours des quinze dernières années. Le *tert*-butylhydroperoxyde et l'hydroperoxy-sulfate sont les donneurs ayant obtenus les meilleurs résultats, le peroxyde étant limité dans ces applications. Les polyoxométallates qui peuvent être générés par le peroxyde, sont devenus une classe de "métal-oxo" fort prometteuse dans le domaine de l'oxydation.
3. Par la décomposition du peroxyde avec des couples redox comme le Fe (II)/Fe (III) ou le Ti (III)/Ti (IV). Ces couples redox sont à la base des systèmes bien connus Fenton et Udenfriend. Ces systèmes sont difficilement utilisables dans le domaine du blanchiment des pâtes car ils produisent des radicaux libres OH[•] qui sont des oxydants non sélectifs.

Les « peroxy-métal » sont générés par le peroxyde hydrogène en présence de métaux de transition, ils sont une des voies pour la synthèse de composés oxydés. La synthèse de complexe « peroxy-métal » peut s'effectuer comme suit:

1 Avec les premiers métaux de transition:

Les complexes peroxy-métal sont généralement synthétisés des oxydes correspondants par la dissolution directe du peroxyde aqueux en présence de ligands auxiliaires appropriés.



$\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{U}, \text{Th}$
 $\text{L} = \text{py}, \text{HMPA}, \text{pic}, \text{pico}, \text{Cl}, \text{C}_2\text{O}_4$ etc.

[Éq. 20]

2 Avec les derniers métaux transition:

La synthèse exploite généralement la propriété «acide doux» du peroxyde d'hydrogène. La réaction est considérée comme un échange acide-base.



$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$
 $\text{L} = \text{OOCCF}_3, \text{OOCCH}_3, \text{OH}$
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{N}_3$

[Éq. 21]

Beaucoup de complexes peroxy-métal ont été caractérisés structurellement. Par contre, la situation est tout à fait différente dans les deux classes des complexes présentées ci-dessus. Une grande variété de complexes peroxyo d^0 ont été caractérisées structurellement, mais dans le cas des derniers métaux de transition, aucune structure cristalline des complexes hydroperoxyo n'a été enregistrée jusqu'ici.

Le complexe *peroxyo-oxygène* est différent selon que l'oxygène est attaché à la sous-couche d'énergie d^0 du métal de transition ou à la sous-couche d^8 des derniers métaux de transition. La distinction entre le complexe peroxyo-métal nucléophile et le complexe de peroxyo-métal électrophile pour l'activation dioxygène a été étudié par Sheldon et Kochi [29]. Les résultats montrent que lors d'une réaction avec un substrat organique, le rôle électrophile et nucléophile des peroxydes dans le système est inversé selon le type de métal transition impliqué pour favoriser le transfert d'oxygène.

Suite à ces résultats, il est donc prévisible que, selon le substrat à oxyder, une des deux classes de catalyseur (d^0 ou d^8 métal de transition) sera efficace pour provoquer la réaction. La figure 4.1 montre la réactivité des deux classes de catalyseur [29].

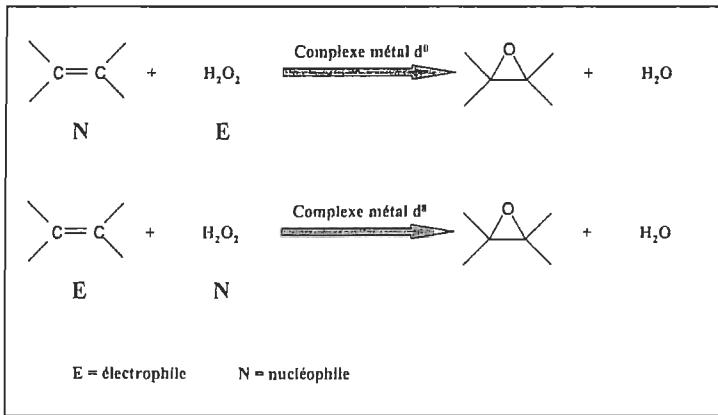


Figure 4.1 Caractère nucléophile et électrophile du peroxyde

Les complexes les plus typiques montrant le comportement électrophile dans l'oxydation d'un substrat organique sont ceux du molybdène et du tungstène.

4.1.1 Système peroxy–Molybdène

Le molybdène, sous forme d'ion molybdosilicate ou de molybdate dans une étape de blanchiment au peroxyde en milieu acide (pH 2–5), peut augmenter significativement la délignification et la sélectivité du peroxyde d'hydrogène comparativement à une étape conventionnel de peroxyde alcalin [24]. Une étape peroxyde catalysée avec du molybdène (P_m), peut facilement être incluse dans une séquence de blanchiment existante avec un faible investissement. Une étape P_m permet [30]:

- l'augmentation de la délignification
- la stabilité de la blancheur et une blancheur finale plus élevée
- la diminution de la consommation de produits chimiques
- une viscosité plus élevée des pâtes après le blanchiment

Les sels d'acide molybdosilicique ou le molybdate de sodium réagissent avec le peroxyde pour former des peroxyomolybdates (Figure 4.2). Le complexe diperoxo formé en milieu acide possède la forme suivante [24]:

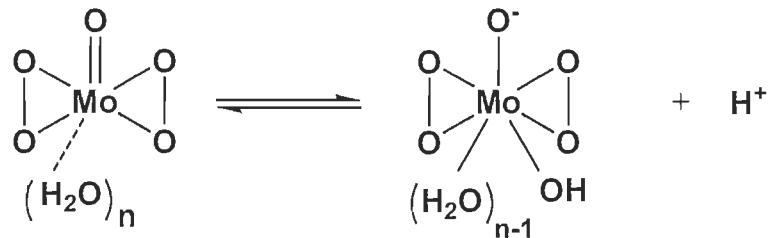


Figure 4.2 Complexe peroxyomolybdate

Ces types de catalyseur sont des produits commerciaux. Le tableau 4.1 montre l'effet du complexe molybdate de sodium/peroxyde sur la délignification d'une pâte kraft en milieu acide. Les résultats nous montrent qu'en présence de molybdate, le gain de délignification est de 10 points comparativement à 3 points pour un procédé sans molybdate. Les travaux de Puhan [31] ont montré que ce type de catalyseur peut être utilisé en milieu alcalin. Les résultats qu'ils ont obtenus, nous montrent une diminution l'indice kappa de 22,3 à 5,9 en présence de catalyseur et de 22,3 à 8,7 sans catalyseur. Le niveau de blancheur de la pâte kraft de feuillu a été augmenté de 4 points en présence de catalyseur.

Tableau 4.1 Effet du molybdate sur la délignification d'une pâte kraft

	NaMoO ₄ ppm par pâte	Mo / H ₂ O ₂	Résiduel de H ₂ O ₂ (% par pâte)	Indice kappa*	Viscosité, cp*
Sans traitement	-	-	-	29,0	20,1
Traitement à pH 5	0	0	1,95	26,0	19,0
	25	0,0002 / 1	1,80	25,4	18,0
	50	0,0004 / 1	1,45	24,1	17,6
	100	0,0008 / 1	1,20	22,0	17,5
	500	0,004 / 1	0,7	19,5	15,4

Conditions: 12 % consistance, 85°C, 2 h, 0,4 % Na₅DTPA, 2% peroxyde, pH initial 5, pH final 4,4 - 4,9

*après l'extraction alcaline

Dans le cadre de notre étude nous évaluerons l'efficacité du molybdate de sodium comme activateur de peroxyde dans le blanchiment d'une pâte thermomécanique.

4.2 Métaux de transition

Dans le domaine de la chimie papetière, les métaux de transition comme le fer, le manganèse et le cuivre ont, en milieu alcalin, des effets négatifs sur la délignification (oxygène) et le blanchiment (peroxyde). Pendant une délignification à l'oxygène, les métaux de transition présents dans le système peuvent provoquer une diminution du taux de délignification et une perte de viscosité de la pâte. La décomposition du peroxyde catalysée par les métaux de transition est bien connue dans le domaine du blanchiment des pâtes. Pour diminuer ou éliminer cette décomposition, des agents comme le DTPA, l'EDTA, le sulfate de magnésium et le silicate de sodium sont ajoutés au procédé.

Il y a très peu de travaux qui montrent l'effet positif que peut apporter la présence de métaux de transition durant la délignification. L'introduction de magnésium dans une délignification à l'oxygène permet d'accélérer celle-ci et de réduire la dégradation des glucides. Les métaux de transition, comme le chrome [32] ont des effets positifs sur le niveau de blancheur d'une pâte mécanique d'eucalyptus (Figure 4.3).

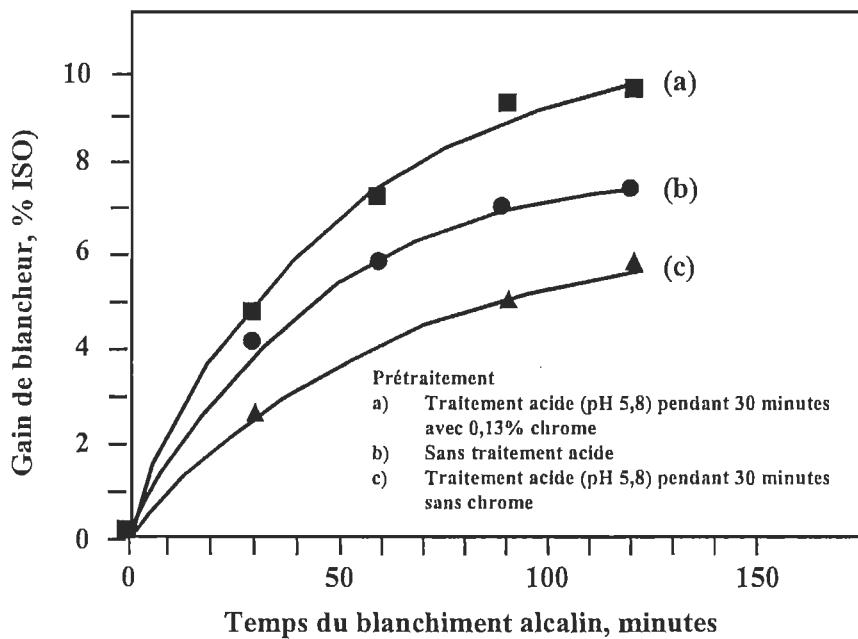


Figure 4.3 Gain de blancheur en fonction du temps en présence de chrome.

Le blanchiment d'une pâte mécanique d'eucalyptus doit par contre, comporter une étape acide et une étape alcaline. Le chrome doit être présent dans l'étape acide du procédé [32]. Les conditions utilisées sont:

- 1) consistance de la pâte: 1 %
- 2) charge de peroxyde: 6%.
- 3) température de réaction : 50°C,
- 4) traitement acide de 30 minutes à pH 5,8
- 5) traitement alcalin de 120 minutes à pH 11.

La présence de chrome (Figure 4.4) dans l'étape acide permet d'accroître le niveau de blancheur [32].

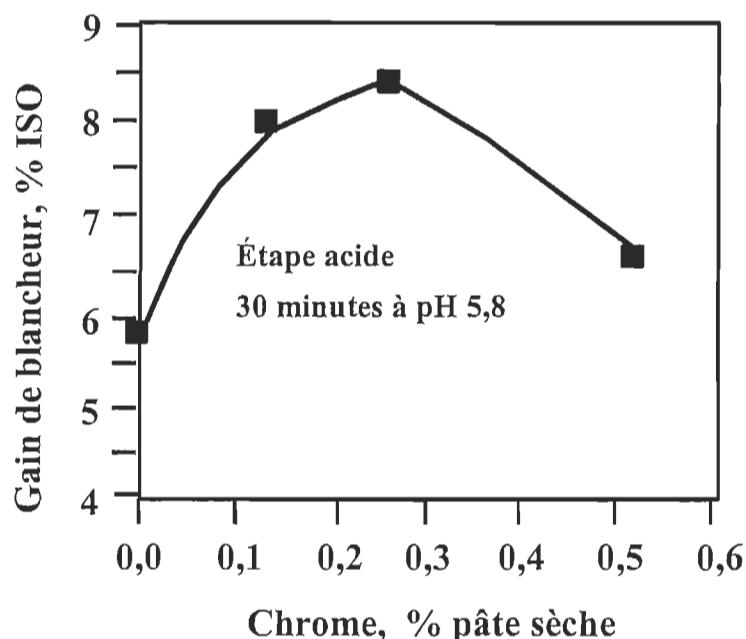


Figure 4.4 Effet de la concentration de chrome sur le gain de blancheur.

4.2.1 Complexes de métaux de transition

Les catalyseurs de type manganèse-polyl, comme les complexes de gluconate sont actuellement utilisés dans le domaine des détergents [33]. Leur efficacité a été démontrée pour l'enlèvement de tâches de vin ou de thé sur les tissus. Les conditions de réaction utilisées étaient:

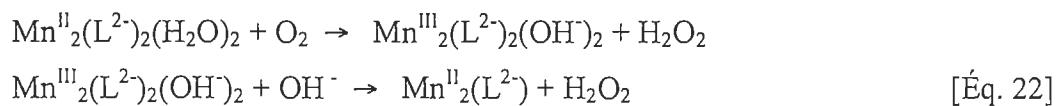
- 1) Température de réaction : > 40 °C
- 2) Concentration de manganèse : 0,005 % à 0,2 % en poids
- 3) Concentration de peroxyde : 5 % à 30% en poids.
- 4) pH de la réaction : 9 - 12
- 5) Temps de réaction : 15 minutes

Le tableau 4.2 montre la variation de la réflectance apportée par la présence de manganèse lors du blanchiment d'un tissu [33].

Tableau 4.2 Variation de la réflectance en fonction de la présence de manganèse

Mn, ppm	Δ Réflectance
0,0	1,6
0,6	7,2
1,0	9,6
1,5	11,1
2,0	11,8
2,4	8,1

Les résultats de l'oxydation de composés organiques avec le peroxyde ont montré que ce type de catalyseur transfert, dans un milieu alcalin, de l'oxygène au peroxyde [33].



La figure 4.5 montre l'oxydation de l'hydrazine en présence d'oxygène catalysé par un complexe sorbitol de manganèse. La présence du complexe permet la formation du peroxyde nécessaire à l'oxydation.

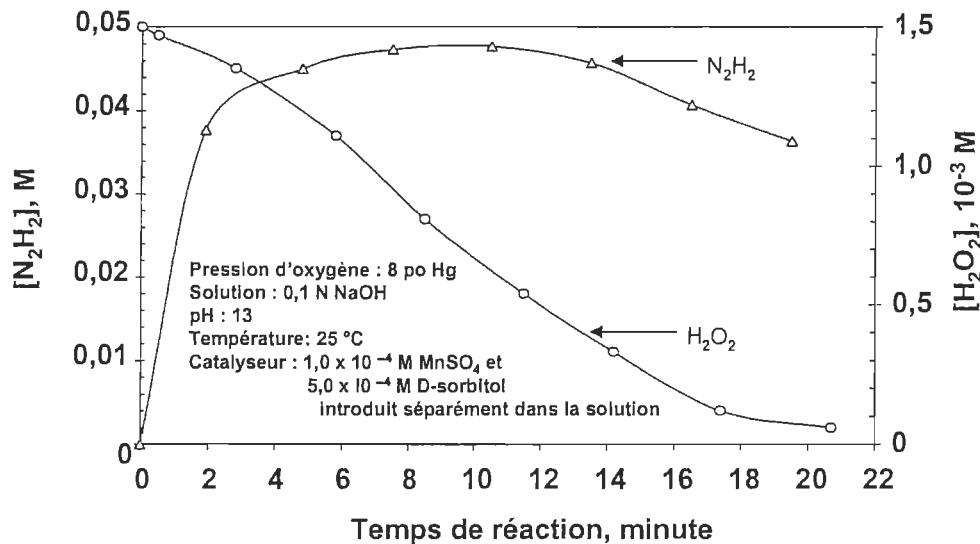


Figure 4.5 Oxydation de l'hydrazine en milieu alcalin catalysée par le complexe sorbitol de manganèse.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons évalués deux types de complexe à base de manganèse:

- Complexe manganèse - sorbitol
- Complexe manganèse – gluconate



Le complexe de coordination du manganèse métallique ($\text{Mn}^{IV}{}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2(\text{PF}_6)_2$) est relativement nouveau dans le domaine de la catalyse [34], il est actuellement utilisé dans les détergents pour la lessive (Figure 4.6).

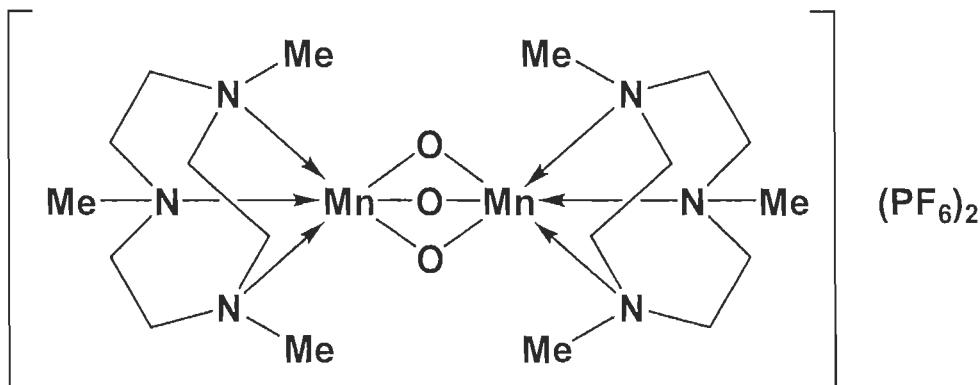


Figure 4.6 Complexé de coordination du manganèse métallique ($\text{Mn}^{IV}{}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2(\text{PF}_6)_2$)

Il possède les mêmes avantages que les complexes de manganèse/sorbitol utilisés dans le blanchiment au peroxyde. Il a, par contre, une meilleure activité catalytique vis à vis le blanchiment avec le peroxyde à basse température (10°C à 40°C) [35].

Cette possibilité favorise une économie d'énergie et une diminution de la détérioration des fibres textiles. Les conditions d'utilisation sont tirées du domaine des détergents:

- 1) Température: 40°C
- 2) Concentration de manganèse: 10^{-6} à 10^{-5} mol/L
- 3) Concentration de peroxyde: 8,6 mmol/L,
- 4) pH initial: 10,5
- 5) Temps: 30-60 minutes

On peut également utiliser ce type de catalyseur pour l'oxydation par le peroxyde de molécules organiques tel que les oléfines, les alcools, les éthers aromatiques et certaines teintures.

L'inconvénient actuel de son utilisation est qu'il doit être synthétisé, on ne le retrouve pas commercialement. Malgré une synthèse compliquée, le catalyseur a été utilisé dans une séquence de blanchiment d'une pâte kraft comportant une étape de blanchiment au peroxyde (Tableau 4.3).

Les travaux de Hage [35], nous montrent que le manganèse de valence + 4 ne réagit pas avec le peroxyde en milieu alcalin, mais réagit avec le composé sous forme de trace. Le Mn^{4+} est donc réduit à Mn^{3+} qui par la suite est réoxydé en Mn^{4+} par le peroxyde. Dans le domaine papetier, l'utilisation de ce type de catalyseur peut servir à oxyder la lignine présente dans la pâte.

Les travaux de Cui et ses collaborateurs [36] ont montré qu'ils est possible d'oxyder des composés modèles de la lignine tel que le 1-(3,4-diméthoxyphényl)éthanol (Figure 4.7) et le 1-(3,4-diméthoxyphényl)prop-1-ène (Figure 4.8).

Tableau 4.3 Blanchiment d'une pâte kraft avec les séquences OQ (OP_{cat})P et OQ (OP) P_{cat}

Stage	OP_{cat}	OP	P	P_{cat}
Prétraitement	OQ	OD	OQ (OP_{cat})	OQ (OP)
Concentration du catalyseur, ppm	20	-	-	20
Temps de réaction, minutes	80	160	240	240
Peroxyde résiduel, %	19,6	51,8	63,0	47
Indice kappa	5,0	6,1	4,3	4,2
Blancheur, %ISO	78,6	73,2	87,1	87,4
Viscosité, mL/g	897	924	810	835
Délignification, %	58,0	48,7	-	-

OP: 2% H_2O_2 , 2% NaOH, 0,05% DTPMPA, 0,25% $MgSO_4$ P: 3% H_2O_2 , 2,25%NaOH, 0,05% DTPMPA, 80 °C.

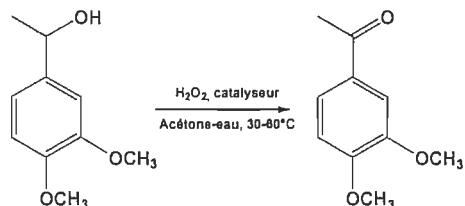


Figure 4.7 Oxydation catalysée du 1-(3,4-diméthoxyphényl)-éthanol

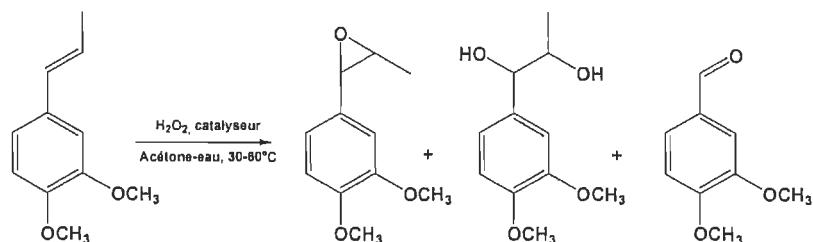


Figure 4.8 Oxydation catalysée du 1-(3,4-diméthoxyphényl)prop-1-ène

4.3 Activateur organique

4.3.1 *O*-phénanthroline

L'*o*-phénanthroline (Figure 4.9) est considéré comme un activateur du peroxyde en milieu alcalin. Les travaux de Babkin [26], dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques, ont montré qu'il est possible d'accroître le niveau de blancheur. L'*o*-phénanthroline peut également être efficace dans la délignification d'une pâte [37], comparativement à une étape conventionnelle à l'oxygène.

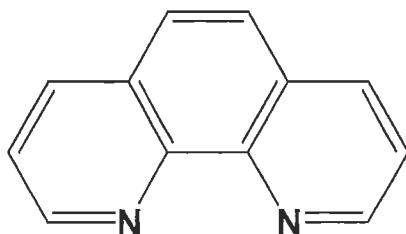


Figure 4.9 Structure de l'*o*-phénanthroline

On peut constater que pour atteindre un même niveau de blancheur, l'utilisation de ce type de catalyseur permet de:

- 1) diminuer le temps de rétention
- 2) diminuer la température à laquelle la réaction est effectuée
- 3) diminuer la charge de peroxyde

Une charge de 0,05 à 0,5% d'*o*-phénanthroline permet d'augmenter le niveau de blancheur de la pâte de 3 à 5% ISO. En présence d'*o*-phénanthroline comme catalyseur dans une séquence Q-Pc, une blancheur de 75-78% ISO de la pâte peut être obtenue avec une charge de 3-4% en peroxyde (Figure 4.10). Sans catalyseur, ce niveau de blancheur est obtenu avec une charge de peroxyde supérieur à 6%.

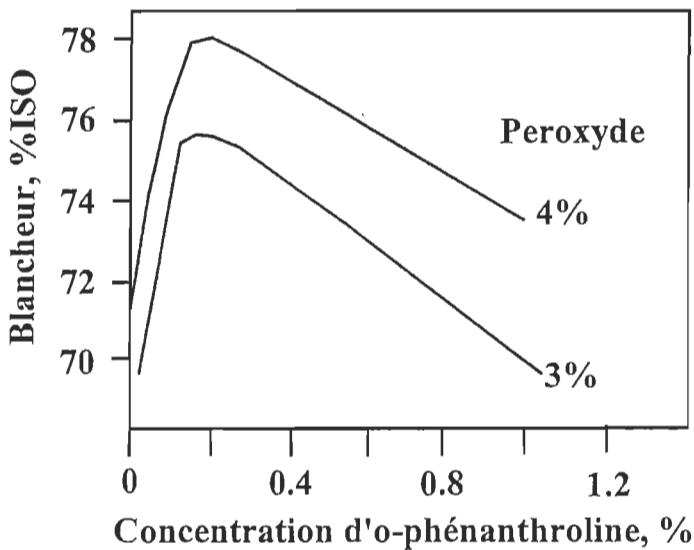


Figure 4.10 Effet de la charge d'*o*-phénanthroline sur la blancheur de la pâte

Aucun mécanisme n'explique véritablement l'effet de l'*o*-phénanthroline sur le peroxyde, on suppose que l'activation s'effectue par le transfert d'un électron singulet ou par le transfert de deux électrons [38,39]. La figure 4.11 présente les deux mécanismes de transfert d'électron, en présence d'un donneur d'électron comme l'*o*-phénanthroline, de la réaction électrophile du peroxyde qui peut activer le transfert d'un électron singulet.

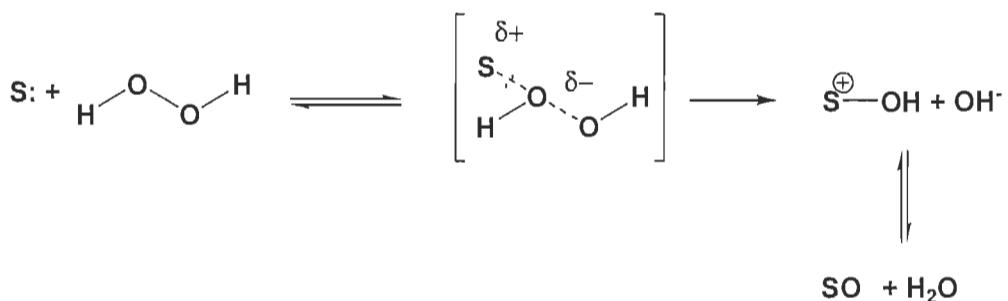
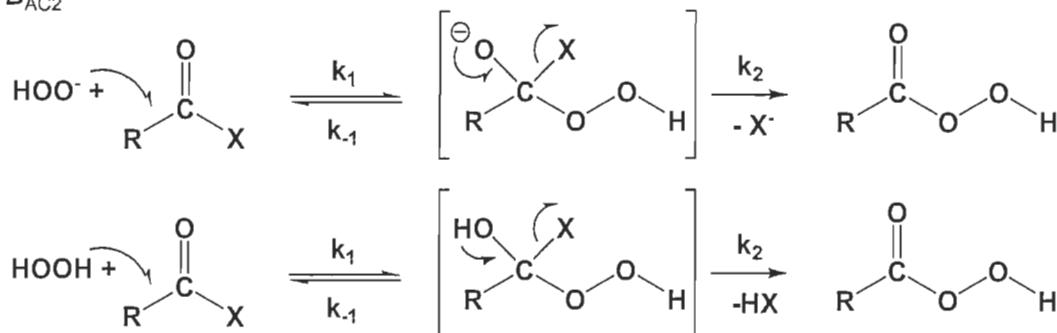


Figure 4.11 Mécanisme de transfert d'électrons – Déplacement S_N2 sur le lien O-O du peroxyde d'hydrogène

4.3.2 Tétraacétyléthylène diamine (TAED)

Une des voies la plus fréquemment utilisée pour l'activation du peroxyde et qui n'implique pas les métaux de transition consiste à produire un peroxyacide RC(O)OOH , par une réaction de substitution nucléophile sur un composé portant un carbone insaturé (carbonyle). La figure 4.12 représente les deux types de substitution nucléophile [40].

Type $\text{B}_{\text{AC}2}$



Type $\text{A}_{\text{AC}2}$

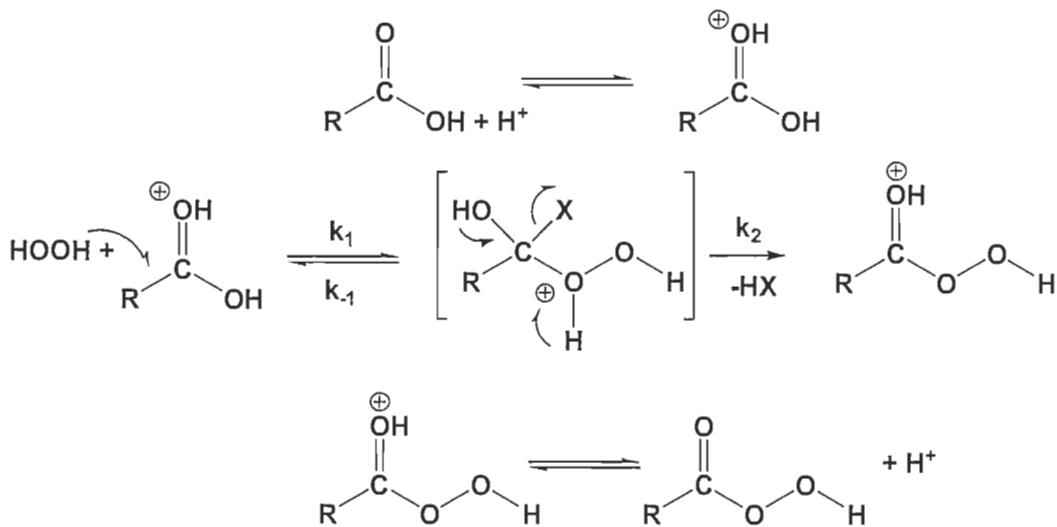


Figure 4.12 Mécanisme d'addition/élimination de déplacement nucléophile dans la réaction sur un carbonyle par le peroxyde d'hydrogène

La décomposition des peroxyacides qui se produit par la variation du pH et la température de réaction sont une voie d'activation du peroxyde.

Le tétraacétyléthylènediamine (TAED) est un des activateurs commerciaux du peroxyde fortement utilisé dans les détergents [22]. Il est considéré comme le précurseur de l'acide peracétique (Figure 4.13):

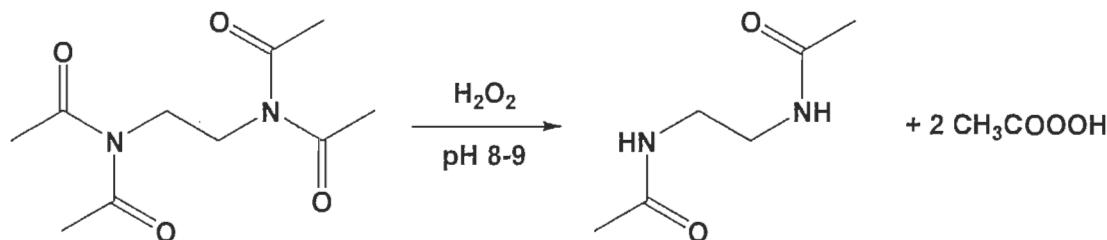


Figure 4.13 Synthèse de l'acide peracétique à partir du TAED

L'acide peracétique est un oxydant puissant, avec un pouvoir d'oxydation 10^5 plus rapide que le peroxyde d'hydrogène, son pK_a est environ 8,2 [40]. Le maximum de décomposition l'acide peracétique est à pH 8,3 et le niveau de blancheur maximum de tissu se situe au même pH [41].

La formation d'oxygène singulet (Figure 4.14) joue donc un rôle important dans le processus de blanchiment du tissu pendant le lavage. La présence d'EDTA dans le système TAED/ H_2O_2 , diminue la décomposition des deux espèces de peroxyde [42].

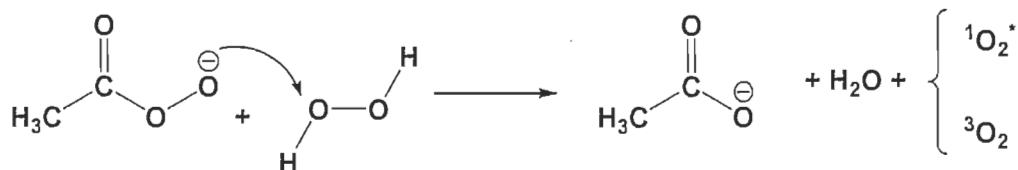


Figure 4.14 Formation d'oxygène singulet par l'acide peracétique

Les travaux de Leduc et coll. [43, 44] sur l'activation du peroxyde avec le TAED dans le blanchiment de pâte mécanique (PTM) montre une diminution du niveau de blancheur en présence de TAED à moyenne consistance (18%) et à haute température. Le tableau 4.4 présente les résultats obtenus à une température de 70°C à moyenne consistance.

Tableau 4.4 Effet du TAED sur la blancheur de pâte thermomécanique

	Blancheur % ISO	pH initial	pH final
Peroxyde + TAED (poudre)	69,6	8,5	4,9
Peroxyde + TAED (solution)	68,6	7,5	4,8
Peroxyde	75,3	10,6	8,2

L'augmentation du rapport alcali total permet d'accroître le niveau de blancheur. Ils ont démontré qu'un rapport de 1,5 permet d'augmenter le niveau de blancheur de 69,6 à 72,5 % ISO. Le temps de réaction en présence de TAED est plus rapide : après 5 minutes, un niveau de blancheur de 74 % est atteint, alors qu'après 15 minutes le niveau blancheur diminue (Figure 4.15).

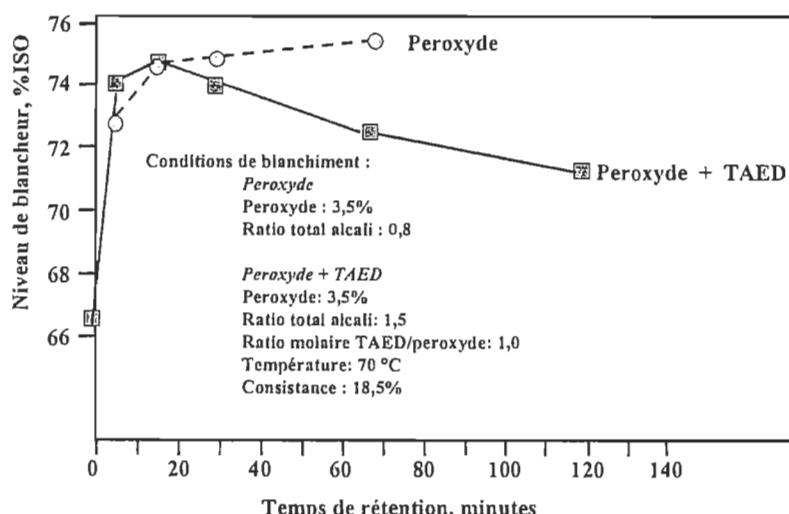


Figure 4.15 Effet du TAED sur le temps de rétention.

Par contre, à basse température (40°C), ils ont montré que l'ajout de TAED peut être bénéfique sur le niveau de blancheur (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 Effet de TAED sur la blancheur à basse température

Paramètres	Peroxyde	Peroxyde +	Peroxyde +
	Une étape	TAED	TAED
		Une étape	Deux étapes
Blancheur, %ISO	72,4	75,7	75,9
L*	93,61	95,00	95,03
A*	-1,53	-2,42	-2,30
B*	10,23	9,99	9,88
Peroxyde consommé, %	2,03	-	-
Peroxyde résiduel, %	1,97	0,06	0,34
Acide peracétique consommé, %	-	8,61	3,30
Acide peracétique résiduel, %	-	0,20	0,28
TAED additionné, %	-	8,05	3,90

Conditions

Peroxyde une étape: peroxyde: 4,0%, ratio total alcali: 0,83

Peroxyde une étape + TAED et peroxyde deuxième étape + TAED (peroxyde: 4,0%, ratio total alcali: 1,5, ratio molaire TAED/peroxyde: 0,3), température 40°C, consistance 12%, temps 67,5 minutes

Chapitre 5 - Méthodologie expérimentale

5.1 Blanchiment

5.1.1 Pâte thermomécanique

La pâte thermomécanique de bois résineux (sapin - épinette) provenait de la compagnie de Kruger de Trois-Rivières. La pâte a été prétraitée par une solution DTPA, les conditions de prétraitement sont présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Conditions d'un prétraitement de DTPA

Paramètres	Conditions
Consistance de la pâte, %	3
DTPA, %	0,5
Température, °C	60
Temps, minutes	30

5.1.1.1 Consistance de la pâte

La détermination de la concentration la pâte a été déterminée selon la méthode standard D.16 de l'ATPPC. La concentration en pâte se définit comme: la masse anhydre de matière en suspension dans 100 grammes de pâte et se détermine par gravimétrie. La consistance de la pâte est calculée selon l'équation :

$$C = (W_1 - W_2) \times 100 / W_3 \quad [\text{Éq. 23}]$$

Où : C est la consistance de pâte, W_1 est la masse anhydre de fibres et du papier filtre (g), W_2 est la masse anhydre du papier (g) et W_3 est la masse initiale humide de la pâte à filtrer (g).

5.1.1.2 Siccité

La détermination la masse sèche a été effectuée selon la norme standard A.2 de l'ATPPC. Un échantillon de 0,5 g de pâte sèche est pesé précisément dans une bouteille tarée. Puis les bouteilles sont introduites dans un four pendant une heure à 105°C. Suite à cette période de chauffage, les bouteilles sont introduites dans un dessiccateur pendant 30 minutes.

La siccité de la pâte est calculée selon l'équation :

$$\text{Siccité de la pâte, \%} = 100 \frac{(W_1' - W_2')}{(W_1 - W_2)} \quad [\text{Éq. 24}]$$

où W_1 est le poids de la bouteille avec la pâte humide avant chauffage, W_2 est le poids de la bouteille tarée avant son introduction dans le four; W_1' est le poids de bouteille avec la pâte sèche après son introduction dans le four, W_2' est le poids de la bouteille tarée après son introduction dans le four.

5.1.2 Blanchiment à moyenne consistance

5.1.2.1 Procédé conventionnel en laboratoire

Nos essais ont été effectués à une consistance moyenne comprise entre 10 et 18 %. La pâte a été mélangée avec les agents de blanchiment dans un sac de polyéthylène, le sac est scellé après avoir extrait l'air, puis introduit dans un bain thermostaté pendant une période de rétention. À la fin du temps de rétention, la pâte est pressée pour en extraire un aliquot de la liqueur résiduelle. La pâte est diluée à une consistance de 1 % avec de l'eau déminéralisée.

Cette suspension fibreuse est ensuite neutralisée à un pH de 5,5 avec une solution de métabisulfite de sodium à 20 %. Lorsque la pâte est neutralisée, elle est filtrée. La figure 5.1 représente schématique la procédure expérimentale que nous avons utilisée lors de nos essais.

