

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR
HONG YE

EFFICACITÉ DU BLANCHIMENT AU PEROXYDE ET AU PERCARBONATE
DES PÂTES MÉCANIQUES – IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

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

Par la présente, je désire remercier mon directeur de recherche, le Dr Claude Daneault ainsi que mon co-directeur de recherche, le Dr Henri-Claude Lavallée pour l'orientation de mon projet et la patience qu'ils ont témoignée durant mes études. Je tiens également à remercier Mme Céline Leduc pour ses précieux conseils et son support qui m'ont beaucoup aidé à la réalisation de ce projet.

J'aimerais souligner aussi le support constant de mes parents et de toute la famille durant toutes mes études, surtout celles à Université du Québec à Trois-Rivières.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel du Centre intégré en Pâtes et Papiers (CIPP) pour leur collaboration. Un remerciement spécial s'adresse à M. Sung-Nien Lo et aux amis chinois à Trois-Rivières.

Finalement, je remercie sincèrement la Chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papiers à valeur ajoutée pour sa contribution financière à ce projet.

RÉSUMÉ

Le blanchiment est un procédé important pour promouvoir l'utilisation des pâtes mécaniques dans la formation du papier. Le respect de l'environnement est aussi un objectif dans notre production industrielle. L'efficacité, le coût et l'impact sur l'environnement des produits chimiques demeurent les questions principales dans le choix d'un agent de blanchiment pour les pâtes mécaniques.

Dans ce projet de recherche, nous avons évalué en premier lieu l'efficacité du peroxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment sur une pâte mécanique ainsi que la qualité des effluents issus du procédé. Le second objectif de ce projet consistait à évaluer la viabilité du percarbonate, un générateur de peroxyde, comme agent de blanchiment pour les pâtes mécaniques tant au niveau de l'efficacité que de l'environnement.

Des essais de blanchiment d'une pâte PTM et d'une pâte PCTM à cinq différentes charges en peroxyde et en percarbonate ont été effectués. Ceci nous a permis de comparer l'efficacité de ces agents en termes de blancheur ISO (réflectance à 457 nm) et de coordonnée de couleur b^* . Ensuite, les analyses environnementales (DBO_5 , DCO, SDT, ST, MES, COT et couleur apparente) ont été réalisées sur les effluents issus du blanchiment et du lavage de la pâte (lavage de Wong).

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de peroxyde ou de percarbonate améliore la blancheur des pâtes et atténue la teinte jaune. Les gains entre 14-16 points ISO sont obtenus à 5,0 % de peroxyde ou à 15,4 % de percarbonate. L'efficacité de blanchiment des agents est plus grande à faible concentration.

En général, l'augmentation de la concentration de l'agent chimique a provoqué une plus grande charge aux effluents. Dans le cas du peroxyde, les charges totales de DBO_5 , DCO, ST et COT sont respectivement entre 25-40, 55-85, 60-150 et 18-30 kg/tonne de pâte (séchée à l'air) dépendamment du type de

pâte. Les MES dans les effluents sont négligeables par rapport aux ST. Dans le cas du percarbonate, les charges environnementales observées sont plus grandes.

L'efficacité de blanchiment du percarbonate est comparable à celle du peroxyde, par contre le blanchiment au percarbonate génère plus de rejets dans les effluents.

MOTS CLÉS

Blanchiment, pâte mécanique, peroxyde, percarbonate, efficacité, environnement, effluent, blancheur, coordonnées de couleur, lavage de Wong, DBO₅, DCO, SDT, ST, MES, COT, couleur

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	II
RÉSUMÉ	III
TABLE DES MATIÈRES.....	V
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS	XIII
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 - BLANCHIMENT	5
2.1 BLANCHIMENT PAR OXYDATION	6
2.1.1 Groupements chromophores.....	6
2.1.2 Peroxyde d'hydrogène.....	8
2.1.3 Percarbonate de sodium	12
2.2 AGENTS SÉQUESTRANTS ET STABILISATEURS DE PEROXYDE.....	14
2.2.1 Silicate de sodium et sulfate de magnésium	14
2.2.2 Agents séquestrants.....	15
2.3 FACTEURS INFLUENÇANT LE BLANCHIMENT AU PEROXYDE.....	17
2.3.1 Espèce de bois.....	17
2.3.2 Prétraitement et produits de stabilisation.....	18
2.3.3 Concentration du peroxyde	18
2.3.4 Consistance de la pâte	18
2.3.5 Alcalinité et pH.....	19
2.3.6 Température et temps de rétention	20
2.3.7 Neutralisation.....	21
2.4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES.....	22
2.4.1 Blancheur	22

2.4.2	Coordonnées de couleur (système CIE L* a* b*).....	23
CHAPITRE 3 - EFFLUENT DE BLANCHIEMENT		25
3.1	MATIÈRES DANS L'EFFLUENT	25
3.1.1	La source de pollution : le bois	26
3.1.2	Matières dans l'effluent de blanchiment de pâtes mécaniques	28
3.2	IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	28
3.3	PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX.....	29
3.3.1	Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO ₅).....	29
3.3.2	Demande chimique en oxygène (DCO).....	30
3.3.3	Matières en suspension (MES)	30
3.3.4	Solides dissous totaux (SDT)	31
3.3.5	Solides totaux (ST).....	31
3.3.6	Carbone organique total (COT)	32
3.3.7	Couleur.....	32
CHAPITRE 4 - MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE		33
4.1	PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE	33
4.2	BLANCHIMENT	34
4.2.1	Peroxyde d'hydrogène.....	35
4.2.2	Percarbonate de sodium	36
4.3	DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES	36
4.4	LAVAGE DE PÂTE (LAVAGE DE WONG).....	36
4.5	ANALYSE ENVIRONNEMENTALE	38
CHAPITRE 5 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		39
5.1	BLANCHIMENT AU PEROXYDE	39
5.1.1	Propriétés optiques.....	39
5.1.1.1	Blancheur.....	40
5.1.1.2	Coordonnées de couleur.....	41
5.1.2	Paramètres environnementaux	43
5.1.2.1	Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO ₅)	44
5.1.2.2	Demande chimique en oxygène (DCO)	47
5.1.2.3	Solides dissous totaux (SDT) et solides totaux (ST)	47

5.1.2.4	Matières en suspension (MES)	49
5.1.2.5	Carbone organique total (COT).....	52
5.1.2.6	Couleur apparente	53
5.2	BLANCHIMENT AU PERCARBONATE	55
5.2.1	Propriétés optiques.....	56
5.2.1.1	Blancheur.....	56
5.2.1.2	Coordonnées de couleur.....	57
5.2.2	Paramètres environnementaux	58
5.2.2.1	Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO ₅)	58
5.2.2.2	Demande chimique en oxygène (DCO)	59
5.2.2.3	Solides dissous totaux (SDT) et solides totaux (ST).....	60
5.2.2.4	Matières en suspension (MES).....	62
5.2.2.5	Carbone organique total (COT).....	62
5.2.2.6	Couleur apparente	63
5.3	COMPARAISON DU PERCARBONATE AU PEROXYDE	64
5.3.1	Blanchiment.....	65
5.3.2	Environnement	67
5.3.3	Rapport DCO/DBO ₅ et COT/DBO ₅	70
5.3.4	L'effet de l'alcali au blanchiment.....	71
5.3.5	L'effet du métabisulfite.....	74
CHAPITRE 6 - CONCLUSIONS.....		78
6.1	BLANCHIMENT.....	79
6.2	ENVIRONNEMENT	79
ANNEXE I		82
ANNEXE II		83
BIBLIOGRAPHIE		84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1	Contenu en métaux et en cendres des pâtes prétraitées	34
Tableau 4.2	Conditions pour les blanchiments au peroxyde	35
Tableau 4.3	Composition de la liqueur pour les blanchiments au percarbonate	36
Tableau 5.1	Coordonnées de couleur en fonction de la concentration du peroxyde.....	42
Tableau 5.2	DBO ₅ des effluents en fonction de la concentration du peroxyde.....	45
Tableau 5.3	DCO des effluents en fonction de la concentration du peroxyde.....	48
Tableau 5.4	Solides dissous et totaux des effluents en fonction de la concentration du peroxyde	50
Tableau 5.5	COT des effluents en fonction de la concentration du peroxyde.....	53
Tableau 5.6	Couleur apparente des effluents en fonction de la concentration du peroxyde	55
Tableau 5.7	Coordonnées de couleur en fonction de la concentration du percarbonate	57
Tableau 5.8	DBO ₅ des effluents en fonction de la concentration du percarbonate	59
Tableau 5.9	DCO des effluents en fonction de la concentration du percarbonate	60

Tableau 5.10	Solides dissous et totaux des effluents en fonction de la concentration du percarbonate	61
Tableau 5.11	COT des effluents en fonction de la concentration du percarbonate	63
Tableau 5.12	Couleur apparente des effluents en fonction de la concentration du percarbonate	64

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Chromophores et leuochromophores de la lignine	7
Figure 2.2	Représentation d'un complexe métal-cathéchol	7
Figure 2.3	Dissociation du peroxyde d'hydrogène à différents pH.....	9
Figure 2.4	Réactions de l'ion perhydroxyle sur des composés aldéhydiques	10
Figure 2.5	Réactions du peroxyde d'hydrogène avec la lignine.....	11
Figure 2.6	Réactions du peroxyde d'hydrogène avec des composés quinoniques	12
Figure 2.7	Structure chimique du percarbonate de sodium	13
Figure 2.8	Structure moléculaire du DTPA	16
Figure 2.9	Effet de l'alcalinité totale pour un blanchiment au peroxyde...	20
Figure 2.10	Relation entre temps, température et alcali dans le blanchiment au peroxyde d'hydrogène	21
Figure 2.11	Coordonnées de couleur CIE L* a* b*	23
Figure 3.1	Constituants du bois	26
Figure 4.1	Schéma représentatif de la méthodologie globale.....	33
Figure 4.2	Procédure de lavage de Wong	37
Figure 5.1	Blancheur des pâtes en fonction de la concentration du peroxyde.....	40
Figure 5.2	Coordonnée de couleur b* en fonction de la concentration du peroxyde.....	43

Figure 5.3	DBO ₅ totale dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde	46
Figure 5.4	DCO totale dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde	49
Figure 5.5	Solides totaux dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde	51
Figure 5.6	MES des effluents I en fonction de la concentration du peroxyde.....	51
Figure 5.7	COT dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde.....	52
Figure 5.8	Blancheur des pâtes en fonction de la concentration du percarbonate	56
Figure 5.9	Coordonnée de couleur b* en fonction de la concentration du percarbonate	58
Figure 5.10	MES des effluents I en fonction de la concentration du percarbonate	62
Figure 5.11	l'efficacité de blanchiment: peroxyde vs percarbonate	66
Figure 5.12	Diminution de b*: peroxyde vs percarbonate	66
Figure 5.13	DBO ₅ totale (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate	67
Figure 5.14	DCO totale (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate	68
Figure 5.15	ST totaux (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate.....	69
Figure 5.16	COT total (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate.....	69
Figure 5.17	Rapport DCO/ DBO ₅ des effluents	70

Figure 5.18	Rapport COT/ DBO ₅ des effluents.....	71
Figure 5.19	Alcali ajouté en fonction de la concentration du peroxyde.....	72
Figure 5.20	L'effet de l'alcali au blanchiment au peroxyde	74
Figure 5.21	L'effet du métabisulfite au blanchiment au percarbonate	75

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

PTM	Pâtes thermomécaniques
PCTM	Pâte chimico-thermomécanique
DBO7	Demande biochimique en oxygène en sept jours
DTPA	L'acide pentaacétiquediéthylènetriamine
λ	Longueur d'onde
nm	Nanomètre
RTA	Ratio total d'alcali
ACPP	Association Canadienne des Pâtes et Papiers
kg/adt	Kilogramme par tonne de pâte séchée à l'air
Effluent I	Effluent de blanchiment
Effluent II	Effluent de lavage de pâte (lavage de Wong)
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène en cinq jours
DCO	Demande chimique en oxygène
SDT	Solides dissous totaux
ST	Solides totaux
MES	Matières en suspension
COT	Carbone organique total

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

Pour demeurer concurrentielle sur les marchés internationaux et conformes aux exigences de plus en plus sévères en environnement, l'industrie papetière canadienne se doit d'améliorer constamment l'efficacité de ses procédés. Elle se doit d'évaluer des alternatives aux procédés conventionnels de mise en pâte et de blanchiment tout en respectant les normes environnementales.