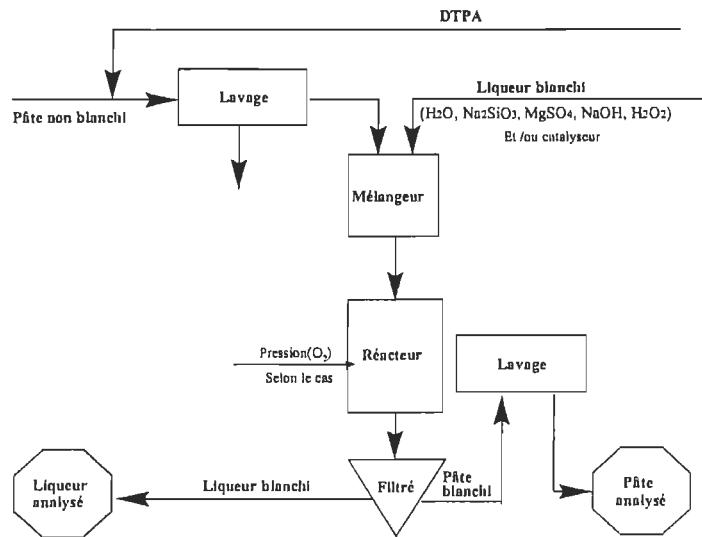


Figure 5.1 Blanchiment d'une pâte mécanique avec le peroxyde d'hydrogène

5.1.2.2 Blanchiment sous pression d'oxygène

Pour les essais nécessitant une pression d'oxygène, nous avons utilisé un réacteur pressurisé. La figure 5.2 représente le système de réacteur pressurisé. La pâte est mélangée avec les agents de blanchiment dans le réacteur qui est immergé dans le bain thermostaté.

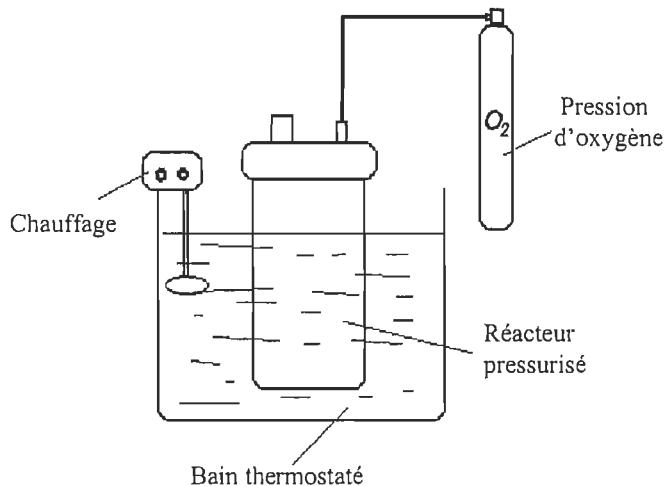


Figure 5.2 Système de blanchiment pressurisé

La quantité d'oxygène introduite est contrôlée par un régulateur de pression d'oxygène. Après le blanchiment, la pâte est traitée comme le procédé conventionnel de blanchiment dans un sac de polyéthylène.

5.1.3 Blanchiment à basse consistance

Nos séries d'expériences ont été effectuées à une consistance de 1%. La figure 5.3 représente le système de réacteur utilisé pour nos essais à la basse consistance.

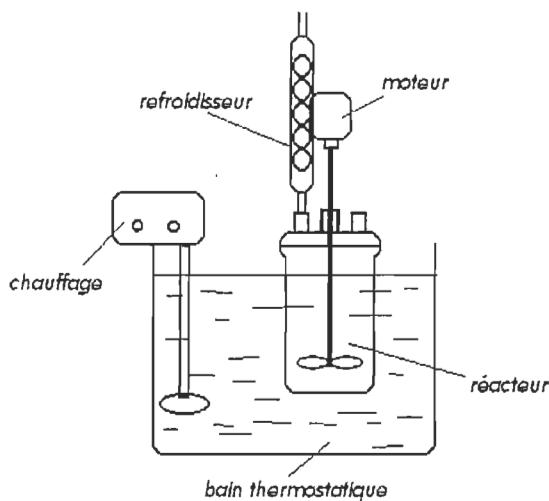


Figure 5.3 Système de blanchiment à basse consistance

La pâte est mise en suspension dans le réacteur avec de l'eau déminéralisée, le réacteur est chauffé jusqu'à la température de réaction. Les agents de blanchiment sont introduits dans le réacteur, après la réaction, la pâte blanchie est traitée comme précédemment.

5.2 Propriétés optiques

L'appareil utilisé pour déterminer les propriétés optiques des feuilles est le Technibrite micro TB-1C. La notion de luminosité est associée aux mesures de réflectance de la lumière par un échantillon d'épaisseur infini à 457 nm. Le degré de blancheur est une mesure relative de surface. La norme standard E.1 de l'ATPPC a été utilisée pour déterminer les coordonnées de couleur.

5.2.1 Système de Lab Hunter et CIE L* a* b*

Si les mesures de réflectance ont l'avantage de donner rapidement des renseignements sur les changements optiques avant ou après blanchiment, il ne nous donne aucune indication sur la nature de ces changements.

Le système de références CIE L* b* a* permet de quantifier les changements de couleur. Tout comme le phénomène de perception de la lumière, le système CIE L* a* b* est tridimensionnel et il peut être représenté selon les coordonnées cartésiennes comme le montre la figure 5.4. Les axes indiquent les transformations de couleur. L'axe a* mesure les changements du rouge (-) au vert (+), tandis que b* ceux du bleu (-) au jaune (+) et l'axe L* correspond à la luminosité.

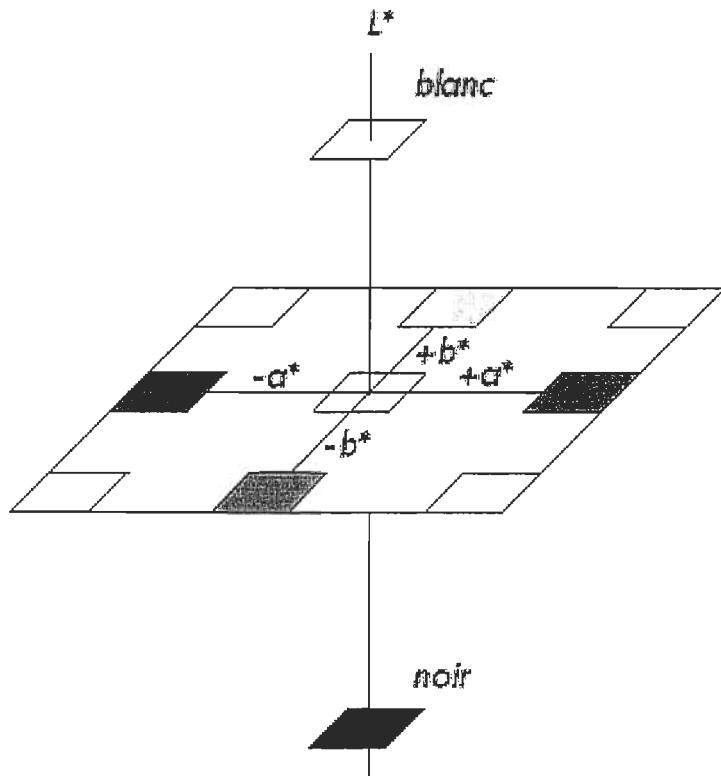


Figure 5.4 Coordonnées de couleur dans le système CIE L* a* b*

5.3 Peroxyde résiduel et acide peracétique résiduel

5.3.1 Peroxyde

La consommation réelle de peroxyde d'hydrogène est définie comme étant la différence entre la charge introduite et la quantité résiduelle. La quantité résiduelle est déterminée par dosage iodométrique.

Le dosage du peroxyde d'hydrogène s'effectue à 25°C en milieu acide (H_2SO_4 2 N) avec une solution de thiosulfate 0,1 N. Le temps de réaction est de 12 minutes à partir de l'ajout du KI.

5.3.2 Acide peracétique en présence de peroxyde

Principe du dosage

Pour déterminer les concentrations en acide peracétique et en peroxyde d'hydrogène d'une solution, deux dosages par une solution de thiosulfate 0,1 N doivent être effectués. Les conditions des dosages sont:

- Dosage de l'acide peracétique à 0°C en milieu acide sulfurique 0,5 N, la durée du dosage étant de 1 minute maximum. Dans ces conditions (basse température et acidité moyenne), seul le peracide réagit avec le KI. La réaction du peroxyde d'hydrogène est très lente et peut être négligée.
- Dosage du peroxyde d'hydrogène à 25°C en milieu H_2SO_4 2 N, le temps de réaction étant de 12 minutes à partir de l'ajout du KI. Dans ces conditions, l'acide peracétique et le peroxyde d'hydrogène réagissent totalement avec le KI.

Avant d'entreprendre les dosages, il est important de réfrigerérer l'eau déminéralisée et les réactifs de dosage : KI, $Na_2S_2O_3$ et H_2SO_4

Pour refroidir la solution à 0°C, des sachets de glaçons d'eau déminéralisée doivent être disponibles.

5.4 Détermination du contenu en ions métalliques de la pâte

5.4.1 Détermination du contenu en cendres des pâtes

Peser 3 g de pâte séchée à l'air dans un creuset, introduire la pâte et le creuset dans un four à 575°C pendant 60 minutes pour obtenir le contenu en cendre de pâte. On transfert par la suite le creuset et les cendres dans un dessiccateur pendant 45 minutes pour permettre le refroidissement. Le creuset et les cendres sont pesés et le pourcentage en cendres de la pâte est calculé comme suit :

$$\text{Cendre (\%)} = 100 * \text{poids de cendre} / \text{pâte séchée} \quad [\text{Éq. 25}]$$

5.4.2 Solubilisation des cendres

On solubilise les cendres dans 25 mL HCl concentré, la solution est par la suite mis à ébullition et transférée dans un ballon volumétrique de 100 mL. De l'eau déminéralisée est utilisée pour la dilution. La solution acide est analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique pour déterminer la concentration des ions métallique.

5.5 Spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible

Lors de nos essais, la spectroscopie UV-Visible est utilisée pour déterminer le contenu en lignine dans les solutions et pour évaluer la réversion de blancheur des feuilles.

5.5.1 Lignine modèle

L'acétovanillone est utilisée comme modèle de lignine, sa solubilité dans l'eau nous a permis d'évaluer les cinétiques d'oxydation des divers activateurs. Une courbe standard est déterminée selon la méthode suivante :

- Peser précisément entre 0,1 et 0,2 g d'acétovanillone en poudre (98% Aldrich)
- Verser l'acétovanillone dans un bêcher de 150 mL
- Ajouter environ 80 mL d'eau déminéralisée et solubiliser l'acétovanillone
- Verser la solution dans un ballon volumétrique de 100 mL.

- L'absorbance des solutions par spectroscopie UV-Visible est déterminée aux longueurs d'onde de 309 nm et 343 nm.

Nous avons également déterminé l'effet du pH sur les solutions d'acétovanillone compte tenu que les activateurs étudiés se retrouvent en milieu acide et alcalin.

Compte tenu des résultats positifs, nous avons évalué la cinétique d'oxydation seulement avec l'activateur TAED.

5.5.2 Analyse par UV-Visible d'une suspension fibreuse

Parce que la suspension de pâte n'est pas une solution, ni un solide comme le papier, alors une méthode spectroscopique de réflectance modifiée est utilisée pour caractériser la pâte.

Pour établir notre courbe standard, une série de suspensions de pâte écrue est préparée, puis à chaque suspension de pâte, une certaine quantité de pâte blanchie est ajoutée, le mélange des deux types de pâtes est à la même consistance de façon à éliminer l'influence de la consistance sur la mesure de réflectance.

On mesure la réflectance de cet échantillon à 457 nm par réflectance dans la sphère intégrante. Une courbe entre le log ($1/T$) et le pourcentage de pâte non blanchie est établi. La suspension à analyser est chauffée dans un bain thermostaté, les agents de blanchiment tel que le peroxyde, l'alcali et/ou le TAED sont ajoutés à la suspension, on doit s'assurer de la stabilité de la température de notre échantillon avant de prendre des mesures de réflectance.

5.5.3 Feuilles minces

Dans le cas de mesure de la réversion de blancheur du papier, on utilise également une méthode par réflectance dans la sphère intégrante à 457 nm. La technique des feuilles minces est très efficace et reproductible et permettre de déterminer le coefficient de diffusion la lumière (s), il est essentiel de connaître la valeur de (s) pour calculer les valeurs du coefficient d'absorption la lumière (k).

5.5.3.1 Technique des feuilles minces

Pour préparer nos feuilles minces, on prend 10 grammes de pâte sèche que l'on mélange pendant 5 minutes avec deux litres d'eau bouillante déminéralisée. Ensuite on verse le mélange dans un contenant de 4 litres d'eau déminéralisée. Après avoir bien mélangé, il est possible de fabriquer des feuilles minces selon la méthode décrite par Schmidt et Heitner [45].

5.5.3.1.1 Fabrication des feuilles minces

Les feuilles minces sont préparées en filtrant la suspension fibreuse dans une formette standard. Un filtre de mailles de 74 µm en Téflon, est disposé sur le treillis métallique de la formette. Une fois le treillis métallique et le téflon superposés on doit s'assurer qu'il n'y a pas d'air entre les deux. On remplit ensuite très lentement la formette d'eau déminéralisée et on ajoute le volume nécessaire de suspension pâte et on mélange avec l'agitateur prévu à cet effet. On ouvre le drain et on laisse s'écouler l'eau très lentement. Dès que l'eau arrive à la surface du Téflon, on ferme le drain. Les fibres se sont réparties plus ou moins uniformément sur le filtre et la feuille mince est formée. On recueille par la suite celle-ci à l'aide d'un papier filtre Whatman de 18,5 cm de diamètre, que l'on dispose directement sur la feuille, suivi de deux buvards.

5.5.3.1.2 Pressage des feuilles minces

On presse ensuite la feuille mince avec un rouleau après avoir placé la plaque métallique prévue à cette fin. On enlève la plaque métallique, on retourne le tout, puis on remplace le buvard mouillé du dessous. On effectue alors un nouveau pressage à l'aide du rouleau. On retire à nouveau la plaque et délicatement on sépare le Téflon de la feuille mince (le papier filtre est toujours présent).

On effectue toujours une feuille témoin qui sera séchée et pesée pour vérifier le poids. Le témoin devrait peser de 0,2 à 0,25 gramme sec. Une fois cette vérification effectuée, on peut fabriquer d'autres feuilles en prenant soin de bien laver à grande eau notre Téflon, entre chaque utilisation, afin qu'il ne colle pas au papier.

Ensuite, les feuilles doivent être pressées comme le sont les feuilles conventionnelles en suivant les normes de l'ATPPC.

5.5.3.1.3 Séchage des feuilles minces

On les laisse sécher toute la nuit dans une salle à humidité contrôlée, sur les plaques afin qu'elles restent bien tendues. Une fois séchées, les 10 feuilles les plus uniformes sur les 30 fabriquées serviront à faire nos tests.

5.5.3.2 Analyse spectrophotométrique des feuilles minces

Pour chacune des feuilles, on effectue six spectres:

- 1) trois sur fond blanc
- 2) trois sur fond noir.

Plusieurs séances sont nécessaires pour réaliser une étude cinétique. Le nombre de séances est fonction de la cinétique de réversion choisie. Dans notre cas, les feuilles sont exposées 12 fois au rayonnement ultraviolet et cela durant des temps variables (Tableau 5.2). Cette exposition est nécessaire si l'on veut observer les groupements chromophores dans nos feuilles minces et de comparer les résultats obtenus avec ou sans produit inhibiteur. Un temps total de 60 heures d'irradiation UV correspond à une année entière d'exposition à la lumière solaire.

Le réacteur photochimique Rayonet utilisé est distribué par la compagnie Southern New England Ultraviolet Company (Harden, Connecticut). Cet appareil est muni de 16 lampes RPR-3500A d'une puissance totale de 24 Watts entre 300 et 420 nm, centrée à 350 nm selon une courbe pseudo gaussienne. Le flux de photons produit par la Rayonet est de: $1,5 \text{ à } 5 \times 10^{16}$ photons. $\text{sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

Tableau 5.2 Temps de réversion dans le réacteur photochimique

Temps	Temps d'exposition	Temps cumulatif
T0	0 min	0 min
T1	2 min	2 min
T2	5 min	7 min
T3	13 min	20 min
T4	20 min	40 min
T5	20 min	60 min / 1h
T6	1 h	120 min / 2 h
T7	3 h	300 min / 5 h
T8	7 h	720 min / 12 h
T9	8 h	1200 min / 20 h
T10	10 h	1800 min / 30 h
T11	15 h	2700 min / 45 h
T12	15 h	3600 min / 60 h

5.6 Synthèses du précurseur et du catalyseur

5.6.1 Synthèse de précurseur

La synthèse du précurseur $[(C_9H_{21}N_3)_2Mn_2^{III}(\mu-O)(\mu-MeCO_2)_2](ClO_4)_2 \bullet H_2O$ s'effectue comme suit:

Conditions environnementales

- température ambiante,
- atmosphère d'argon
- tous les solvants doivent être dégazés pour enlever l'oxygène qui peut oxyder le Mn^{II} à Mn^{IV} et causer la formation de Mn^{IV}O₂:
- le vide est effectué pour dégazer le solvant
- par la suite l'argon est introduit dans le solvant.
- Cette procédure est répétée trois fois

Matériel

- Ballon à fond rond de 25 mL
- Agitateur magnétique
- pH mètre
- Filtre en verre
- Dessiccateur avec du KOH

Procédure

- 1 g (5,84 mmol) de NN'N''-triméthyl-1,4,7-triazacylononane est dissout dans 30 mL d'un mélange éthanol-eau (85/15),
- 0.9 g (3,36 mmol) d'acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$) et 2 g d'acétate de sodium sont ajoutés (claire, rouge-foncé). La température est de 20°C.
- Puis on ajuste le pH à 5 avec de l' HClO_4 concentré.
- Puis on ajoute 3g de NaClO_4 , un cristal rouge $[(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{Mn}_2]^{III}(\mu-\text{O})(\mu-\text{MeCO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$ précipite.

5.6.2 Synthèse du catalyseur

La synthèse du catalyseur $[(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{Mn}_2]^{IV}(\mu-\text{O})_3](\text{PF}_6)_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$ s'effectue comme suit:

Conditions environnementales

- température ambiante,
- atmosphère d'air

Équipements

- Moulin à moudre
- Ballon à fond rond de 50 mL
- Agitateur magnétique
- Bain ultrasonique
- pH mètre
- Filtre en verre

- Dessiccateur avec du KOH

Procédure

- 0.5 g (0.62 mmol) de $[(C_9H_{21}N_3)_2Mn_2^{III}(\mu-O)(\mu-MeCO_2)_2](ClO_4)$ est dissout par 30mL d'un mélange l'éthanol-eau (1:1).
- 3 mL de triéthylamine est ajouté (brun, pH > 11).
- Puis on ajoute 2.0 g d'hexafluorophosphate de sodium ($NaPF_6$)
- De petites quantités de dioxyde manganèse (MnO_2) sont formées.
- 0,4 g d'un précipité rouge (cristaux) est obtenu du filtrat.

Le tableau 5.3 présente les produits chimiques utilisés pour la synthèse du catalyseur.

Tableau 5.3 Produits chimiques pour la synthèse du catalyseur

Nom	Formule	Concentration	Poids moléculaire
Précuseur	$[(C_9H_{21}N_3)_2Mn_2^{III}(\mu-O)(\mu-MeCO_2)_2](ClO_4) \bullet 2H_2O$		803.6
Éthanol/eau	C_2H_5OH/H_2O	50% vol.	
Triéthylamine	$(C_2H_5)_3N$	99%	101.19
Hexafluorophosphate de sodium	$NaPF_6$	98%	167.95
Acétonitrile	CH_3CN	99.5%	41.05

5.6.3 Analyse chimique du précurseur et du catalyseur

5.6.3.1 Spectrométrie d'absorption UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible nous permet de caractériser notre précurseur et notre catalyseur, les conditions sont les suivantes :

Précuseur:

- solvant: acétonitrile
- température: 20°C
- concentration solution: 7.2×10^{-4} M
- cellule: 1cm
- les bandes d'absorption sont : 486 nm et 521 nm

Catalyseur

- solvant: acétonitrile
- température: 20°C
- concentration solution: 1×10^{-4} M
- cellule: 1cm
- les bandes d'absorption sont: 238 nm, 271 nm, 394 nm, 470 nm

5.6.3.2 Spectrométrie infrarouge

L'infrarouge nous permet également de caractériser notre précurseur, les principales bandes d'absorption sont :

- 1570 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} et 730 cm^{-1} (Mn-O-Mn)

5.7 Détermination de la lignine résiduelle

Pour déterminer la lignine résiduelle, nous avons utilisée la méthode de Klason pour déterminer la lignine acide non soluble et la méthode UV-Visible pour déterminer la lignine acide soluble. La lignine résiduelle totale peut être calculée comme suit:

$$\text{Lignine résiduelle, \%} = 100 (W_1 + W_2) / (W_3 + W_4) \quad [\text{Éq. 26}]$$

où W_1 et W_2 sont les poids de lignine acide non soluble et acide soluble après le blanchiment, W_3 et W_4 sont les poids de lignine acide-non soluble et acide soluble avant le blanchiment.

5.7.1 Lignine Klason

C'est la méthode couramment utilisée pour déterminer la lignine acide-non soluble dans la pâte. L'acide utilisé est de l'acide sulfurique à 72 %. La pâte est traitée avec l'acide pendant deux heures à une température de 20°C. Puis on dilue la solution à 3 % et on fait bouillir la solution diluée pendant 4 heures. On laisse par la suite la solution diluée une nuit à la température ambiante, on filtre la solution et on recueille la lignine non soluble que l'on fait sécher au four à 105°C. Calculer la lignine:

$$\text{Lignine, \%} = A \cdot 100/W \quad [\text{Éq. 27}]$$

Où A = poids de lignine, g

w = poids de l'échantillon de pâte sèche, g

5.7.2 Lignine acide soluble

La lignine possède une partie qui se solubilise dans l'acide sulfurique de 72 %, la méthode UV-Visible a été utilisée pour déterminer cette lignine soluble dans l'acide.

Le filtrat de la lignine de Klason est analysé avec la spectroscopie UV-Visible. La longueur d'onde utilisée est 205 nm. La lignine acide soluble est calculée par l'équation suivante:

$$\text{Lignine (acide soluble), g} = A \cdot V / 110 \quad [\text{Éq. 28}]$$

A = absorbance à 205 nm

V = volume total de filtrat de lignine de Klason (L)

110 = représentant la pente de la fonction A versus la concentration (g/L)

5.8 Détermination du rendement

Pour connaître le niveau de dégradation de la pâte suite au blanchiment avec les activateurs, nous avons déterminé le rendement de la pâte blanchie.

La pâte blanchie est filtrée et lavée, le rendement a été calculé comme suit:

$$\text{Rendement, \%} = 100 \cdot (C_2 W_2 / C_1 W_1) \quad [\text{Éq. 29}]$$

Où C_1 , et C_2 sont la consistance de la pâte avant blanchiment et après blanchiment, W_1 et W_2 représentent le poids de la pâte humide avant blanchiment et après blanchiment.

Chapitre 6 - Résultats et discussion

6.1 Prétraitement de la pâte

Compte tenu de l'importance de la présence des métaux de transition dans la pâte avant un blanchiment au peroxyde d'hydrogène, nous avons procédé pour tous nos essais à une séquestration des métaux avec le DTPA. Le tableau 6.1 présente les résultats du prétraitement pour une pâte thermomécanique de résineux et une pâte chimicothermomécanique de feuillus.

Tableau 6.1 Ions métalliques dans la pâte

Type de pâte	Fe	Mn	Cu	Cr
	ppm	ppm	ppm	ppm
Thermomécanique de résineux	9,8	26,5	nd	nd
Thermomécanique chélatée de résineux	7,8	1,8	nd	nd
Chimicothermomécanique de feuillus	15	13	6	<2
Chimicothermomécanique chélatée de feuillus	9	1	2	<2

Erreur relative : $\pm 0,2$ ppm

Les résultats nous montrent que le DTPA est très efficace pour éliminer l'ion manganèse pour les deux types de pâtes. L'efficacité du DTPA est réduite en ce qui concerne l'ion fer.

Compte tenu que l'ion manganèse est le principal précurseur de la décomposition du peroxyde et de l'efficacité de notre prétraitement, nous avons procédé à la séquestration des métaux sur nos pâtes pour réduire au minimum leur interaction sur la cinétique de blanchiment.

6.2 Systèmes catalysés avec des métaux de transition

6.2.1 Catalyseur à base de chrome

Nos premières séries de blanchiment en présence d'activateur ont été effectuées avec un système comportant l'ajout de chrome dans la liqueur de blanchiment. Le tableau 6.2 présente les conditions utilisées pour un blanchiment au peroxyde en deux étapes. La première étape est une étape acide (pH 5,5) en présence de 6% de peroxyde et la seconde étape est un ajustement du pH à 11 (alcalin) sans ajout de nouveau peroxyde.

Tableau 6.2 Conditions de blanchiment en deux étapes avec la présence de chrome

Paramètres	Conditions
Consistance de pâte, %	1
Peroxyde, %	6
DTPA, %	0,4
Chrome, %	0-0,2
Température, °C	70
<i>Première étape</i>	
Acide	30 min, pH 5,5
<i>Seconde étape</i>	
Alcaline	120 min, pH 11

L'utilisation d'un catalyseur à base de chrome dans un procédé de blanchiment en deux étapes (acide-alcalin) avec la pâte thermomécanique n'augmente pas le niveau de blancheur, au contraire, une diminution de un point est observée en présence de 0,2 % de chrome (Tableau 6.3 et Figure 6.1). La figure 6.2 montre également la tendance à la baisse du peroxyde résiduel avec la présence de chrome dans la liqueur de blanchiment.

Tableau 6.3 Niveau de blancheur en présence de chrome

Traitement	Cr (NO ₃) ₃ , %	Blancheur ISO%	b*	Gain Blancheur, %	Résiduel H ₂ O ₂ , %
CTMP de feuillu					
initial	-	55,0	14,14		
chelaté DTPA	-	64,1	14,14	9,0	78
	0,05	64,5	14,28	9,4	79
	0,1	65,1	14,16	10,1	78
	0,15	64,4	14,39	9,5	77
Sans traitement acide		63,9	14,41	8,9	76
TMP de résineux					
initial	-	56,9	15,17		
Chelaté DTPA	-	63,6	15,17	6,7	71
	0,1	63,3	14,87	6,5	73
	0,2	62,2	15,28	5,4	67

Les résultats sur la pâte chimicothermomécanique, nous montrent qu'il est possible d'accroître le niveau de blancheur de 1 point en présence de 0,1% de chrome (Figure 6.1) tout en conservant la même consommation de peroxyde (Figure 6.2).

La figure 6.3 représente la relation entre la charge de chrome et le rapport gain de blancheur/ peroxyde consommé. La présence de chrome ne possède un effet positif que sur une pâte CTMP. Le rapport G/P confirme cette effet, les travaux de Hobbs (32) ont également montré que la présence de chrome ne possède qu'un faible effet sur le gain de blancheur.

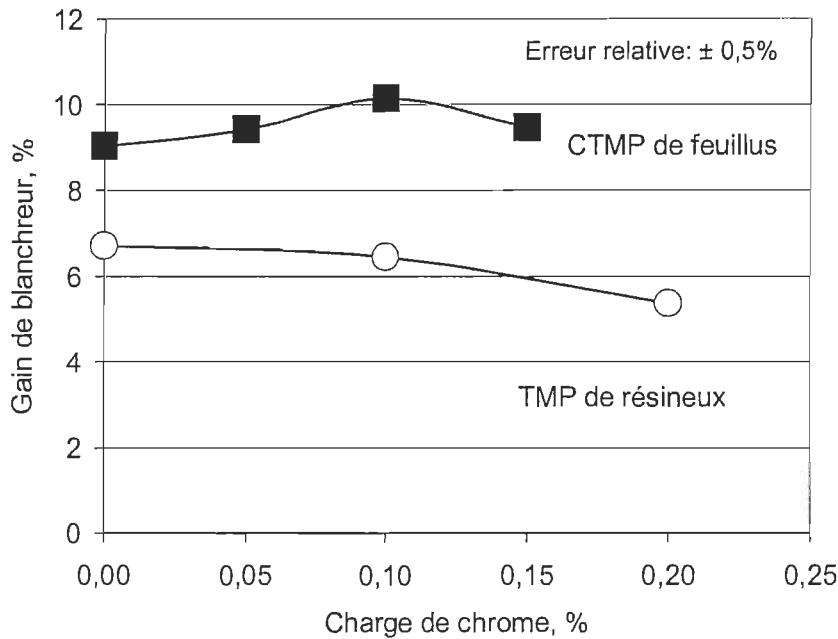


Figure 6.1 Effet du catalyseur à base de chrome sur le gain de blancheur.

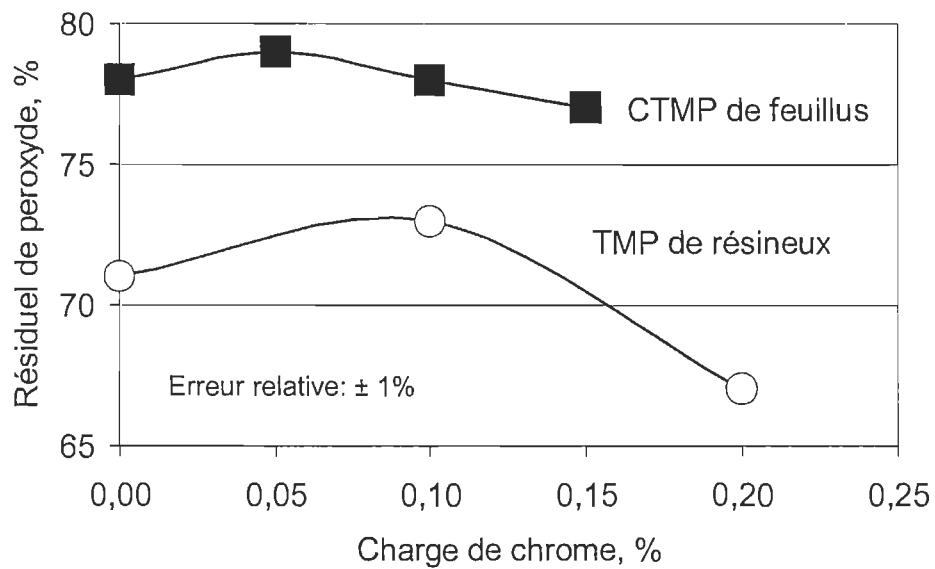


Figure 6.2 Effet du catalyseur à base de chrome sur le peroxyde résiduel.

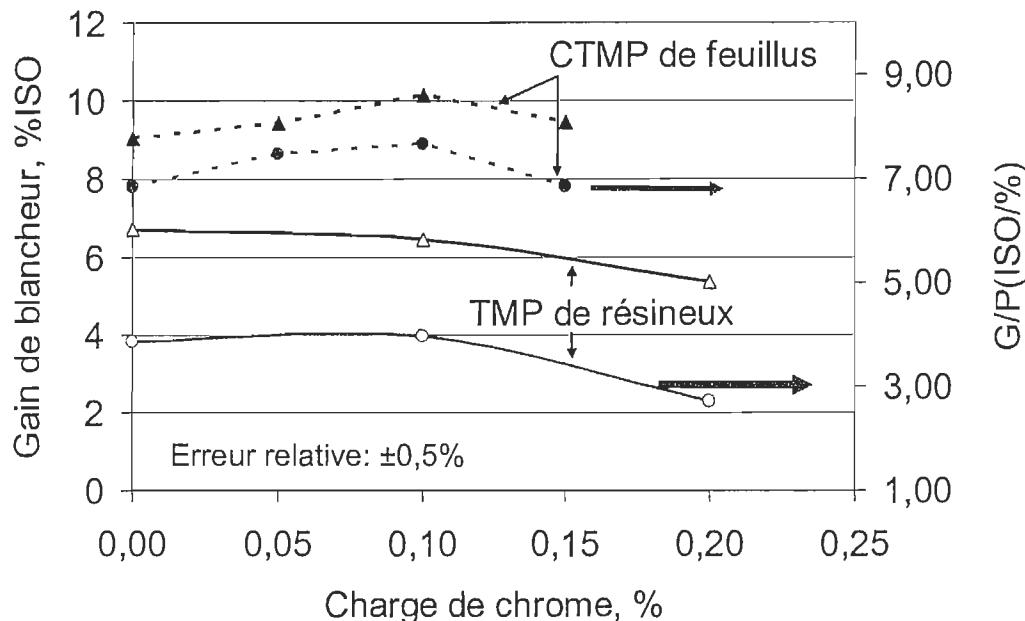


Figure 6.3 Relation G/P en fonction charge de chrome

6.2.2 Catalyseur à base d'un complexe de métaux de transition

6.2.2.1 Gluconate de manganèse

Pour débuter notre étude de blanchiment avec les différents catalyseurs à base de gluconate de manganèse, nous avons utilisées les conditions standards d'un blanchiment au peroxyde, soient : une consistance de 12 %, une concentration en peroxyde de 2%, un pH de la liqueur de blanchiment de 10,7 et une température de 70°C. Le tableau 6.4 et la figure 6.4 montrent l'effet de la présence de gluconate de manganèse dans un processus de blanchiment au peroxyde.

Nous pouvons constater que l'ajout de gluconate de manganèse dans les conditions utilisées possède un effet négatif sur le gain de blancheur, la présence de 0,08% de manganèse diminue de 7 points le niveau de blancheur et la consommation de peroxyde est comprise entre 97 et 99%.

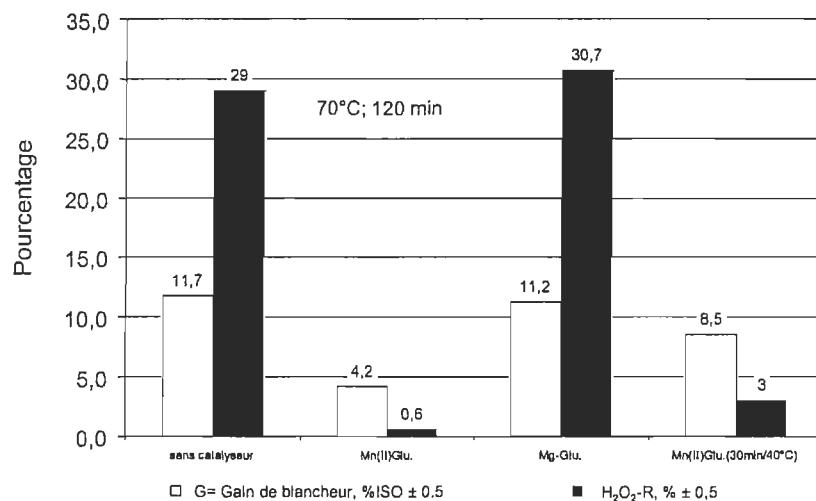


Figure 6.4 Gain de blancheur en fonction du type de catalyseur à base de gluconate

Tableau 6.4 Niveau de blancheur avec la présence de Mn-gluconate

	Peroxyde	Peroxyde +	Peroxyde +
	Mn-gluconate	Mg-gluconate	Mg-gluconate
Blancheur, % ISO	71,5	63,9	71,0
L*	93,65	90,95	93,35
a*	-2,26	-1,39	-2,26
b*	11,06	12,99	10,99
pH- initial	10,7	10,8	10,7
pH-final	8,04	8,3	7,83
Peroxyde consommé, %	1,42	1,98	1,38
Peroxyde résiduel, %	0,58	0,01	0,62
Mn, %	0	0,08	0
Mg, %	0	0	0,08
G*, %ISO	11,7	4,1	11,2
G/P**, (%ISO/%)	8,26	2,08	8,10
G/P/t***, (%ISO/%/heure)	4,13	1,04	4,05

* G = gain de blancheur

** G/P: le peroxyde consommé contribue à blancheur

***G/P/t: Efficacité de blanchiment = gain de blancheur / % peroxyde consommé / temps (heure)

Conditions: 12 % pâte, 2 % peroxyde, 1,8 % NaOH, 3% Na_2SiO_3 , 70 °C, 120 min

Mn: Mn-gluconate, Mg: Mg-gluconate

Le rapport G/P confirme la haute consommation de peroxyde avec la présence de gluconate (Figure 6.5), la substitution du manganèse par le magnésium dans le complexe n'apporte aucun changement au niveau du niveau de blancheur et de la consommation de peroxyde.

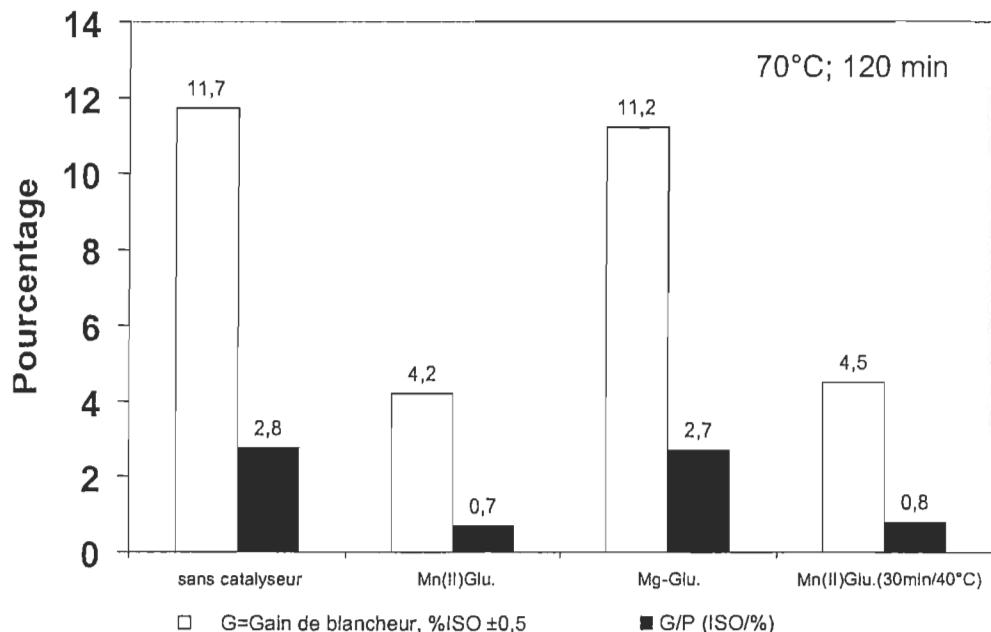


Figure 6.5 Rapport G/P en fonction des différents catalyseurs à base de gluconate

Les résultats obtenus avec des conditions standard, nous montrent un effet négatif sur le niveau de blancheur d'une pâte thermomécanique et sur la consommation de peroxyde. Compte tenu de ces résultats, nous avons modifié les conditions d'utilisation de ce type de catalyseur

6.2.2.1.1 Conditions de blanchiment avec le Mn-gluconate

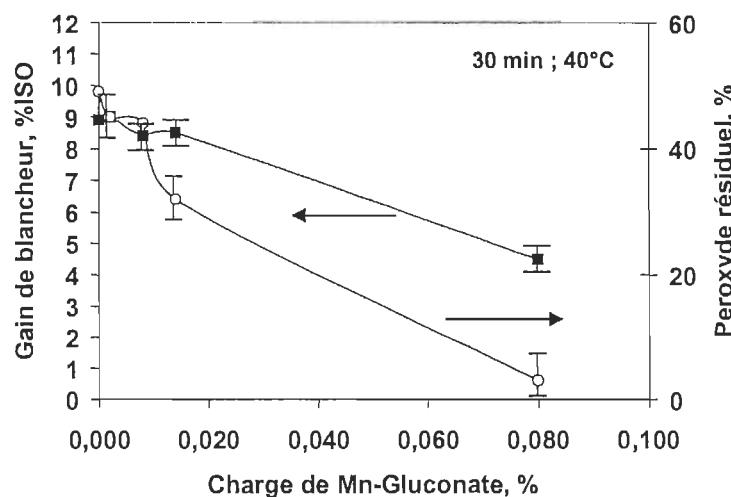
Les conditions que nous avons étudiées sont : la concentration du catalyseur, la température et le temps de rétention. Le tableau 6.5 synthétise les conditions utilisées pour la nouvelle série de blanchiment au peroxyde avec la présence de gluconate de manganèse.

Tableau 6.5 Conditions modifiées d'utilisation du Mn-gluconate -

Paramètres	Conditions
Consistance de pâte, %	12
Peroxyde, %	2
DTPA, %	-
NaOH, %	1,8
Na ₂ SiO ₃ , %	3
Mn, %	0,002 - 0,08
Température, °C	40, 50, 60
Temps, minute	30

6.2.2.1.2 Effet de la concentration du complexe Mn-gluconate

La figure 6.6 représente le gain de blancheur et le peroxyde résiduel en fonction de la concentration de Mn-gluconate. Ces résultats, nous indiquent que l'augmentation du complexe Mn-gluconate favorise la diminution du niveau de blancheur et du peroxyde résiduel. Cette tendance s'accélère quand la concentration de Mn-gluconate est supérieure à 0,008 %.

**Figure 6.6 Gain de blancheur et peroxyde résiduel en fonction de la concentration de Mn-gluconate**

Les résultats nous montrent bien que l'utilisation de ce type de catalyseur est fonction de la concentration, une concentration excessive ne permet pas d'obtenir des gains du niveau de blancheur. Pour la pâte thermomécanique utilisée la concentration se situe à 0,008%.

La figure 6.7 montre les résultats du niveau de blancheur en fonction de la concentration de Mn-gluconate à une température de 50°C et un temps de réaction de 30 minutes, on observe une augmentation de la blancheur de 1.5 points avec une faible quantité de Mn-gluconate, soit 0.002%. Le rapport G/P nous indique également que l'utilisation de Mn-gluconate à faible quantité peut améliorer le niveau de blancheur sans augmenter la consommation peroxyde.

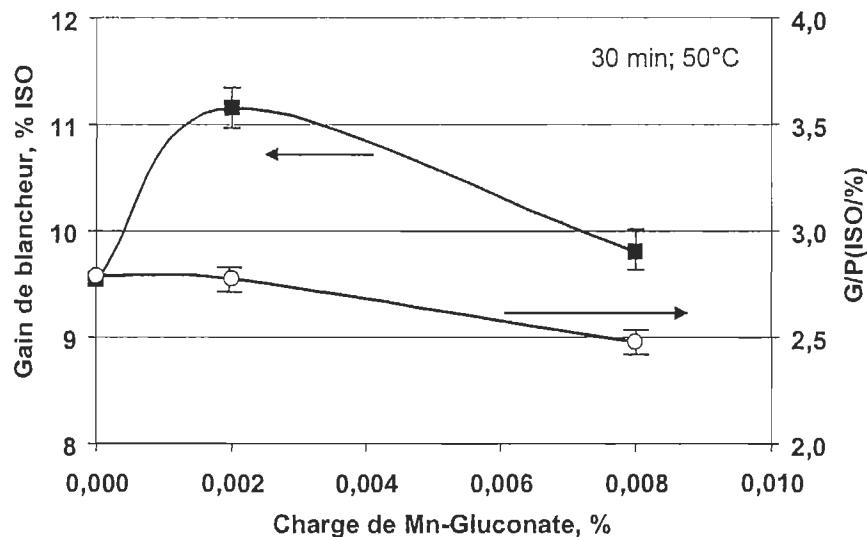


Figure 6.7 Gain de blancheur en fonction de la concentration de Mn-Gluconate

6.2.2.1.3 Effet de la température et du temps de réaction

Une température plus basse et un temps de réaction plus court permettent d'accroître le niveau de blancheur. Le tableau 6.6 montre les résultats obtenus pour cette partie de notre étude. La figure 6.8 illustre l'effet de la présence de 0,002% de Mn-gluconate dans notre système.

Tableau 6.6 Résultats du niveau de blancheur en fonction de la température et du temps de rétention

Temps de rétention	120 minutes	30 minutes
Température	70 °C	40 °C
Blancheur, % ISO	63,9	64,3
L*	90,95	90,45
a*	-1,39	-1,2
b*	12,99	11,71
pH- initial	10,8	11,1
pH-final	8,3	10,1
P: Peroxyde consommé, %	1,98	1,94
Peroxyde résiduel, %	0,01	0,06
Mn, %	0,08	0,08
G*, %ISO	4,1	4,5
G/P**, (ISO/%)	2,08	2,32
G/P/t***, (ISO/%/heure)	1,04	4,64

* G = gain de blancheur

** G/P: le peroxyde consommé contribue à blancheur

***G/P/t: Efficacité de blanchiment = gain de blancheur / % peroxyde consommé / temps (heure)

Conditions: 12 % pâte, 2 % peroxyde, 1.8 % NaOH, 3% Na₂SiO₃, Mn: Mn-gluconate

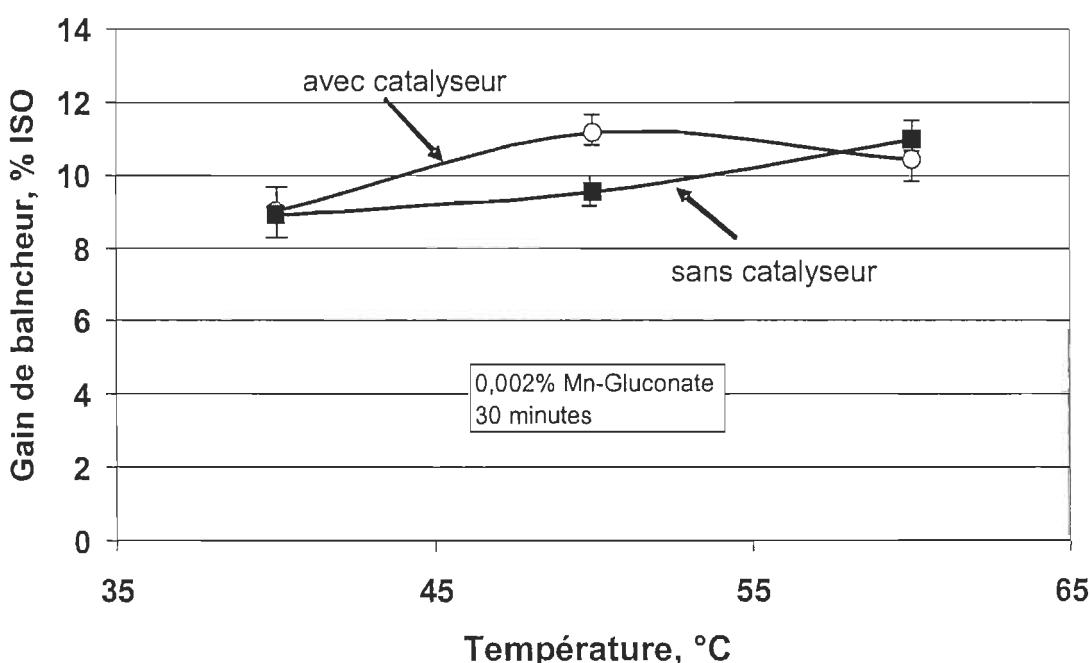


Figure 6.8 Gain de blancheur en fonction de la température

Les résultats obtenus, nous montrent que l'on obtient un niveau de blancheur maximum à une température de 50°C. Le gain observé est de 1,5 points par rapport à un système sans Mn-gluconate. Une température inférieure (40°C) ou une température supérieure (60°C) entraîne une diminution du niveau de blancheur par rapport à 50°C.

Pour une pâte thermomécanique, il est donc possible d'accroître le niveau de blancheur en contrôlant nos conditions, le valeur du rapport G/P, nous confirme qu'un faible gain peut être obtenu sans augmenter la consommation de peroxyde.

Le tableau 6.7 présente les résultats obtenus lorsque l'on ajoute du magnésium sous forme de Mg-gluconate dans notre système.

Tableau 6.7 Présence de Mg-gluconate dans le système

	Peroxyde	Peroxyde + Mn-gluconate	Peroxyde + Mn-gluconate + Mg-gluconate
Blancheur, % ISO	69,3	70,9	70,2
L*	92,35	92,94	92,65
a*	-1,87	-1,98	-1,84
b*	10,62	10,34	10,39
pH- initial	10,7	10,9	10,7
pH-final	8,3	9,0	9,2
Peroxyde résiduel, %	0,86	0,66	0,86
Mn, %	0	0,002	0,002
Mg, %	0	0	0,006
G*, %ISO	9,5	11,2	10,4
G/P**, (ISO/%)	8,36	8,32	9,15
G/P/t***, (ISO/%/heure)	16,72	16,64	18,30

* G = gain de blancheur

** G/P: le peroxyde consommé contribue à blancheur

***G/P/t: Efficacité de blanchiment = gain de blancheur / % peroxyde consommé / temps (heure)

Conditions: 12 % pâte, 2 % peroxyde, temps: 30 minutes, 1.8 % NaOH, 3%, Na₂SiO₃, Mn: Mn-gluconate

Comme dans le cas de blanchiment à l'oxygène, la présence de magnésium produit une diminution de la décomposition du peroxyde, le magnésium produit un effet protecteur. Par contre, cette présence de magnésium réduit l'effet obtenu par la présence du Mn-gluconate dans notre système. Le gain de blancheur est diminué de 11,2 à 10,4 % ISO par rapport à un système sans Mg-Gluconate. Néanmoins, la présence de magnésium permet d'augmenter le niveau de blancheur comparativement à un système sans catalyseur (9,5 %ISO).

6.2.2.2 Sorbitol de manganèse

Le sorbitol de manganèse est un type de manganèse-polyl; il peut catalyser l'oxydation de produits organiques tel que l'hydrazine en milieu alcalin en présence d'oxygène. Compte tenu de la présence d'oxygène dans un blanchiment conventionnel au peroxyde, nous avons évalué la possibilité d'utiliser ce type de catalyseur dans un blanchiment d'une pâte thermomécanique. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.8 ainsi que les conditions d'opération d'un tel système.

Tableau 6.8 Manganèse-sorbitol en présence d'oxygène

	Mn-sorbitol	Contrôle	Mn-sorbitol + O	O
Pâte	10%	10%	10%	10%
MgSO₄	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
NaSiO₃	3%	3%	3%	3%
DTPMPA	0,10%	0,10%	0,10%	0,10%
NaOH	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
H₂O₂	2%	2%	2%	2%
MnSO₄	0,0019%	0%	0,0019%	0%
D-Sorbitol	0,01%	0%	0,01%	0%
O₂, atm	0	0	3	3
pH-initial	11,4	11,3	11,3	11,3
pH-final	10,8	10,8	10,6	10,7
Blancheur, %ISO	65,3	66,5	67,4	66,9
R, (H₂O₂),%	68	75	65	74
t, minute	30	30	30	30
T, °C	40	40	40	40

Les résultats obtenus (figure 6.9), nous montrent que la présence de manganèse-sorbitol et d'oxygène dans un blanchiment au peroxyde sur une pâte thermomécanique peut légèrement augmenter le niveau de blancheur. L'absence d'oxygène dans le système réduit l'effet du manganèse-sorbitol.

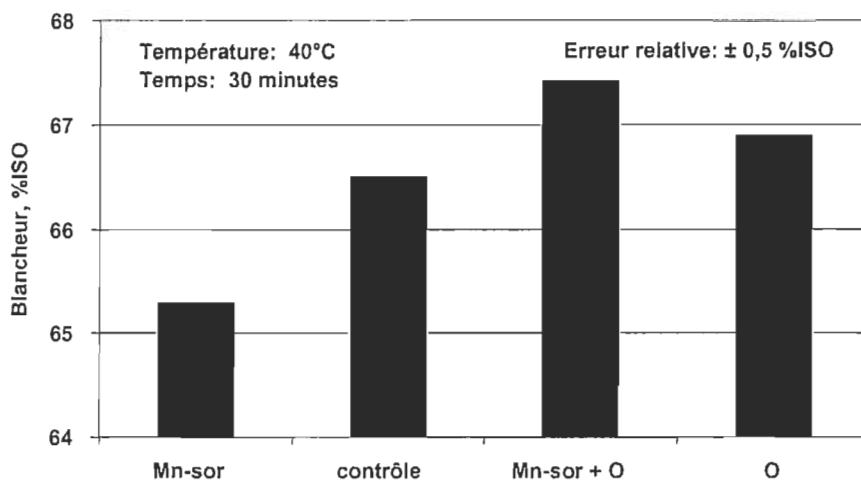


Figure 6.9 Effet du manganèse-sorbitol et de la présence d'oxygène

Notre étude sur la variation de température et du temps de réaction, nous montre qu'il est possible d'atteindre un gain de 2 à 3 points de blancheur si l'on accroît la température de 40 à 80°C pour un système manganèse-sorbitol en présence d'oxygène (Figure 6.10). Nous avons également remarqué que la présence d'oxygène possède un effet négatif sur le système si le temps de réaction est trop long. Un temps trop élevé accroît les possibilités de réversion de blancheur et les risques de dégradation de la cellulose. La figure 6.11 présente l'effet de la charge d'oxygène dans notre système, on peut constater que la charge optimale pour un système avec le manganèse-sorbitol se situe à une pression de 3 atmosphère pour une consistance de la pâte de 10%, une température de 40°C et un temps de réaction de 30 minutes. La présence de manganèse-sorbitol accroît la consommation de peroxyde, le manganèse a pour effet d'accélérer la décomposition du peroxyde. De 5 à 6 points de diminution sont observés pour un système sans manganèse-sorbitol. La figure 6.12 présente les résultats obtenus avec une augmentation de la consistance à 18 %, on peut constater que l'on augmente le niveau de blancheur avec cet accroissement de la concentration de la pâte dans le système.

Comme dans tous les activateurs de peroxyde étudiés jusqu'à présent dans notre programme de recherche, l'augmentation de un point de blancheur ne justifie pas l'emploi de ce type de catalyseur dans un blanchiment de pâte thermomécanique.

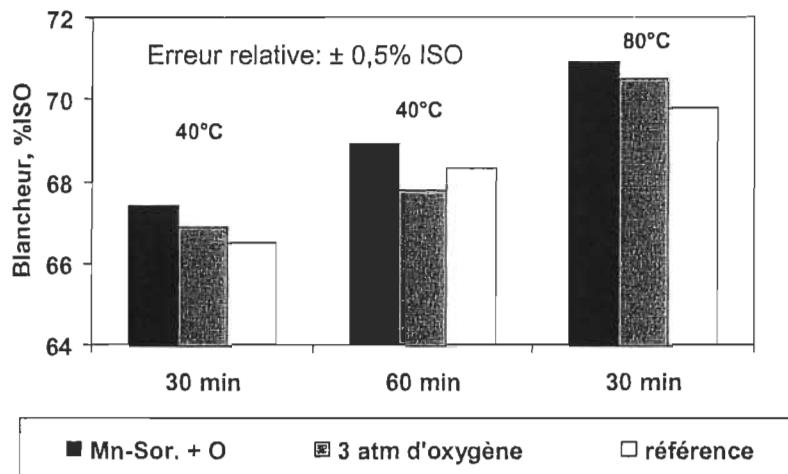


Figure 6.10 Effet du temps et de la température sur la blancheur en présence de Mn-Sorbitol et d'oxygène

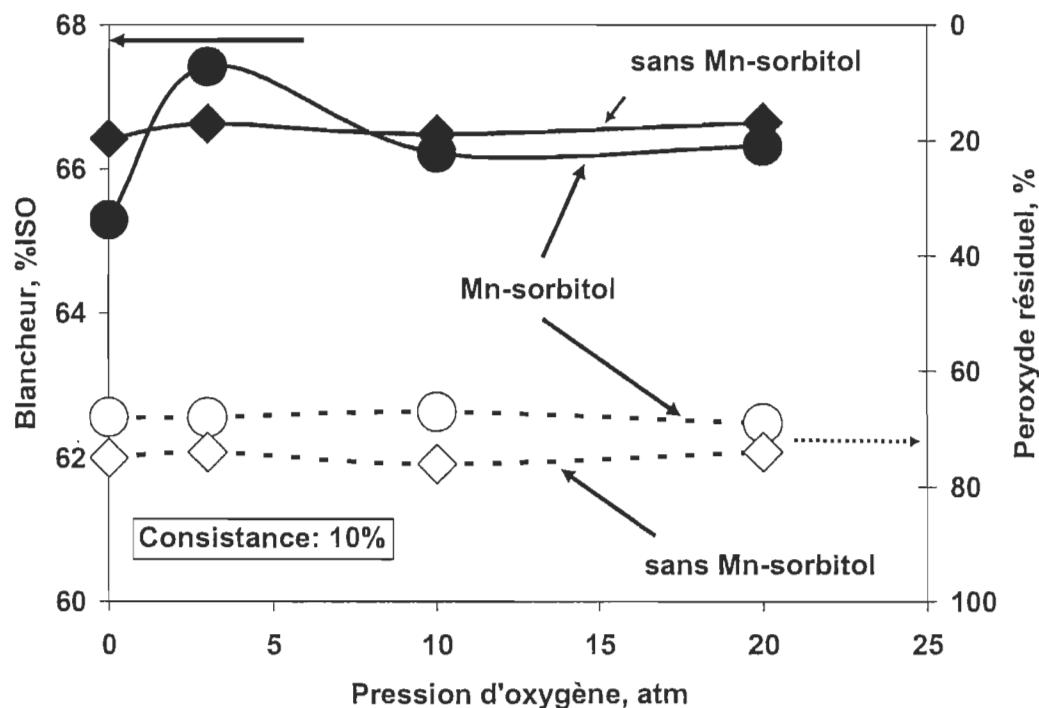


Figure 6.11 Effet de la pression d'oxygène sur la blancheur de pâte

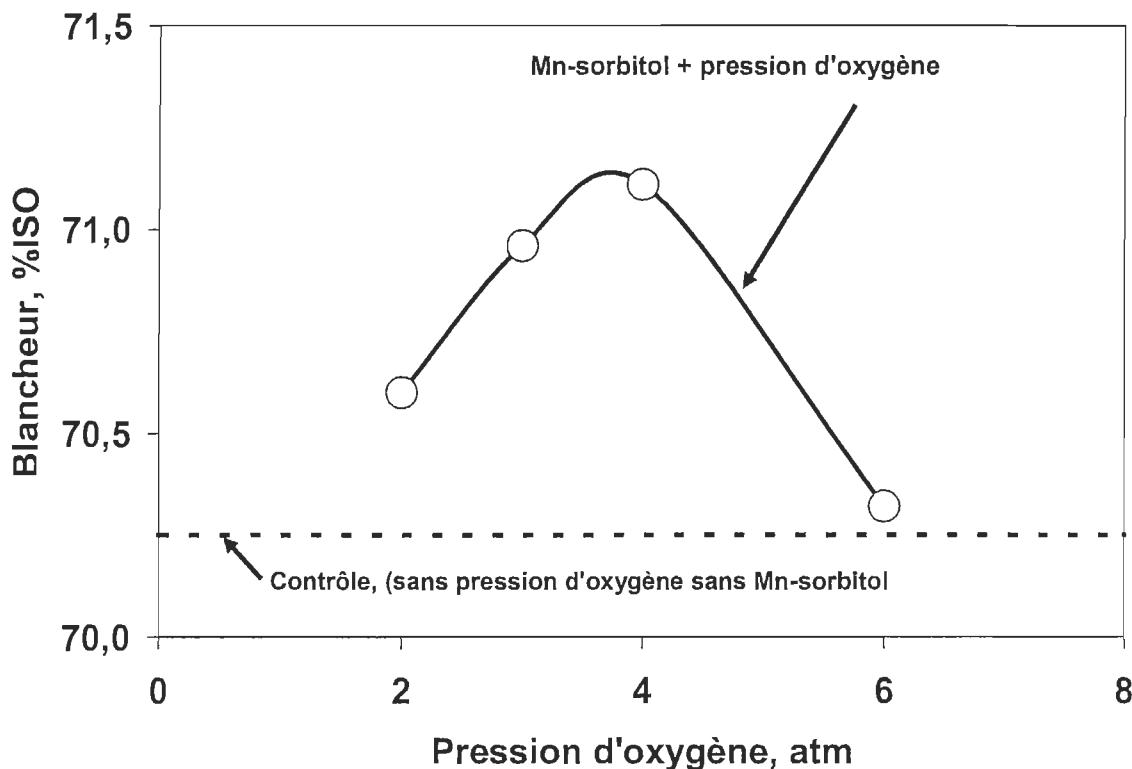


Figure 6.12 Effet de la pression d'oxygène à une consistance moyenne de 18% sur la blancheur de la pâte TMP.

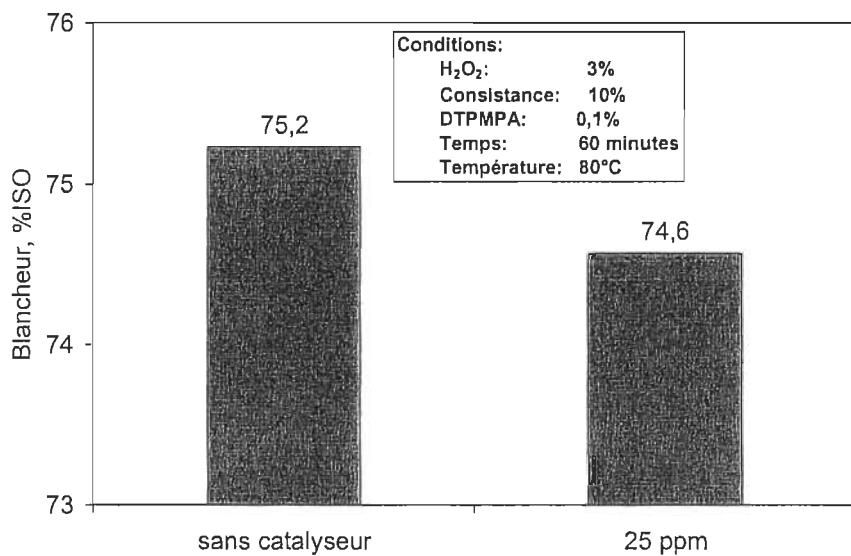
6.2.2.3 Complexé de coordination avec le manganèse

Les complexes de coordination du manganèse métallique sont d'autres types de catalyseur qui sont actuellement utilisés dans les détergents pour la lessive à basse température. Ils peuvent oxyder les molécules organiques tel que les oléfines, les alcools, les éthers aromatiques et certaines teintures. Nous avons étudiés l'utilisation du Mn-MeTACN comme catalyseur du peroxyde dans le blanchiment de la pâte thermomécanique. Compte tenu de la disponibilité et afin de s'assurer de la pureté du catalyseur, nous avons procédé à la synthèse du produit. Le tableau 6.9 présente les conditions utilisées pour le blanchiment en présence du catalyseur.

Tableau 6.9 Conditions de blanchiment avec le Mn-MeTACN

Consistance de la pâte thermomécanique, %	10
H₂O₂, %	3
NaSiO₃, %	3
MgSO₄, %	0,25
DTPMPA, %	0,1
Mn-MeTACN, ppm	0-60
NaOH, %	3
T, °C	80

Compte tenu que le blanchiment conventionnel au peroxyde s'effectue à une température de 80°C, nous avons utilisé cette température pour effectuer nos premiers essais. Les résultats (figure 6.13), nous montrent que l'utilisation de 25 ppm de catalyseur à cette température provoque une légère diminution du niveau de blancheur comparativement à un système sans catalyseur.

**Figure 6.13 Effet de la présence de Mn-MeTACN sur la blancheur de pâte.**

Selon la littérature, ce type de catalyseur peut servir également à basse température (40°C) en milieu alcalin. La figure 6.14 montre les résultats obtenus à une température de 40°C.

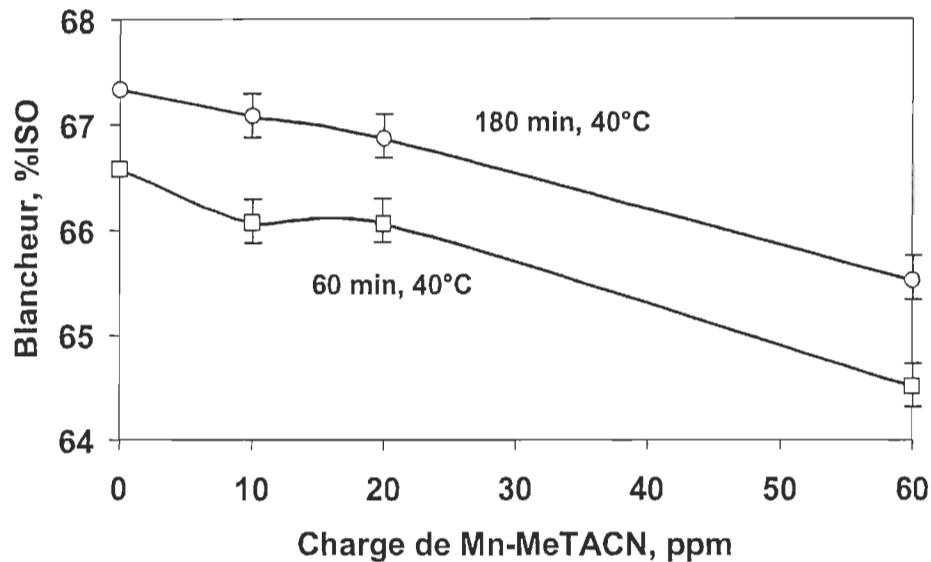


Figure 6.14 Blancheur de pâte en fonction de la charge de Mn-MeTACN.

Nous pouvons constater que l'accroissement de la concentration du catalyseur provoque une diminution du niveau de blancheur. L'augmentation du temps de réaction ne modifie pas la tendance à la baisse. Par contre si le catalyseur est ajouté après une heure de réaction, un effet positif est observé (Figure 6.15). Ces résultats, nous indiquent que pour une pâte thermomécanique semi blanchie en cours de blanchiment dans un milieu faible en alcali, la présence du catalyseur permet d'accroître le niveau de blancheur final.

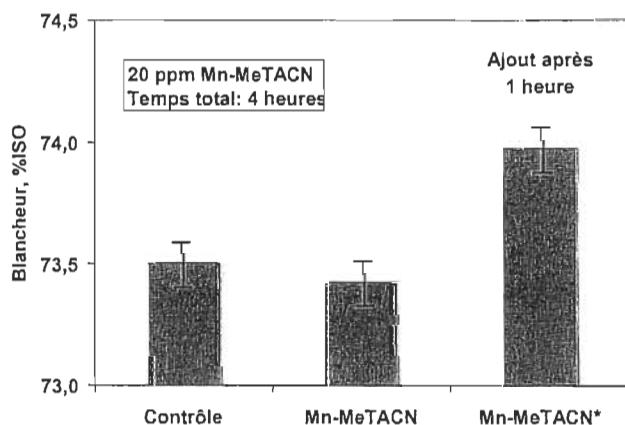


Figure 6.15 Effet de l'ajout du catalyseur dans le système après une heure de réaction

Pour vérifier l'effet observé, nous avons repris notre expérimentation en blanchissant notre pâte thermomécanique en deux étapes. Dans la première étape, nous avons appliqué une charge en peroxyde de 3% avec une charge en alcali de 2%, la durée totale de notre expérimentation étant de quatre heures. Suite à notre première étape, nous avons effectué une seconde étape sans catalyseur. Tout comme dans notre première série d'expérimentation, nous avons ajouté 20 ppm du catalyseur à la seconde étape après une heure de réaction.

Les résultats obtenus (Figure 6.16), nous montrent également une très légère hausse du niveau de blancheur. Compte tenu que la hausse est inférieure à 1 points, nous ne pouvons conclure que l'ajout du catalyseur possède un effet positif à notre système.

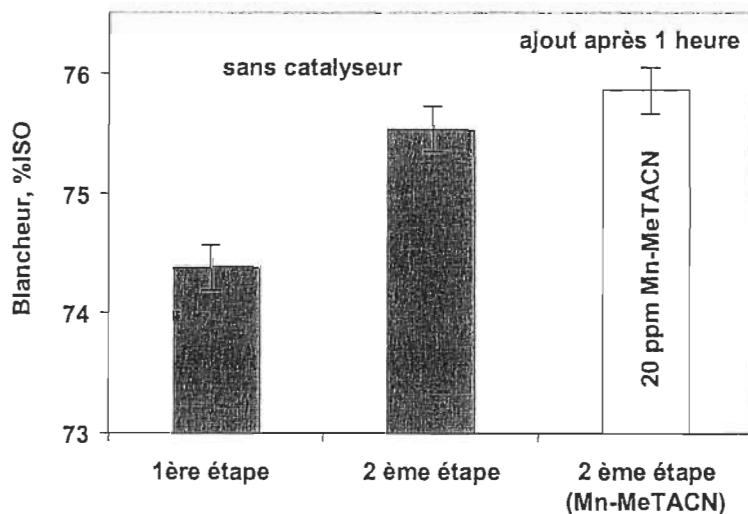


Figure 6.16 Niveau de blancheur après deux étapes de blanchiment

6.3 Système peroxy-métal

6.3.1 Molybdate

Le molybdène utilisé comme catalyseur en chimie organique appartient à un système peroxy-métal. Le catalyseur est sous forme de molybdate de sodium. Notre première série d'expérimentation a été effectuée en utilisant les conditions expérimentales (Tableau 6.10) utilisés dans les travaux de Hobbs [32]. Pour chacun de nos blanchiments, nous avons utilisés un procédé en deux étapes (acide/alcalin).

Tableau 6.10 Conditions de blanchiment avec le molybdate en deux étapes

Paramètres	Conditions
Consistance de pâte, %	1
Peroxyde, %	6
DTPA, %	0,4
Molybdate, %	0 – 0,075
Traitement acide	30 minutes, pH 5,5
Traitement alcalin	120 minutes, pH 11
Température, °C	50

Le tableau 6.11 présente les résultats de l'utilisation du molybdate dans un procédé de blanchiment en deux étapes (acide-alcaline).

Tableau 6.11 Niveau de blancheur en présence de molybdate

	Processus	NaMoO ₄ , %	Blancheur, ISO%	b*	Gain,	Peroxyde Résiduel, %
1) Pâte sans prétraitement au DTPA.	Deux étapes (acide-alcalin)	0	62,8	14,1	5,2	34,7
		0,025	62,2	14,2	4,6	42,9
		0,050	62,5	14,0	4,8	42,2
		0,075	62,0	14,2	4,3	36,7
2) Ajout du DTPA dans la liqueur de blanchiment		sans acide traitement	62,1	14,2	4,4	38,3
		sans DTPA	60,6	14,1	2,9	23,8
1) Pâte avec prétraitement au DTPA.	Deux étapes de acide-alcaline	0	63,2	13,9	6,3	86
		0,05	63,4	14,0	6,6	75
2) Sans ajout du DTPA dans la liqueur de blanchiment	sans acide traitement	0	63,1	13,9	6,3	87
		sans alcalin traitement, T = 70 °C	56,8	14,0	-0,1	91

Sur la figure 6.17, nous pouvons constater que lorsque la pâte est non prétraitée avant de procédé au blanchiment et que la charge de molybdate appliquée augmente le niveau de blancheur diminue très légèrement. Lorsque la pâte est prétraitée, aucune variation n'est observée.

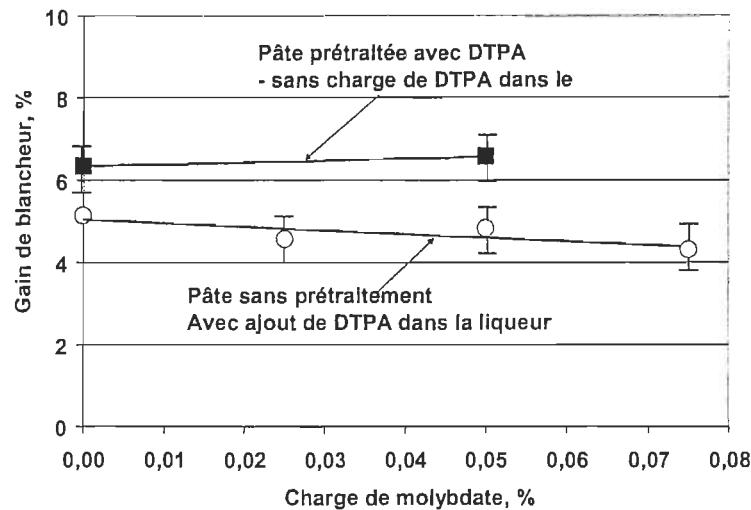


Figure 6.17 Gain de blancheur en fonction de la charge de molybdate

La figure 6.18 montre l'effet du molybdate sur le peroxyde résiduel, nous pouvons constater que pour une pâte prétraitée avec le DTPA, le peroxyde résiduel diminue avec l'augmentation de la concentration de molybdate.

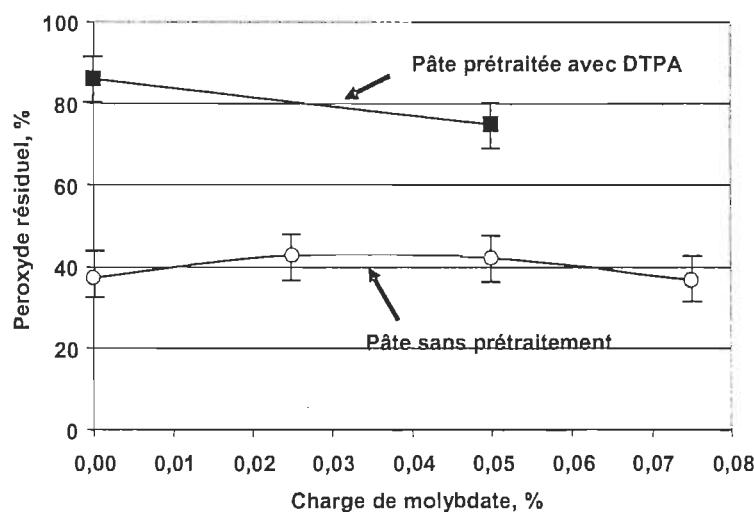


Figure 6.18 Peroxyde résiduel en fonction de la charge de molybdate

Par contre, pour une pâte sans prétraitement, le peroxyde résiduel augmente légèrement pour subir un baisse avec une concentration de molybdate appliquée supérieure à 0,05%. En général, le molybdate accélère la décomposition du peroxyde.

Ces résultats ne concordent pas avec les travaux de Hobbs [32] qui a montré que la présence de métaux de transition dans une pâte écrue peut permettre d'améliorer la blancheur d'une pâte mécanique d'eucalyptus avec un procédé de blanchiment en deux étapes (acide-alcalin). Il émet l'hypothèse que lors du prétraitement acide de la pâte, il se produit une modification des groupements chromophores qui peuvent par la suite être plus facilement modifiés par le traitement alcalin.

Donc dans le cas d'une pâte thermomécanique sans prétraitement au DTPA, un traitement acide peut permettre d'améliorer la blancheur de la pâte suite à un traitement alcalin. Par contre, dans les cas d'une pâte thermomécanique avec un prétraitement au DTPA, l'effet du traitement acide est négligeable. L'explication qu'il apporte à l'efficacité du traitement acide sur une pâte non traitée, est que l'acide libère des métaux de transition qui permet de modifier le potentiel redox de métal qui possède une influence sur la réaction de blanchiment et la réaction décomposition peroxyde. La figure 6.19 illustre les résultats obtenus suite au prétraitement de la pâte.

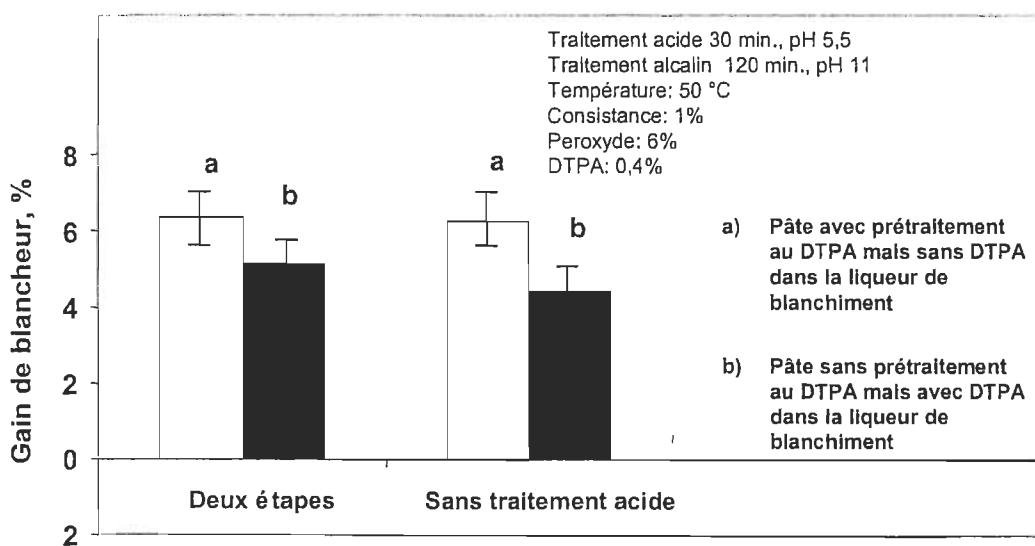


Figure 6.19 Effet du prétraitement sur la blancheur de la pâte

Nous pouvons constater que la pâte avec prétraitement est légèrement supérieure en terme de gain de blancheur, l'élimination du traitement acide n'apporte aucune variation au niveau de du gain de blancheur.