L'arrivée de la pâte mécanique de meule (PM) au milieu du dix-neuvième siècle a amorcé une révolution dans la production de pâte industrielle. Par la suite, la première pâte de raffineur (PMR) pour l'utilisation dans la fabrication de papier a été produite par Stora en 1957 (en Suède) et la fabrication des pâtes thermomécaniques (PTM) ont été réalisées en 1963 par la compagnie Bauer [1]. Au cours des années soixante-dix et quatre-vingt, la production des pâtes thermomécaniques a connu un essor et une commercialisation rapide. Actuellement, une famille de pâtes mécaniques sont apparues: pâte mécanique de raffineur pressurisé (PMRP), pâte chimico-thermomécanique (PCTM), pâte au peroxyde alcalin (PPA) etc. Très différents des mises en pâtes chimiques traditionnelles, les procédés de mises en pâtes mécaniques libèrent les fibres cellulosiques sans ajout de produit chimique ou très peu à l'aide d'énergie mécanique. Par conséquent, peu de matières organiques du bois sont dégradées et dissoutes pendant les mises en pâtes mécaniques. Ils permettent normalement une haute transformation du bois en pâte (plus de 95 %), pour ce que nous appelons souvent les «pâtes à haut rendement».

Grâce à leurs avantages économiques et écologiques, les pâtes mécaniques sont fortement utilisées aujourd'hui dans la fabrication des papiers de différentes gammes. En 2001, 4,68 millions de tonnes de pâtes mécaniques ont été produites au Québec, correspondant à environ 65 % de la production totale québécoise de pâtes (7,187 millions tonnes) [2].

L'un des problèmes majeurs qui empêchent les pâtes mécaniques de remplacer totalement les pâtes chimiques est leur niveau de blancheur. Le blanchiment des pâtes mécaniques est possible avec des agents réducteurs ou oxydants. Actuellement, la blancheur requise pour l'utilisation des pâtes mécaniques est atteinte avec le peroxyde d'hydrogène. Appliqué sous des conditions douces, le peroxyde d'hydrogène est un agent de blanchiment très efficace pour les pâtes mécaniques, il permet d'augmenter le niveau de blancheur tout en préservant le haut rendement. Le milieu alcalin d'un blanchiment au peroxyde permet d'améliorer certaines propriétés physiques des pâtes.

Depuis quelques années, plusieurs agents de blanchiment utilisés dans les poudres à lessive, par exemple le perborate de sodium et le percarbonate de sodium, ont attiré l'attention des chercheurs afin d'améliorer l'efficacité de blanchiment des pâtes mécaniques. En tant que générateur *in situ* du peroxyde d'hydrogène, le percarbonate de sodium a démontré une capacité de blanchiment comparable au peroxyde. De plus, les propriétés physiques des pâtes blanchies au percarbonate sont équivalentes [3,4]. Le percarbonate représente donc une alternative dans le blanchiment des pâtes mécaniques.

Bien que les mises en pâtes mécaniques et leur blanchiment ne produisent pas de produits sulfuriques ou chlorés dans les effluents, une quantité importante de substances organiques sont contenues dans les effluents de mise en pâte, ainsi que ceux du blanchiment. Ces substances contribuent grandement aux niveaux de solides et de demande biochimique en oxygène (DBO). Une charge de DBO de 50-75 kg/tonne pâte dans l'effluent du blanchiment au peroxyde est rapportée dans une usine de PCTM [5]. Une charge de DBO élevée nécessite obligatoirement un plus grand traitement de l'effluent avant de le déverser à l'environnement, ce qui constitue pour l'industrie un coût plus élevé pour son produit. À cet égard, l'impact environnemental de la fabrication et du blanchiment des pâtes mécaniques représente un aspect non négligeable.

Plusieurs travaux de recherche ont déjà été effectués sur les effluents de fabrication et de blanchiment de pâtes mécaniques. À titre d'exemple, Lavallée et Stenberg ont évalué la DBO_7 associée à un procédé PTM à 17 à 27 kg/t de pâte [6,7] tandis qu'Urbantas a rapporté que les effluents de PCTM contenaient moins de composés de faibles poids moléculaires que pour les PTM [8]. Les travaux de Lapointe sur les sources de polluants lors des étapes de fabrication des pâtes PTM et PCTM a prouvé que les étapes de raffinage produisaient le plus de pollution [9]. Les travaux de Wong au début des années 80 ont permis d'étudier les effets du raffinage sur la qualité des effluents de PTM de sapin et d'épinette [10].

Toutes ces études ont montré que les effluents des pâtes à haut rendement se devaient d'être traités adéquatement pour répondre aux normes environnementales exigées par les divers paliers de gouvernement. Malgré la très quantité de pâtes mécaniques produites, Il existe peu d'études depuis 1996 traitant spécifiquement de l'effluent de blanchiment au peroxyde des pâtes mécaniques.

Dans le cadre de notre étude, nous avons évalué l'efficacité du peroxyde au blanchiment de nos deux types de pâtes, puis caractériser son effluent pour ensuite évaluer l'effet de sa concentration sur la charge de polluants. Nous avons aussi évalué la possibilité d'utiliser le percarbonate comme agent de blanchiment pour les pâtes mécaniques tant au niveau de l'efficacité que de l'environnement.

Dans ce projet de recherche, deux types de pâtes ont été utilisés (pâte PTM de bois de résineux et pâte PCTM de bois de feuillus) et deux types d'agents chimiques ont été évalués, le peroxyde et le percarbonate. La première partie des expérimentations consistait à effectuer les blanchiments à différentes charges d'agent chimique, ce qui nous a permis d'évaluer l'efficacité de blanchiment au niveau de la blancheur (réflectance 457 nm) et des coordonnées de couleur L^* a^* b^* , ainsi que les rendements de blanchiment. Les propriétés

physiques des pâtes blanchies ne faisant pas partie des objectifs fixés dans le cadre de ce mémoire.

La deuxième partie de nos travaux concernait l'analyse environnementale des effluents issus des blanchiments. Les paramètres environnementaux importants tels que demande biochimique en oxygène (DBO), demande chimique en oxygène (DCO), solides dissous et totaux, matières en suspension (MES), carbone organique total (COT) et couleur ont été mesurés. Ces paramètres nous ont permis de caractériser les effluents et d'évaluer l'effet de la concentration des agents de blanchiment sur les rejets à l'environnement.

CHAPITRE 2 - BLANCHIMENT

La coloration qui apparaît lorsque le bois est mis en pâte provient principalement d'autres constituants que les carbohydrates. La lignine et certaines matières extractibles contiennent en effet des sites qui, dans certaines conditions, peuvent être convertis en groupements colorés. De plus, les conditions de mise en pâte mécanique sont propices au développement de la couleur : températures élevées, oxydation atmosphérique et absorption des ions métalliques de l'équipement ou de l'eau utilisée [11]. Or, même dans des conditions favorables, une pâte de meule non blanchie excède rarement 65% de blancheur et peut même présenter une blancheur aussi faible que 42% pour certaines espèces de bois de l'Ouest. Des niveaux de blancheur plus élevés doivent donc être obtenus par un traitement chimique des pâtes, c'est-à-dire par un traitement de blanchiment.

Pour préserver l'avantage du haut rendement, le blanchiment de pâtes mécaniques est très différent de celui de pâtes chimiques. Le blanchiment de pâtes chimiques consiste à modifier et à éliminer chimiquement la lignine à l'aide d'agents de blanchiment tel que le chlore, l'hypochlorite, le bioxyde de chlore, l'oxygène ou l'ozone.

L'objectif du blanchiment de pâtes mécaniques est de modifier les groupements chromophores associés à la lignine et aux substances extractibles tout en maintenant le niveau de rendement. Les agents utilisés pour blanchir ces pâtes sont donc des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène ou des agents réducteurs comme l'hydrosulfite de sodium.

Pour atteindre des niveaux de blancheur élevés l'utilisation du peroxyde d'hydrogène est la voie privilégiée.

2.1 BLANCHIMENT PAR OXYDATION

2.1.1 Groupements chromophores

Les conditions utilisées pour la mise en pâte mécanique sont favorables au développement de groupements chromophores colorés qui sont responsables en partie de la perte de blancheur de la pâte.

La formation des groupements chromophores colorés lors de la mise en pâte est due à la combinaison d'actions mécaniques, thermique, d'addition de produits chimiques et à la présence de métaux de transition. La majeure partie des groupements transformés se retrouvent sur la lignine [12].

Par définition, un chromophore est un groupement d'atomes dont la structure chimique provoque une coloration suite à l'absorption de lumière. Les unités de base responsables de la coloration sont :

- les doubles liaisons éthyléniques;
- les groupements carbonyles;
- les noyaux phénoliques;
- les quinones.

En général, ces groupements ne sont pas colorés. L'apparition de la couleur est directement liée aux très nombreuses possibilités de conjugaisons qui existent entre les différents groupements chromophores, tels qu'illustrés à la Figure 2.1 [13].

La lignine possède également des structures leuochromophores. Ces structures peuvent être converties en systèmes chromophores colorés suite à des réactions de déshydratation ou de déshydrogénation.

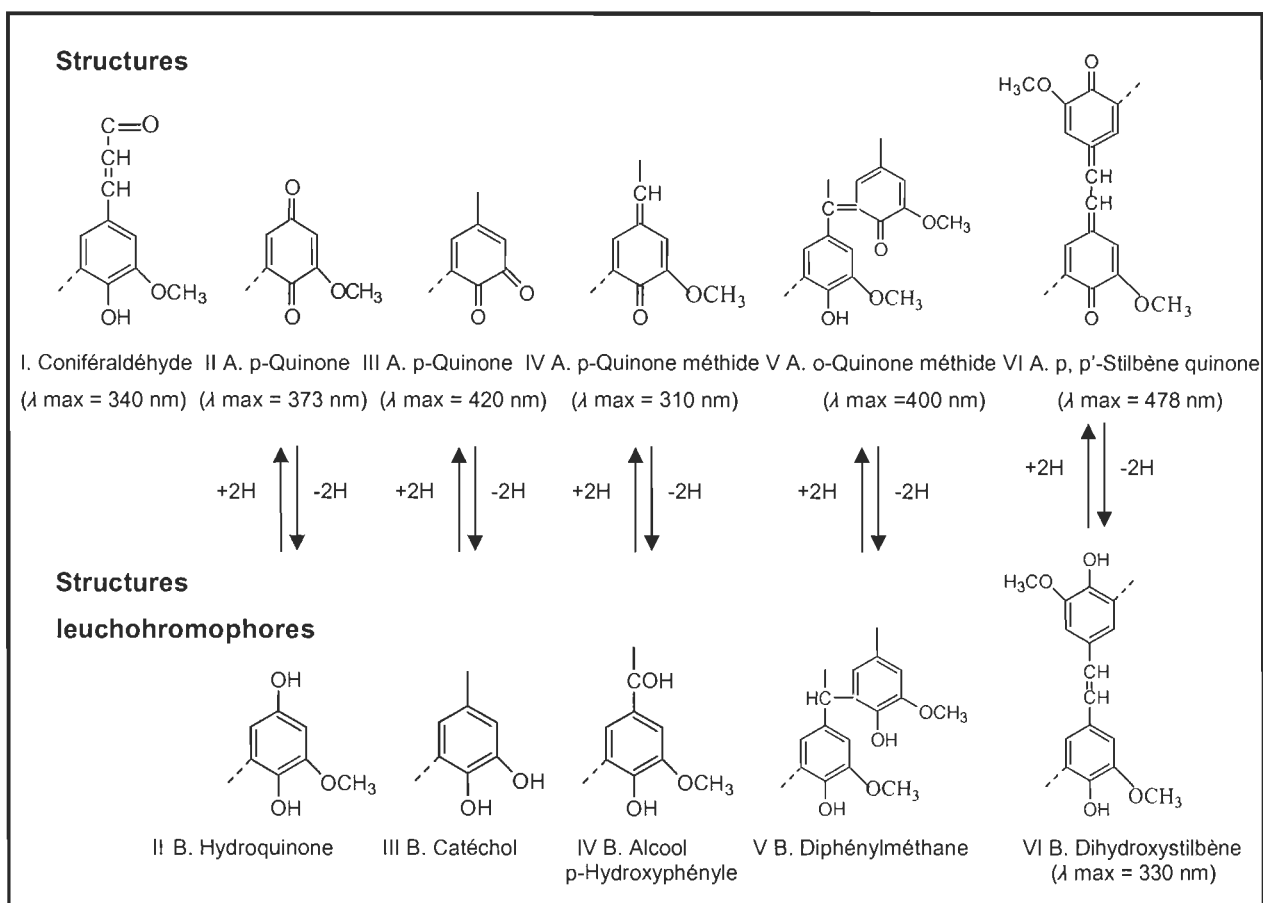


Figure 2.1 Chromophores et leucochromophores de la lignine

Des complexes métal-catéchol sont également des sources de coloration. La première proviendrait de la formation de complexes métal-cathéchol. La Figure 2.2 [14] présente un exemple de complexe métal-catéchol. Une source de coloration est également la présence des radicaux libres stabilisés sur la lignine [15].