Dans les conditions étudiées et le type de pâte utilisé, l'incorporation du catalyseur à base de molybdène ne permet pas d'activer suffisamment le peroxyde pour obtenir un effet significatif sur la blancheur de la pâte.

6.4 Activateur organique

6.4.1 O-phénanthroline

L'*o*-phénanthroline est reconnu comme un catalyseur organique du peroxyde. Il peut aider à augmenter le niveau de blancheur d'une pâte chimique en milieu d'alcali. Pour évaluer la possibilité d'utiliser l'*o*-phénanthroline dans un blanchiment d'une pâte thermomécanique, nous avons au départ utilisé les conditions employées dans un blanchiment d'une pâte chimique. Le tableau 6.12 montre les conditions utilisées lors de notre première série d'expérimentation.

Tableau 6.12 Conditions de blanchiment avec l'*o*-phénanthroline

Paramètres	Conditions
Consistance de pâte, %	1
Peroxyde, %	6
DTPA, %	0,4
<i>o</i> -phénanthroline, %	0-0,5
traitement alcalin	120 minutes, pH 11
Température, °C	50, 70

Les résultats de l'ajout de l'*o*-phénanthroline dans notre système de blanchiment au peroxyde sont présentés dans le tableau 6.13. Les résultats obtenus, nous montrent que l'utilisation de l'*o*-phénanthroline dans un procédé de blanchiment au peroxyde

n'augmente pas le niveau de blancheur avec les conditions utilisées (Figure 6.20) et ceci même en augmentant la température de réaction.

Tableau 6.13 Niveau de blancheur en présence d'*o*-phénanthroline

Température de réaction, °C	<i>o</i> -phénanthroline, %	Blancheur, % ISO	b*	Gain	H ₂ O ₂ résidue l, %
50	0	63,1	13,86	6,3	87
	0,1	62,4	14,11	5,5	91
	0,2	62,5	14,02	5,6	90
70	0	63,6	15,17	6,7	71
	0,02	62,8	15,26	5,9	71
	0,1	62,9	15,31	6,1	75
	0,5	62,5	15,75	5,7	71

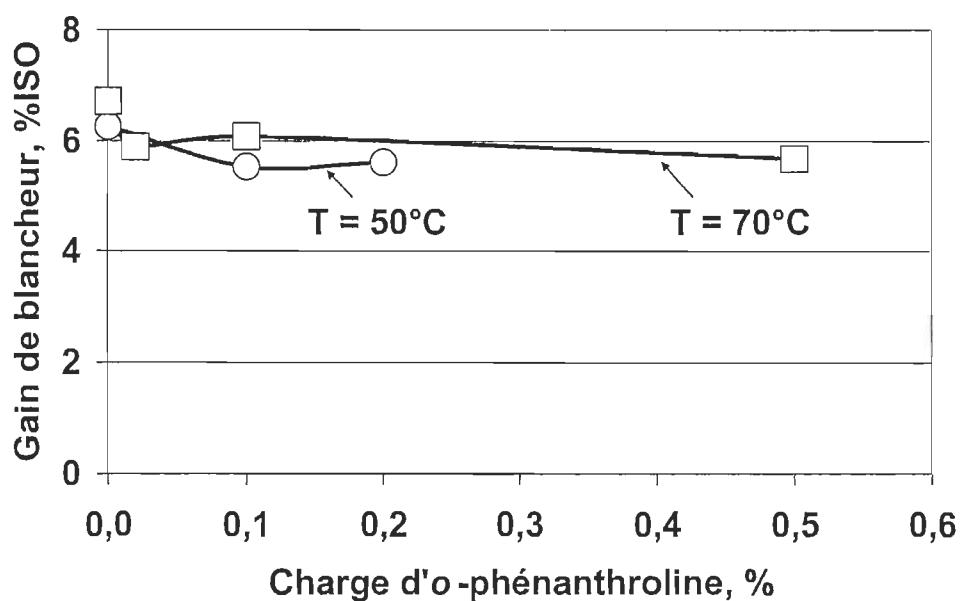


Figure 6.20 Gain de blancheur en fonction de la charge d'*o*-phénanthroline

L'augmentation de la charge d'*o*-phénanthroline provoque une diminution du gain de blancheur et ceci quelque soit la température. Cette diminution est attribuable à la génération du complexe Fe/*o*-phénanthroline qui se forme lors du blanchiment, le complexe étant du couleur jaune, il absorbe à une longueur d'onde de 505 nm. La figure 6.21 montre la variation de l'indice de jaune b^* en fonction la charge de *o*-phénanthroline. L'augmentation de la charge d'*o*-phénanthroline provoque un accroissement de la coordonnée de couleur b^* ce qui nous indique une génération du complexe et sa présence dans la pâte.

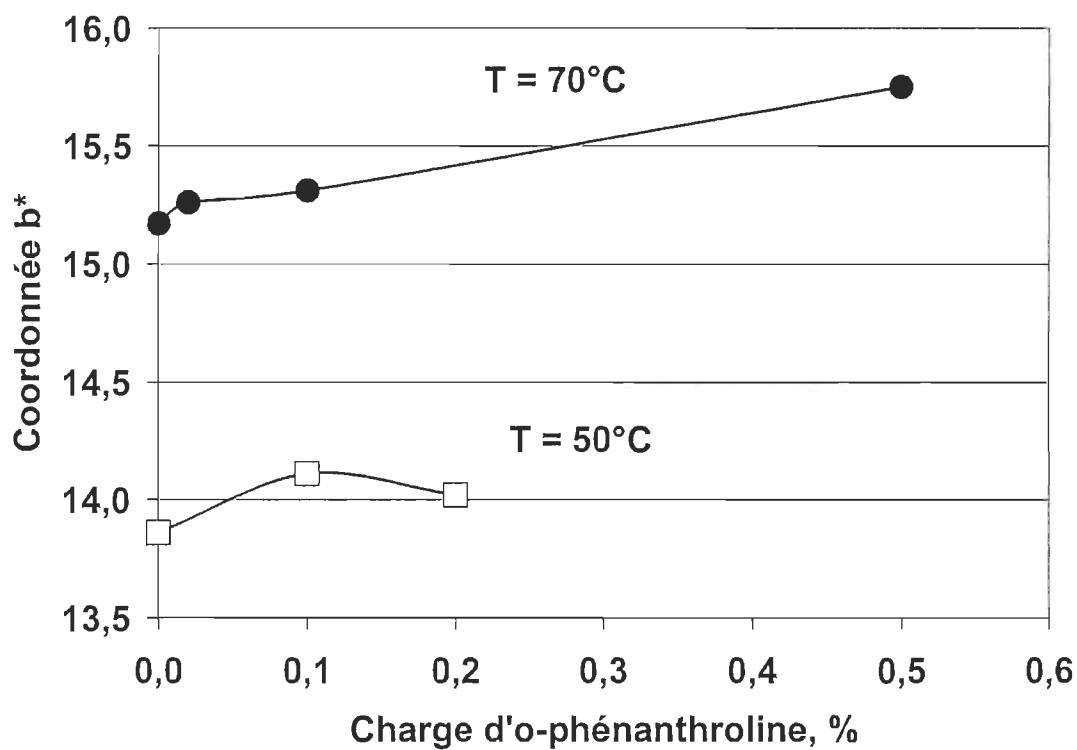


Figure 6.21 Coordonnée b^* en fonction de la charge d'*o*-phénanthroline

La présence d'*o*-phénanthroline accroît légèrement le peroxyde résiduel quelque soit la température de réaction utilisée (Figure 6.22). Les résultats nous montrent que la concentration optimale d'*o*-phénanthroline est de 0,1%. Suite à l'ensemble de nos résultats, nous pouvons conclure que l'*o*-phénanthroline n'est pas efficace dans les conditions étudiées pour le blanchiment d'une pâte thermomécanique avec le peroxyde.

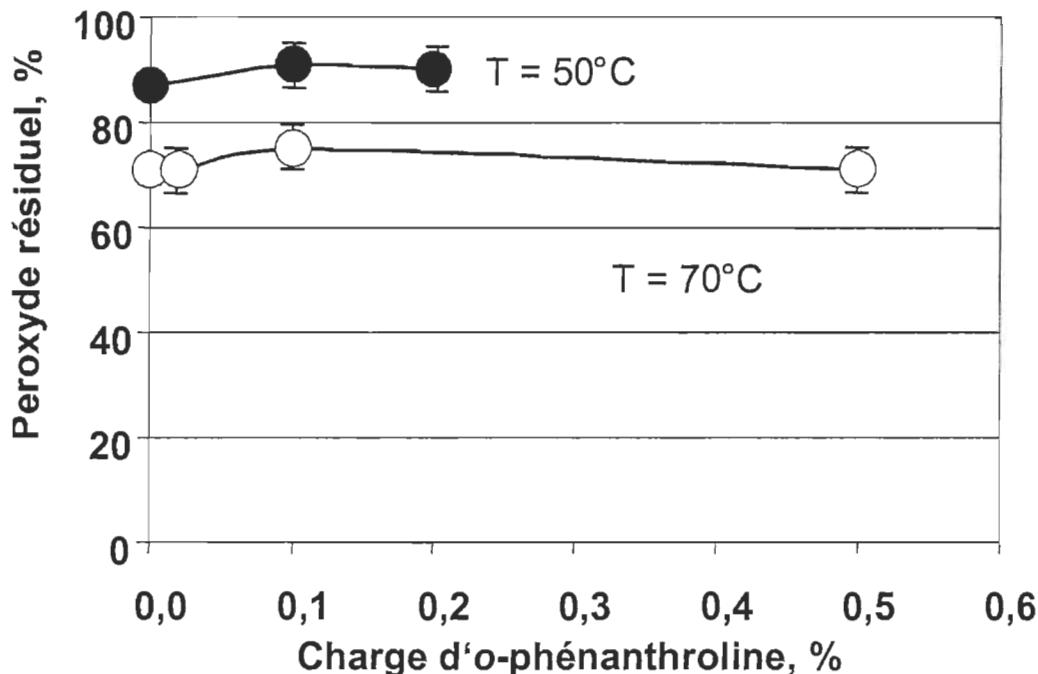


Figure 6.22 Peroxyde résiduel en fonction de la charge d'o-phenanthroline

6.5 Tétraacétylethylène diamine (TAED)

L'utilisation du TAED est également considérée dans la gamme des activateurs organiques

6.5.1 Paramètres régissant le système Peroxyde/TAED

6.5.1.1 Charge de TAED

Notre première série d'expérimentation a été pour évaluer l'influence de la charge de TAED dans un système Peroxyde/TAED.

La figure 6.23, illustre les résultats obtenus sur une pâte thermomécanique avec ce système. L'ajout de TAED peut permettre d'accroître le niveau de blancheur de 0,7 % ISO selon la charge utilisée (Figure 6.23).

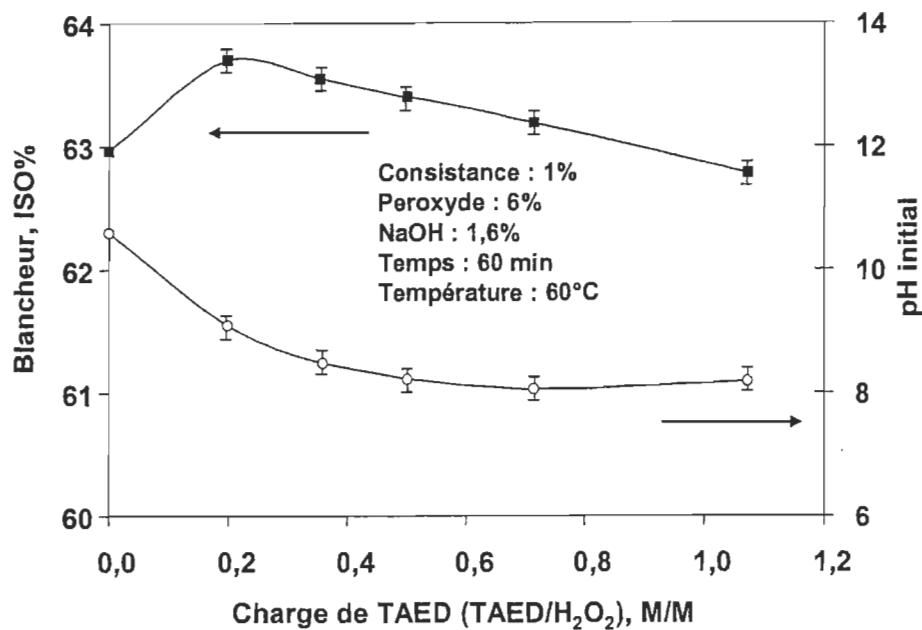
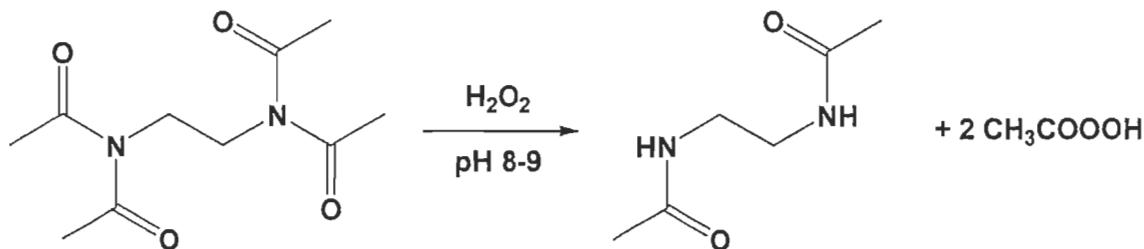


Figure 6.23 Niveau de blancheur en fonction de la charge TAED.

Selon le mécanisme réaction, une molécule de TAED en présence de peroxyde génère deux molécules d'acide peracétique, donc théoriquement si le taux molaire de TAED/H₂O₂ est égale à 0,5, la concentration de l'acide peracétique atteint son maximum. Nous considérons ce rapport molaire comme le point critique, si le taux molaire de TAED/H₂O₂ dépasse ce point critique, la concentration d'acide peracétique demeurera constante. Théoriquement, la blancheur de la pâte devra atteindre son niveau maximum puisque l'acide peracétique est un agent oxydé plus puissant que le peroxyde.



Dans les conditions utilisées, les résultats présentés à la figure 6.23, nous montrent qu'effectivement la présence de TAED permet d'augmenter le niveau de blancheur de la pâte. Par contre, le maximum de blancheur n'est pas atteint au point critique théorique mais plutôt à un rapport molaire de 0,2.

Cette variation s'explique par la diminution du pH initial en fonction charge de TAED (Figure 6.23). Le pH est un facteur très important dans le blanchiment d'une pâte en milieu alcalin, la variation de celui-ci causée par la formation de l'acide peracétique. En effet, l'acide peracétique possède un pK_a de 11,7 comparativement au peroxyde qui est de 8,2. Il est donc évident que la formation de l'acide peracétique provoque une diminution du pH efficace. L'ajustement du pH devient donc important dans notre type de réaction.

6.5.1.2 Charge d'alcali

Compte tenu de l'importance du pH de la réaction, nous avons évalué l'influence de la charge d'alcali dans un système TAED-peroxyde. La figure 6.24 montre les résultats obtenus pour notre série d'expérimentation concernant la charge d'alcali versus la blancheur de la pâte.

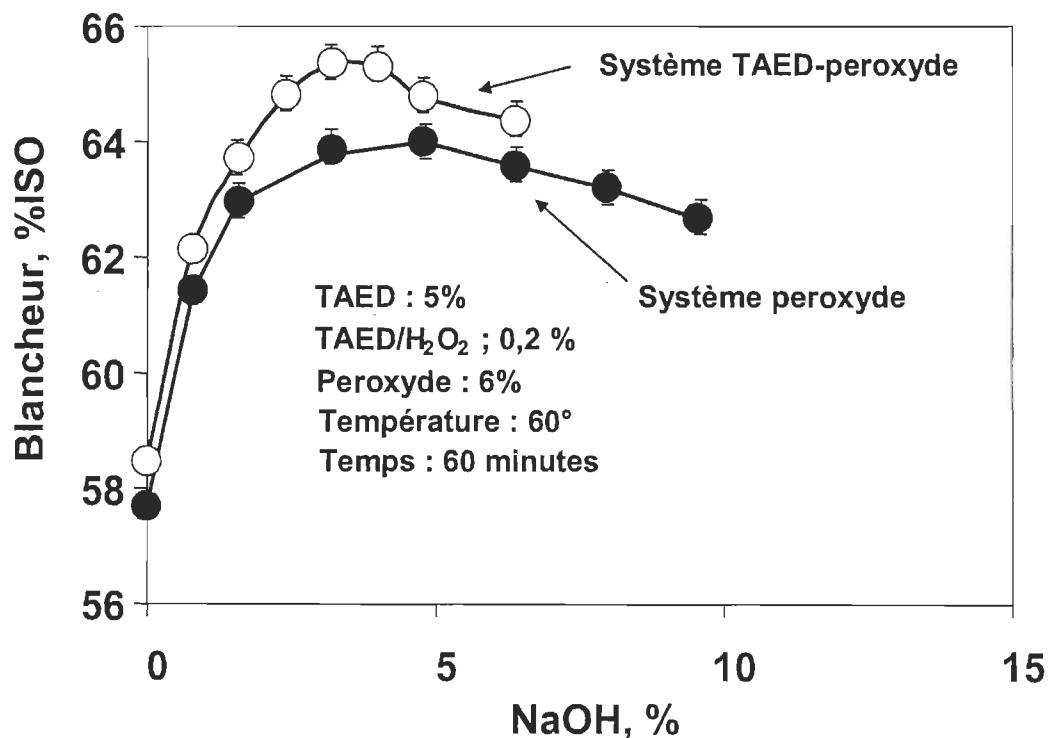


Figure 6.24 Niveau de blancheur en fonction de la charge d'alcali avec un système TAED/Peroxyde.

Nous pouvons constater que la présence de 8% de TAED pour un rapport molaire TAED/H₂O₂ de 0,2, permet d'augmenter le niveau de blancheur de la pâte encore plus si la charge d'alcali est contrôlée. Les résultats obtenus, nous montrent que la blancheur maximale (65,4 %ISO) est atteinte avec une charge d'alcali de 3,2%. Cette charge d'alcali permet donc d'accroître de 1,7 points le niveau maximum de blancheur déjà obtenu sans ajustement de pH.

Si l'on compare nos résultats avec un système TAED/H₂O₂ et un système peroxyde, nous pouvons constater que pour une charge d'alcali de 3,2% nous obtenons un gain supplémentaire de 2 points avec la présence de TAED.

Une charge excessive entraîne par contre un effet négatif sur le niveau de blancheur que peut atteindre un système. Nos résultats nous indiquent que pour chaque quantité utilisée de TAED dans le système de TAED-peroxyde, il existe une charge optimale d'alcali.

Pour établir une comparaison entre un système TAED-peroxyde et un système peroxyde, nous ne pouvons utiliser la même charge d'alcali optimale. Dans la série subséquente, nous avons déterminé la charge d'alcali nécessaire pour chacun des rapports molaire TAED/Peroxyde.

6.5.1.3 Charge d'alcali optimale pour chaque rapport molaire

La figure 6.25 illustre les résultats obtenus concernant la charge d'alcali en fonction du rapport molaire TAED/H₂O₂. Notre série d'expériences vise donc à déterminer le niveau de blancheur maximum que peut atteindre un rapport molaire.

Pour chaque charge de TAED en fonction de la charge de l'alcalin, il existe un maximum. Si l'on compare nos résultats avec un système peroxyde, nous pouvons constater que la présence de TAED permet d'obtenir des niveaux de blancheur supérieur au peroxyde.

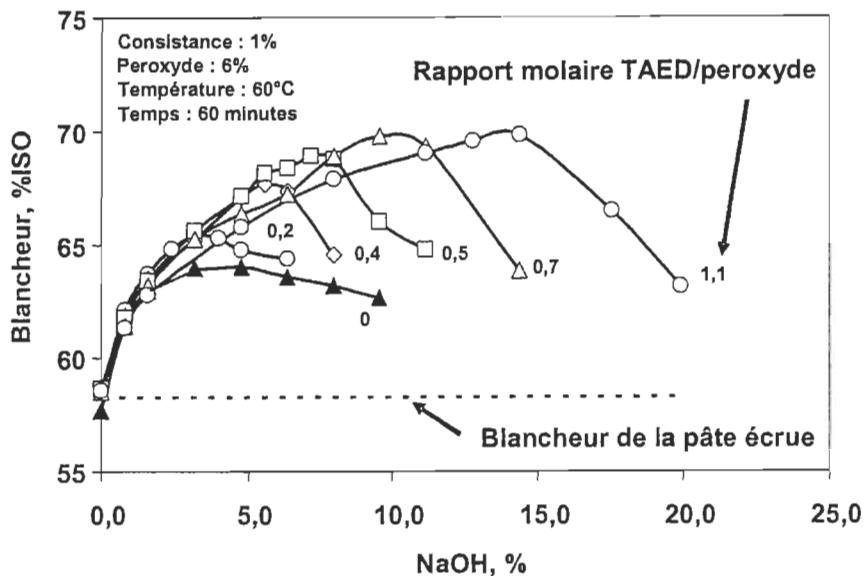


Figure 6.25 Niveau de blancheur en fonction de la charge d'alcali et de la charge TAED.

Si l'on porte en graphique le point maximum de blancheur en fonction du rapport molaire de TAED/H₂O₂ (Figure 6.26), nous pouvons constater que le niveau maximum de blancheur s'accroît en fonction de la charge de TAED. Nous pouvons remarquer qu'après un rapport molaire de TAED/H₂O₂ supérieur à 0,7, nous obtenons un palier. Ce rapport molaire de 0,7 peut être considéré comme notre point critique expérimental, ce point critique expérimental est donc différent de celui que l'on considère comme point critique théorique soit 0,5. Nous tenterons d'expliquer cette variation dans les sections subséquentes.

Les résultats obtenus, nous montrent que le système de TAED-peroxyde est très efficace pour un blanchiment d'une pâte thermomécanique, un gain supplémentaire de 6 points peut être atteint comparativement à un système peroxyde.

Pour chaque charge de TAED appliquée, la charge d'alcali doit être optimisée, avec l'augmentation de la charge en TAED, l'alcali suit la même tendance. Si l'on met une graphique la charge optimale d'alcali en fonction de la charge de TAED (Figure 6.27), on constate qu'il existe une relation linéaire entre les deux charges.

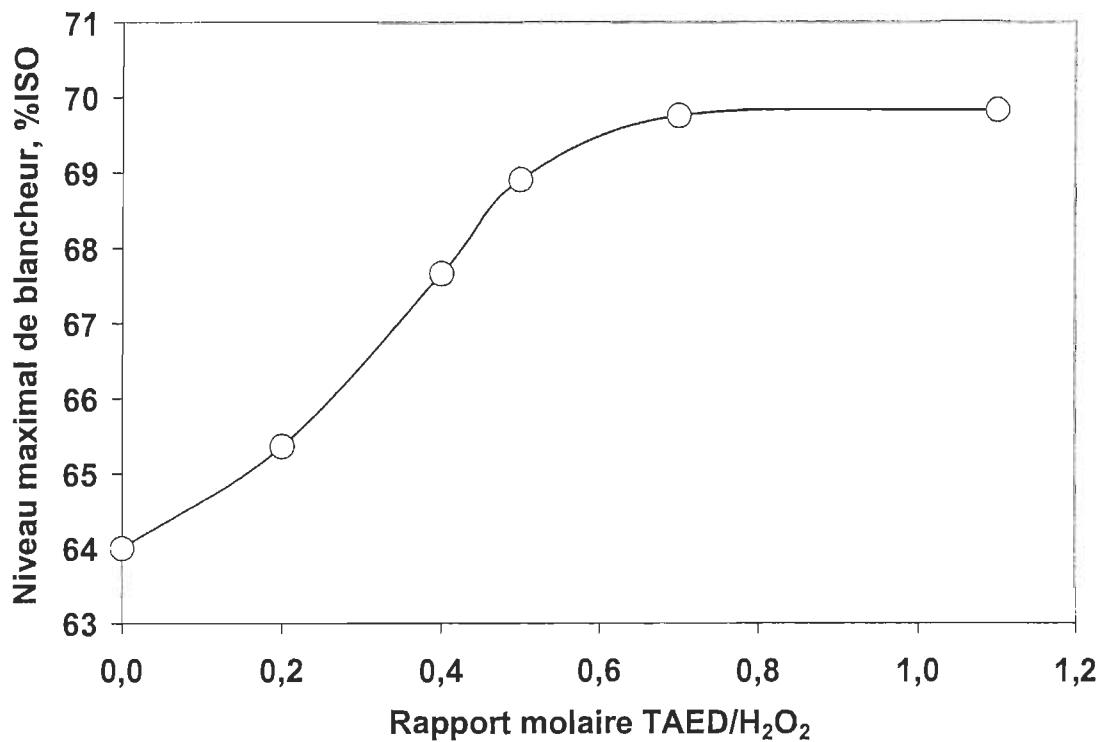


Figure 6.26 Niveau maximum de blancheur en fonction du rapport molaire de TAED/H₂O₂

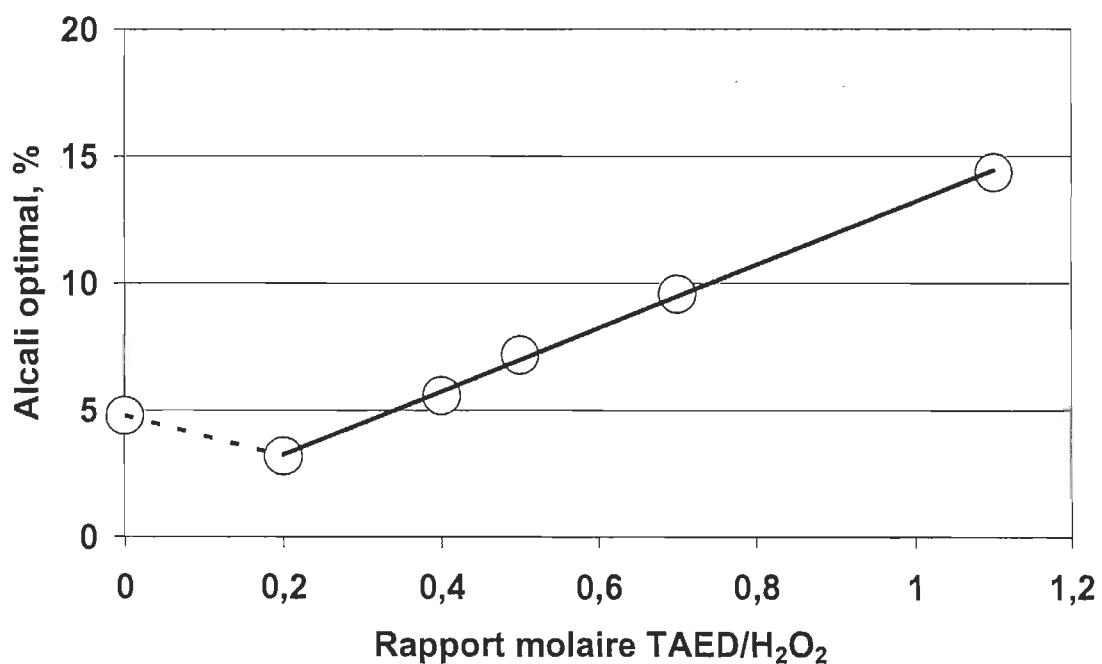


Figure 6.27 Alcali optimal en fonction du rapport molaire TAED/H₂O₂

Compte tenu de ces résultats linéaires, il devient donc possible d'établir une équation qui nous permettre de prédire le taux d'alcali nécessaire pour un système TAED/H₂O₂. L'équation linéaire est :

$$\text{Alcali optimal, \%} = 12,4 T + 0,76$$

[Éq. 34]

T : est le rapport molaire de TAED/H₂O₂

6.5.1.4 pH

Le pH initial de notre réaction joue un rôle majeur, il contrôle la réaction de blanchiment mais également le taux de formation de l'acide peracétique. Nos résultats nous montrent (Figure 6.28) que selon le rapport molaire TAED/peroxyde, le pH initial se trouve compris entre 10,4 et 11,3. Il augmente en fonction du rapport.

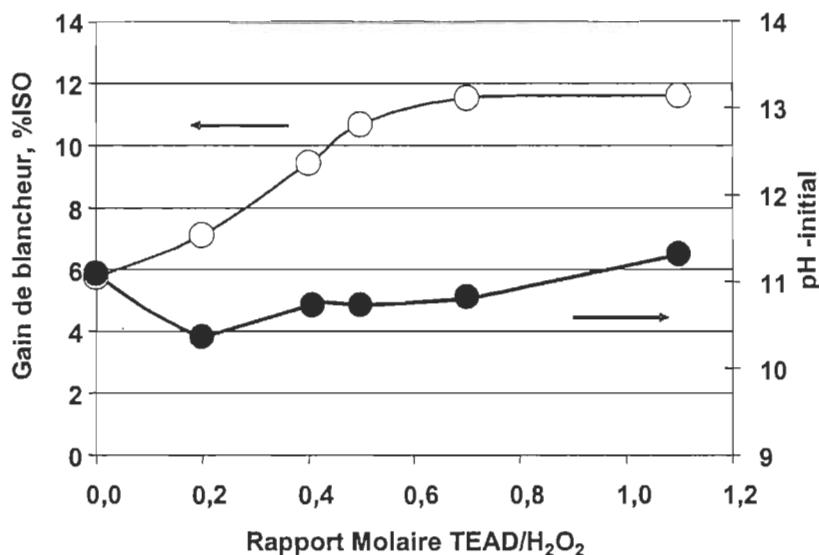


Figure 6.28 pH initial dans un système optimal TAED-peroxyde

Les résultats obtenus, nous montrent que pour obtenir une blancheur maximal dans un système TAED-peroxyde, le pH initial doit être à pH 11, par contre, à la fin de processus, le pH final est environ pH 7 (Figure 6.29).

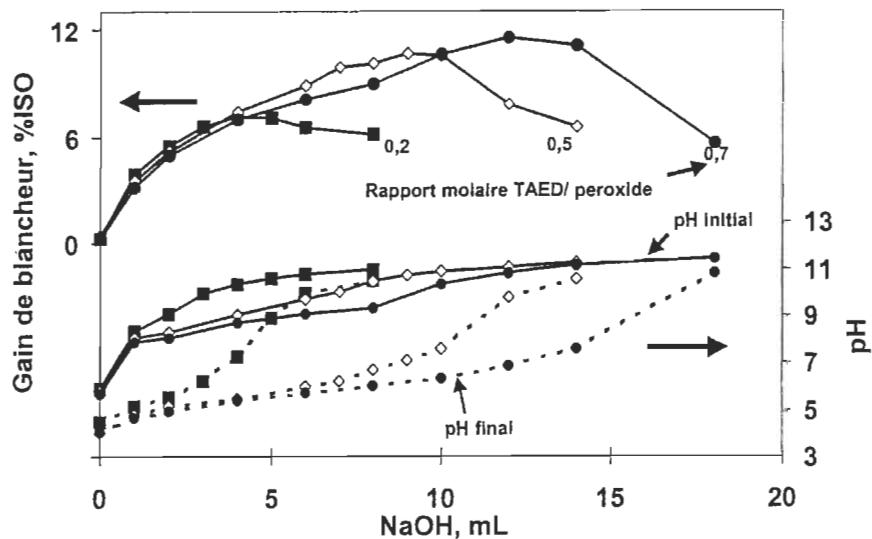


Figure 6.29 Effet du pH dans un système TAED-peroxyde

Pour la plus grande efficacité de notre système, le pH initial et le pH final doivent être respectés. Le tableau 6.14 présente nos résultats concernant les pH initiaux et finaux selon le rapport molaire utilisé.

Tableau 6.14 pH dans un système de TAED-peroxyde

Rapport molaire TAED/H ₂ O ₂	Charge d'alcali, %	Blancheur, % ISO	pH initial	pH final
0,2	3,2	65,4	10,4	7,3
0,4	5,6	67,7	10,7	7,3
0,5	7,2	68,9	10,7	7,1
0,7	9,6	69,8	10,8	6,9
1,1	14,3	69,8	11,3	6,7

6.5.1.5 Temps de réaction

La figure 6.30 illustre nos résultats concernant le niveau de blancheur de la pâte et le peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction dans le système TAED-peroxyde. On constate que l'augmentation du niveau de blancheur suit l'accroissement du temps de réaction. Il faut remarquer que l'augmentation de la blancheur est beaucoup plus rapide au début de la réaction, après cinq minutes de réaction, 60% de notre gain total de

blancheur est atteint. Après une heure de réaction, le niveau de blancheur maximum est obtenu et demeure constant malgré l'augmentation du temps de réaction. La figure 6.31 illustre la variation du pH final en fonction du temps de réaction.

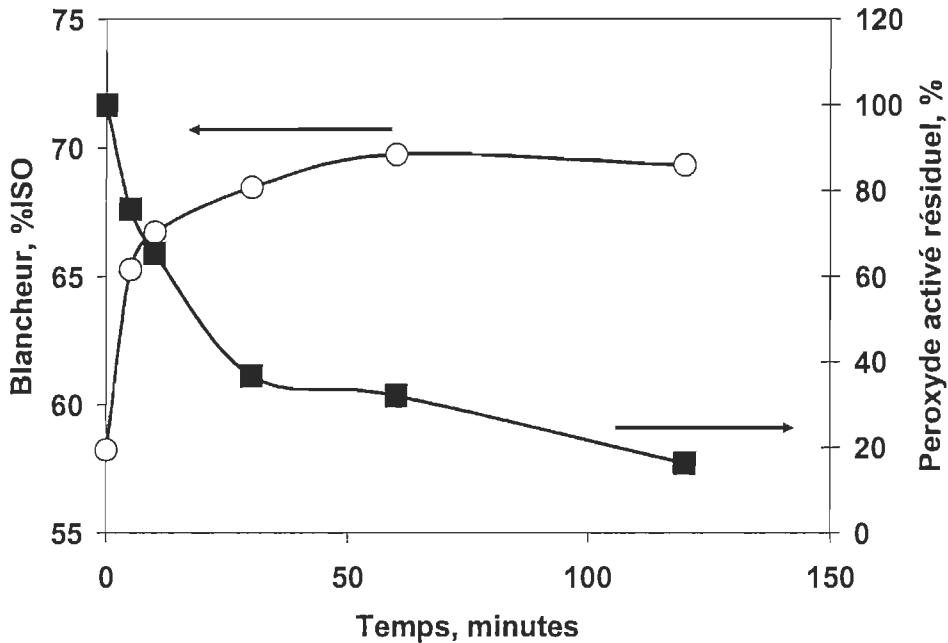


Figure 6.30 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction dans le système TAED-peroxyde

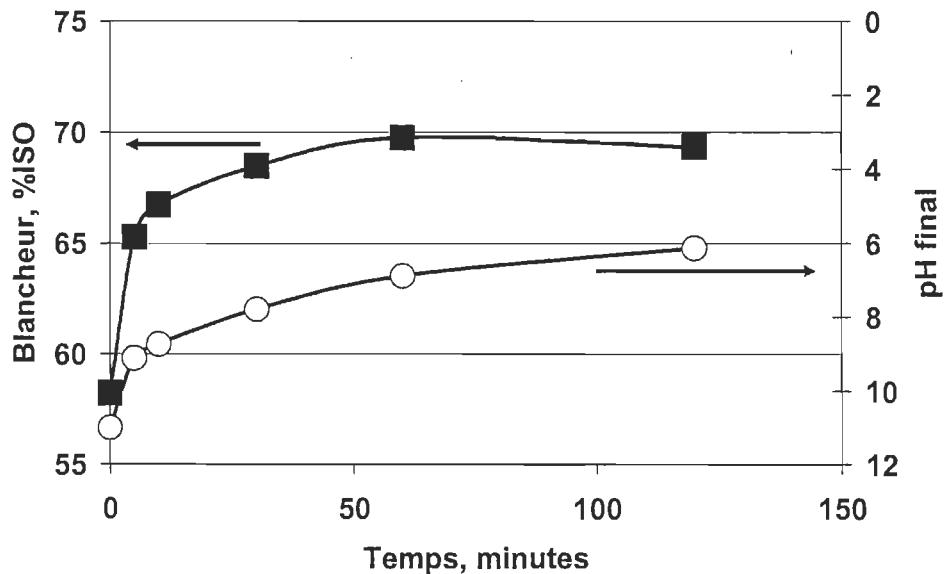


Figure 6.31 pH final en fonction du temps de réaction dans le système TAED-peroxyde

Comparativement à un système avec peroxyde, l'apport du TAED permet d'accroître la vitesse de décoloration des groupements chromophores.

Dans les conditions étudiées, le peroxyde résiduel diminue avec le temps de réaction. La consommation de peroxyde est très rapidement dans les premières minutes de réaction. Dans la première demi-heure, 63% du peroxyde est consommé, par la suite la consommation s'accroît graduellement avec le temps. Le rapport G/P confirme (Tableau 6.15) cette tendance. Cette dernière observation est importante puisqu'elle nous indique que le peroxyde activé surtout le PAA est particulièrement efficace entre 30 minutes et 60 minutes.

Tableau 6.15 Efficacité du blanchiment en fonction du temps de réaction

Temps, minutes	0	5	10	30	60	120
Blancheur, % ISO	58,2	65,3	66,7	68,5	69,8	69,3
G (gain de blancheur)	0	7,0	8,5	10,2	11,5	11,1
H ₂ O ₂ -consommé, %	0	24,2	34,6	63,3	67,9	83,7
P (H ₂ O ₂ -Consommé), % par pâte sec	0	1,5	2,1	3,8	4,1	5,0
G/P, (ISO/%)		4,8	4,1	2,7	2,8	2,2
Efficacité de blanchiment, G/P/t, (ISO/%/h)	58,2	24,5	5,4	2,8	1,1	

6.5.2 Mécanisme réactionnel du système TAED/H₂O₂

6.5.2.1 Lignine modèle

Il est possible d'utiliser comme modèle de lignine un composé comme le méthoxyacétophénone pour évaluer le mécanisme réactionnel de transformation des groupements chromophores. La réaction de Dakin (Figure 6.32) est un exemple typique de modification de groupements chromophores par les ions perhydroxyles. Dans notre

étude, nous avons utilisé le 4-hydroxy-3-méthoxyacétophénone connu également sous le nom d'acétovanillone (Figure 6.33).