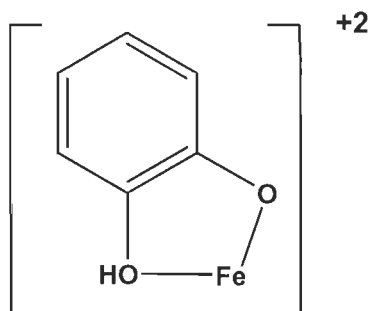


Figure 2.2 Représentation d'un complexe métal-cathéchol

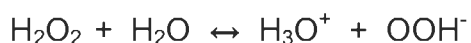
2.1.2 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore, relativement non-toxique et présentant des produits de décomposition inoffensifs : l'eau et l'oxygène :



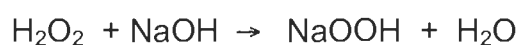
Les avantages du peroxyde d'hydrogène tiennent aussi dans sa facilité de manipulation, d'application et dans sa versatilité. Le peroxyde d'hydrogène peut être transporté et entreposé sécuritairement en solution aqueuse jusqu'à des concentrations de 70 %. Quand on applique modérément le peroxyde d'hydrogène, il augmente le niveau de blancheur des pâtes à haut rendement en préservant la lignine, ce qui permet de conserver le rendement presque intact [16]. De nos jours, le peroxyde d'hydrogène est le seul peroxyde utilisé en Amérique du Nord.

En solution aqueuse, le peroxyde est un acide faible, il se dissocie suivant l'équation :



Une addition d'alcali supprime les ions hydrogène (H_3O^+) et augmente la concentration en anion perhydroxyle (OOH^-). L'anion perhydroxyle est l'agent actif de blanchiment. La concentration de cet anion est fonction de la température et de l'alcalinité du milieu : la dissociation augmente avec la température et le pH (figure 2.3) [17].

Par contre, une trop grande alcalinité est néfaste à l'efficacité du peroxyde dû à sa décomposition en milieu très alcalin et à la formation d'oxygène selon les équations suivantes :



L'oxygène moléculaire produit lors de cette décomposition occasionne le noircissement de la pâte et diminue la blancheur. L'optimisation de la concentration d'alcali est donc très importante et essentielle pour le blanchiment au peroxyde. Habituellement, le blanchiment au peroxyde est pratiqué à pH 11.

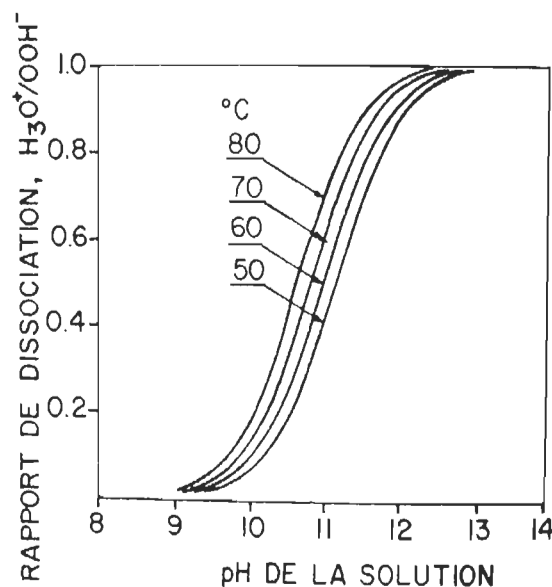
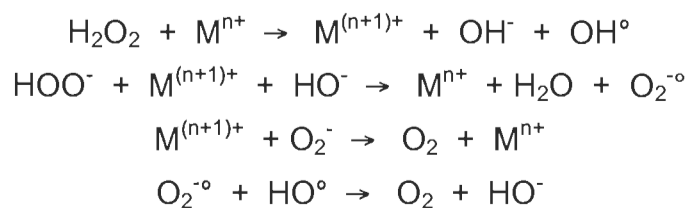


Figure 2.3 Dissociation du peroxyde d'hydrogène à différents pH

La décomposition du peroxyde est catalysée également par certains ions métalliques tels que le fer, le cuivre et le manganèse. Les principales réactions dues aux métaux de transition peuvent être résumées comme suit [18]:



(M = ions des métaux de transition)

Dans des conditions idéales, le blanchiment au peroxyde est donc effectué en présence d'un agent séquestrant dont le rôle est de chélater les métaux présents dans la suspension fibreuse. L'agent actif, l'anion perhydroxyle, est un

nucléophile fort, il peut attaquer les groupements chromophores de la lignine. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le fonctionnement des réactions chimiques agissant dans le blanchiment au peroxyde. L'oxydation porte principalement sur les chaînes latérales comme l'illustrent la Figure 2.4 [19] et la Figure 2.5 [20]. Ces oxydations provoquent en général une diminution des possibilités de conjugaison et donc le blanchiment de la pâte. La formation de quinones par oxydation des noyaux phénoliques peut également se produire dans les conditions habituelles de blanchiment à cause des produits de décomposition de l'ion OOH^- . Par contre, le peroxyde peut réagir avec les structures quinones formées ou présentes dans la lignine pour produire des acides carboxyliques ou des quinones hydroxylées (Figure 2.6) [21]. Par ailleurs, peu d'études ont été consacrées à l'action de H_2O_2 sur d'autres chromophores que ceux de la lignine.

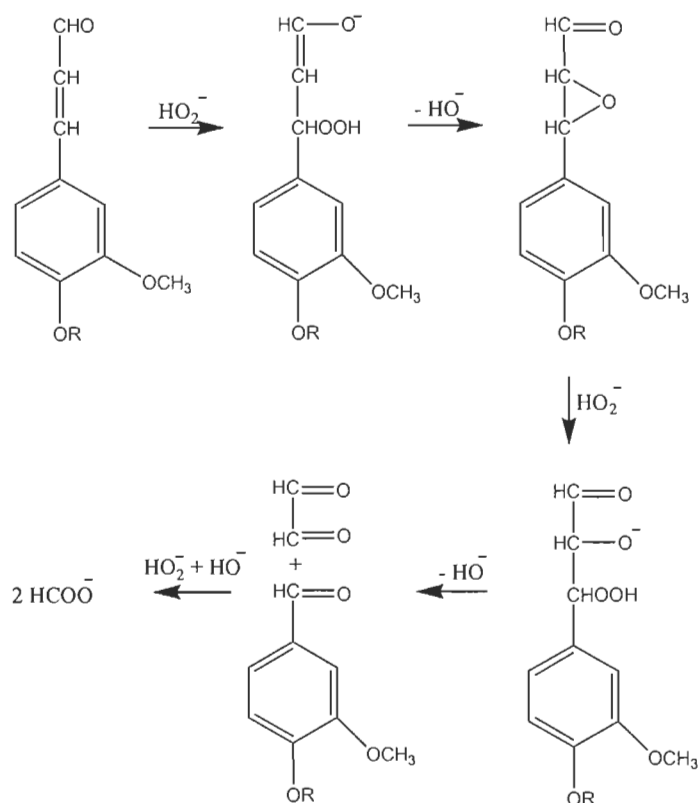


Figure 2.4 Réactions de l'ion perhydroxyle sur des composés aldéhydiques

Les espèces radicalaires ou moléculaires comme produits intermédiaires et finaux de la décomposition du peroxyde, telles que OH° , $\text{O}_2^{\circ-}$, HOO° et O_2 , sont des oxydants puissants et peu sélectifs, ils peuvent dégrader la lignine ainsi que les holocelluloses.

En général, dans les conditions contrôlées, seulement les noyaux phénoliques non étherifiés et les monomères présentant des carbonyles sur la chaîne latérale sont susceptibles d'être attaqués par le peroxyde. La structure macromoléculaire de la lignine ne serait donc ni détruite, ni solubilisée [22]. Les réactions entre le peroxyde et les polysaccharides sont presque nulles, la dépolymérisation est donc minimale. Le blanchiment du peroxyde conserve, en conséquence, des rendements très élevés: 98 à 100 % pour la pâte de meule blanchie, ce qui laisse supposer que la lignine ne se dégrade que très peu jusqu'au point de solubilisation.

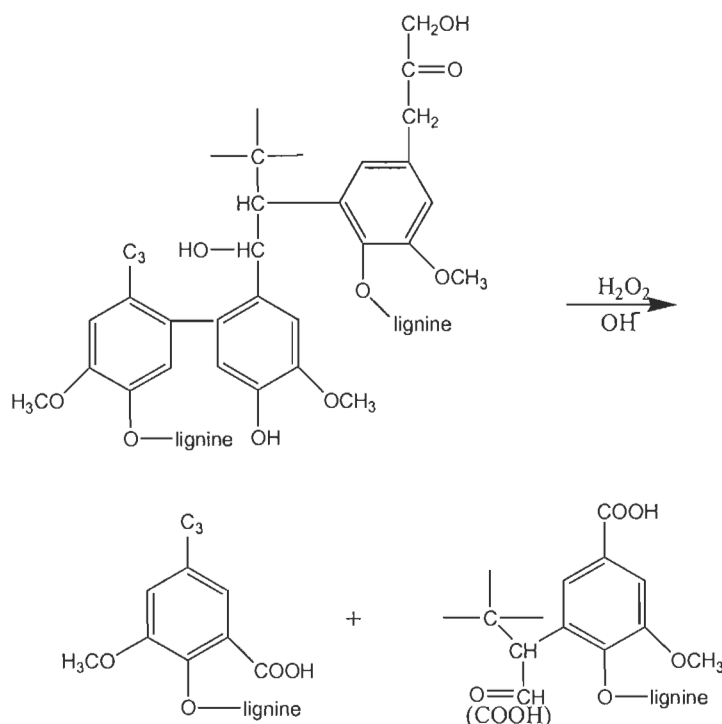


Figure 2.5 Réactions du peroxyde d'hydrogène avec la lignine

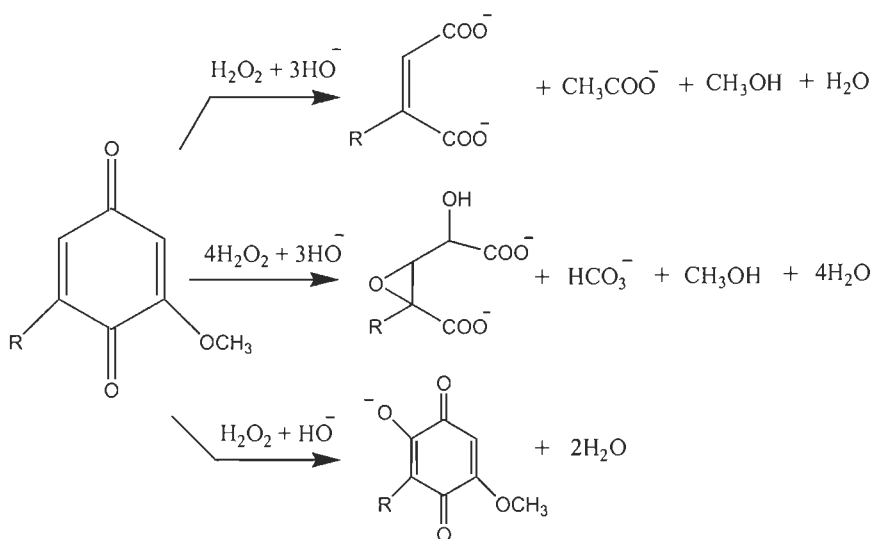


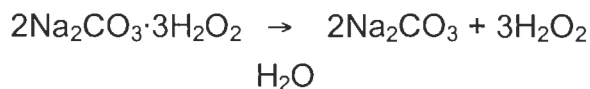
Figure 2.6 Réactions du peroxyde d'hydrogène avec des composés quinoniques

2.1.3 Percarbonate de sodium

Le percarbonate de sodium est un agent chimique largement utilisé dans les lessives comme alternative du perborate. Il est considéré comme étant sans danger pour l'environnement puisqu'il libère de l'oxygène, de l'eau et du carbonate de sodium dans l'eau de lavage. Sous forme de microgranule blanc, le percarbonate est stable et facile à utiliser, il ne se décompose qu'au-dessus de 100 °C. Une utilisation constante dans le lavage de tissus de coton n'occasionne pas de jaunissement ou de perte de propriétés physiques du tissu comme dans l'utilisation d'agents chlorés.