RÉACTION 1

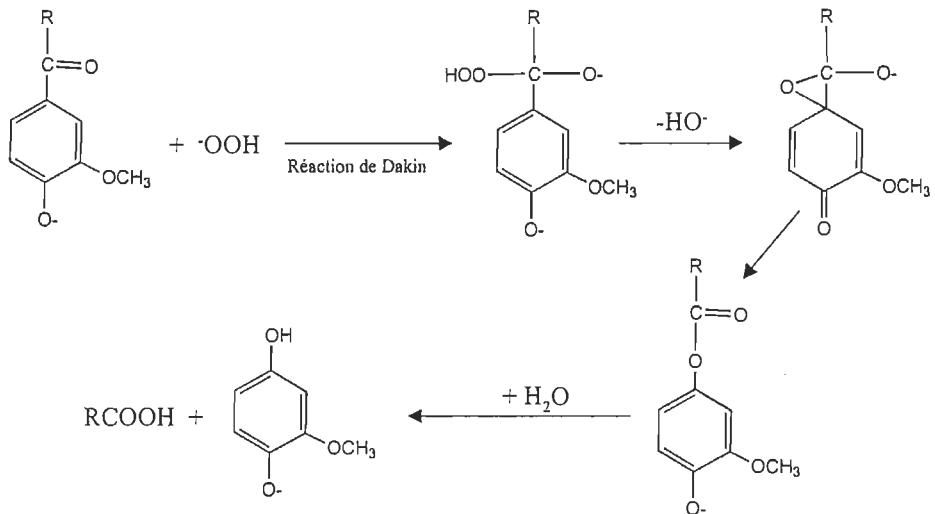


Figure 6.32 Réaction de Dakin

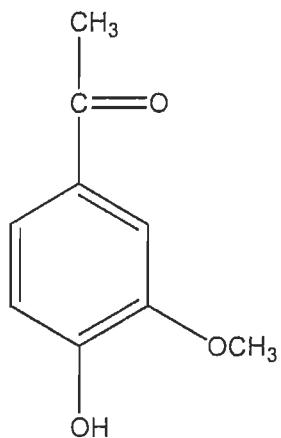


Figure 6.33 Acétovanillone

Les principales caractéristiques de l'acétovanillone sont présentées dans le tableau 6.16. L'acétovanillone est légèrement soluble dans l'eau, elle nous permet donc de l'utiliser en milieu aqueux et de pouvoir évaluer son mécanisme réactionnel en présence du

peroxyde activé. La méthode utilisée pour déterminer l'efficacité du TAED en présence de peroxyde est la spectroscopie UV-Visible.

Tableau 6.16 Caractéristiques de l'acétovanillone

Fabricant: Aldrich

Nom commercial: acétovanillone

Synonyme: 4'-hydroxy-3'-méthoxyacétophénone

Formule moléculaire: HOCH₃(OCH₃)COCH₃

Poids moléculaire: 166.18 g

CAS: 498-02-2

Pureté: 98 %

Point de fusion (°C): 113 à 116

Point d'ébullition (°C): 263 à 265

Merck Index: 12.872

Beilstein Index: 8.272

Solubilité: H₂O = 2, EtOH = 3, eth = 4 ace = 3

(EtOH = éthanol, eth = éther éthylique, ace = acétone, 2 = légèrement soluble, 3 = soluble, 4 très soluble)

6.5.2.2 Effet de pH sur la réaction

Les figures 6.34, 6.35 et 6.36 montrent les résultats obtenus en fonction du pH de réaction de l'acétovanillone avec le peroxyde activé. Les spectres d'absorbance UV-Visible, nous montrent que le pH de la réaction est un facteur important.

La réaction d'oxydation de l'acétovanillone en milieu alcalin dans un système peroxyde ou TAED-peroxyde varie en fonction du pH. Il devient donc très important de déterminer notre longueur d'onde avec laquelle nous allons déterminer notre cinétique de réaction à un pH donné. Les résultats obtenus en fonction du pH (figure 6.36) nous montre une absorbance importante de l'acétovanillone en milieu alcalin à 343 nm.

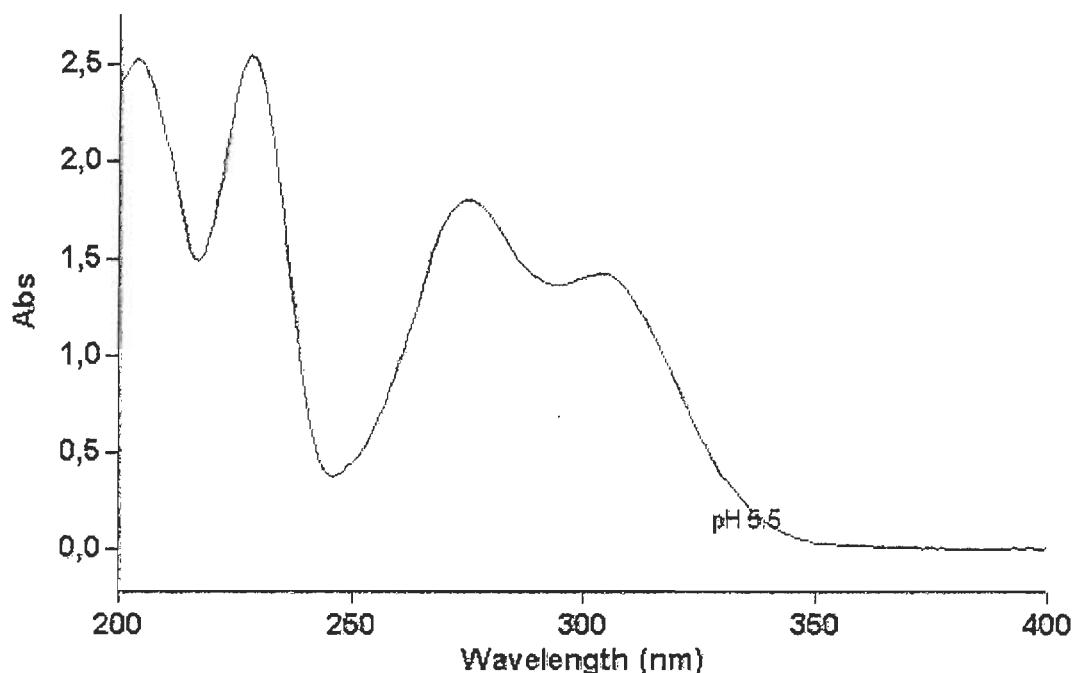


Figure 6.34 Spectre de l'acétovanillone dans l'eau à pH= 5,5

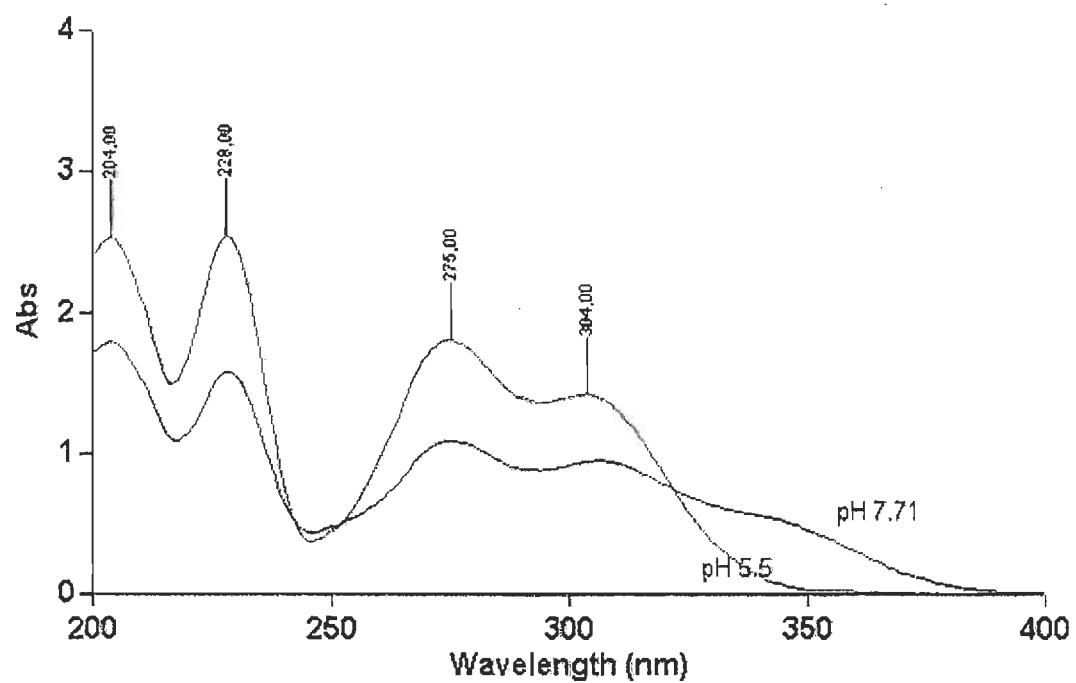


Figure 6.35 Spectres de l'acétovanillone en milieu acide et en milieu alcalin

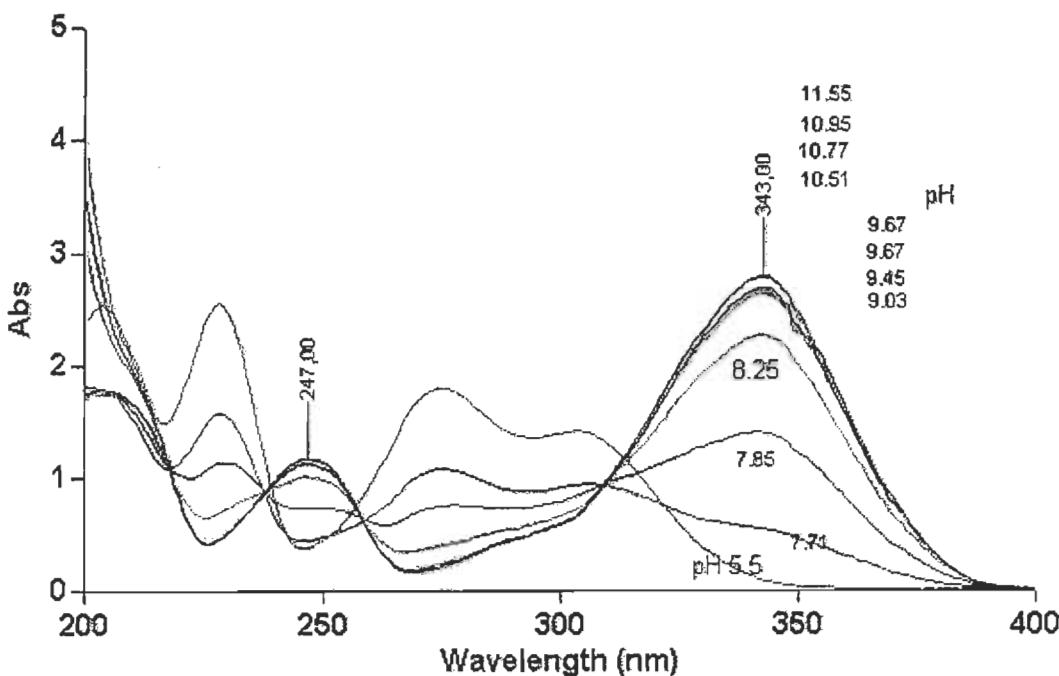


Figure 6.36 Effet du pH alcalin sur la réaction de l'acétovanillone

Suite à ces résultats, nous avons mis en graphique le pH en fonction de l'absorbance à la longueur d'onde de 343 nm (Figure 6.37), en milieu alcalin (pH 7-9).

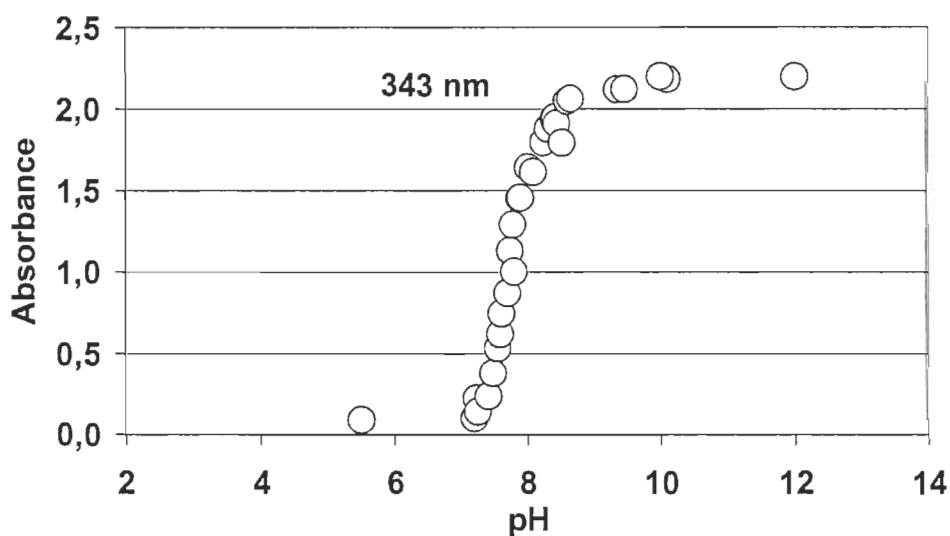


Figure 6.37 Effet du pH sur l'absorbance de l'acétovanillone à 343 nm

Nous avons obtenu une courbe typique d'une courbe de titration c'est à dire une augmentation de l'absorbance en fonction du pH, par contre pour un pH supérieur à 10, nous obtenons une stabilisation de l'absorbance. Compte tenu que nos réactions de blanchiment se produisent à un pH supérieur à 10, nous avons retenu comme longueur d'onde de travail 343 nm.

6.5.2.3 Point isobestique

Si un composé A se transforme par une réaction du premier ordre en un composé B et les spectres d'absorption se coupent en un point I, à la longueur d'onde du point I, les absorbances des deux solutions sont les mêmes, et par conséquent les coefficients ϵ_A et ϵ_B sont identiques. Dans ce type de réaction, nous avons au départ un produit A pur et à la fin un produit B pur, pour tout instant intermédiaire, nous avons donc des mélanges de A et de B pour lesquels la concentration globale ne varie pas ($C_A + C_B = \text{Cte}$), ce qu'on peut se traduire par l'équation suivante:

$$A_I = \epsilon_{A1} C_A + \epsilon_{B1} C_B = \epsilon_1 (C_A + C_B) = \text{constante} \quad [\text{Eq. 35}]$$

Tous les spectres d'absorption des mélanges A+B formés au cours de temps passeront par le point I, ce point est appelé point isobestique, où l'absorbance A conservera la même valeur.

Ce point isobestique peut également servir pour déterminer une cinétique de réaction qui est régi par une variation de pH. Dans notre étude, on observe qu'il existe plusieurs points isobestiques pour l'acétovanillone, nous utilisons le point isobestique situé à une longueur d'onde de 309 nm (Figure 6.38).

En colorimétrie, on utilise préférentiellement une mesure d'absorption des chromophores à une longueur d'onde élevée pour éviter la superposition d'absorption de plusieurs composés. Si on ne connaît pas entièrement la structure de notre produit dérivé, on peut alors supposer que la réaction de modification est quantitative, son coefficient molaire d'absorption est alors obtenu à partir de la concentration molaire du composé qui lui a donné naissance.

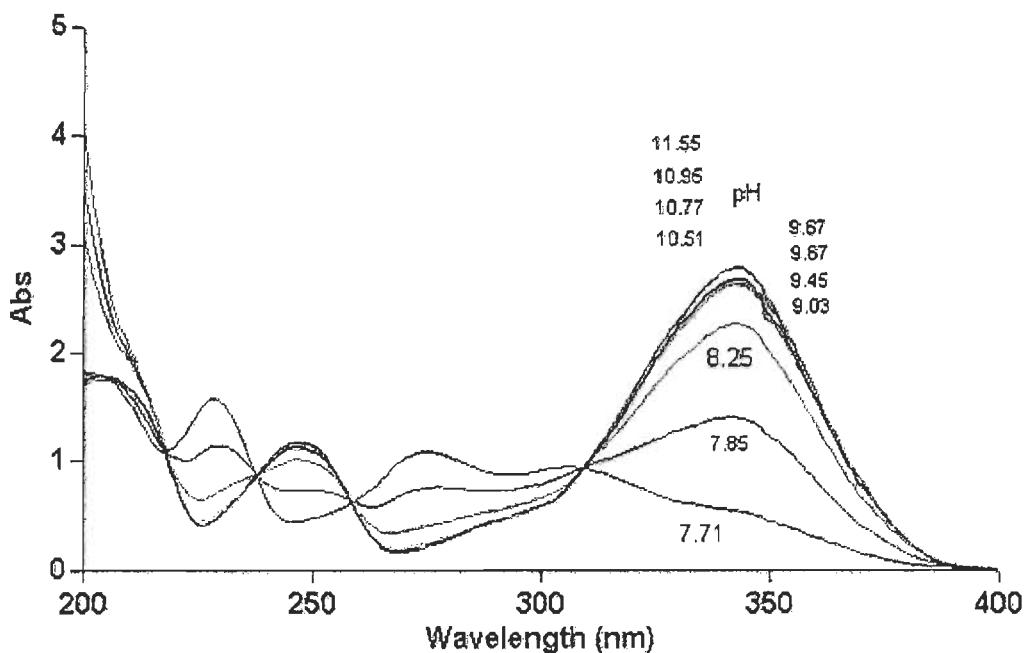


Figure 6.38 Point isobestique de l'acétovanillone à 309 nm. Hydrolyse alcaline, T°=25°C

6.5.2.4 Courbe standard

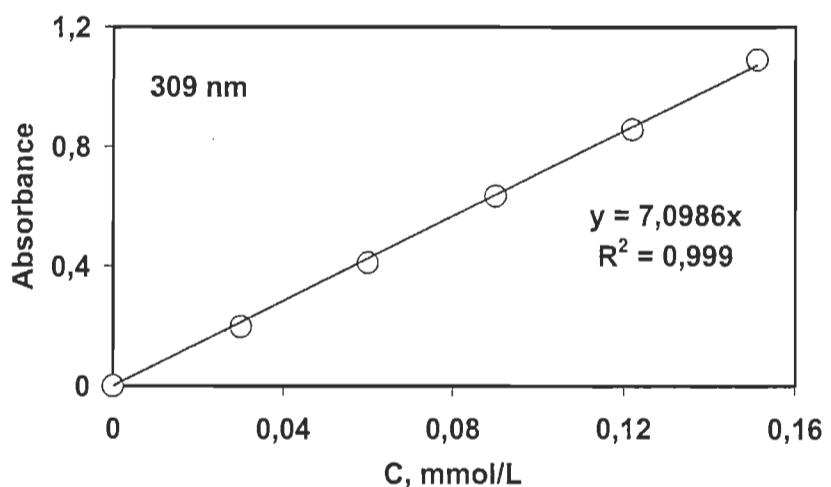
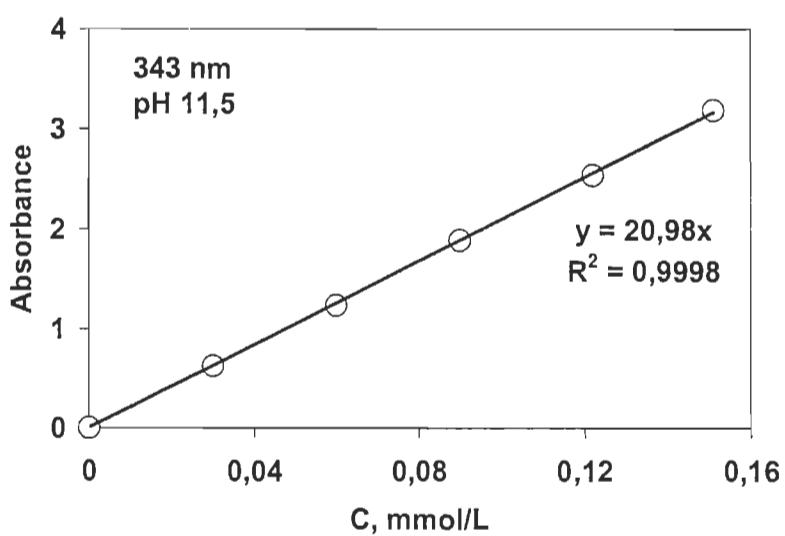
Selon la loi de Beer et Lambert, on peut produire une courbe d'étalonnage $A = F(C)$ à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser à conditions que:

- la lumière utilisée soit monochromatique
- les concentrations soient faibles
- la solution soit sans fluorescente
- la solution ne subisse pas des transformations photochimiques
- le soluté ne soit pas associer avec le solvant

Pour établir notre courbe standard de l'acétovanillone, nous avons utilisé deux longueurs d'onde suivantes : 309 nm et 343 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9.17 et les figures 9.39 et 9.40. Pour les deux longueurs d'onde, on peut constater que la loi de Beer et Lambert est respectée, c'est à dire que l'absorbance s'accroît avec la concentration de l'acétovanillone. Nous avons maintenu notre pH de réaction supérieur à 11 pour éviter l'effet du pH sur notre système.

Tableau 6.17 Absorbance de l'acétovanillone à 343 et 309 nm

Échantillon	0	1	2	3	4	5
Acétovanillone, mmol/L	0	0,15	0,12	0,09	0,06	0,03
NaOH, mmol/L	7	7	7	7	7	7
pH	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Absorbance à 343 nm	0	3,19	2,54	1,89	1,24	0,63
Absorbance à 309 nm	0	1,09	0,857	0,635	0,412	0,198

**Figure 6.39 Courbe standard de l'acétovanillone à 309 nm****Figure 6.40 Courbe standard de l'acétovanillone à 343 nm**

De ces résultats, nous pouvons tirer les équations suivantes concernant la relation de l'absorbance avec la concentration:

$$A_{309 \text{ nm}} = 7.1 C \quad [\text{Éq. 36}]$$

$$A_{343 \text{ nm}} = 21 C \quad [\text{Éq. 37}]$$

A représente l'absorbance et C la concentration d'acétovanillone en mmol/L.

6.5.2.4.1 Courbe standard corrigée en fonction du pH

À la longueur d'onde de 343 nm, lorsque l'on utilise un pH de la solution supérieur à 10, on obtient une relation linéaire. Mais comme dans notre système le pH varie entre 7-10, l'absorbance de l'acétovanillone varie également, nous devons apporter une correction selon le pH mesuré. La figure 6.41, nous montre la variation de l'absorbance en fonction du pH à une longueur d'onde de 343 nm avec une concentration de 0.105 mmol/L d'acétovanillone. Les coefficients d'absorption molaire de l'acétovanillone pour chaque pH ont été tirés du tableau 6.18. Pour chaque pH, on peut donc calculer la concentration d'acétovanillone en utilisant l'équation suivante:

$$C = A_{343 \text{ nm}} / \epsilon_{343 \text{ nm}, \text{pH}} \quad [\text{Éq. 38}]$$

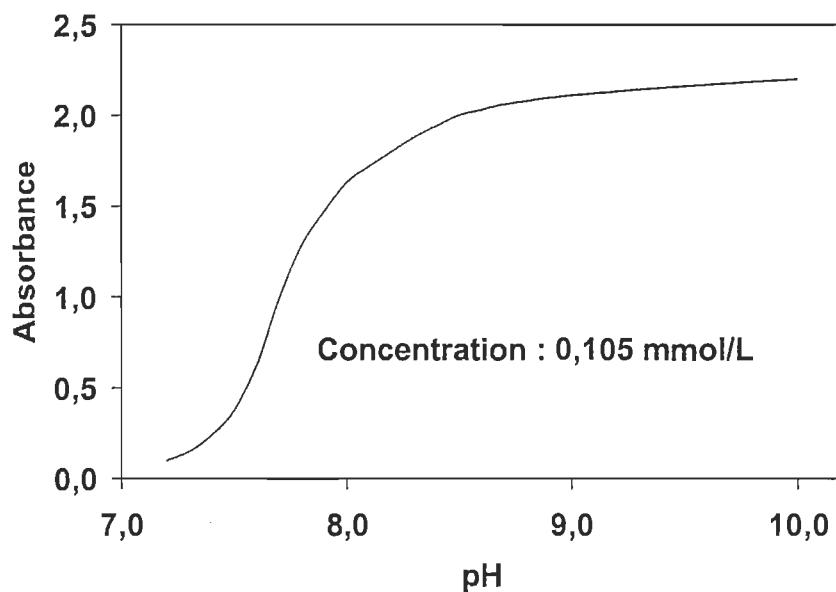


Figure 6.41 Absorbance de l'acétovanillone en fonction du pH à 343 nm

Tableau 6.18 Coefficient d'absorption molaire de l'acétovanillone à 343 nm en fonction du pH

Acétovanillone : 0,105 mmol/L		
pH	Absorbance	ϵ , l. mMol ⁻¹ . cm ⁻¹
7,2	0,10	0.95
7,3	0,15	1.43
7,4	0,24	2.29
7,5	0,38	3.62
7,6	0,64	6.10
7,7	1,00	9.53
7,8	1,29	12.30
7,9	1,47	14.04
8,0	1,63	15.55
8,1	1,72	16.40
8,2	1,80	17.16
8,3	1,88	17.92
8,4	1,94	18.49
8,5	2,00	19.07
8,6	2,03	19.35
8,7	2,06	19.64
9,0	2,11	20.11
9,5	2,16	20.59
10	2,20	20.98

6.5.2.4.2 Cinétique d'oxydation d'un système peroxyde

Les figures 6.42 et 6.43 montrent la cinétique d'oxydation de l'acétovanillone par le peroxyde.

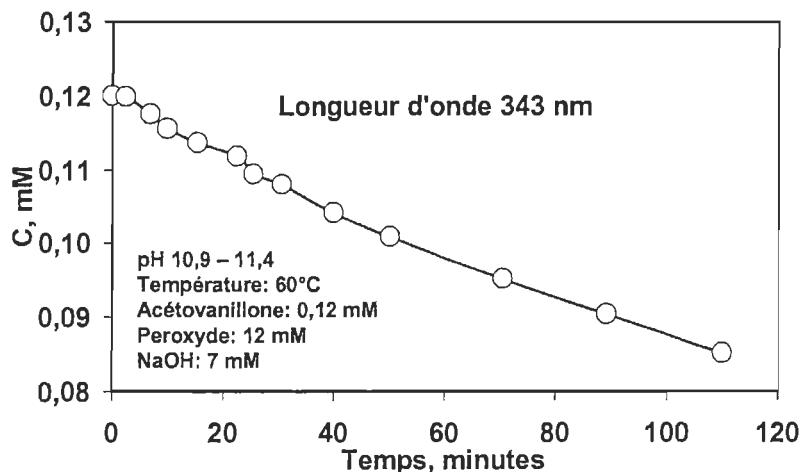


Figure 6.42 Concentration d'acétovanillone en fonction du temps de réaction pour un système peroxyde

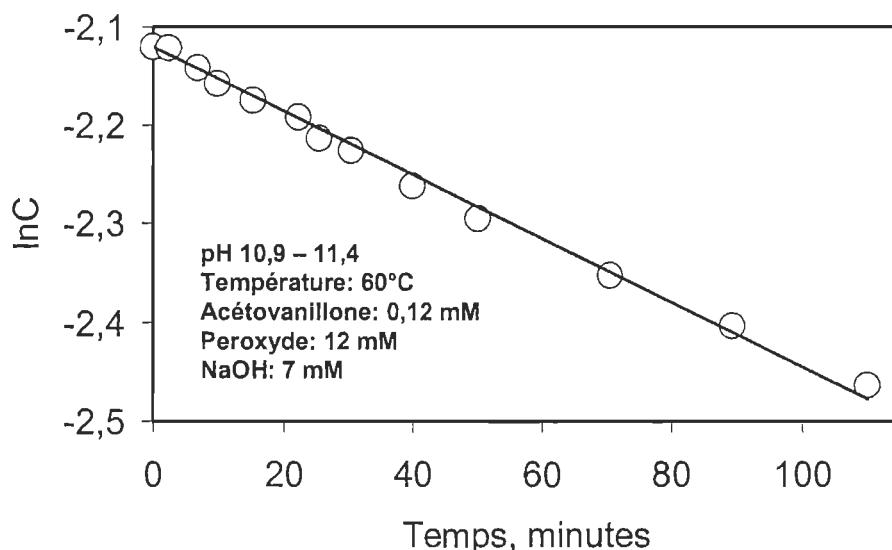


Figure 6.43 Courbe logarithmique de la concentration d'acétovanillone en fonction du temps pour un système peroxyde

Nous pouvons constater que la concentration de l'acétovanillone diminue en fonction du temps de réaction, ce qui nous indique que le peroxyde oxyde l'acétovanillone. La figure 6.43 illustre la linéarité de la fonction logarithmique de la concentration ($\ln (C)$) en fonction du temps.

D'un point de vue cinétique de réaction, la vitesse de réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$C = C_0 e^{-kt} \quad [\text{Éq. 39}]$$

$$r = -dC/dt = kC \quad [\text{Éq. 40}]$$

où : r : représente la vitesse de réaction est le taux de réaction,
 C : représente la concentration du composé,
 k : représente la constante de vitesse,
 t : représente le temps de réaction.

Pour cette réaction, la cinétique de réaction est du premier ordre. Si on modifie cette équation, on peut obtenir l'autre équation correspondant suivant:

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad [\text{Éq. 41}]$$

où : C_0 : représente la concentration initiale du composé.

Le tableau 6.19 montre les paramètres pour déterminer les ordres de réaction et la constante de vitesse pour une réaction de type : $aA + bB \rightarrow \text{produit}$.

Tableau 6.19 Ordre de réaction

Ordre de Réaction	Équations	Constante de vitesse, k	Demi-vie, $t_{1/2}$
0	$r = (dc/dt)_v = k$	$(A_0 - A)/at$	$A_0/2ak$
1	$r = (dc/dt)_v = kA$	$(1/at)\ln(A_0/A)$	$(1/ak)\ln 2$
2	$r = (dc/dt)_v = kA^2$	$(1/at)[(1/A) - (1/A_0)]$	$1/A_0ak$
$n (n \neq 1)$	$r = (dc/dt)_v = kA^n$	$[1/(a(n-1)t)][(1/A^{n-1}) - (1/A_0^{n-1})]$	$(2^{n-1}-1)/akA_0^{n-1}(n-1)$
2, mélange	$r = (dc/dt)_v = kAB$	$(\ln[(A/A_0)(B_0/B)])/t(bA_0 - aB_0)$	$[1/k(aB_0 - bA_0)]\ln[2 - (bA_0/aB_0)]$

Selon les équations, on remarque que pour une réaction avec une cinétique de premier ordre, la relation entre le $\ln C$ et le temps (t) de réaction est linéaire.

Pour des concentrations d'acétovanillone plus basse que les autres réactifs, la réaction d'oxydation de l'acétovanillone suit une cinétique de premier ordre (Figure 6.43).

L'équation obtenue pour la cinétique d'oxydation de l'acétovanillone en présence de peroxyde est la suivante:

$$\ln C = -0,0032 t - 2,12$$

[Éq. 32]

ou:

$$C = 0,12e^{-0,0032 t}$$

[Éq. 43]

La constante de vitesse (k) observée est $3.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et sa demi-vie est de 220 minutes.

6.5.2.4.3 Cinétique de réaction avec le système de TAED-peroxyde

Les figures 6.44 et 6.45 représentent les résultats obtenus pour une cinétique d'oxydation de l'acétovanillone par le système peroxyde-TAED, la cinétique a été déterminé à une longueur d'onde est 309 nm. On peut constater que la concentration d'acétovanillone diminue en fonction le temps de réaction.

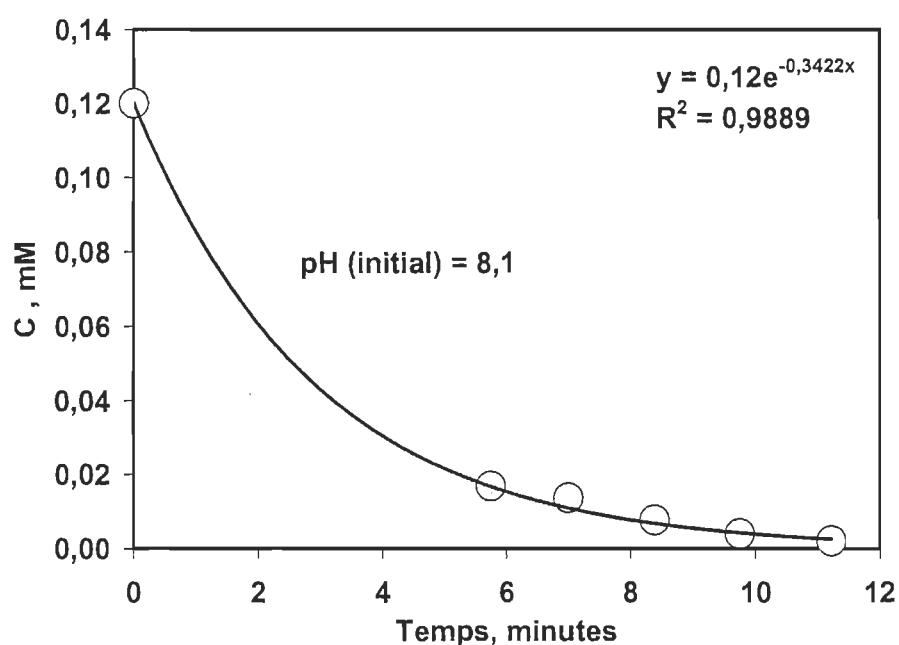


Figure 6.44 Concentration d'acétovanillone en fonction temps dans un système TAED/peroxyde à 309 nm

La figure 6.45 illustre le $\ln C$ en fonction temps de réaction (t), tout comme le système peroxyde, on constate que le système peroxyde-TAED oxyde graduellement l'acétovanillone comme le peroxyde.

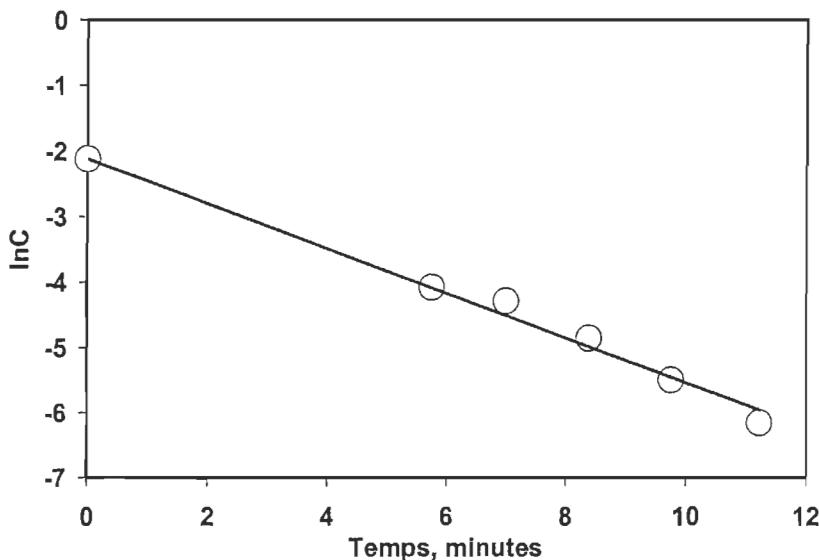


Figure 6.45 Courbe logarithmique de la concentration d'acétovanillone en fonction temps de réaction à 309 nm dans un système TAED/peroxyde

La cinétique d'oxydation de l'acétovanillone dans un système peroxyde-TAED, est une cinétique de premier ordre, l'équation obtenue est :

$$C = 0,12e^{-0,34t} \quad [\text{Éq. 44}]$$

ou:

$$\ln C = -0,342 t - 2,12 \quad [\text{Éq. 45}]$$

La constante de vitesse (k) obtenue est $3.42 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ et sa demi-vie est 2 minutes

Les figures 6.46 et 6.47 illustrent la même cinétique d'oxydation de l'acétovanillone avec un système peroxyde-TAED à une longueur d'onde de 343 nm. Compte tenu de la variation du pH (7.9 – 8.1) et de l'influence de celui-ci sur l'absorbance, nous avons effectué une correction sur la valeur de l'absorbance. Les équations obtenues après correction sont les suivantes:

$$C = 0,12e^{-0,345t} \quad [\text{Éq. 46}]$$

ou

$$\ln C = -0,34 t - 2,12 \quad [\text{Éq. 47}]$$

La constante de vitesse (k) obtenue est $3.45 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ et sa demi-vie est 2 minutes.

Pour chaque longueur d'onde étudiée, la constante de vitesse obtenue est similaire (0,6 % erreur relative), ce qui nous confirme que la correction apportée à cause de la variation du pH est nécessaire.

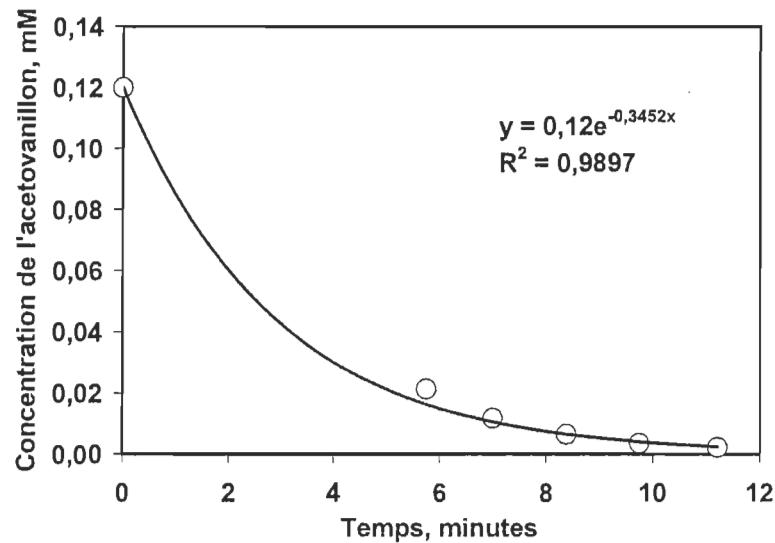


Figure 6.46 Concentration d'acétovanillone en fonction du temps de réaction à 343 nm dans un système TAED/peroxyde

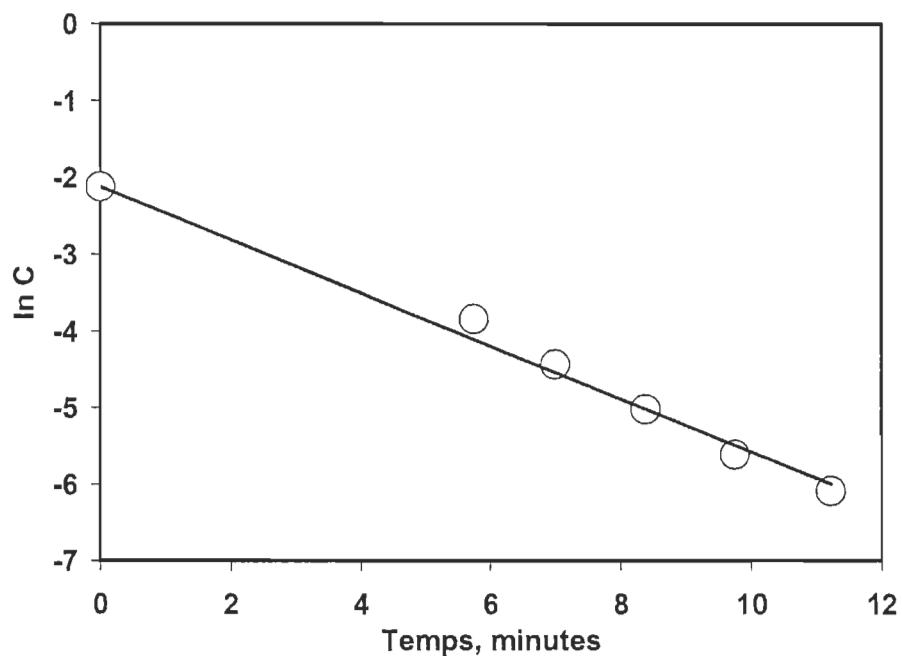


Figure 6.47 Courbe logarithmique de la concentration d'acétovanillone en fonction temps de réaction à 343 nm dans un système TAED/peroxyde

6.5.2.4.4 Comparaison entre les deux systèmes

Nous avons comparé les deux systèmes d'oxydation de l'acétovanillone, les conditions utilisées sont :

- 1- Température: 60 °C,
- 2- pH: 11-11.4 pour le système de peroxyde,
- 3- pH : 7.9-8.3 pour le système de TAED-peroxyde

Les figures 6.48, 6.49 et 6.50 nous montrent les résultats de cette comparaison des deux systèmes. Nous pouvons constater que la vitesse de réaction du système peroxyde-TAED est beaucoup plus rapide que le système peroxyde, avec le système peroxyde-TAED après 10 minutes, l'oxydation de l'acétovanillone est complété, le résiduel en acétovanillone est moins de 2%, par contre, après 10 minutes, le résiduel en acétovanillone est plus 96% dans le cas de système peroxyde (Figure 6.48).

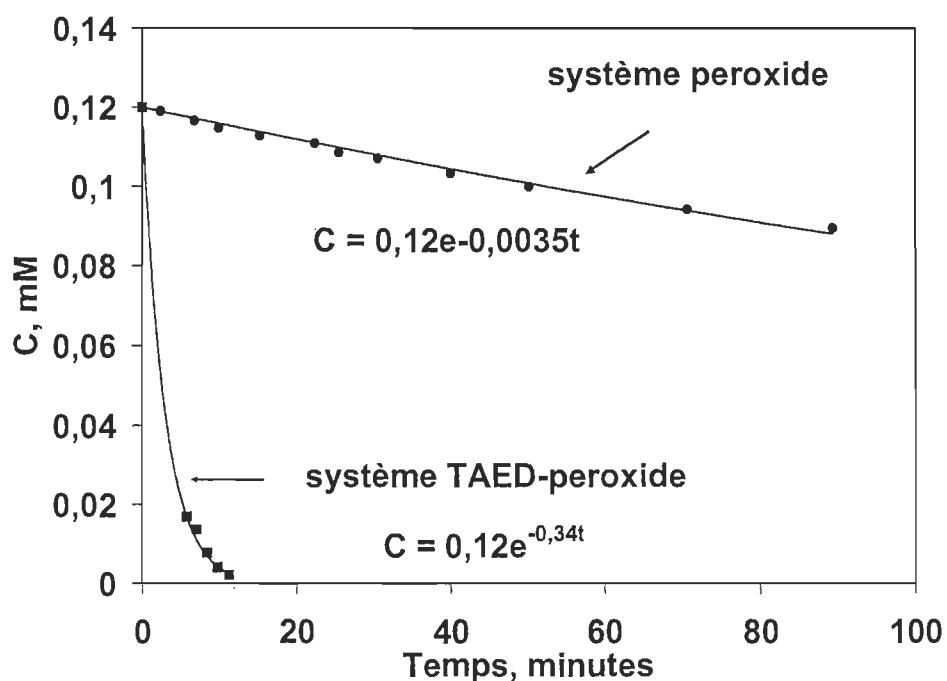


Figure 6.48 Cinétique de l'acétovanillone dans les deux systèmes

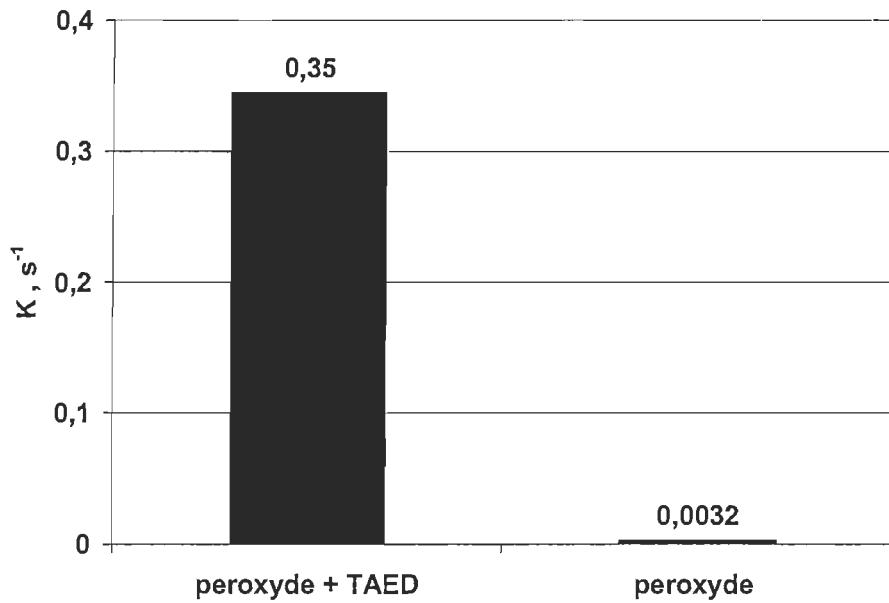


Figure 6.49 Constante de vitesse de l'acétovanillone dans les deux systèmes

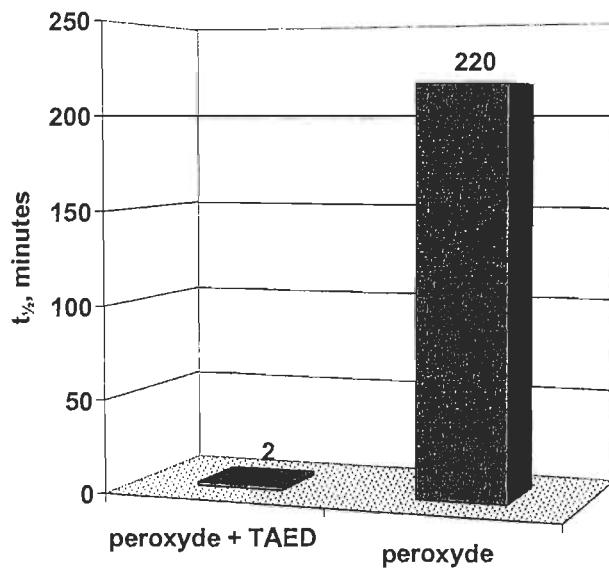


Figure 6.50 Demi-vie de l'acétovanillone dans les deux systèmes d'oxydation

En comparant les vitesses de réaction (Figure 6.49), on peut constater que la constante de vitesse du système peroxyde est de 0.0035 s^{-1} tandis que pour le système de peroxyde-TAED elle est de 0.32 s^{-1} . Il est donc environ 100 fois plus rapide. En ce qui concerne les deux demi-vies (Figure 6.50), les mêmes tendances sont observées, le

système peroxyde-TAED (2 minutes) est 100 fois moins que celui de système peroxyde (220 minutes). Le tableau 6.20 montre les résultats obtenus.

Tableau 6.20 Constante de vitesse de l'oxydation l'acétovanillone avec le système de peroxyde activé

	Ordre de Réaction	Équation	Constante de vitesse, k, s^{-1}	Demi-vie, $T_{1/2}, \text{min}$
Système peroxyde	1	$r = kC$	3×10^{-3}	220
Système TAED-peroxyde	1	$r = kC$	3×10^{-1}	2

Conditions de réaction :

Température = 60 °C,

Système de peroxyde: temps = 90 minutes, pH = 11,0-11,4,

Système de TAED-peroxyde, temps = 15 minutes, pH = 7,9-8,3

En conclusion, le peroxyde en présence de TAED est le meilleur réactif et le plus efficace pour oxyder une molécule modèle de la lignine comme l'acétovanillone. Ces résultats, nous expliquent pourquoi le système peroxyde-TAED est plus performant que le système peroxyde dans l'obtention d'un niveau de blancheur élevé pour une pâte thermomécanique. Le système peroxyde-TAED réduit considérablement le temps de réaction.

6.5.2.4.5 Influence du pH

Le pH est toujours un facteur important dans le blanchiment de pâte avec un système peroxyde ou peroxyde activé en milieu alcalin. Il influence fortement la vitesse de réaction. La figure 6.51 illustre la constante de vitesse de l'oxydation de l'acétovanillone en fonction du pH initial dans un système peroxyde-TAED. On constate qu'il existe un point maximum en fonction du pH. Ce point maximum se situe à pH 8,2.

Théoriquement lors d'une réaction, la concentration d'oxygène singulet (${}^1\text{O}_2^*$) générée *in situ* par une molécule d'acide peracétique sera maximale quand la concentration de l'acide est équivalente à son produit ($C_{\text{OOAc}-1} = C_{\text{PAA}}$).

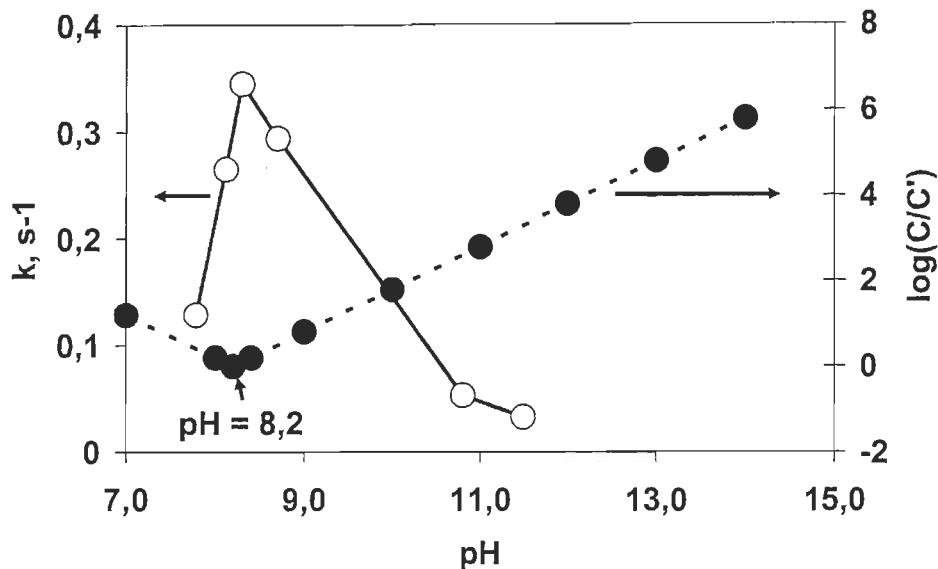


Figure 6.51 Constante de vitesse de l'acétovanillone en fonction du pH initial dans le système d'oxydation activé

L'équation de dissociation de l'acide est représentée par :



$$K_a = [\text{H}^+] [\text{OOAc}^{-1-}] / [\text{HOOAc}] \quad [\text{Éq. 49}]$$

K_a étant la constante de dissociation de l'acide (PAA), on peut transformer l'équation sous forme logarithmique:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}] \quad [\text{Éq. 50}]$$

$$\text{pH} = p K_a + \log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}] \quad [\text{Éq. 51}]$$

si on transforme le $\log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}]$ en valeur absolue, l'équation devient donc:

$$\log (C/C') = \log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}^{-1-}] = \text{pH} - p K_a \quad [\text{Éq. 52}]$$

Si les deux concentrations sont égales, la valeur absolue du $\log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}]$ est de zéro, si la valeur du $\log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}]$ est supérieure à zéro, le point zéro en valeur absolue du $\log [\text{HOOAc}] / [\text{OOAc}]$ se situera à pH 8.2, ce qui correspond au $p K_a$.

La vitesse maximale de réaction se situe vers pH 8,2, ce qui correspond à la constante de dissociation (K_a) de l'acide peracétique (PAA). Après ce pH, la constante de vitesse diminue rapidement et lorsque le pH atteint la valeur de 11, cette diminution ralentie. Ce dernier constat, nous indique que l'oxygène singlet (${}^1\text{O}_2^*$) joue un rôle particulièrement important dans notre réaction d'oxydation de notre lignine modèle (acétovanillone).

L'oxygène singlet joue donc un rôle plus important que l'ion PAA pour oxyder l'acétovanillone et il nous indique que l'ion perhydroxyle n'est pas la principale espèce qui oxyde les groupements chromophores dans le blanchiment d'une pâte thermomécanique. La figure 6.52 nous montre la demi-vie en fonction du pH pour la réaction d'oxydation de l'acétovanillone avec le système peroxyde-TAED.

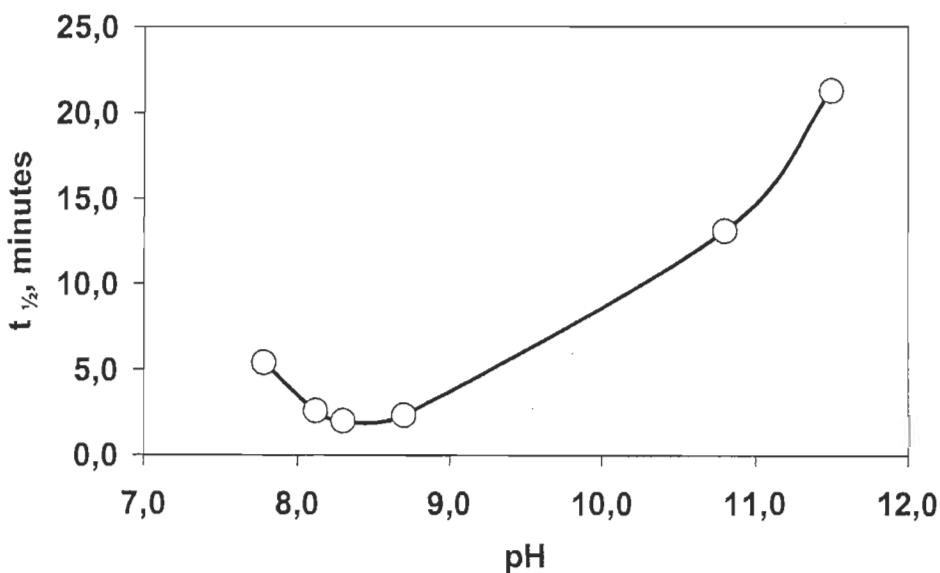


Figure 6.52 Demi-vie de l'acétovanillone en fonction du pH initial dans le système d'oxydation activé

Le pH optimal observé est légèrement plus élevé que le pH théorique de 8,2, cette variation est due à la concentration d'acide peracétique qui varie et à la formation d'acides durant la réaction de blanchiment. Il est donc important d'avoir un pH initial plus élevé, dans le cas d'un blanchiment avec le système peroxyde-TAED, le pH de départ se situ à 11.

6.5.2.4.6 Influence de la température

La température est également un facteur important sur la réaction d'oxydation d'une molécule modèle de la lignine avec le peroxyde ou le peroxyde-TAED. Les résultats montrant l'effet de température sur la vitesse d'oxydation de l'acétovanillone dans le système peroxyde-TAED sont présentés dans le tableau 6.21 et la figure 6.53. Tel qu'anticipé, à 60°C la constante de vitesse de la réaction est presque 10 fois plus élevée que celle à 22°C. Pour chaque niveau de température étudié, il faut ajuster la charge de NaOH pour optimaliser la réaction. En conclusion, si on veut diminuer la charge de NaOH à son point optimal, une augmentation de température est donc nécessaire pour conserver l'efficacité de la réaction.

Tableau 6.21 Effet de la température sur la vitesse de réaction de l'acétovanillone dans le système de peroxyde-TAED

Charge de NaOH, mM	k, s^{-1}	Température, (°C)		
		22	40	60
2	k, s^{-1}	0,03	0,07	0,13
	$t_{1/2}, \text{minutes}$	23,1	9,9	5,3
	pH initial	8.1	8.0	7.8
7	k, s^{-1}	0,04	0,13	0,35
	$t_{1/2}, \text{minutes}$	17,3	5,3	2,0
	pH initial	8.7	8.6	8.2
14	k, s^{-1}	0,007	0,02	0,05
	$t_{1/2}, \text{minute}$	99,1	34,7	13,9
	pH initial	10.9	10.7	10.7

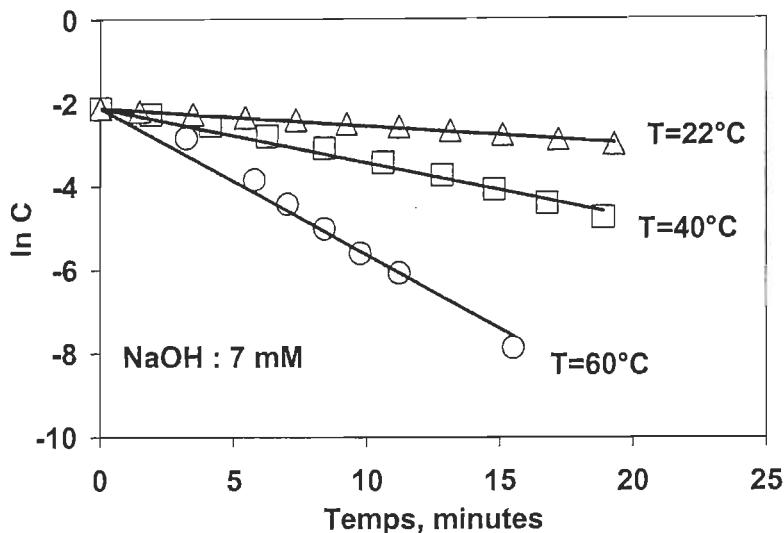


Figure 6.53 Effet de la température sur la vitesse de réaction de l'acétovanillone dans le système de peroxyde –TAED

6.5.2.4.7 Acide peracétique

Puisque le TAED réagi avec le peroxyde pour générer *in situ* l'acide peracétique, et que l'acide peracétique joue un rôle majeur dans l'oxydation de la lignine, il devient donc fort important de déterminer la concentration résiduelle de l'acide peracétique.

Une série d'expériences, nous a permis de déterminer la cinétique de formation et de consommation de l'acide peracétique en présence de l'acétovanillone. Les figures 6.54 à 6.65 illustrent la cinétique de réaction de l'acide peracétique. Tel que supposé, la cinétique de réaction de l'acide peut se subdiviser en deux phases, la phase de formation de l'acide (phase 1) et la phase de consommation (phase 2). La phase 1 représente principalement la réaction du TAED et du peroxyde d'hydrogène pour la formation de l'acide. Après une minute de réaction, on constate une concentration élevée de l'acide avec une diminution du peroxyde.

La seconde phase est la réaction de consommation, c'est à dire la réaction d'oxydation de l'acétovanillone.

6.5.2.4.8 Température ambiante

La figure 6.54 illustre l'acide peracétique et le peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une température ambiante de 22°C, avec une charge d'alcali de 2 mM, une charge de TAED de 6 mM, une charge de peroxyde appliquée de 12 mM et un pH initial de 8,1.

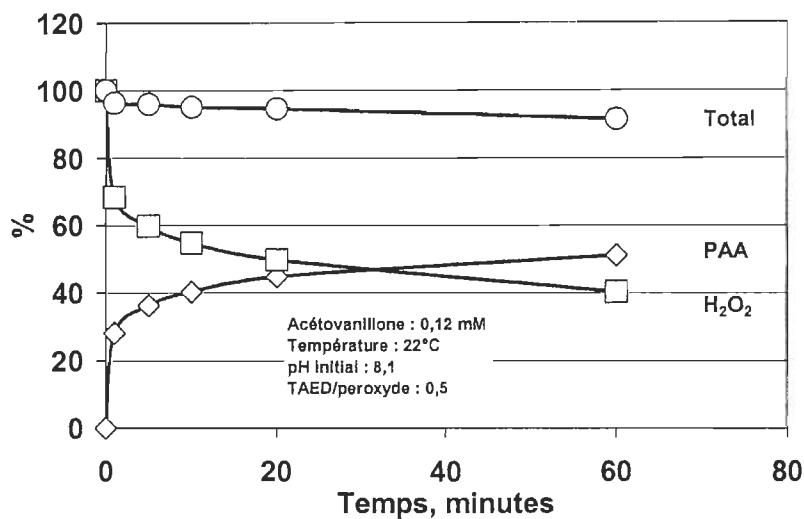


Figure 6.54 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2mM

Dans la première phase, on constate que dans les premières minutes, la réaction de formation de l'acide peracétique est rapide, 28,1% de l'acide peracétique est formée avec une consommation de 31,6 % de peroxyde. Ce qui nous indique que la réaction entre le TAED et le peroxyde se poursuivra dans la seconde phase.

Dans la deuxième phase, on peut noter que la concentration d'acide peracétique augmente lentement pour atteindre son maximum après une heure de réaction. Après une heure, la concentration l'acide peracétique est donc de 51,2% et la concentration de peroxyde résiduel est stable à 40,3%. En conclusion, la réaction de formation de l'acide est plus importante dans la première phase, la consommation de l'acide s'effectue surtout dans la seconde phase.

Dans les conditions utilisées, nous pouvons donc remarquer que la réaction d'oxydation de l'acétovanillone est faible puisque 91,5% du résiduel total des réactifs (PAA+H₂O₂) est encore présent après une heure de réaction.

La figure 6.55 illustre le résiduel en acide peracétique et en peroxyde en fonction du temps de réaction à une température ambiante de 22°C avec une charge d'alcalin de 7 mM et un pH initial de 8,7.

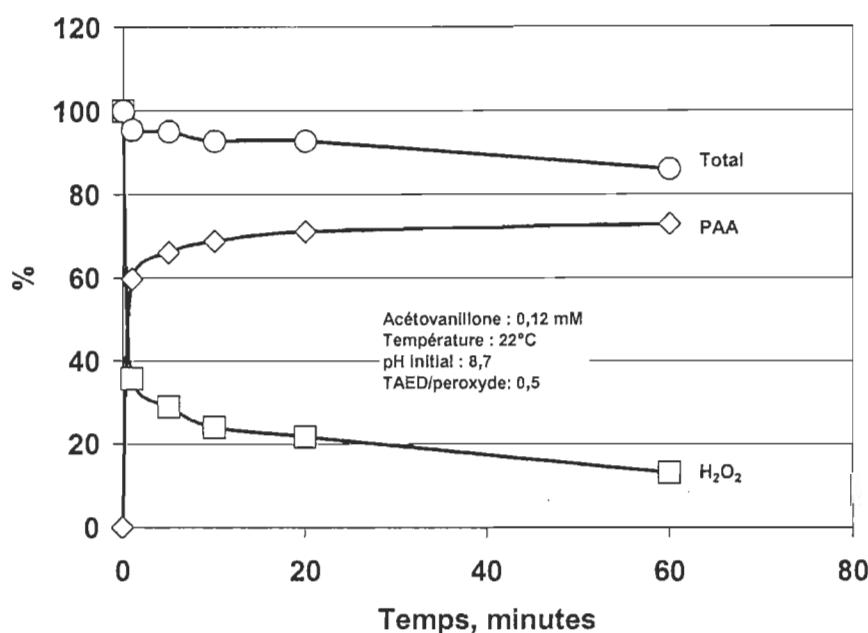


Figure 6.55 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM

Dans la première phase, on constate que la réaction de formation de l'acide peracétique est plus rapide avec une charge d'alcali plus élevée si l'on compare à la charge utilisée lors de notre première série d'expérimentation (Figure 6.54). On peut remarquer que 59,7 % d'acide peracétique est formé, l'augmentation de 2 mM à 7 mM d'alcali accélère la réaction entre le TAED et le peroxyde.

Dans la seconde phase, après une heure de réaction, la concentration de l'acide peracétique atteint 72,9 % et le peroxyde résiduel n'est plus que de 13%. Dans les conditions utilisées dans cette série d'expériences, nous obtenons donc une

augmentation de 21,7% de formation de l'acide. La réaction de formation de l'acide est donc toujours plus forte que la réaction de consommation dans cette première phase.

Comparativement à une concentration d'alcali faible (2 mM), nos résultats nous montrent la réaction d'oxydation est plus importante à 7 mM puisque le résiduel des réactifs (PAA+H₂O₂) après une heure atteint 86 % comparativement à 91,5% auparavant.

La figure 6.56 illustre la cinétique de réaction de l'acide peracétique et du peroxyde à une température de 22°C avec une charge d'alcali de 14 mM et un pH initial de 10,9.

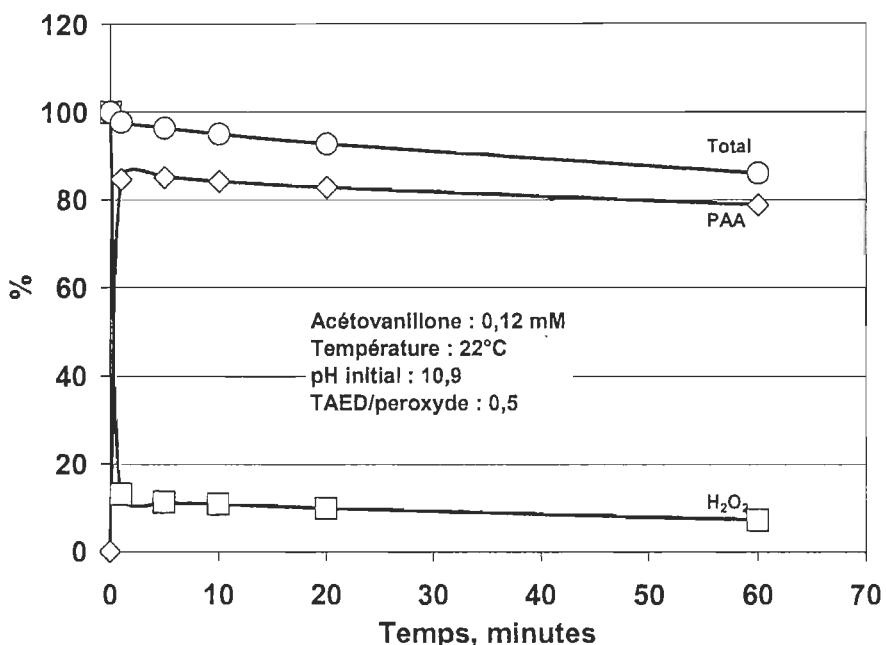


Figure 6.56 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM

Dans les premiers instants de la réaction du TAED et du peroxyde, on constate que la formation d'acide peracétique est très rapide à cette concentration d'alcali, 84,6% de l'acide peracétique est formé. Cette série d'expériences, nous démontre que la concentration d'alcali a une influence majeure sur la réaction TAED+Peroxyde. L'augmentation de l'alcali de 7 à 14 mM permet d'accroître de 25% la formation d'acide peracétique dans notre système (59,7% à 84,6%).

Dans la deuxième phase, on remarque que la concentration d'acide peracétique diminue avec le temps. Après une heure de réaction, la concentration de l'acide peracétique a diminué de 6% par rapport aux premières minutes de la réaction entre le TAED et le peroxyde. Après une heure de réaction le peroxyde résiduel dans notre système n'est plus que de 7,2%, ce qui nous indique que la réaction d'oxydation de la part du PAA est supérieure à la réaction de sa formation.

En comparant les courbes des résiduels ($\text{PAA} + \text{H}_2\text{O}_2$) totaux (Figures 6.55 et 6.56), on peut constater que les résiduels sont équivalents (86%) après une heure de réaction. L'augmentation de l'alcali dans notre système, ne nous permet pas d'affirmer que la réaction d'oxydation de l'acétovanillone par l'acide peracétique ou par le peroxyde est accrue.

6.5.2.4.9 Température de réaction de 40°C

La prochaine série d'expériences reprend l'étude sur la concentration d'alcali (2 à 14 mM) en utilisant une température plus élevée que la température ambiante soit 40°C. La figure 6.57 illustre la cinétique de réaction de l'acide peracétique et du peroxyde à une température de 40°C avec une charge d'alcali de 2 mM à un pH initial de 7,9.

Les résultats nous montrent, qu'avec l'augmentation de la température, la réaction de formation de l'acide peracétique est similaire à celle obtenue à 22°C avec 32,2 % d'acide peracétique formé. Le passage d'une température de 22°C à 40°C permet donc d'accroître de 8% la concentration d'acide peracétique.

Dans la seconde partie de la réaction, l'accroissement du temps de réaction a pour effet d'augmenter la concentration de PAA et de réduire la concentration de peroxyde résiduel. Après une heure, la concentration d'acide peracétique atteint 51,2 %, ce qui correspond à une augmentation 19% par rapport à une température de 22°C.

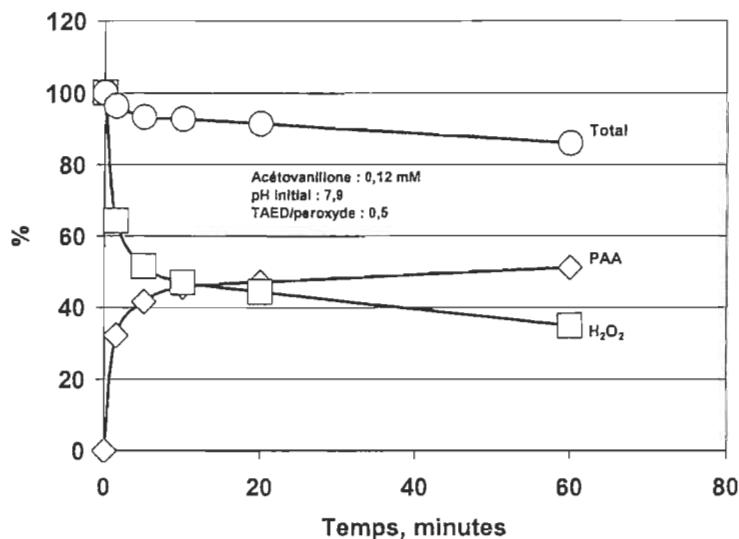


Figure 6.57 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2 mM à une température de 40°C

En comparant les courbes de résiduel total des réactifs, on peut remarquer que l’élévation de la température (22°C à 40°C) permet de réduire la concentration de celui-ci dans notre système (91,5% à 86%). La figure 6.58 illustre la cinétique de réaction de l’acide peracétique et du peroxyde à une température de 40°C avec une charge d’alcali de 7 mM et un pH initial de 8,5.

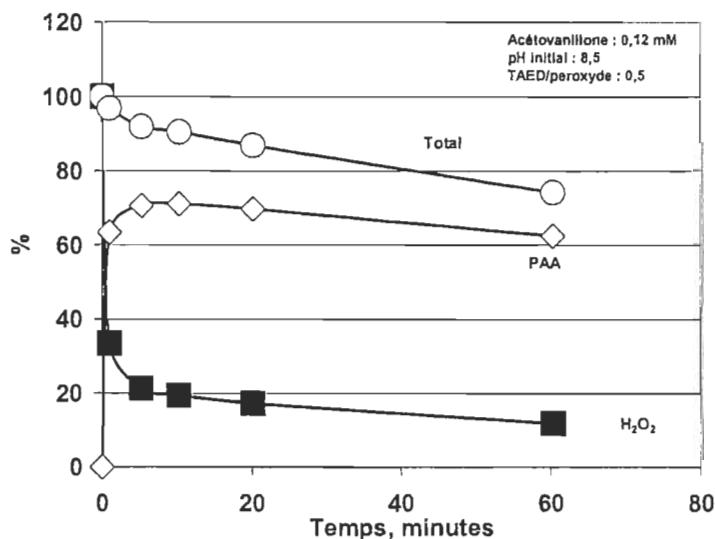


Figure 6.58 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM à une température de 40°C

Les résultats obtenus nous montrent comment lors de l'augmentation de la concentration d'alcali, la réaction de formation de l'acide peracétique est accélérée avec l'augmentation de la température dans notre système. L'augmentation de l'alcali (2 à 7 mM) avait formé deux fois plus d'acide peracétique dans les premiers instants de la réaction. L'élévation de la température à 40°C apporte une augmentation supplémentaire de 4% en acide peracétique. Après environ cinq minutes, la formation d'acide peracétique est maximale puis elle diminue graduellement; ce qui signifie que l'oxydation de l'acétovanillone par l'acide s'effectue. En comparant les résultats présentés à la figure 6.55 on peut constater que l'augmentation de la température et l'augmentation de l'alcali ont un effet similaire soit une formation supplémentaire de 16%.

La figure 6.59 illustre la cinétique de réaction de l'acide peracétique et du peroxyde en à une température de 40°C avec une charge de l'alcaline de 14 mM et le pH initial de 10,8.

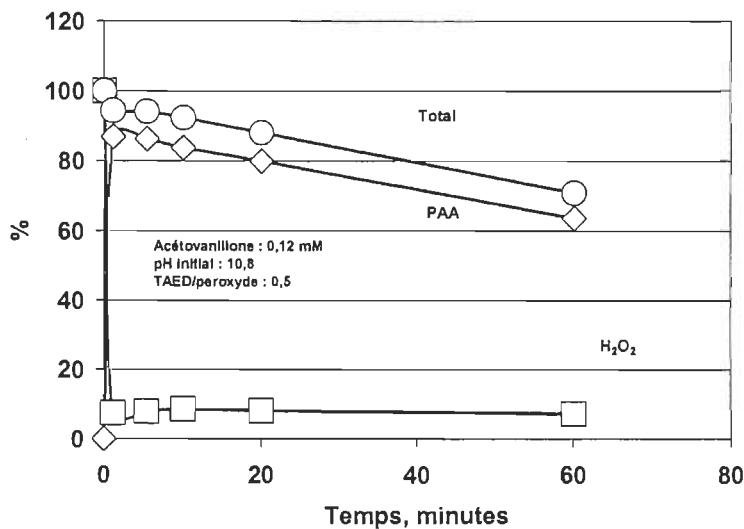


Figure 6.59 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM à une température de 40°C

Avec une charge de 14 mM et une température de 40°C, la réaction de formation de l'acide peracétique est très rapide aux cours des premières minutes, 86,9% de la réaction TAED-Peroxyde est transformée en acide. Après une heure de réaction, il ne reste que 7,5% du peroxyde. Par contre, l'augmentation de la température de 22°C à 40°C ne

permet d'accroître la formation de l'acide peracétique que de 2% par rapport à la synergie que peut apporter l'alcali.

Après un temps de réaction d'une heure, la concentration d'acide peracétique diminue à de 23% tandis que le peroxyde résiduel demeure constant à 7%. Cette diminution nous confirme que la réaction d'oxydation est supérieure à la réaction de formation. Si on compare les résultats obtenus (Figure 6.56) pour une concentration d'alcali de 14 mM, on constate que l'augmentation de la température provoque une diminution de 15% de l'acide peracétique dans le système après une heure de réaction.

En comparant les résultats (Figure 6.56) concernant le résiduel total ($\text{PAA} + \text{H}_2\text{O}_2$), on peut conclure que la température accélère légèrement la réaction. Après une heure, le peroxyde résiduel est similaire.

6.5.2.4.10 Température de 60°C

Afin de terminer notre étude concernant la température de réaction, nous avons effectuée une série d'expériences à une température de 60°C. La figure 6.60 illustre la cinétique de réaction de l'acide peracétique et du peroxyde à une température de 60°C avec une charge de l'alcaline de 2 mM et le pH initial de 7,8.

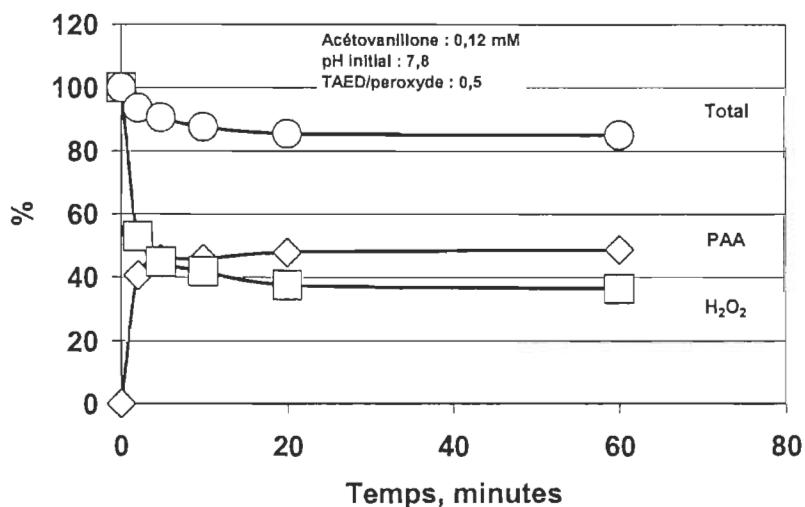


Figure 6.60 Acide peracétique et peroxyde résiduels en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2 mM à une température de 60°C

Si l'on compare nos résultats avec une température plus basse (40°C) dans les premières minutes de réaction (TAED+ H_2O_2) avec le même niveau d'alcali, on constate que l'augmentation de la température à 60°C nous permet un gain de formation de l'acide peracétique de 8% (32,2 à 40%). Après une heure de réaction, la concentration de l'acide peracétique atteint environ 49%, ce qui correspond à 9% de formation supplémentaire. La réaction est donc plus lente après une ou deux minutes du début de la réaction. Par contre, si l'on compare notre niveau de formation avec une température plus basse (40°C) après une heure de réaction, nous obtenons une diminution de 3%.