En fait, le percarbonate est un peroxyhydrate de carbonate de sodium, souvent appelé aussi «perhydrate de carbonate de sodium», sa formule moléculaire est $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, sa structure chimique est illustrée dans la Figure 2.7 [23]. Il est obtenu à partir de solution de carbonate de sodium et d'eau oxygénée soit par atomisation en lit fluidisé où soit par précipitation par refroidissement après concentration sous vide.

Le percarbonate contient plus de 13 % d'oxygène actif et libère le peroxyde spontanément quand il est dissous dans l'eau qu'illustre l'équation suivante:



Le percarbonate contient environ 32,5 % ($3 \cdot 34 / 314 = 32,5\%$) en poids de peroxyde d'hydrogène libre. Sa solubilité dans l'eau est approximativement de 140 g/L. Le pH d'une solution aqueuse de percarbonate à 1 % est de 10,5. À ce pH, le peroxyde libéré par le percarbonate produit à son tour les ions perhydroxyles, les espèces actives nécessaires pour le blanchiment des pâtes mécaniques. À cause de sa capacité de libérer des espèces actives oxydantes en milieu organique, le percarbonate est considéré comme un «excellent agent oxydant» de matières organiques [24].

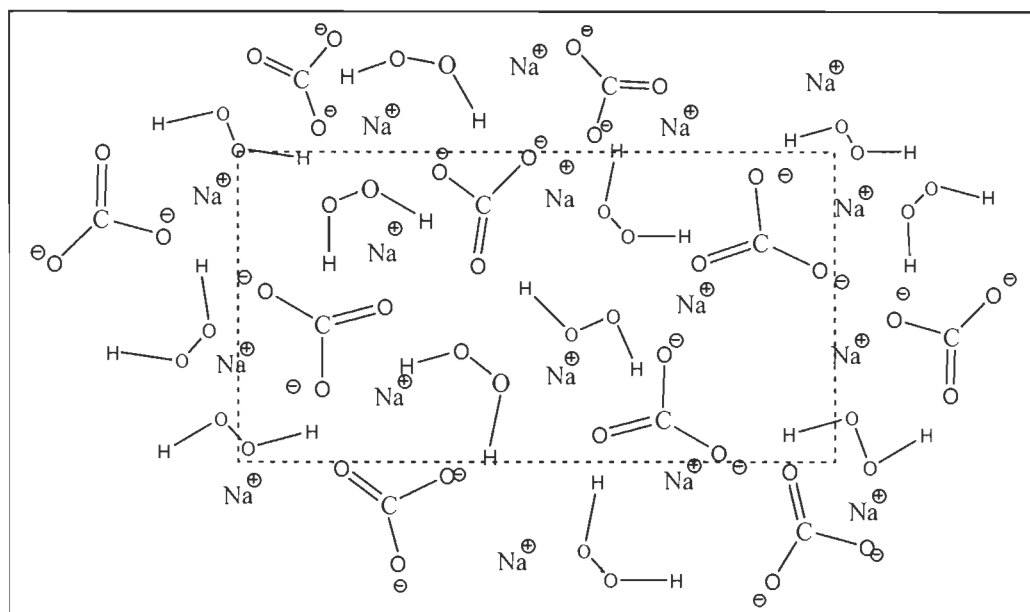


Figure 2.7 Structure chimique du percarbonate de sodium

Compte tenu de son efficacité de blanchiment dans les tissus, le percarbonate fait actuellement l'objet de recherche pour une application dans le domaine papetier. Les travaux actuels sur l'utilisation du percarbonate dans le domaine

des pâtes et papiers montrent des résultats encourageants. Par exemple, Marton et al. ont utilisés le percarbonate dans le prétraitement de la mise en pâte de PCTM de bois de feuillus [25]. Garceau et Leduc ont expérimenté le blanchiment au percarbonate sur une pâte de TMP de bois de résineux [26]. En plus de ses caractéristiques physiques et chimiques intéressantes, le percarbonate est produit commercialement et il peut être utilisé sans hydroxyde de sodium.

2.2 AGENTS SÉQUESTRANTS ET STABILISATEURS DE PEROXYDE

Le peroxyde d'hydrogène est une espèce instable en solution aqueuse. Cette instabilité du peroxyde dans la liqueur de blanchiment compromet le maintien de la concentration optimale d'anions perhydroxyles. Cette instabilité se répercute sur la décomposition du peroxyde qui est, entre autres, catalysée par la présence de certains ions métalliques tels que le fer, le cuivre et le manganèse. Pour obtenir une efficacité de blanchiment optimale, l'inhibition des réactions de décomposition et le contrôle des métaux de transition dans le blanchiment au peroxyde s'avèrent essentielles.

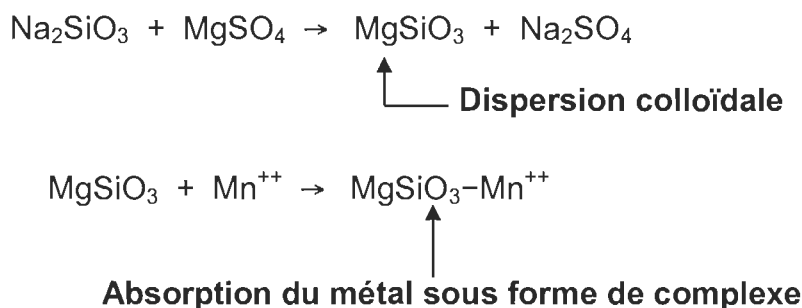
Il y a principalement deux façons de gérer les métaux de transition dans le blanchiment au peroxyde : l'utilisation d'agents stabilisateurs (ex. silicate de sodium et sulfate de magnésium) dans la liqueur de blanchiment ou le prétraitement de pâte avant le blanchiment avec les agents séquestrants organiques [27].

2.2.1 Silicate de sodium et sulfate de magnésium

Le silicate de sodium (Na_2SiO_3) et le sulfate de magnésium (MgSO_4) sont les deux stabilisateurs de peroxyde les plus utilisés dans la liqueur de blanchiment des pâtes mécaniques. L'ajout de sulfate de magnésium au silicate permet d'augmenter l'efficacité de la stabilisation du peroxyde. La combinaison du silicate de sodium et du sulfate de magnésium se montre très efficace pour la

réduction de l'activité catalytique du fer et du manganèse, mais elle l'est moins au niveau de l'activité du cuivre [28].

Les mécanismes de stabilisation du peroxyde à l'aide du silicate de sodium et du sulfate de magnésium ne sont pas connus exactement, plusieurs théories sont proposées. Par exemple, Blaschette et Saad ont proposé que le silicate stabilise le peroxyde en réagissant avec celui-ci pour former des peroxysilicates stables ou en arrêtant les réactions de décomposition en chaîne de radicaux libres [29]. L'autre mécanisme suggéré est la formation d'une suspension colloïdale stable de silicate de magnésium (MgSiO_3) qui désactiverait les métaux de transition responsables de la décomposition du peroxyde [30]. Ce mécanisme de stabilisation du peroxyde avec la dispersion colloïdale de silicate de magnésium peut s'illustrer comme suit :



L'ajout de silicate de sodium et de sulfate de magnésium sert aussi à tamponner la liqueur de blanchiment (maintenir le pH, un autre facteur très important). Le silicate de sodium contribue en partie à l'alcalinité de la liqueur de blanchiment. Dans le cas de blanchiment au peroxyde, le taux d'addition du sulfate de magnésium est de 0,05% tandis qu'il se situe entre 1 et 3 % pour le silicate de sodium.

2.2.2 Agents séquestrants

La combinaison du silicate de sodium et de sulfate de magnésium pour stabiliser le peroxyde d'hydrogène est efficace, mais elle possède tout de même certains désavantages, soit des problèmes de déposition sur les équipements et

les fibres et l'incompatibilité avec certains agents de rétention cationiques [31,32]. Pour ces raisons, l'utilisation d'agents séquestrants organiques avant le blanchiment reste intéressante.

Les agents séquestrants les plus utilisés sont l'acide pentaacétiquediéthylènetriamine (DTPA) (Figure 2.8) et l'acide tétraacétiqueéthylènediamine (EDTA). Les groupements amino chargés négativement dans ces agents organiques attaquent les ions métalliques (particulièrement le manganèse) présents dans la pâte et forment des complexes organo-métalliques de façon que les ions métalliques soient solubles et ensuite enlevés par le lavage ou désactivés [33]. De façon générale, les agents séquestrants sont ajoutés à une concentration de 0,2 à 0,8 % par rapport à la pâte sèche et le prétraitement s'effectue à basse consistance (environ 3 %) pendant 5-15 minutes à la température ambiante, et le pH se situe entre 4 et 6.

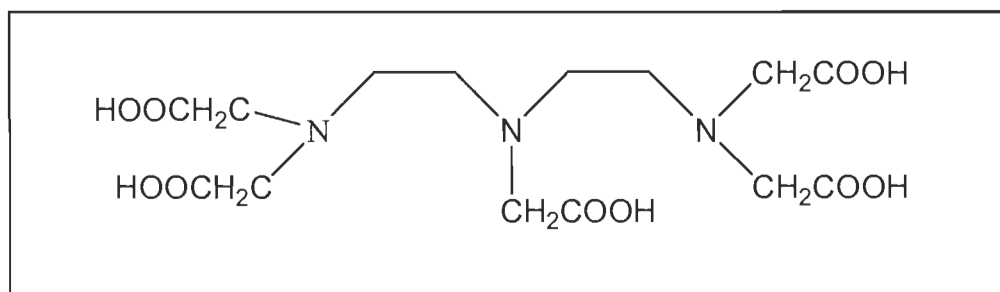


Figure 2.8 Structure moléculaire du DTPA

Un prétraitement avec des agents séquestrants organiques est efficace pour éliminer certains éléments métalliques (ex. le manganèse et le cuivre) et permet d'augmenter le gain de blancheur lors du blanchiment au peroxyde, mais il n'est pas encore pratiqué dans toutes les usines à cause du coût élevé de ces produits organiques et leur impact sur l'environnement [34]. La combinaison du silicate de sodium et du sulfate de magnésium comme stabilisateurs pendant le blanchiment du peroxyde demeure encore dominante. Il faut noter que l'utilisation de silicate entraîne un gain de blancheur supplémentaire même sur les pâtes prétraitées par les agents séquestrants.

2.3 FACTEURS INFLUENÇANT LE BLANCHIMENT AU PEROXYDE

Le blanchiment au peroxyde permet d'obtenir des gains de blancheur allant jusqu'à 20 points et d'atteindre un maximum de blancheur autour de 80 % ISO et ce, avec une perte de rendement d'environ 1 %. Dans le blanchiment au peroxyde, plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité de blanchiment.

2.3.1 Espèce de bois

Comme nous avons vu dans les sections précédentes, les agents actifs de blanchiment réagissent avec les différents composants de la pâte. Pour une pâte à haut rendement, le gain de blancheur qu'on peut obtenir lors d'un blanchiment au peroxyde dépend grandement de l'espèce de bois utilisé. Par exemple, le pin gris donne seulement un gain de blancheur de 10 points de blancheur comparativement à environ 18 points pour le peuplier et ce pour une même charge en peroxyde [35].