Une augmentation température (40°C à 60°C) n'affecte pas le résiduel total (PAA+ H_2O_2), il correspond à 85% pour les deux températures.

La figure 6.61 illustre la cinétique de réaction de l'acide peracétique et du peroxyde en fonction du temps de réaction à une température de 60°C avec une charge d'alcalin de 7 mM et un pH initial de 8,3.

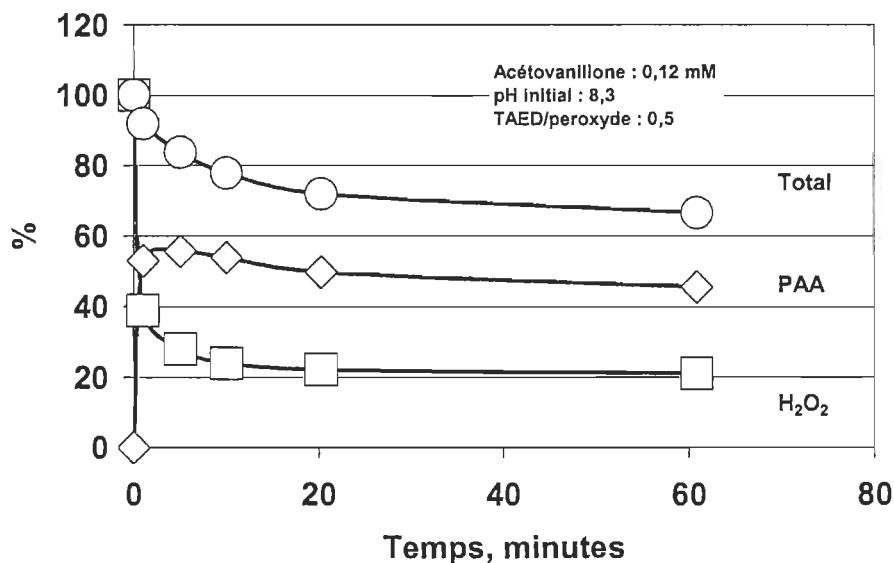


Figure 6.61 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM à une température de 60°C

Tel que remarqué avec nos résultats présentés à la figure 6.60, l'augmentation de l'alcali accroît la formation de l'acide peracétique au tout début de la réaction et correspond à

12%. Par contre, l'augmentation de la température (40°C à 60°C) possède un effet négatif sur la formation de l'acide, une baisse de 10% est observée (Figure 6.58). Le résiduel en peroxyde confirme ces résultats.

Comme pour nos autres résultats, la concentration d'acide peracétique passe par un maximum, c'est le résultat de la compétitivité de nos réactions de formation et d'oxydation.

Après une heure de réaction la concentration d'acide peracétique diminue de 7,5%. Le peroxyde résiduel diminue à 21,1 % après une heure. L'augmentation de la température (40°C à 60°C) accélère la réaction consommation (oxydation) de l'acide peracétique, 17% d'acide est consommée en plus. Par contre, le peroxyde résiduel s'accroît de 9% après une heure de réaction. En ce qui concerne, la consommation total de nos deux réactifs (PAA+H₂O₂) après une heure, on note une augmentation de la consommation de 8%.

La figure 6.62 illustre la cinétique de réaction de l'acide peracétique et du peroxyde à une température de 60°C avec une charge d'alcali de 14 mM et un pH initial de 10,8.

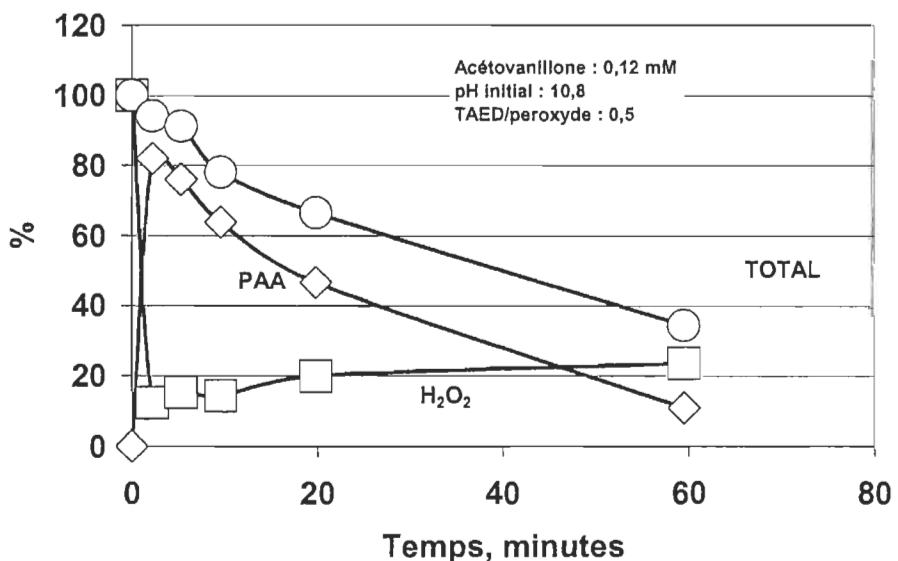


Figure 6.62 Acide peracétique et peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM à une température de 60°C

La formation de l'acide peracétique est très rapide, après une minute de réaction, 82% de la réaction du TAED+H₂O₂, c'est notre formation maximale d'acide peracétique. Par contre, cette augmentation de température de 40 à 60°C (Figure 6.61) provoque une diminution de la formation d'acide de 5%. La concentration de peroxyde résiduel confirme ces résultats, celui-ci augmentant de 4%.

Après une heure à 60°C, la concentration de PAA a diminuée de 71% et le peroxyde résiduel a augmenté de 11%. Ce qui nous permet de conclure que la formation de l'acide peracétique se produit dans les premiers instants de la réaction et qu'il existe une réaction de consommation de l'acide

L'augmentation de température (40°C à 60°C) accélère fortement la réaction de consommation de l'acide peracétique, le résiduel total (PAA+H₂O₂) diminue de 36% par rapport à notre basse température.

9.5.2.5 Conclusions

Le tableau 6.22, présente les concentrations de PAA, du H₂O₂ et du peroxyde activé total en fonction de la charge d'alcali et de la température pour nos deux phases de réaction. Nous pouvons remarquer que la formation d'acide peracétique (PAA) durant la réaction du TAED avec le peroxyde hydrogène est très rapide en début de traitement. Mais le taux de génération est différent selon les conditions effectuées. La concentration la plus élevée (supérieure à 80%) est obtenue à un pH supérieur à 10,8 avec différentes températures. Le pH est donc le facteur le plus important. L'augmentation de la charge d'alcali augmente le taux de formation de l'acide selon l'équation suivante:



Dans tous les cas, une augmentation de température diminue la concentration totale de peroxyde activé (PAA+H₂O₂), surtout dans le 2^{ème} phase. La diminution s'accélère avec l'augmentation de la température surtout avec une charge élevée en alcali (14 mM). En conclusion, une haute température et une charge élevée d'alcali accélèrent fortement la consommation du peroxyde activé.

Tableau 6.22 Concentration de PAA, de H₂O₂ et de peroxyde activé total en fonction de la charge d'alcali et de la température

NaOH mM			Température		
			22 °C	40 °C	60 °C
2	pH initial		8,1	7,9	7,8
		PAA et Peroxyde résiduel	R ₁ total	96,5	96,5
			R ₁ PAA	28,1	32,2
	PAA et Peroxyde résiduel		R ₁ H ₂ O ₂	68,4	64,3
			R ₁ total	91,5	86,0
			R ₁ PAA	51,2	51,2
			R ₁ H ₂ O ₂	40,3	34,9
	Constante de vitesse (k)	k, s ⁻¹	0,03	0,07	0,13
7	pH initial		8,7	8,5	8,3
		PAA et Peroxyde résiduel	R ₁ total	95,5	96,9
			R ₁ PAA	59,7	63,4
	PAA et Peroxyde résiduel		R ₁ H ₂ O ₂	35,7	33,5
			R ₁ total	86,0	74,3
			R ₁ PAA	72,9	62,5
			R ₁ H ₂ O ₂	13,1	11,8
	Constante de vitesse (k)	k, s ⁻¹	0,04	0,13	0,35
14	pH initial		10,9	10,8	10,8
		PAA et Peroxyde résiduel	R ₁ total	97,7	94,4
			R ₁ PAA	84,6	86,9
	PAA et Peroxyde résiduel		R ₁ H ₂ O ₂	13,1	7,5
			R ₁ total	86,0	70,9
			R ₁ PAA	78,7	63,6
			R ₁ H ₂ O ₂	7,2	7,2
	Constante de vitesse (k)	k, s ⁻¹	0,007	0,02	0,05

R₁: le résiduel dans la première phase;

R₂: le résiduel dans la deuxième phase

Dans nos séries d'expériences, la concentration de peroxyde diminue en fonction de l'augmentation de la température. Le peroxyde réagit avec le TAED pour former l'acide peracétique. Par contre à 60°C et en alcali élevé (14 mM), les résultats obtenus nous montrent que le peroxyde résiduel augmente en fonction du temps. Ces résultats ne peuvent difficilement s'expliquer par des réactions de formation et de consommation. D'ans et Mattner [46] ont expliqué ce phénomène par l'hydrolyse de l'acide peracétique en milieu alcalin:



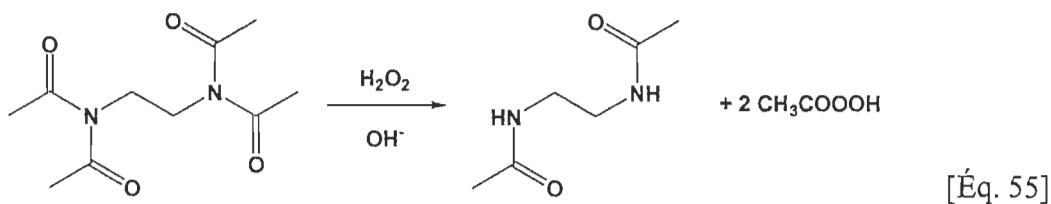
La réaction d'hydrolyse joue donc un rôle important à haute température dans ce type de réaction. Cette réaction ne diminue pas le résiduel total (PAA + H₂O₂), mais il consomme le TAED. Donc, pour générer la même concentration de PAA avec la même charge de peroxyde, le TAED ne doit pas être utilisé en quantité stoechiométrique.

Un système à pH élevé (10,8) avec une haute température (60°C) provoque la décomposition rapide de l'acide peracétique.

Au départ, un système TAED-peroxyde a donc besoin d'un pH élevé (10,8) pour former la plus haute concentration PAA, graduellement le pH diminue pour atteindre un pH final de 7.

Les résiduels de PAA et de peroxyde dépendent des conditions comme la température, la charge d'alcalin et le temps de réaction, mais également de :

- la réaction de formation du PAA (Equation 55)
- la réaction d'oxydation de la lignine
- la réaction de disproportion du PAA et du H₂O₂
- la réaction d'hydrolysée du PAA



Il ne semble pas avoir de lien entre la constante de vitesse (k) d'oxydation de l'acétovanillone et la concentration de PAA et la concentration de peroxyde. La plus haute concentration de PAA ne nous donne pas la meilleure constante de vitesse, ce qui peut s'expliquer que par le fait que la concentration de l'acétovanillone est plus basse que la concentration de peroxyde. Pour notre lignine modèle, la concentration utilisée est de 0,12 mM et la concentration de peroxyde utilisé est de 12 mM, i.e. 100 fois supérieur. Donc la concentration de PAA observée dans les premières minutes de la réaction est toujours supérieure à la concentration de la lignine modèle, dans ce cas, l'effet de concentration PAA est nul sur la constante de vitesse.

9.5.3 Système Peroxyde sans TAED

Dans cette série d'expériences, nous avons évalué l'efficacité du peroxyde pour oxyder notre lignine modèle (acétovanillone) en terme de peroxyde résiduel. Les résultats sont présentés dans les figures 6.63 à 6.66. La figure 6.63 illustre la cinétique d'oxydation de l'acétovanillone avec une charge d'alcali de 2 mM et un pH initial de 10,3.

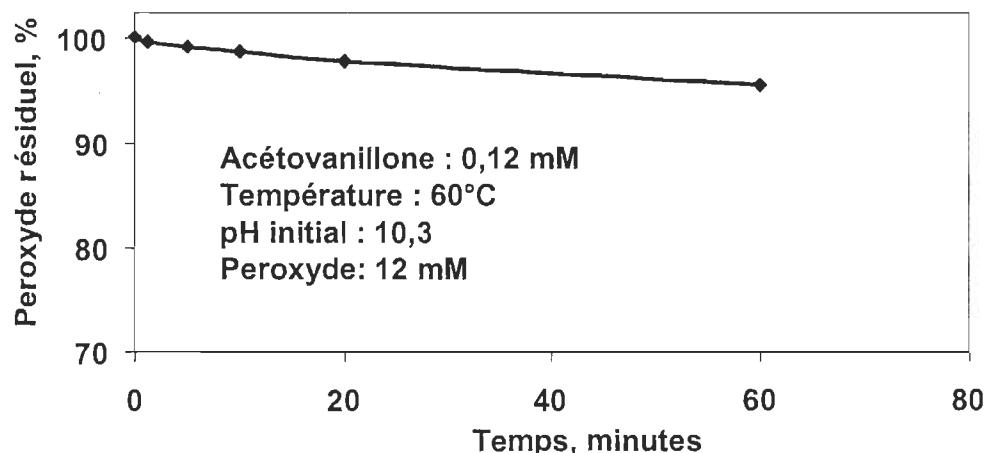


Figure 6.63 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 2 mM

On constate que la consommation de peroxyde est très lente dans les conditions effectuées, après une heure 95,5% du peroxyde est encore présent. La figure 6.64 illustre la cinétique d'oxydation de l'acétovanillone avec une charge d'alcali de 7 mM et un pH initial de 11.

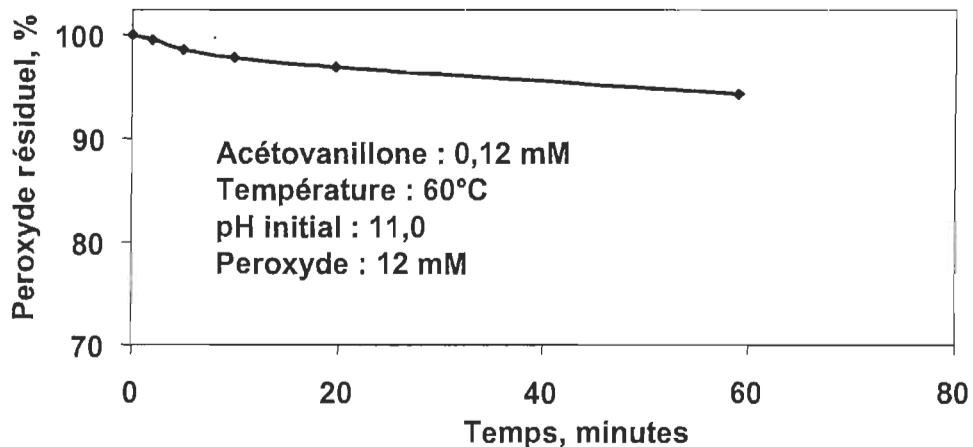


Figure 6.64 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 7 mM

On constate que la consommation de peroxyde est toujours très lente dans les conditions effectuées, le peroxyde résiduel est de 94,2 % après une heure de réaction.

La figure 6.65 illustre la cinétique d'oxydation de l'acétovanillone avec une charge d'alcali de 14 mM et un pH initial de 11,4. On constate que la consommation de peroxyde est rapide dans ces conditions : le peroxyde résiduel est de 78,2 % après une heure de réaction, ce qui correspond à une diminution de 16% par rapport à une charge d'alcali de 7 mM.

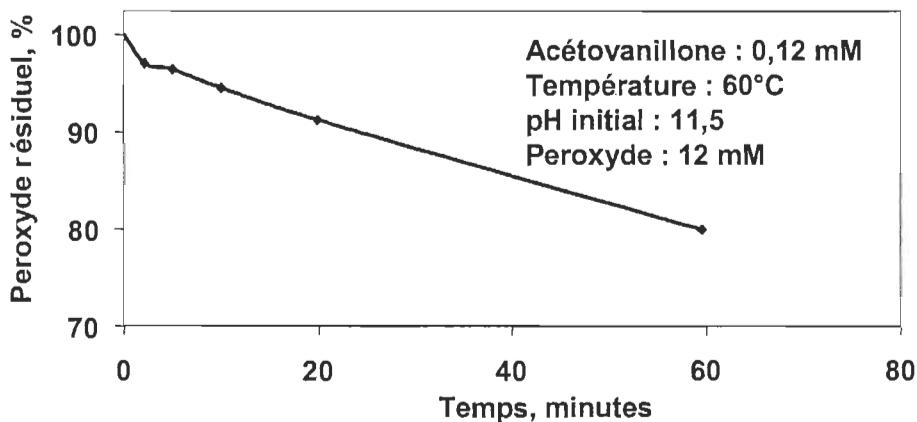


Figure 6.65 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 14 mM

La figure 6.66 illustre la cinétique d'oxydation de l'acétovanillone avec une charge d'alcali de 21 mM et un pH initial de 11,5. On peut constater que la consommation de peroxyde est redevenue lente avec cette charge d'alcali de 21 mM, le peroxyde résiduel déterminé est de 94,4 % après une heure de réaction.

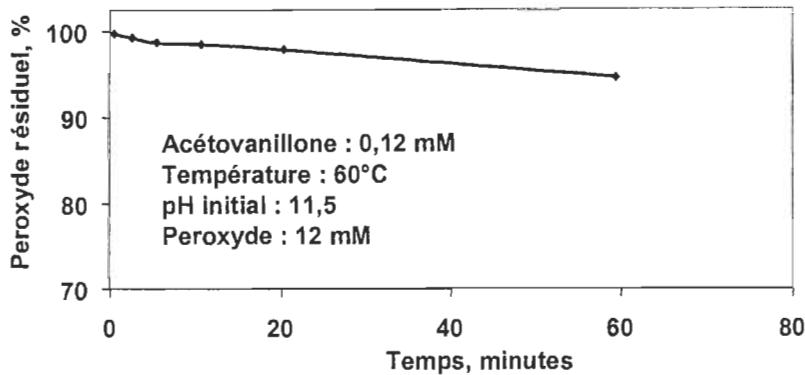


Figure 6.66 Peroxyde résiduel en fonction du temps de réaction à une charge de NaOH de 21 mM

Les résultats obtenus avec la variation de la charge d'alcali, nous montrent que le pK_a du peroxyde se situe à pH 11,4. À ce point, la réaction de disproportion du peroxyde (équation 56) atteint un taux maximal ce qui augmente la consommation du peroxyde.

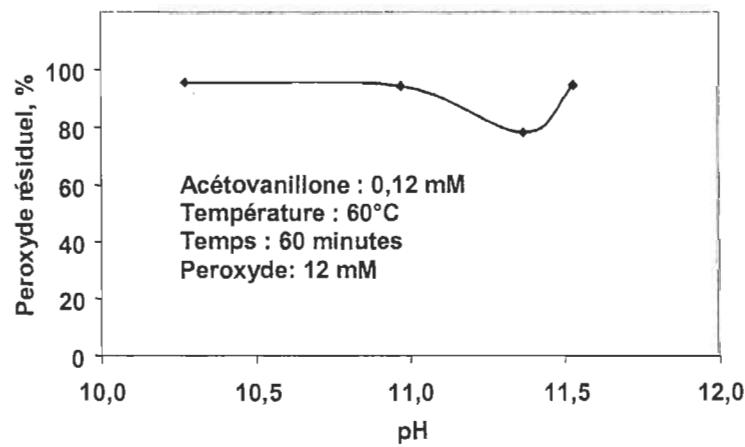
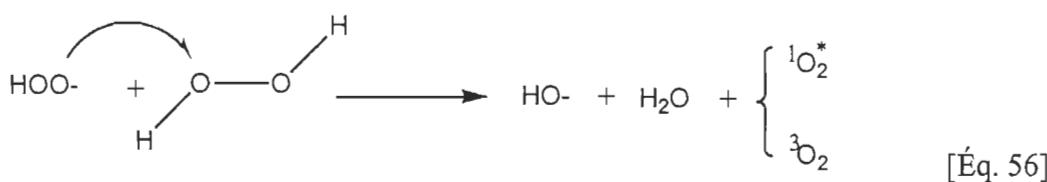


Figure 6.67 Peroxyde résiduel en fonction du pH initial de la réaction

6.5.3.1 Courbe standard

Selon l'hypothèse de Lambert, l'intensité, I , d'une radiation monochromatique diminue de dI (négatif) après avoir traversé une épaisseur dx d'un matériau dont le coefficient d'absorption est k pour la longueur d'onde choisie (Figure 6.68), soit:

$$-dI / dx = k I_x \quad [\text{Éq. 57}]$$

en utilisant I_0 comme l'intensité lumineuse de la radiation incidente en amont du milieu traversé d'épaisseur l , dont le coefficient d'absorption est k , l'intensité I transmise sera représentée par la forme intégrée de l'expression précédente:

$$\ln (I/I_0) = -kl \quad [\text{Éq. 58}]$$

Combiné avec l'hypothèse de Beer, on peut obtenir l'expression suivante:

$$\log (I_0/I) = \log (1/T) = \varepsilon l C \quad [\text{Éq. 59}]$$

ou ε est le coefficient d'absorption molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), C la concentration molaire, l est l'épaisseur de la solution traversée (cm).

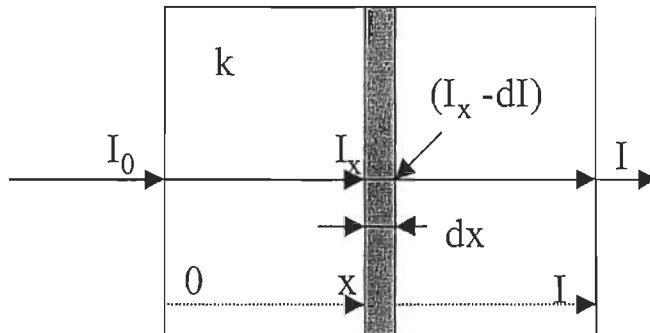


Figure 6.68 Absorption la lumière par un matériau homogène

Pour une suspension diluée de pâte, la figure 6.69 illustre l'absorption la lumière par la suspension.

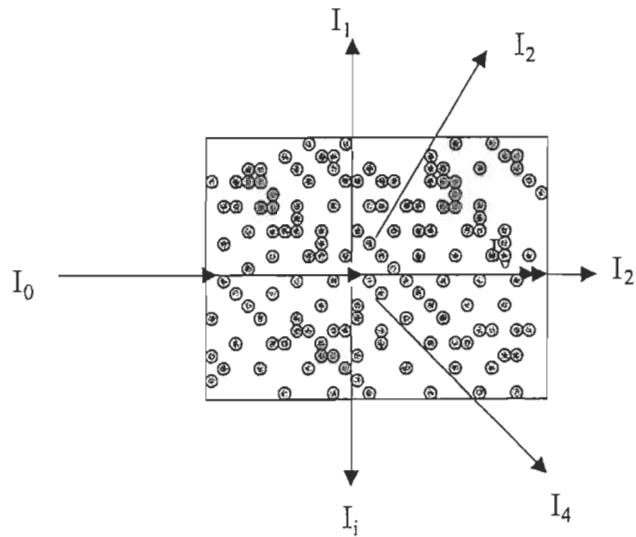


Figure 6.69 Absorption la lumière par une suspension de pâte

Dans ce cas, l'intensité I sera une somme de l'intensité I_i : transmise dans toutes les directions

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + \dots + I_i \quad [\text{Eq. 60}]$$

Dans ce cas, la méthode standard normale ne peut être utilisé, il faut utiliser une sphère intégrante, qui nous permet alors de déterminer le spectre de réflectance de l'échantillon solide (Figure 6.70) comme le papier ou le tissu..

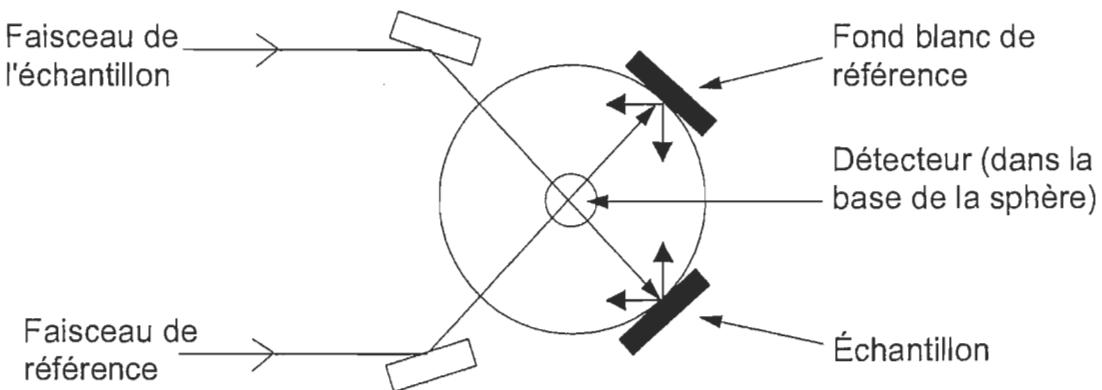


Figure 6.70 Configuration d'une sphère intégrante pour déterminer la réflectance diffuse

La sphère peut également être utilisé dans le cas de mesure de transmission. Par son design, elle peut collecter une plus haute proportion de radiation dispersée de l'échantillon (Figure 6.71). Plus la distance entre l'échantillon et le détecteur est court, plus la collecte de radiation est efficace (Figure 6.72).

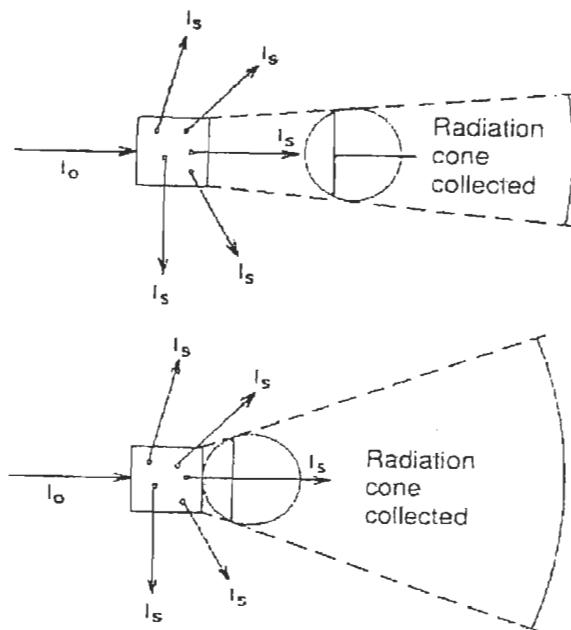


Figure 6.71 Position de la cellule et collection de la lumière

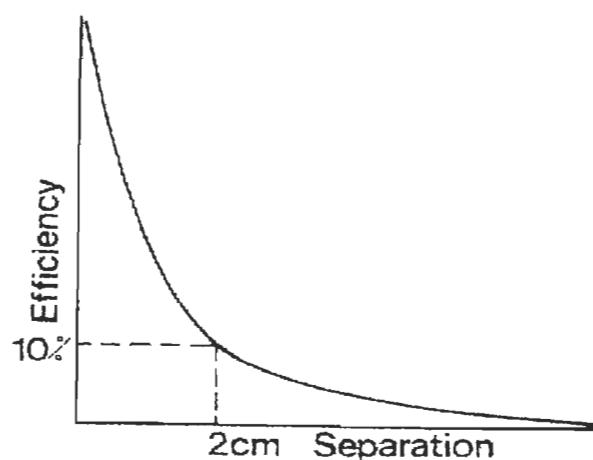


Figure 6.72 Efficacité de collection versus la distance entre l'échantillon et le détecteur

Pour éviter l'effet de la concentration de la pâte sur le spectre, nous avons préparé deux suspensions fibreuses soit la pâte non-blanchie et la pâte blanchie. Utilisant ces deux suspensions, nous avons ensuite préparé nos mélanges de pâtes qui serviront à établir notre courbe standard (Tableau 6.23).

Tableau 6.23 Suspension de pâte

Pâte, %	1	1	1	1	1	1
Consistance de la pâte non blanchie, %	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Consistance de la pâte blanchie, %	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Pâte non - blanchie / pâte totale, %	0	20	40	60	80	100

Les résultats obtenus, nous montrent la relation entre le log (1/T) à 457 nm et la concentration relative de pâte non-blanchie (Figure 6.73). L'équation obtenue est:

$$\text{Log} (1/T) = 0.1748 C + 0.7784 \quad [\text{Eq. 61}]$$

Compte tenu que C est la concentration relative de pâte non blanchi, on ne peut pas utiliser cette courbe standard pour calculer la concentration réelle des chromophores de la lignine dans la pâte. Par contre, la concentration de chromophores de la lignine et la valeur du log (1/T) est une relation linéaire. Nous pouvons donc utiliser la relation $C' = \log (1/T)$, et établir une courbe de C' en fonction du temps de réaction pour évaluer la cinétique de blanchiment de la pâte.

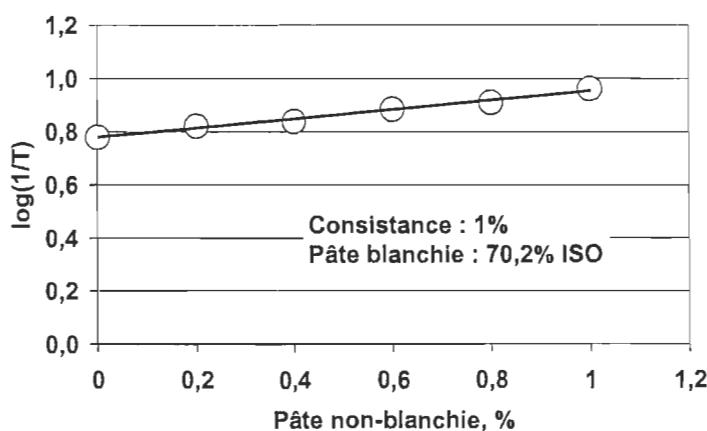


Figure 6.73 Courbe standard de la pâte non blanchie à 457 nm

Compte tenu, que le pH est toujours un facteur important qui influence la valeur de spectre, nous avons effectué une série des expériences afin de déterminer l'effet du pH. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 6.74.

On note qu'en milieu alcalin, la relation du log (1/T) en fonction du pH est linéaire pour notre suspension fibreuse. L'équation pour cette relation linéaire est:

$$\log (1/T) = 0,028 \times (\text{pH}) + 0,83 \quad [\text{Éq. 62}]$$

Nous pouvons donc utiliser cette expression pour corriger la valeur du log (1/T) pour déterminer notre cinétique de blanchiment de la pâte thermomécanique si le pH varie.

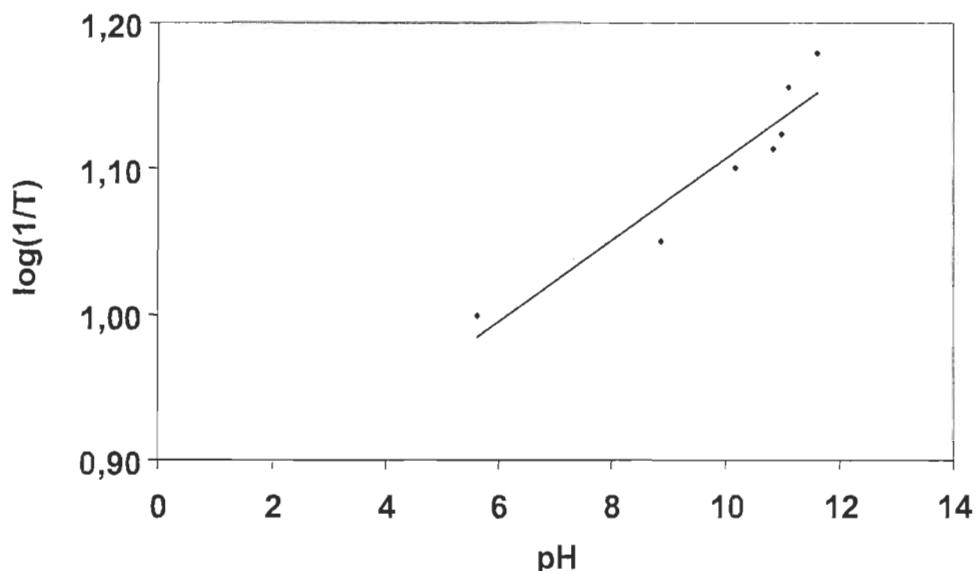


Figure 6.74 Effet du pH sur le % de transmittance ($\log (1/T)$) de la pâte

6.5.3.2 Cinétique de blanchiment de pâte thermomécanique avec le système de peroxyde

La figure 6.75, nous montre la cinétique de blanchiment de la pâte thermomécanique que nous avons obtenu avec le système de peroxyde. Comme on peut le constater, la relation linéaire du $\ln C'$ diminue en fonction du temps de réaction.

Théoriquement en cinétique chimique, si la vitesse de réaction est respecté:

$$v = -dC / dt = kC \quad [\text{Éq. 63}]$$

$$C = ^oC e^{-kt} \quad [\text{Éq. 64}]$$

$$\text{Ou} \quad \ln C = -k t + \ln ^oC \quad [\text{Éq. 65}]$$

Cette réaction est du premier ordre pour le composé déterminé. Si on utilise cette relation pour déterminer notre vitesse de blanchiment de la pâte thermomécanique, nous pouvons dire que l'élimination des groupements chromophores de la lignine est du premier ordre et l'équation obtenue est:

$$\ln C' = -4 \times 10^{-5} t - 0,04 \quad [\text{Éq. 66}]$$

En utilisant cette équation, on peut déterminer la constante de vitesse (k'), dans notre cas la constante est de $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. C'est une valeur relative, il ne peut être utilisé que pour comparer une autre expérience avec la même consistance de pâte.

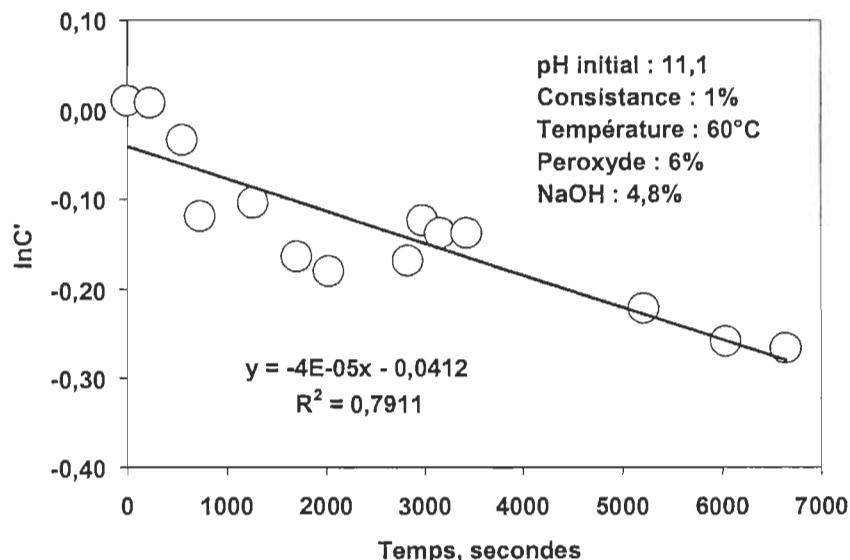


Figure 6.75 Cinétique de blanchiment d'une pâte TMP blanchie avec un système peroxyde.

6.5.3.3 Cinétique de blanchiment d'une pâte TMP blanchie avec un système TAED-peroxyde

La figure 6.76 montre la cinétique de blanchiment de la pâte thermomécanique avec le système de TAED-peroxyde. Les résultats nous montrent que la relation linéaire du $\ln C'$ diminue en fonction temps de réaction. L'équation est :

$$\ln C' = -3,3 \times 10^{-3} t - 0,1 \quad [\text{Eq. 67}]$$

La réaction blanchiment de la pâte thermomécanique avec le système TAED-peroxyde est également une cinétique de premier ordre dont la constante de vitesse (k') est $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

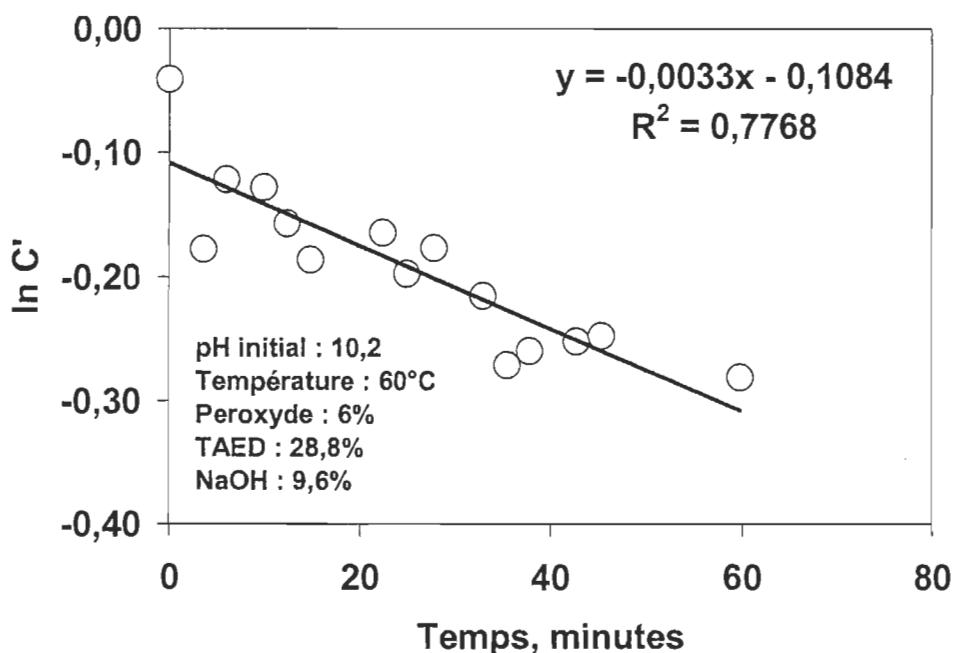


Figure 6.76 Cinétique de blanchiment d'une pâte TMP blanchie avec un système TAED-peroxyde

Le tableau 6.24, nous présente la comparaison entre les deux systèmes de blanchiment de la pâte thermomécanique

Tableau 6.24 Vitesse de réaction de blanchiment avec un système TAED-peroxyde et un système peroxyde

		Ordre de Réaction	Équation Différentielle	Constante de vitesse, (k), s^{-1}	Demi-vie, $T_{1/2}$, min
Acétovanillone	Système Peroxyde	1	$r = kC$	3×10^{-3}	220
	Système TAED-peroxyde	1	$r = kC$	3×10^{-1}	2
Pâte thermomécanique	Système Peroxyde	1	$r = kC$	4×10^{-5}	16000
	Système TAED-peroxyde	1	$r = kC$	3×10^{-3}	190

Acétovanillone:

système peroxyde: température : 60°C , $t = 90$ minutes, $\text{pH} = 11,0\text{-}11,4$,
 système TAED-peroxyde, $t = 15$ minutes, $\text{pH} = 7,9\text{-}8,3$

Pâte thermomécanique:

système peroxyde : consistance : 1 %, charge de peroxyde = 6%; $T = 60^{\circ}\text{C}$; $t = 2$ h, le $\text{pH} = 10,9\text{-}11$;
 système TAED-peroxyde: TAED: 28,8%, $t = 1$ h, $\text{pH} = 6,8\text{-}10,2$.