Généralement, le blanchiment au peroxyde est relié au contenu en substances extractibles qui consomment une partie de la charge de peroxyde. Les bois de pin contiennent généralement beaucoup de matières extractibles et répondent donc mal au blanchiment au peroxyde. Il faut tenir compte aussi de l'influence du procédé de mise en pâte sur le blanchiment au peroxyde. Les procédés de mise en pâte peuvent apporter des changements sur la nature et la proportion des différentes matières contenues dans la pâte.

Par exemple, la fabrication de la pâte de raffineur (PMR) augmente la formation de chromophores à cause des températures élevées et par conséquent la pâte obtenue possède une blancheur plus faible qu'une pâte de meule, par contre elle présente un gain de blancheur plus grand pendant le blanchiment au peroxyde. Un traitement avec le peroxyde pendant la mise en pâte PCTM élimine une partie des matières extractibles et permet une blancheur finale plus élevée après le blanchiment.

2.3.2 Prétraitement et produits de stabilisation

Comme nous en avons discuté dans la section 2.2, l'utilisation d'agents séquestrants dans le prétraitement et de stabilisateurs dans la liqueur de blanchiment aide à inhiber la décomposition du peroxyde due aux métaux de transition et permet d'obtenir un taux de blancheur plus élevé. Un prétraitement de l'extraction à l'acétone permettra aussi d'enlever les matières extractibles et d'obtenir un gain supérieur de blancheur.

2.3.3 Concentration du peroxyde

Un gain de blancheur significatif est obtenu par l'ajout de peroxyde, quand la concentration de peroxyde est supérieure à 10 %, le taux de blancheur a tendance à plafonner. Le coût du peroxyde limite son utilisation. Dans la majorité des systèmes, les charges de 1-2 % sont ajoutées, ce qui permet des gains de blancheur de 10 à 15 points.

2.3.4 Consistance de la pâte

Au début, le blanchiment au peroxyde était effectué à faible consistance (3 à 7 %), mais on a rapidement observé que de meilleurs résultats étaient obtenus à des consistances plus élevées. La décomposition du peroxyde et d'autres réactions secondaires en compétition avec les réactions de blanchiment sont moins favorisées quand la pâte est à une concentration plus élevée [36]. De plus, une plus grande proportion de réactifs se retrouve à proximité des sites de blanchiment. Un blanchiment au peroxyde effectué à basse consistance est moins efficace et plafonne rapidement quand la concentration en peroxyde augmente. En pratique, si la charge de peroxyde et la température sont maintenues constantes, le temps de rétention doit être augmenté pour les consistances basses. Mais une consistance trop élevée amène le problème de bien mélanger les produits chimiques. Présentement, la consistance moyenne de 12-15 % est utilisée dans plusieurs procédés de blanchiment au peroxyde.

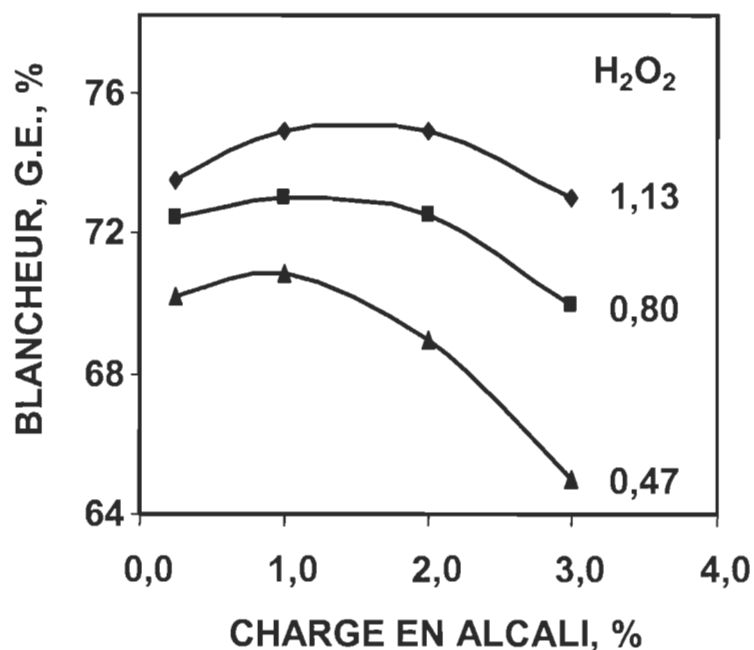
2.3.5 Alcalinité et pH

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1.2, la dissociation du peroxyde et la formation des anions perhydroxyles sont fortement dépendantes de l'alcalinité du milieu, et un blanchiment au peroxyde efficace nécessite un contrôle strict du taux d'alcalinité. La liqueur de blanchiment doit être suffisamment alcaline pour permettre le maintien d'une concentration adéquate en ions perhydroxyles, sans qu'elle soit trop alcaline, car le peroxyde se décompose alors et produit de l'oxygène qui provoque la formation de nouveaux chromophores et le noircissement de la pâte. De façon générale, une alcalinité initiale qui donne un pH compris entre 10,5 à 11,0 au système à blanchir est adéquate. Ce pH chute à 9,0 – 9,5 à la fin du traitement. L'alcalinité de la solution de blanchiment est obtenue avec du silicate de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Le silicate de sodium est premièrement ajouté, ensuite le taux d'alcalinité est ajusté par l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH). Le silicate de sodium commercial, à 41,5 °Bé, contient environ 11,5 % en poids de NaOH libre. L'alcalinité totale de la solution de blanchiment a une grande influence sur le taux de blancheur obtenu et le taux optimal de blancheur varie selon la concentration en peroxyde (Figure 2.9) [37].

Normalement, une plus grande concentration de peroxyde exige une plus grande quantité de NaOH. En pratique, le ratio total d'alcali (RTA) est plutôt utilisé dans la formulation de la liqueur de blanchiment pour optimiser l'efficacité de blanchiment. Les calculs de l'alcali total et de RTA sont effectués selon les équations suivantes:

$$\% \text{ alcali total} = \% \text{ NaOH} + [0,115 * \% \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \text{ (appliqué à 41 } ^\circ\text{Bé solution)}]$$

$$\text{Ratio total alcali} = \% \text{ alcali total} / \% \text{ peroxyde}$$



Conditions de blanchiment : 5% Na_2SiO_3 , 0,05% $MgSO_4$, 7 H_2O , 180 minutes, 58 °C, concentration de 10%

Figure 2.9 Effet de l'alcalinité totale pour un blanchiment au peroxyde

2.3.6 Température et temps de rétention

La vitesse de décomposition du peroxyde pour former les ions perhydroxydes augmentant avec la température, le temps de rétention est un paramètre relié à la température de blanchiment. Dans certaines limites, une augmentation de la température ou du temps de rétention produit les mêmes effets sur le taux de blancheur obtenu. Une trop grande température ou un temps de rétention trop long provoque le noircissement de la pâte.

Pour obtenir une efficacité optimale de blanchiment au peroxyde, les règles générales dans la sélection des conditions de blanchiment sont présentées à la Figure 2.10 [37].

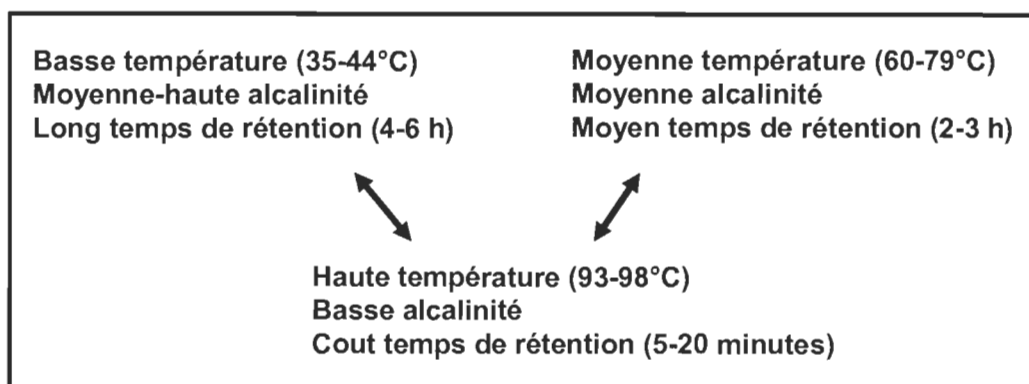
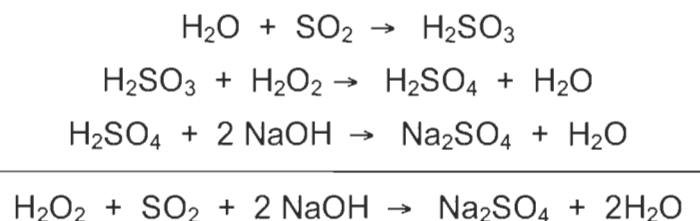


Figure 2.10 Relation entre temps, température et alcali dans le blanchiment au peroxyde d'hydrogène

2.3.7 Neutralisation

À la fin du blanchiment au peroxyde, on retrouve dans la liqueur de blanchiment du peroxyde et de l'alcali résiduel. La pâte a alors un pH d'environ 9,0 et doit être neutralisé jusqu'à 4,5-5,5. Cette neutralisation permet de stabiliser la blancheur, d'éviter le noircissement par l'alcali, d'éliminer le peroxyde résiduel et de faciliter la production du papier qui se fait généralement à un pH inférieur à 7.

La neutralisation en industrie est normalement effectuée avec une solution aqueuse de bioxyde de soufre à 3-5% ou d'acide sulfureux, le métabisulfite est également utilisé à cette fin en laboratoire. Théoriquement, la neutralisation s'effectue selon les équations suivantes :



L'acide sulfureux formé est oxydé en acide sulfurique par le peroxyde et neutralise l'hydroxyde de sodium. Avec une bonne agitation, la destruction du peroxyde résiduel et la neutralisation de la pâte sont presque instantanées.

2.4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Étant donné que l'apparence visuelle des papiers est d'une grande importance et que le traitement de blanchiment transforme les propriétés optiques de la pâte, la mesure des propriétés optiques de la pâte blanchie est nécessaire. On peut déterminer la blancheur, l'opacité et la coloration de pâte ou de papier par des mesures de réflectance à des longueurs d'onde appropriées. Lors de ce projet, la blancheur et les coordonnées de couleur des pâtes blanchies ont été mesurées pour évaluer l'efficacité des différents agents de blanchiment.

2.4.1 Blancheur

La perception de la blancheur d'un papier par l'œil humain est un phénomène physiologique compliqué. En pâtes et papiers, la notion de blancheur (Brightness) est généralement associée aux mesures de réflectance de la lumière, elle est définie comme le rapport de la réflectance de la lumière (à 457 nm) par un échantillon d'épaisseur infinie comparé à celle de l'oxyde de magnésium (100 % blancheur). Une surface de papier illuminée par une source lumineuse émet différentes radiations. La réflectance est le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie sur l'intensité de la lumière incidente, elle est dépendante de la longueur d'onde. Le choix de la longueur d'onde de 457 nm vient du fait que généralement la pâte est jaune ou brune, ce qui signifie que l'absorption de la lumière est plus grande dans la partie du spectre visible où le jaune et le brun ont leur couleur complémentaire, soit la partie bleue du spectre visible. C'est aussi parce qu'un des pigments des cônes de la rétine y est le plus sensible.

Le degré de blancheur est une mesure relative de surface et est fonction de l'angle d'incidence de la lumière, des propriétés de surface de la feuille et du degré de raffinage. Il existe plusieurs méthodes de mesure de la blancheur (ISO, G.E., TAPPI ou SCAN). Toutes les méthodes utilisent les mêmes principes, cependant certaines conditions de fonctionnement du test diffèrent.

l'une de l'autre. Il est donc important de spécifier la méthode utilisée dans les rapports de valeur de blancheur.

2.4.2 Coordonnées de couleur (système CIE $L^* a^* b^*$)

Si les mesures de réflectance ont l'avantage de donner rapidement des renseignements sur les changements optiques avant ou après le blanchiment, elles ne nous donnent aucune indication sur la nature des changements. Le système de référence CIE $L^* a^* b^*$ 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 2.11. Les axes indiquent les transformations de couleur. L'axe a^* mesure les changements du vert au rouge, tandis que b^* ceux du bleu au jaune et l'axe L^* correspond à la luminosité.

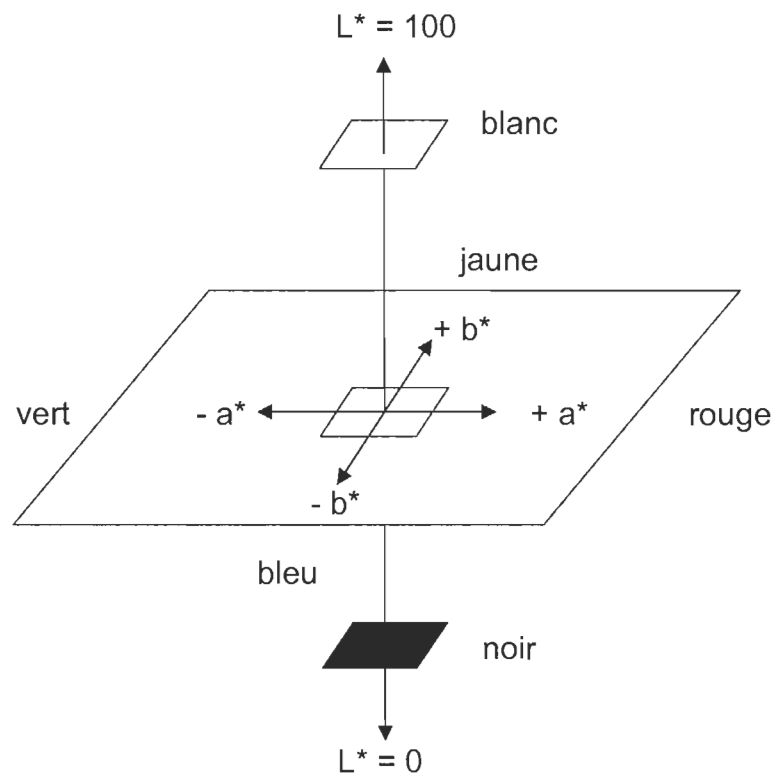


Figure 2.11 Coordonnées de couleur CIE $L^* a^* b^*$

La détermination des coordonnées de couleur provient aussi de la réflectance du papier à la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. À partir des valeurs de réflectance obtenues, les tristimulus X , Y , Z et les coordonnées de couleur L^* a^* b^* peuvent être calculés selon les équations.

Dans nos travaux, la blancheur et les coordonnées de couleur furent mesurées par l'appareil Technibrite (modèle TB-1C) qui utilise comme référence le système CIE L^* a^* b^* . Cette mesure est acceptée par la norme ISO-2470 (2000).

CHAPITRE 3 - EFFLUENT DE BLANCHIEMNT

Tout comme d'autres procédés de fabrication des pâtes et papiers, le procédé de blanchiment libère des substances organiques principalement en milieu aqueux qui causent de la pollution. Dans le cadre d'un blanchiment au peroxyde des pâtes mécaniques, une quantité importante de substances organiques sont dissoutes dans les effluents bien qu'aucun produit sulfurique ou chloré ne se forme dans les effluents. Ces substances organiques augmentent grandement la demande biochimique en oxygène (DBO) et nécessite un traitement des effluents avant la purge.

Compte tenu que la charge des rejets dans les effluents issus du blanchiment représente une proportion non négligeable dans la charge globale de pollution de la fabrication d'une pâte à haut rendement. L'impact du blanchiment sur l'environnement représente donc un aspect important dans l'utilisation industrielle des pâtes mécaniques. Il devient nécessaire de connaître la nature des effluents de blanchiment et d'évaluer leur impact sur l'environnement pour la conception d'un procédé de traitement d'eaux usées pertinent et efficace. La charge de polluants produits lors du blanchiment dépend de la charge des produits chimiques utilisés (peroxyde, alcali, stabilisateurs), des conditions de blanchiment (température, temps de rétention) et du type de pâte (type de bois, mise en pâte).

3.1 MATIÈRES DANS L'EFFLUENT

Les effluents de blanchiment au peroxyde des pâtes mécaniques sont de couleur légère, par contre, les paramètres environnementaux (solides, DCO et DBO) peuvent être élevés. Quels sont les composés présents dans ces effluents? Les recherches ont montré un très grand nombre de composés organiques et non organiques dans les effluents des pâtes mécaniques. Les divers produits qui se retrouvent dans les effluents proviennent de la pâte, principalement du bois de départ.

3.1.1 La source de pollution : le bois

Le bois est constitué d'un ensemble de polymères ayant une structure très complexe. Les principaux constituants sont la lignine et les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) dont les proportions varient selon les espèces de bois (Figure 3.1 [38]). En général, les bois durs (bois de feuillus) contiennent plus d'hémicelluloses comparativement aux bois mous (bois de résineux) qui renferment plus de lignine.

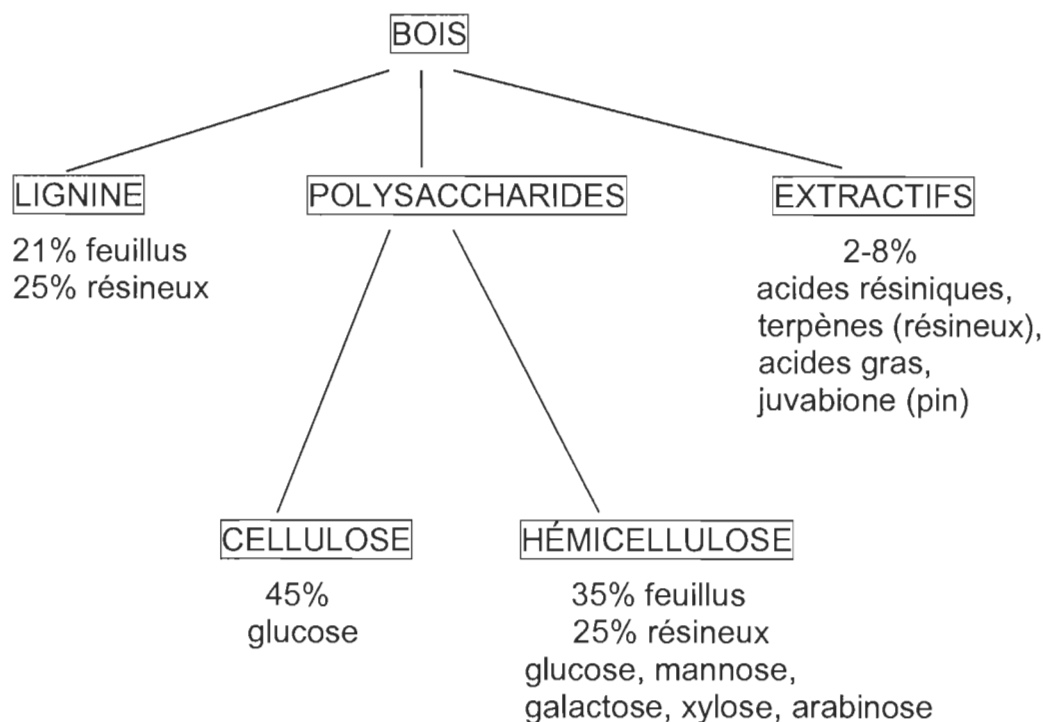


Figure 3.1 Constituants du bois

La cellulose est le composant principal qui compte pour environ 45% du poids du bois sec. Elle est constituée d'un grand nombre (1000-15000) de chaînes linéaires de glucose (formule $H-(C_5H_{10}O_5)_n-OH$). Plusieurs chaînes de cellulose s'unissent entre elles par des ponts hydrogène pour former des fibrilles de quelques 3,5 nm de diamètre qui s'associent pour donner des microfibrilles de 10 à 30 nm de largeur.

L'hémicellulose est aussi un polysaccharide (hydrates de carbone) constitué de sucres et d'acides uroniques (notamment le glucose, le mannose et le xylose). C'est en quelque sorte une cellulose qui comporterait plusieurs groupements fonctionnels latéraux. L'hémicellulose est une structure amorphe qui résiste moins bien à la dégradation que la cellulose au cours de la fabrication de la pâte.

Par leur structure et leur composition chimique, la cellulose et l'hémicellulose sont assez résistantes mais elles sont détruites par les solutions alcalines et les oxydants forts de même que par certains organismes parasites qui possèdent les enzymes nécessaires à leur biodégradation en sucres. Les produits dégradés chimiquement de la cellulose et des hémicelluloses pendant la fabrication de pâte ajoutent à la charge rejetée aux effluents.

La lignine est un des composants du bois les plus importants. Elle joue le rôle de liant entre les fibres et, par conséquent, on doit l'éliminer pour les libérer. C'est un polymère aromatique et elle forme un réseau tridimensionnel complexe d'unités phénylpropane liées par de l'ester et du carbone. Son poids moléculaire est très élevé et, conséquemment, elle est insoluble dans des solvants jusqu'à ce qu'elle soit dégradée. La lignine se retrouvera normalement en suspension ou en solution dans l'eau et est difficilement biodégradable.

D'autres produits chimiques sont aussi présents dans le bois, par exemple les matières extractibles. Tout comme l'indique leur nom, ces produits peuvent être séparés du bois en mettant ceux-ci en contact avec différents solvants : eau chaude, éther, alcool, benzène, acétone, etc. Les principaux constituants des extractibles sont les acides gras, les acides résiniques, les esters d'acides gras, les composés phénoliques à poids moléculaire élevé et d'autres composés de la famille des terpènes. Bien que les procédés mécaniques ne délignifient pas beaucoup la pâte produite, les composés extractibles, notamment les acides résiniques, sont rapidement enlevés et souvent responsables du caractère toxique des effluents.

Il y a aussi dans le bois une petite quantité de substances minérales comme le calcium ou le magnésium, elles sont difficiles à extraire et se retrouveront plutôt dans les cendres après l'incinération du bois.

L'effet global de la dissolution de tous les constituants du bois crée la pollution dans les effluents. Une étude réalisée en usine pilote montrait que les principaux contributeurs aux charges de DBO et de DCO étaient issus de 10 à 15 % des polysaccharides, de 35 à 40 % des acides organiques et de 30 à 40 % des lignines [39].

3.1.2 Matières dans l'effluent de blanchiment de pâtes mécaniques

De nombreuses impuretés (substances organiques et inorganiques) sont présentes dans l'effluent de blanchiment de pâtes mécaniques. Cependant, la plupart de celles-ci sont des matières organiques qui proviennent de la dégradation de la lignine et des holocelluloses. Certains chercheurs ont essayé d'identifier les produits dans les effluents de blanchiment, mais le nombre élevé et la complexité des composés contenus rendent ce travail difficile.

3.2 IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

L'impact de la fabrication des pâtes mécaniques sur l'environnement se manifeste principalement dans le milieu aqueux. Dans les effluents de pâtes mécaniques, une grande quantité de matières organiques indiquées par la perte de rendement, sont dissoutes et la concentration de ces polluants est souvent élevée à cause du taux plus faible d'eau utilisée au cours de la fabrication. Les substances organiques dégradables peuvent être décomposées par les bactéries aérobies présentes dans des rivières naturelles par leur processus de respiration, causer donc une consommation supplémentaire d'oxygène. Si un effluent contient trop de matières organiques et est déversé directement à la rivière, le bilan d'oxygène de cette rivière est déséquilibré et constitue un risque pour la vie des poissons. Une haute concentration de matières extractibles (ex.

acides résiniques et gras) dans l'effluent amène aussi une toxicité élevée qui produit un effet négatif sur un organisme biologique exposé à cet effluent. Les effluents peuvent aussi avoir une incidence sur la couleur et même l'odeur du milieu aqueux.