On peut remarquer que pour tous les systèmes, la réaction d'élimination des groupements chromophores est une réaction du premier ordre. Par contre, en comparant les deux constantes de vitesse, on constate que les deux systèmes d'élimination sont différents. Le système TAED-peroxyde ($k = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) est 100 fois plus rapide que celui avec le peroxyde ($k = 4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). L'oxydation de l'acétovanillone par les deux systèmes a confirmé ce facteur 100 entre les deux systèmes. Cette variation de réactivité explique pourquoi le système TAED-peroxyde est plus performant dans les premières minutes de réaction. Avec ces résultats, nous pouvons conclure que le système de TAED-peroxyde est un système efficace pour blanchir de la pâte thermomécanique.

6.5.4 Rendement

6.5.4.1 Lignine résiduelle

Le tableau 6.25 présente les résultats concernant la lignine résiduelle après blanchiment.

Tableau 6.25 Lignine résiduel dans la pâte après blanchiment

Type de pâte	Lignine de Klason,		Lignine acide-soluble (S)		Lignine totale,		Perte de lignine	Rendement, %
	g	%	g	%	g	%	%	%
Peroxyde TAED +	0,2591	27,5	0,003	0,3	0,2621	27,8	2,1	94,1
Peroxyde	0,2828	28,4	0,002	0,2	0,2851	28,6	1,3	95,0
Pâte écrue	0,3485	29,7	0,003	0,2	0,3513	29,9	-	-

Pâte écrue: thermomécanique de résineux, pré-traitement DTPA, blancheur: 58,2 ISO %

Pâte peroxyde: 10% consistance, 2% peroxyde, 1,8% NaOH, Na_2SiO_3 3%, Température 70°C, temps 60, blancheur 70,1 %ISO

Pâte peroxyde-TAED: 1% consistance, 6% peroxyde, TAED 28,8%, 9,6% NaOH, Température 60°C, temps 60 min, blancheur 69,7 %ISO

La perte en lignine augmente légèrement après un blanchiment avec le système TAED-peroxyde comparativement à un système peroxyde, le niveau de blancheur est équivalent. La perte supplémentaire de lignine est environ 0,8% pour le système TAED-Peroxyde pour une perte de rendement de 0,9%. Nous pouvons donc conclure que le système ne dégrade pas le matériel cellulosique, la différence de rendement si situ aux niveaux des matières extractibles.

6.5.4.2 Rendement de pâte

Quelque soit le procédé utilisé pour transformer le bois en pâte ou le blanchiment de la pâte, le rendement du procédé est toujours remis en question. Dans le cas d'un procédé de blanchiment, le rendement est souvent relié à l'environnement compte tenu de la quantité d'eau qui doit être utilisée dans ce type de procédé. Le tableau 6.26 présente les résultats du rendement de la pâte thermomécanique blanchie avec le système de TAED-peroxyde.

Tableau 6.26 Rendement en fonction du temps de réaction avec le système TAED-peroxyde

	t, min	Rendement, %	Blancheur, ISO %	Résiduel de peroxyde activé, %
Système peroxyde + TAED	5	94,8	65,3	78,8
	10	94,8	66,7	68,0
	15	94,9	67,3	58,5
	30	94,8	68,5	38,2
	60	94,1	69,8	30,5
	120	94,0	69,3	17,0
Système peroxyde	60	94,8	63,2	87,2

Pâte thermomécanique écrue: pâte résineux, prétraitement au DTPA, blancheur: 58,2 %ISO

Peroxyde système: 1% consistance, 6% peroxyde, 3,2% NaOH, T= 60°C, pH _{initial} 11,0, pH _{final}: 10,8

Peroxyde-TAED: 1% consistance, 6% peroxyde, 28,8% TAED, 9,6 % NaOH, T: 60°C, pH _{initial} 11,0

Nous pouvons constater que l'ajout du TAED au peroxyde n'influence pas le rendement du procédé pour un temps de réaction inférieur de 30 minutes. Par contre, pour un temps de réaction supérieur à 60 minutes, le rendement diminue de 0,8% mais permet d'accroître le niveau de blancheur de 1 point.

6.5.5 Réversion blancheur du papier

L'industrie des pâtes et papiers cherche à utiliser de plus en plus de pâtes à haut rendement, blanchies pour remplacer les pâtes chimiques, ces pâtes mécaniques à haut rendement contiennent encore la majorité des constituants du bois. Or ces pâtes présentent l'inconvénient de jaunir très rapidement sous l'action de la lumière, ce qui limite leur emploi notamment pour le papier impression-écriture. Il a été établi que cette dégradation est due en très grande majorité à la photolyse de la lignine en présence d'oxygène.

Quel que soit le procédé de blanchiment utilisé, le niveau de blancheur d'une pâte diminue avec l'âge. Des pâtes stables peuvent prendre des années pour montrer des effets de jaunissement, tandis que d'autres vont montrer une réversion après seulement quelques jours.

Trois facteurs importants influencent les propriétés optiques et la réversion du produit final (Figure 6.77):

- matériel écrue
- procédé de fabrication
- conservation des produits

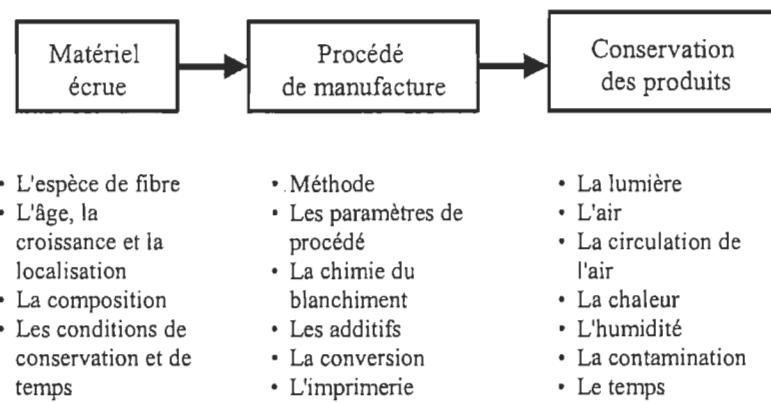


Figure 6.77 Facteurs influençant les propriétés optiques et la réversion de blancheur

Pour obtenir une pâte blanchie et stable, il est crucial d'avoir au départ une pâte écrue de haute qualité donc sans avoir été attaquée par des insectes ou des micro-organismes. Dans notre étude, nous avons vérifier l'influence du procédé de blanchiment sur le vieillissement, les deux procédés étudiés sont : le peroxyde et le peroxyde activé.

6.5.5.1 Cinétique de réversion

Pour étudier la cinétique de réversion des deux procédés de blanchiment, nous avons exposé 12 fois au rayonnement ultraviolet et ce pendant des temps variables. Le temps total fut de 60 heures d'irradiation UV, ce qui correspond à une année entière

d'exposition à la lumière solaire. Les temps d'exposition sont présentés dans le tableau 6.27.

Tableau 6.27 Temps d'irradiation UV

Temps	Temps d'exposition	Temps cumulatif minutes / heures
T0	0 min	0 min
T1	2 min	2 min
T2	5 min	7 min
T3	13 min	20 min
T4	20 min	40 min
T5	20 min	60 min / 1h
T6	1 h	120 min / 2 h
T7	3 h	300 min / 5 h
T8	7 h	720 min / 12 h
T9	8 h	1200 min / 20 h
T10	10 h	1800 min / 30 h
T11	15 h	2700 min / 45 h
T12	15 h	3600 min / 60 h

Au début, les réactions de jaunissement sont rapides, mais le niveau de jaunissement diminue sans interruption avec le temps. Le mécanisme réactionnel est compliqué car il est difficile d'établir une structure unique qui est la source du jaunissement.

Les figures 6.78, et 6.79 montrent les cinétiques de vieillissement de la pâte thermomécanique par la lumière, la pâte a été blanchie en une étape de peroxyde en présence ou absence de TAED.

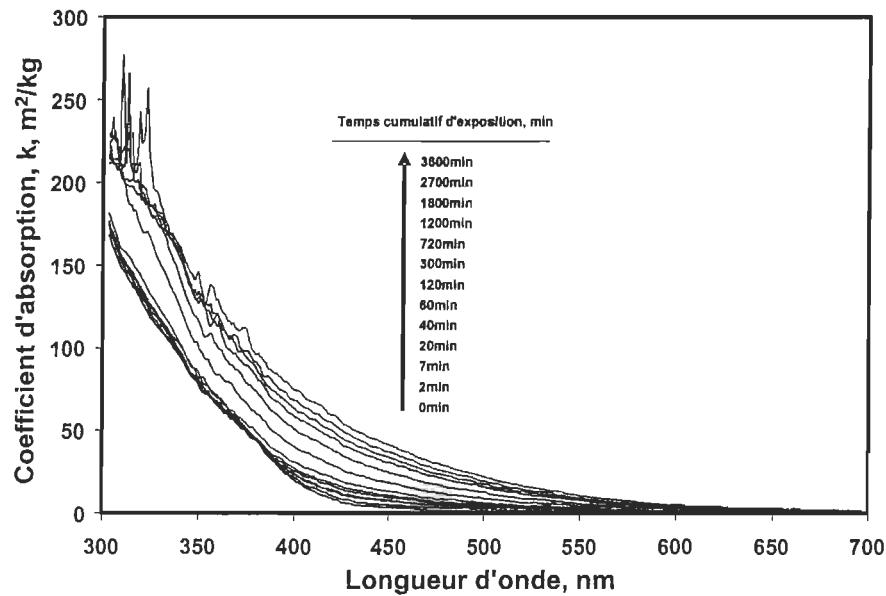


Figure 6.78 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un blanchiment peroxyde

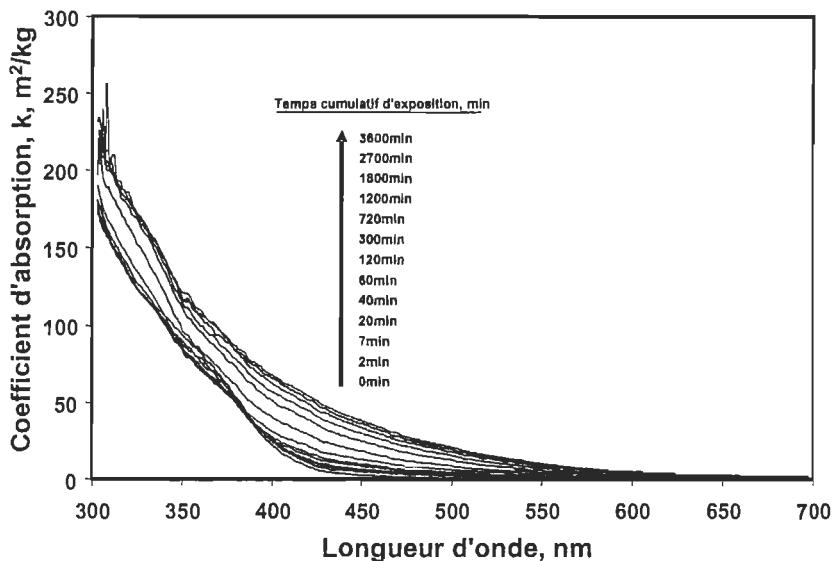


Figure 6.79 Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un blanchiment TAED/peroxyde

Le processus de jaunissement a été effectué dans un réacteur photochimique (section 5.5.3.2). Le spectre de réflectance UV-Visible a été obtenu après divers temps d'exposition lumière. Les résultats montrent que les coefficients d'absorptions (k) de

pâtes augmentent avec le temps, leurs tendances sont semblables parmi les deux procédés de blanchiment, surtout dans les zones de longueur d'onde qui sont supérieur à 400 nm, c'est-à-dire dans la zone du visible. Donc les vieillissements sont semblables parmi les deux procédés de blanchiment dans les conditions étudiées.

Pour évaluer le niveau de jaunissement, nous avons déterminé l'effet du temps sur le coefficient d'absorption (k) à 457 nm. La figure 6.80 illustre nos résultats, de 0 min à 2700 min (45 d'heures) d'irradiation UV, les courbes des coefficients d'absorption (k) des papiers sont équivalentes pour les deux procédés de blanchiment.

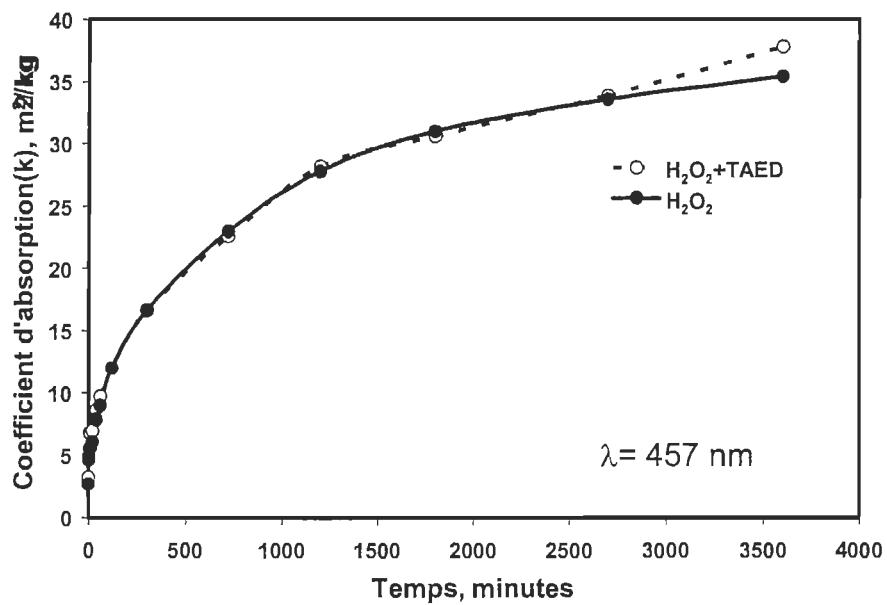


Figure 6.80 Coefficient d'absorption en fonction du temps

Les vitesses de jaunissement sont donc les mêmes avec le temps. Par contre, après 2700 min (45h) d'irradiation UV, le coefficient d'absorption du procédé utilisant du TAED nous assistons à une légère hausse du coefficient.

Les résultats présentés dans les figures 6.81 et 6.82 montrent qu'il existe différentes réactions lors du blanchiment en présence ou absence le TAED, cette variation de cheminement du jaunissement génère des produits qui ont une influence sur la cinétique de jaunissement. Les résultats obtenus nous indiquent que les papiers qui sont blanchis avec du TAED sont plus sensibles à lumière que le papier blanchi uniquement avec du peroxyde.

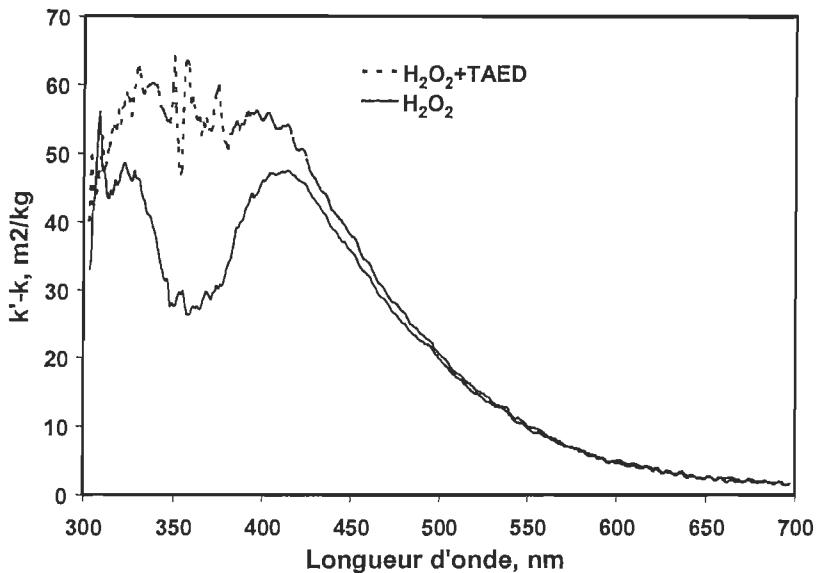


Figure 6.81 Variation du coefficient d'absorption après 60 heures d'irradiation

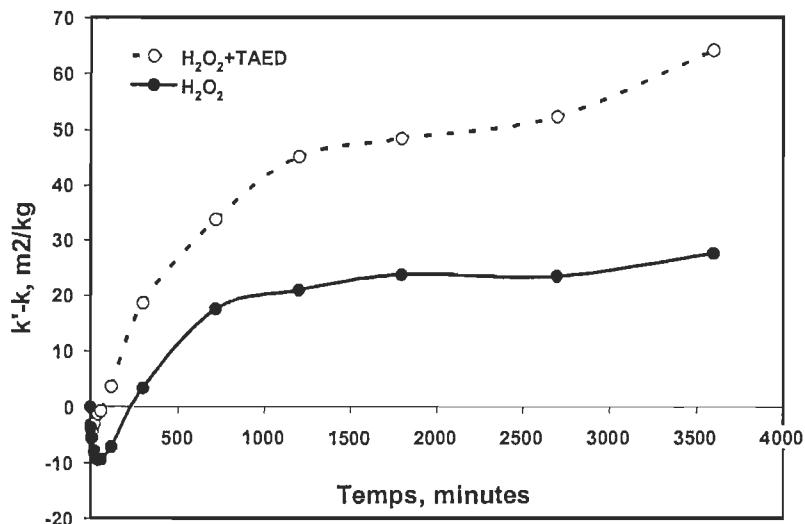


Figure 6.82 Variation du coefficient d'absorption à 350 nm

Si on utilise, le spectre de différence du coefficient d'absorption (Δk) après 60h d'exposition d'irradiation UV (Figure 6.81), dans la région du visible, on constate que la variation entre les deux spectres est faible, par contre dans la région UV, la différence est très grande et évidente.

La différence du coefficient d'absorption (Δk) peut être atteindre un maximum de 64 m^2/kg à 350 nm pour la pâte qui est blanchie avec du TAED (PBPT) contrairement à 28

m²/kg pour une pâte blanchie uniquement avec le peroxyde après un temps d'irradiation UV de 60 heures. Cette différence dans le coefficient d'absorption dans la zone UV, nous indique que la présence de TAED influe sur les réactions de blanchiment. Les cinétiques de vieillissement par lumière des papiers à 350 nm (Figure 6.82) ont confirmé cette influence dans la zone de UV. Cette influence ne change pas la cinétique de jaunissement (457 nm).

Nous pouvons donc conclure que de nouvelles structures chromophores ou des systèmes conjugués sont générés pendant le blanchiment d'une pâte en présence de TAED. Ces nouvelles structures n'influencent pas le jaunissement des papiers, puisqu'elles absorbent dans le proche UV. L'utilisation du TAED dans le blanchiment d'une pâte thermomécanique n'influence pas plus le jaunissement des papiers que les papiers blanchis uniquement avec le peroxyde.

Chapitre 7 - Conclusions

Les résultats de notre étude, nous permettent d'affirmer que certains catalyseurs et activateurs du peroxyde d'hydrogène sont efficaces dans le domaine du blanchiment des pâtes thermomécaniques. Leur niveau d'efficacité est différent selon le type de catalyseurs et /ou activateurs utilisés.

Le premier système étudié est un système à base de métaux de transition tel que le chrome dans un procédé de blanchiment au peroxyde en deux étapes [acide-alcalin] d'une pâte thermomécanique de bois résineux. Les résultats obtenus, nous montrent qu'un tel système n'est pas efficace pour accroître le niveau de blancheur de ce type de pâte. Dans les conditions étudiées, il réduit le niveau de blancheur, ce qui signifie que la présence de chrome dans le système ne permet pas la formation d'ions perhydroxyle. Ces résultats confirment les travaux de Hobbs [37]. Nous avons également étudié, l'utilisation de ce système de blanchiment sur une pâte chimicothermomécanique de feilllus, les résultats nous montrent qu'il est possible d'accroître le niveau de blancheur de un point ISO sans augmenter la consommation de peroxyde. Cette faible efficacité, ne nous permet pas d'envisager l'utilisation de ce type de catalyseur dans le milieu industriel.

Le second système de catalyseurs étudiés est à base manganèse, le gluconate de manganèse (II) et le sorbitol de manganèse. Dans les conditions étudiées, le gluconate de manganèse (II), nous montre un effet légèrement positif sur le niveau de blancheur et la consommation de peroxyde pour une pâte thermomécanique de résineux. Dans les conditions optimales, une température de 50 °C, un temps de réaction de 30 minutes et une concentration de 0.002% de Mn-gluconate, il permet d'accroître le niveau de blancheur de 1.5 points ISO, ce qui nettement insuffisant pour conclure que le système est efficace. La présence de magnésium dans notre système peut expliquer cette faible efficacité de blanchiment, le magnésium a tendance à se fixer sur le gluconate et à réduire ainsi la décomposition du peroxyde nécessaire à notre procédé de blanchiment au peroxyde.

Le sorbitol de manganèse en présence d'oxygène contrairement au gluconate de manganèse permet d'accroître légèrement l'efficacité du blanchiment sans envisager une utilisation commerciale dans les conditions étudiées. La présence d'oxygène (3 atm) est absolument nécessaire au système car sans celui-ci, le système est inefficace. La présence d'oxygène accroît donc les coûts d'utilisation du procédé de blanchiment d'une pâte mécanique.

L'un des systèmes de catalyse étudié est un complexe de coordination du manganèse, le Mn-MeTACN. Les résultats nous montrent que l'utilisation de ce système dans un procédé conventionnel de blanchiment au peroxyde à une température de 80°C est inefficace pour blanchir une pâte thermomécanique. Par contre, si le catalyseur est ajouté dans le procédé après une heure de réaction, un effet positif est observé. Comme dans le cas des autres catalyseurs à base de manganèse, l'effet sur le niveau de blancheur est faible.

Le système de catalyseur de type peroxy-métal comme un molybdate est efficace pour le blanchiment d'une pâte chimique qui requiert l'élimination de la lignine, par contre, son utilisation dans un procédé de blanchiment au peroxyde en deux étapes [acide-alcalin] d'une pâte thermomécanique ne permet pas d'accroître son niveau de blancheur. En présence de 0.05% de molybdate, la consommation de peroxyde augmente, ce qui est néfaste puisque la décomposition du peroxyde en ions perhydroxyles est absolument nécessaire.

L'utilisation d'un catalyseur à base d'un composé organique tel que l'*o*-phénanthroline dans un procédé de blanchiment d'une pâte thermomécanique n'apporte aucun effet positif sur la réaction de blanchiment. La génération d'un complexe [Fe-(*o*-phénanthroline)] de couleur jaune lors du blanchiment n'aide aucunement le procédé, l'*o*-phénanthroline agit dans les conditions étudiées comme un agent séquestrant du fer.

Le second système de catalyseur organique étudié est le tétraacétyléthylènediamine (TAED), les résultats obtenus nous montrent que l'ajout de TAED au peroxyde est un système de blanchiment efficace pour une pâte thermomécanique de résineux.

L'utilisation du TAED demande un ajustement du pH en fonction de la charge de celui-ci, pour chaque charge, il existe une charge optimale. On peut établir une relation linéaire entre la charge d'alcali et la charge de TAED dans le système TAED-peroxyde.

Dans un système TAED-peroxyde, le pH initial de réaction se situe à pH 11 et le pH final de la réaction de blanchiment se situera à pH 7.

Le niveau de blancheur atteint par une pâte thermomécanique est fonction de la charge de TAED. Il atteint un maximum pour un rapport molaire [TAED/H₂O₂] de 0,7, ce résultat est légèrement supérieur au rapport molaire théorique qui est de 0,5.

Les résultats obtenus, nous montrent que le système TAED-peroxyde est très efficace pour accroître le niveau de blancheur, il permet un gain de 6 points ISO comparativement au système conventionnel au peroxyde.

On peut remarquer que l'augmentation de blancheur est très rapide en début de traitement, en 5 minutes, environ 60 % du gain blancheur maximum est atteint. Au-delà de 5 minutes, le gain de blancheur diminue graduellement, le gain maximum est atteint après une heure de réaction.

Nous pouvons constater qu'après 30 minutes de réaction, 63% du peroxyde est consommées. Cette consommation ne s'accroît que très peu par la suite. L'augmentation du niveau de blancheur est en fonction de la consommation du peroxyde activé. La relation G/P confirme cette tendance, après une heure le rapport a atteint son maximum. Cette dernière observation nous indique que le peroxyde activé c'est à dire la formation d'acide peracétique est particulièrement efficace entre 30 et 60 minutes aux conditions effectuées.

L'efficacité de blanchiment du système (G/P/t) est élevée dans les cinq premières minutes et diminue graduellement avec le temps. Ce résultat, nous permet de conclure que le système peut être utilisé comme un traitement de blanchiment rapide «flash».

Pour évaluer le mécanisme réactionnel du système TAED-peroxyde sur une pâte thermomécanique, nous avons utilisé comme lignine modèle, l'acétovanillone. Les résultats obtenus, nous montrent que :

- Le spectre d'absorbance de l'acétovanillone varie en fonction du pH. La variation cesse après un pH de 10, la longueur d'onde de 343 nm peut alors être utilisée pour évaluer notre cinétique de réaction. Un point isobestique à 309 nm peut également être utilisé.
- Pour un pH de réaction de l'acétovanillone supérieur de 10, les relations suivantes peuvent être obtenues : $A_{309 \text{ nm}} = 7,1 \text{ C}$ et $A_{343 \text{ nm}} = 21 \text{ C}$. Par contre, si le pH de réaction est inférieur à 10, les relations sont : $C = A_{309 \text{ nm}} / 7,1$ et $C = A_{343 \text{ nm}} / \epsilon_{343 \text{ nm}, \text{pH}}$. La valeur de $\epsilon_{343 \text{ nm}, \text{pH}}$ est déterminé selon le pH mesuré.
- La cinétique d'oxydation de l'acétovanillone est une relation linéaire en semi-log en fonction du temps. C'est une réaction de premier ordre dans les deux systèmes : système de TAED-peroxyde et système peroxyde.
- Les constantes de vitesse observées pour l'oxydation de l'acétovanillone sont de $0,32 \text{ s}^{-1}$ avec une demi-vie de 2 minutes pour le système de TAED-peroxyde et de $0,0035 \text{ s}^{-1}$ avec une demi-vie de 220 minutes pour le système de peroxyde. Le système de TAED-peroxyde est donc 100 fois plus rapide que le système de peroxyde.
- Que la constante de vitesse de la réaction atteint son maximum à pH 8.2, ce qui correspond à la constante de dissociation de l'acide peracétique. Cette observation, nous indique également que l'oxygène singulet (${}^1\text{O}_2^*$) joue un rôle particulièrement important dans la réaction d'oxydation de la lignine. Elle nous indique également que l'ion perhydroxyle n'est pas la principale espèce qui modifie les groupements chromophores de la lignine,

- La température demeure un facteur positif sur la vitesse de réaction. À 60°C, la constante de vitesse est 10 fois celle à 22°C. Pour chaque niveau de température, il faut toujours ajuster la charge de NaOH pour optimiser la réaction.
- La formation de l'acide peracétique (PAA) est très rapide en début du traitement. Pour la génération de l'acide, le pH est le facteur le plus important.
- Un pH élevé (pH 10.8) avec une température de 60°C provoque une décomposition rapide de l'acide peracétique incluant les réactions d'hydrolyse de celle-ci.
- L'hydrolyse de l'acide peracétique ne diminue pas la concentration des espèces actives total (PAA + H₂O₂) mais il consomme le TAED. Une quantité non stœchiométrique de TAED doit être ajouté pour générer une concentration équivalente d'acide au peroxyde. Ce qui explique que le rapport molaire [TAED / H₂O₂] pratique est de 0,7 comparativement au rapport théorique de 0,5.

Les résultats obtenus concernant la cinétique de blanchiment de la pâte thermomécanique avec le système TAED-Peroxyde, nous confirment que la réaction de modification des groupements chromophores est de premier ordre. La constante de vitesse observée est de 100 fois plus rapide que le système avec le peroxyde, soit $3,3 \times 10^{-3}$ pour le système TAED-peroxyde et $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour le système peroxyde.

Le fait d'utiliser un système TAED-peroxyde n'apporte aucune diminution de rendement, lorsque le temps de réaction est inférieur à 30 minutes. Par contre, lorsque le temps de réaction est supérieur à 30 minutes, une perte de 0.8% de rendement est observée.

Le système TAED-peroxyde augmente légèrement la dégradation de la lignine en comparaison au système peroxyde. Les résultats obtenus ne montrent aucune dégradation supplémentaire de la cellulose pour un même niveau de blancheur.

Les résultats sur le vieillissement nous montrent que les coefficients d'absorptions (k) de la pâte. La présence de TAED n'influence pas globalement la réaction de jaunissement de la pâte. Nous avons constaté que de nouvelles structures chromophoriques sont formées mais elles n'influencent pas le phénomène de jaunissement du papier

Chapitre 8 - Références bibliographiques

- 1 Swann, C. E., "Pulping Bleaching Recovery: How far can we go?", Papermaker Oct., pp. 45 – 47 (2000).
- 2 Dence, C. W., Reeve, D. W., "Pulp Bleaching-Principles and Practice", TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, pp. 163- 182 (1996).
- 3 Casey, J.P., Pulp and Paper, Interscience, New York, Vol. 1, pp.167 (1952).
- 4 Loras, V. "Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology (in J.P. Casey, Ed.), 3rd edn., Wiley-Interscience, New York, Vol.1, pp. 639-643 (1980).
- 5 Hon, D.N.-S., Southern Pulp Pap. Manufacture 42 (2): 23 (1979).
- 6 Constantino, J., Fisher, D.J., Joyce, P. and Mackie, DM., "Sodium sulfite Treatment of West Coast Softwood in Thermomechanical Pulping", 1983 International Mechanical Pulping Conference, Washington, D.C. (1983).
- 7 Sjöström E., Wood Chemistry- Fundamentals and Applications, Academic Press, Orlando, Florida, pp. 165-168 (1981).
- 8 Kурдин, J.A., and Бонн, В.Л., Hardwood High Yield Pulping, Spectrum, A CE-Bauer publication, Spring (1985).
- 9 Dence, C. W., Reeve, D. W., Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, pp. 97-100 (1996).
- 10 Garceau, J. J., Pâtes Mécaniques et chimico-mécaniques, Chapitre 7-Blanchiment des pâtes à haut rendement, Ed. Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, p. 202 (1989).
- 11 Cockram, R.A., "*CTHERMOMÉCANIQUE in Fine Papers*", International Mechanical Pulping Conference Proceedings, The Finnish Pulp and Paper Research Institute, Helsinki, pp. 20 (1989).
- 12 Rydholm, S.A., Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, pp. 1156 (1965).
- 13 Mouval, P., "Chemical Treatment Reduces Stickies Buildup on Machine Fabric", Advances in paper recycling: New technology and marketing Trends, Pulp & Paper Technical Insight Series pp.102-105 (1994).
- 14 Lachenal, D., "Délignification et Blanchiment des Pâtes par le Peroxyde d'Hydrogène", Cartons et Celluloses, pp. 30-31 (1986).
- 15 Chemical Market Reporter, December 7, p. 38-45 (1998).
- 16 Lachenal, D., "Délignification et Blanchiment des Pâtes par le Peroxyde d'Hydrogène", Cartons et Celluloses, pp. 14-16 (1986).

- 17 Cotton, E. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry" 4thed., Wiley-Interscience, New York, p. 535 (1980).
- 18 Dence, C. W., Reeve, D. W., Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, pp. 465-468 (1996).
- 19 Moldenius, S., "Some Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps" Ph D. diss., Royal Institute of Technology, Depart. Of Cellulose Techn., Stockholm, Sweden, p. 3 (1983).
- 20 Colodette, J. L., Rotherberg, S., Dence, C. W., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part I: Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems" J. Pulp Paper Sci. 14 (6): J126-132 (1988).
- 21 Van den Akker, J.A., "Scattering and Absorption of Light in Paper and Other Diffusing Media: A Note on the Coefficients of the Kubelka-Munk Theory", Tappi Journal, 32 (11); 498 (1949).
- 22 Burzio, F., "Bleaching Agents for Use with Laundry Detergents", Chimicaoggi – march, pp. 23-29 (1991).
- 23 Rerek, M.E., Fanwood, N.J., "Detergent Bleach Compositions Bleaching Agents and Bleach Activators", U.S. Patent, no. 4, 728, 455 (1988).
- 24 Kubelka, V., Francis, R.C., Dence, C.W., "Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by Molybdate", Journal Pulp and Paper Science 18 (3):108-114 (1992).
- 25 Sudhy, M., Argyropoulos, D.S., "Improving Alkaline Peroxide Delignification Using a Vanadium Activator", 1998 Pulping Conference, TAPPI Proceedings, pp. 1277-1278 (1998).
- 26 Babkin, V.A., Zakazov, A.N., Medvedeva, Ss.A., Aleksandrova, G.P., "Chlorine-free bleaching of Kraft Hardwood Cellulose", 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf.-posters, pp. 199-203 (1994).
- 27 Patt, R., Mielisch, H.-J., Kordsachia, O., "Novel Kraft Pulp Bleaching Using Catalyzed Peroxide Treatments", 1998 International Pulping Bleaching Conference, Helsinki, Finland, pp. 111 (1998).
- 28 Strukul, G., "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant", Chapitre 1-Introduction and Activation Principles, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/london, pp. 1-11 (1992).
- 29 Sheldon, R. A., Kochi, J. K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, Chapter 4, p. 81 (1981).
- 30 Barna, J., Ratnieks, E., Souza, F., "The Use of Activated Hydrogen Peroxide and Peroxyacids in ECF Bleaching", 30th Congr. Anu. Celul. Pap., Associacao Brasileira Tecnica de Celulose e Papel: Sao Paulo, Brazil, pp. 161-176 (1997).

- 31 Puhan, P.C., Patel, M, "Improvement in Optical Properties of Paper Using Molybdate Catalyst During Alkaline H₂O₂ Bleaching", IPPTA Convention Issue, pp. 79-84 (1992-94).
- 32 Hobbs, G. C., Abbot, J., "Two-Stage Peroxide Bleaching of Eucalyptus SGW With Chromium Catalyst", J. Wood Chem. And Techn., 11 (3); 329-347 (1991).
- 33 Lim, P.K., Cha, J.A., Fagg, B.S., "Use of Manganese (II)-polyol Complexes To Accelerate High-pH Peroxide Oxidation Reactions", Ind. Eng. Chem. Fundam. 23, pp. 29-33 (1984).
- 34 Wieghardt, K., "Die aktiven Zentren in manganhaltigen metalloproteinen und anorganische modellkomplexe", Angew. Chem., 101:1179 (1989).
- 35 Hage,R., Iburg, J.E., Kerschner, J., Koek, J.H., Lempers, E.L.M., Martens, R.J., Racheria, U.S., Russell, S.W., Swarthoff, U.S., van Vilet, M.R.P., Warnaar, J.B. van der Wolf, L., Krijnen, B., "Efficient Manganese Catalysts for Low-Temperature Bleaching", Letters to Nature, 369 (23); 637-639 (1994).
- 36 Cui, Y., Chen, C.L., Gratzl, J. S., Patt, R., "Hydrogen Peroxide Oxidation of Lignin Model Compounds Catalyzed by a Manganese (IV)-ME₄DTNE Complex", Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Adv. Lignocellul. Chem. Ecol. Friendly Pulping Bleaching Tec, pp. 389-392 (1998).
- 37 Germert, E. I., "Oxygen-alkali Delignification Catalysis with 1, 10-phenanthroline", 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, TAPPI proceeding, Vol. 2, pp. 143-149 (1991).
- 38 Strukul, G., Catalytic Oxidations with Hydrogen peroxide as Oxidant, Kluwer academic publishers, Dordrecht/Boston/London, Chapter 3, pp. 80-83 (1992).
- 39 Levey, G., Rieger, A. L., Edwards, J. O., "Rates and Mechanism for Oxidation of Paraquat and Diquat Radical Cation by Several Peroxides", J. Org. Chem., 46, 1255 (1981).
- 40 Strukul, G., "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant", Chapitre 3 Activation of Hydrogen Peroxide by Organic Compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/london, pp. 45-95 (1992).
- 41 Hofmann, J., Just, G., Pritzkow, W., Schmidt, H., "Bleachnig Activator and the Mechanism of Bleaching Activation", J. Prakt. Chem. 334, pp. 293-297 (1992).
- 42 Hauthal, H. G., Schmidt, H., Scolz, H.J., Hofmann, J., Pritzkow, W., "Studies Concerning the Mechanism of Bleaching Activation", Tenside Surf. Det. 27 (3); 187-193 (1990).
- 43 Leduc, C., Montillet, C., Daneault C., "Activator for Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp, Appita Journal, 51 (4); 306-310 (1998).
- 44 Leduc, C., Sain, M. M, Daneault, C., "Use of New Oxidizing Agents (peroxide-activated peroxide-perborate) for the Bleaching of Mechanical Pulp", Pulp and Paper Canada, 102 (1); 34-38 (2001).

- 45 Schmidt, J.A., C. Heitner, "Use of UV-visible Diffusion Reflectance Spectroscopy for Chromophore Research on Wood Fibers: a Review", Tappi Journal, 76 (2); 117-123 (1993).
- 46 D'ans, J., Mattner, J., «The Behavior of Peroxyacetic Acid in Sodium Hydroxide-Containing Solutions», Angewandte Chemie 63, 368-370 (1951).