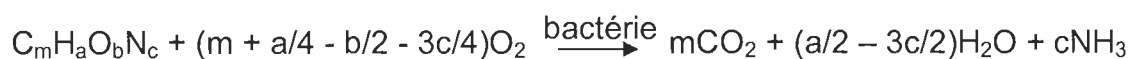
Pour éviter les impacts négatifs et défavorables sur l'environnement, le gouvernement canadien a établi des règlements stricts concernant la qualité de l'effluent à déverser et les usines papetières effectuent normalement un traitement avant la purge. Un système conventionnel de traitement des effluents comprend deux principales étapes. La première étape consiste à clarifier l'effluent par décantation ou par flottation pour éliminer le plus possible de solides non dissous (fibres fines, impuretés solides, etc.). La deuxième étape est un traitement bactériologique avec bactéries aérobies ou anaérobies afin de décomposer les matières organiques dissoutes. Après un traitement adéquat, la plupart des substances dans l'effluent sont enlevées et il est sécuritaire de le déverser à l'environnement extérieur. Pour s'assurer que le traitement soit adéquat, la connaissance des caractéristiques des effluents est nécessaire.

3.3 PARAMÈTRES ENVIRONNEMENTAUX

Pour caractériser les effluents, plusieurs paramètres environnementaux sont utilisés couramment dans le domaine de pâtes et papiers.

3.3.1 Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO₅)

Le rejet de substances organiques dissoutes agit sur le bilan d'oxygène d'une rivière. Les bactéries aérobies, naturellement présentes, utilisent une partie de cet oxygène dans leur processus de respiration pour décomposer ce nouvel apport de matières organiques. Ce processus est bien connu en biochimie et il est souvent représenté par l'équation suivante :



La matière organique est représentée par les symboles chimiques usuels CHON. L'action bactérienne produit du gaz carbonique (CO₂), de l'eau (H₂O) et de l'ammoniac (NH₃) en quantités proportionnelles à la matière organique.

La quantité d'oxygène requise par les bactéries pour oxyder les matières organiques biodégradables, au cours d'une période de cinq jours et à une température de 20°C, s'appelle la DBO₅ ou la demande biochimique en oxygène en cinq jours. Cette mesure est effectuée en laboratoire et est exprimée en milligrammes par litre (mg/L) ou en parties par million (ppm). Elle est proportionnelle à la quantité de matières organiques dissoutes dans l'effluent et en constitue une mesure indirecte.

3.3.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

Les composés dissous dans les effluents ne sont pas tous complètement décomposables sur une période de cinq jours par l'action bactériologique. C'est particulièrement le cas des composés ligneux qui sont très résistants et ne représentent qu'une très faible valeur de DBO₅. Ils sont finalement décomposés par les bactéries mais sur des périodes beaucoup plus longues; cette mesure de la DBO s'appelle la DBO ultime. Donc, afin de pouvoir mesurer plus rapidement leur consommation en oxygène, on utilise un oxydant chimique fort (dichromate de potassium K₂Cr₂O₇) avec lequel on obtient la mesure de la demande chimique en oxygène ou la DCO (réaction chimique illustrée ci-dessous). Cette valeur excède toujours celle de la DBO₅ et s'exprime aussi en mg/L.



3.3.3 Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension contenues dans les effluents des procédés de fabrication des pâtes mécaniques sont généralement constituées par de courtes fibres de bois provenant des étapes de fabrication et d'épuration des pâtes ainsi

que d'écorçage du bois et du lavage des billes ou des copeaux, s'il y a lieu. Elles comprennent aussi du sable, des résidus de meules ou de raffineurs, de la cendre et enfin, tout résidu solide qui peut être retenu sur un papier filtre standard (Whatman 934AH) lors de la filtration en laboratoire d'un volume déterminé d'effluent homogénéisé. On note normalement la concentration des matières en suspension en mg/L.

Les matières en suspension peuvent être enlevées par flottation et précipitation dans la première étape de traitement d'eaux usées.

3.3.4 Solides dissous totaux (SDT)

Si nous évaporons le filtrat obtenu dans le test de MES à 105 °C, nous obtiendrons certaines substances solides, ce sont les solides dissous totaux. La mesure des solides dissous totaux nous indique la proportion de solides qui sont dissous dans les échantillons. La plupart de ces solides dissous sont des matières organiques qui seront dégradées par des bactéries dans la deuxième étape de traitement.

La quantité de solides dissous totaux influence directement la demande en oxygène pendant la dégradation. À noter que les produits ayant une pression de vapeur plus élevée que cette température et perdus lors de l'évaporation ne sont pas considérés comme des solides. La valeur de solides dissous totaux est exprimée en mg/L.

3.3.5 Solides totaux (ST)

La somme des matières en suspension et des solides dissous totaux donne les solides totaux de l'échantillon. Les solides totaux peuvent être mesurés aussi en pesant la quantité de solides qui reste après évaporation de l'échantillon non filtré à 105 °C.

3.3.6 Carbone organique total (COT)

La plupart des matières contenues dans les effluents sont des substances organiques, c'est-à-dire à base de carbone organique. La mesure de carbone organique total nous donne un indice direct sur la quantité des matières organiques. On mesure la quantité de dioxyde de carbone issu de l'incinération des substances organiques pour évaluer la quantité de carbone organique total en ppm.

3.3.7 Couleur

La couleur, l'apparence de l'effluent, ne constitue en effet pas un polluant en soi, elle est cependant un indice de la présence, plus ou moins importante, de composés chromophores et polluants dans les effluents d'une usine. Elle limite plutôt la pénétration de la lumière dans les eaux réceptrices et comporte de ce fait des incidences au niveau environnemental.

La couleur de l'effluent est mesurée par l'absorption d'une lumière de longueur spécifique (465 nm) et la valeur de couleur (en unité de couleur) est la comparaison de cette absorption sur celle d'une solution de couleur standard (platine-cobalt) sous les mêmes conditions. Une unité de couleur équivaut à 1 mg/L platine en solution.

CHAPITRE 4 - MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce projet de recherche comprend principalement deux parties: la première consiste à effectuer les blanchiments à différentes charges (peroxyde et percarbonate) et à évaluer les propriétés optiques des pâtes blanchies. La deuxième partie porte sur l'analyse environnementale des effluents issus des blanchiments de la première partie. Le schéma ci-dessous (Figure 4.1) montre la méthodologie globale utilisée pour accomplir les objectifs du projet. On remarque qu'une étape de lavage («lavage de Wong») (section 4.4) est effectuée sur la pâte blanchie.

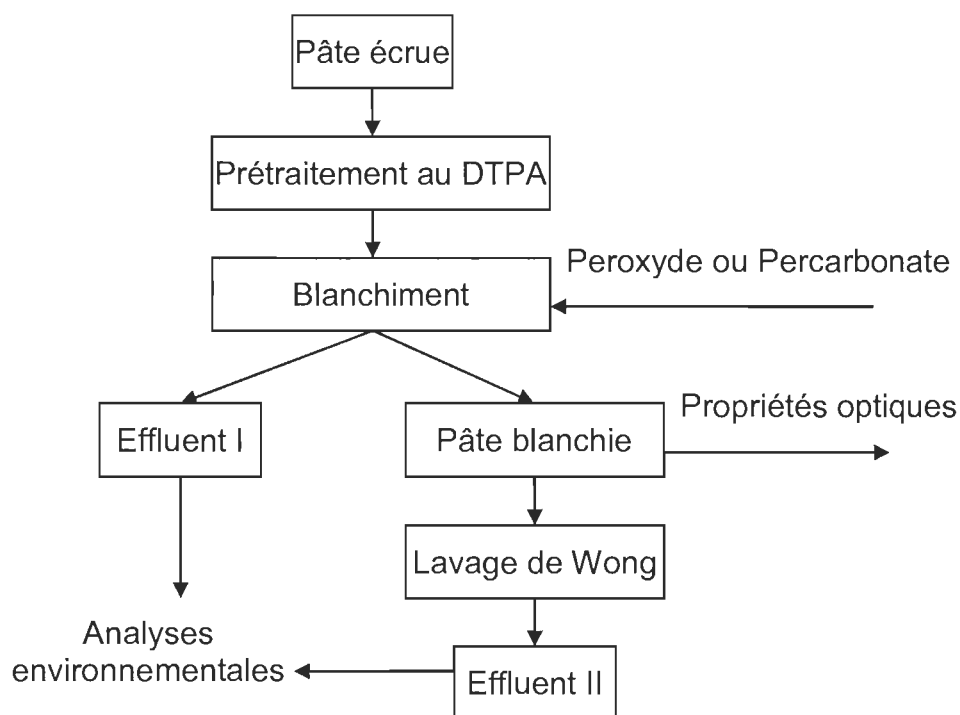


Figure 4.1 Schéma représentatif de la méthodologie globale

4.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

Les deux types de pâtes utilisées lors des essais sont une pâte thermomécanique (PTM) et une pâte chimico-thermomécanique (PCTM). La première pâte provient de l'usine de papier journal Kruger à Trois-Rivières et

comprend 25 % de sapin baumier et 75 % d'épinette noire. La seconde est de l'usine Tembec et est composée de tremble à 100 %.

Tel que discuté dans le chapitre 2, la présence de métaux de transition catalyse la décomposition du peroxyde et réduit l'efficacité de blanchiment. Pour atténuer ce problème, l'enlèvement des métaux par un prétraitement de la pâte s'avère nécessaire. Dans ce projet de recherche, la pâte PTM a subi un prétraitement à l'usine et la pâte PCTM est prétraitée au laboratoire avec Na₅DTPA (3 % consistance, 0,2 % DTPA, 60 °C et 15 minutes). Après le prétraitement, la pâte est filtrée et pressée jusqu'à 43 % de siccité alors que la pâte PTM reçue avait une siccité de 37 %. Pour vérifier l'efficacité des prétraitements et assurer de faibles concentrations en ions métalliques, le contenu en cendres et les concentrations des ions métalliques (Cu, Mn et Fe) ont été mesurés après les blanchiments. Les résultats de ces analyses sont présentés au Tableau 4.1

Tableau 4.1 Contenu en métaux et en cendres des pâtes prétraitées

	Cu	Mn	Fe	Cendres
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%
pâte PTM	1,1	14,0	18,5	0,97
pâte PCTM	2,7	1,1	12,3	0,75

4.2 BLANCHIMENT

Les essais de blanchiment ont été réalisés à une consistance moyenne sous les mêmes conditions. Les conditions employées sont les mêmes qu'à l'usine Kruger. Après les blanchiments, les pâtes sont diluées à 1 % et neutralisées avec une solution de métabisulfite (200 g/L). Les propriétés optiques des pâtes ont été déterminées et les effluents recueillis ont été soumis aux analyses environnementales. Nous avons également vérifié les rendements de blanchiment et déterminé la corrélation entre le rendement et la charge de polluants [40].

4.2.1 Peroxyde d'hydrogène

Les conditions de blanchiment et la composition de la liqueur de blanchiment au peroxyde sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Conditions pour les blanchiments au peroxyde

Température, °C	70				
Temps, min	180				
Consistance, %	12				
Sulfate de magnésium, %	0,05				
Silicate de sodium, %	3,00				
Peroxyde d'hydrogène, %	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Ratio total d'alcali - RTA	2,00	1,00	0,90	0,84	0,80

La liqueur de blanchiment est ajoutée à la pâte dans un sac de polyéthylène. Le mélange est trituré pendant 2 minutes, après quoi le pH initial est mesuré. Le sac est scellé après en avoir extrait l'air, puis il est immergé dans un bain thermostaté.

À la fin du temps de rétention, 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 % et filtrée sur le papier filtre de grade 202 (WHATMAN INC., 100 circles). La pâte blanchie est conservée dans un sac de polyéthylène scellé pour ensuite déterminer les propriétés optiques et effectuer un lavage de Wong. Pour le filtrat récupéré, nous avons conservé deux litres de celui-ci au réfrigérateur à 4 °C, avant de procéder aux analyses environnementales.

À chaque charge de peroxyde, deux essais de blanchiment de 45 g pâte sèche sont effectués.

4.2.2 Percarbonate de sodium

Le blanchiment au percarbonate de sodium diffère peu de celui au peroxyde. La seule différence se situe au niveau de la composition de la liqueur de blanchiment (Tableau 4.3). Dans le cas du percarbonate, aucun alcali n'est ajouté et le pH de la liqueur est ajusté automatiquement par la partie du carbonate de sodium dans la formation chimique de percarbonate (section 2.1.3). Les concentrations en percarbonate expérimentées étaient de 3,1 à 15,4 %, équivalentes aux charges en peroxyde de 1,0 à 5,0 %.

Tableau 4.3 Composition de la liqueur pour les blanchiments au percarbonate

Sulfate de magnésium, %	0,05				
Silicate de sodium, %	3,00				
Percarbonate de sodium, %	3,1	6,2	9,2	12,3	15,4

4.3 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La blancheur et les coordonnées de couleur des pâtes blanchies ont été déterminés sur des feuilles de 4g préparées selon la méthode standard de l'Association Canadienne des Pâtes et Papiers (ACPP) sous le code C.5. Ensuite, le degré de blancheur est déterminé selon la norme ACPP E.1 et les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* selon la norme ACPP E.5P. Toutes ces propriétés optiques ont été mesurées avec un appareil Technibrite TB-1C, la blancheur obtenue est conforme à la norme ISO-2470.

4.4 LAVAGE DE PÂTE (LAVAGE DE WONG)

En plus d'analyser les effluents recueillis directement lors du blanchiment, il est important de pouvoir analyser les produits qui sont retenus par la pâte puisque

ces produits sont normalement incorporés à la circulation d'eau de l'usine (ex. dans l'eau blanche) et contribuent donc à la charge totale des rejets de l'usine. Ces rejets font partie des rejets polluants provenant du blanchiment, ils doivent s'ajouter aux autres rejets et composer la charge totale des polluants provoqués par le blanchiment. Le lavage de pâte est un moyen de simuler la dilution et le lessivage de la pâte pendant la formation du papier, ce qui nous permet d'évaluer la quantité et l'incidence des polluants retenus par les fibres. Wong et al. ont publié beaucoup d'articles à ce sujet et ils ont adopté, dans leur recherche, une méthode de faire le lavage de pâte qui est aujourd'hui appelée «lavage de Wong» (41). La procédure est résumée à la Figure 4.2.

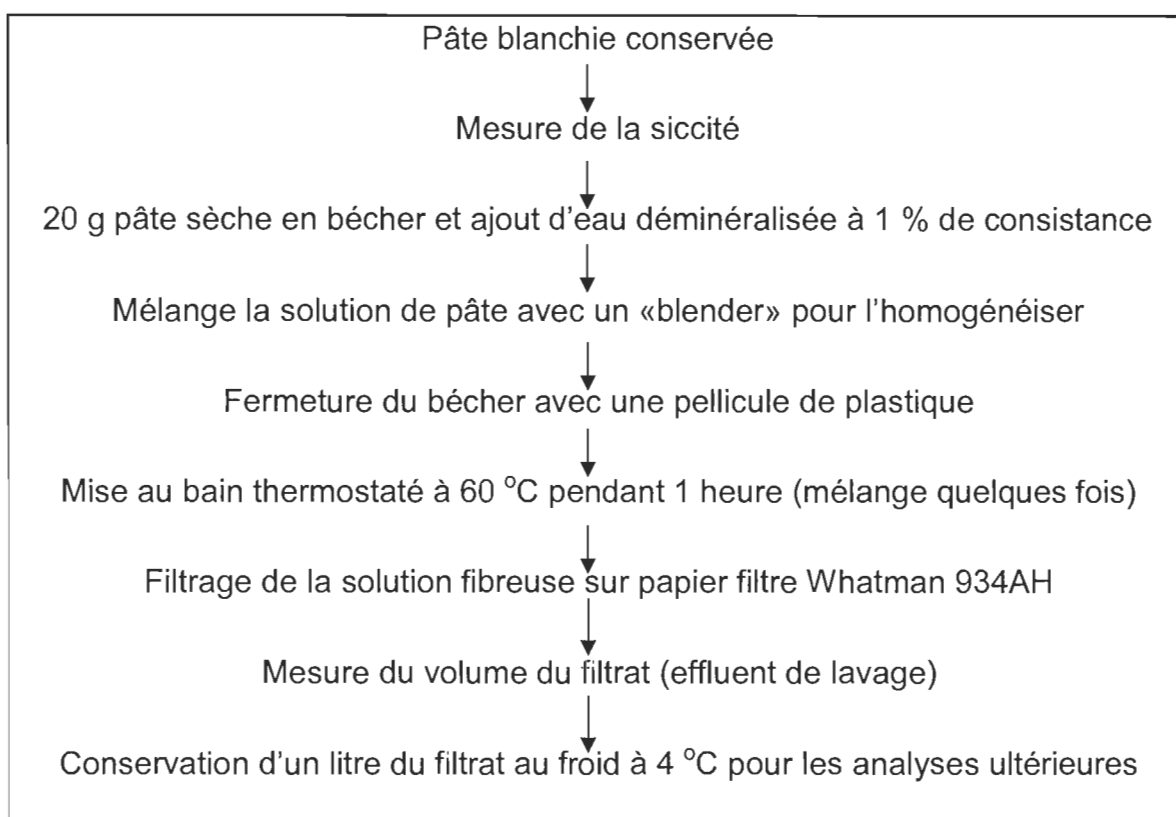


Figure 4.2 Procédure de lavage de Wong

Le lavage de Wong sur les pâtes non-blanchies est également effectué à titre de référence.

4.5 ANALYSE ENVIRONNEMENTALE

Sur les deux effluents, soit l'effluent I provenant du filtrage de pâte après le blanchiment et l'effluent II issu du lavage de Wong, les paramètres environnementaux suivants ont été déterminés : DBO_5 , DCO, MES, SDT, ST, COT et couleur. Toutes ces mesures ont été effectuées selon les méthodes standards.

En ce qui concerne la couleur, le concept de couleur apparente est employé selon la norme H.5 de ACPP. Les normes H.2, H.3 et H.1 ont été utilisées dans les mesures de DBO_5 , DCO et MES ainsi que SDT et ST. La mesure de COT est effectuée automatiquement avec l'appareil «DC-190 Hight-Temperature Total Organic Carbon Analyzer» (Rosemount Analytical Inc.).

Toutes les analyses optiques ou environnementales furent réalisées dans un délai de moins d'une semaine après le blanchiment.

CHAPITRE 5 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos travaux sur le blanchiment et sur l'effet de celui-ci sur les paramètres environnementaux. Pour faciliter l'interprétation des données, nous avons regroupé, selon l'agent de blanchiment utilisé, toutes les données sous deux divisions: blanchiments au peroxyde et au percarbonate. Dans chaque division, les résultats des propriétés optiques des pâtes blanchies ainsi que des analyses environnementales des effluents sont traités plus en détail.

Dans la présentation de nos résultats, nous utilisons «PTM» et «PCTM» pour identifier la pâte thermomécanique de bois de résineux (sapin baumier et épinette noire) et chimico-thermomécanique de bois de feuillus (tremble). Les symboles «effluent I» et «effluent II» représentent respectivement les effluents de blanchiment et les effluents du lavage de Wong.

Pour alléger le texte, les abréviations seront aussi utilisées dans les sections d'environnement pour les paramètres environnementaux exprimés dans la plupart du cas, en kg/adt (kilogramme /tonne de pâte séchée à l'air).

5.1 BLANCHIMENT AU PEROXYDE

Tel que discuté dans la section 2.1.2, dans les conditions utilisées, le peroxyde ne modifie que certaines structures et n'entraîne pas la fragmentation de la lignine, le blanchiment du peroxyde conservant des rendements très élevés. Dans les blanchiments au peroxyde, les rendements entre 96 – 98 % pour la pâte PTM et de 95 – 97 % pour la pâte PCTM ont été obtenus (annexe I), ce qui nous confirment le contrôle de nos conditions de blanchiment.

5.1.1 Propriétés optiques

L'objectif du blanchiment est d'améliorer les propriétés optiques de la pâte, il est atteint par l'utilisation d'agents chimiques. Parmi les facteurs qui influencent

l'efficacité de l'agent chimique, la concentration a un effet direct et crucial sur les propriétés optiques.

5.1.1.1 Blancheur

La blancheur est l'une des propriétés optiques les plus importantes pour la pâte. Elle représente directement l'efficacité d'un blanchiment. La Figure 5.1 montre le changement de blancheur en fonction de la concentration de peroxyde. Le niveau de blancheur initial pour la pâte PTM était de 59,8% ISO tandis que pour la pâte CTMP le niveau se situait à 70,1% ISO.

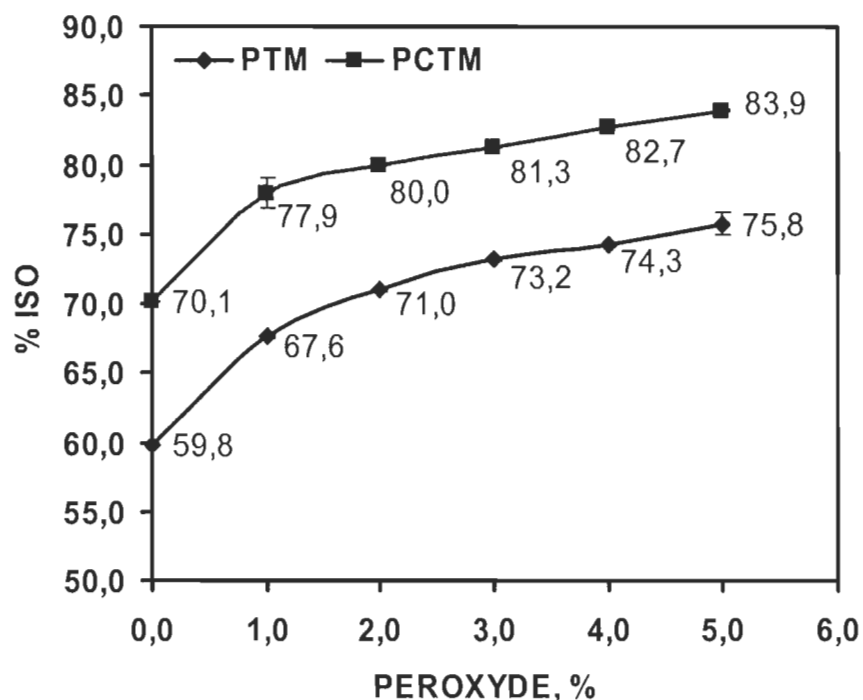


Figure 5.1 Blancheur des pâtes en fonction de la concentration du peroxyde

L'augmentation de la concentration du peroxyde a un effet positif sur la blancheur de pâte, que ce soit pour une pâte de PTM de bois résineux ou de PCTM de feuillus, ce qui s'explique par une concentration en anions perhydroxyle (OOH^-) plus élevée. Les résultats obtenus nous montrent une

augmentation graduelle de la blancheur de 59,8 à 75,8 % ISO pour la pâte PTM et de 70,1 à 83,9 % ISO pour la pâte PCTM. Malgré les gains de blancheur moins élevés chez la pâte PCTM, sa blancheur finale à 5,0 % de peroxyde atteignait un niveau très élevé, soit 83,9 % ISO. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du peroxyde est plus élevée à faible concentration. Par exemple, l'ajout de 1% de peroxyde sur la pâte CTMP permet un gain de 7,8 points de la blancheur contre seul 13,8 points pour 5% de peroxyde appliqué, il devient donc évident que pour une haute de charge, il est préférable d'effectuer des blanchiment en séquence.

Dans nos travaux, la pâte PCTM de tremble possède un niveau de blancheur plus élevé que la pâte PTM puisqu'elle a subi un traitement au sulfite (2%) lors de la mise en pâte. Certaines structures chromophores ont donc été modifiées par ce prétraitement.

5.1.1.2 Coordonnées de couleur

La couleur de la pâte est l'effet de l'absorption de la lumière par les divers composants de la pâte. Le système de référence CIE $L^* a^* b^*$, nous indique la nature de changement de couleur en quantifiant le changement de chaque couleur. L'axe a^* mesure les changements du vert au rouge, tandis que b^* ceux du bleu au jaune et l'axe L^* correspond à la luminosité.

Le Tableau 5.1 présentent les résultats des coordonnées de couleur des pâtes blanchies en fonction de la charge de peroxyde. On peut constater que l'augmentation de la concentration de peroxyde augmente la luminosité et atténue la couleur jaune. Une légère teinte verte est développée chez la pâte, mais qui n'est pas significatif dans le cadre de nos travaux. Les changements de couleur dans les trois coordonnées constituent la variation globale de la couleur de la pâte.

Tableau 5.1 Coordonnées de couleur en fonction de la concentration du peroxyde

	Peroxyde, %	Blancheur, %ISO	L*	a*	b*
PTM	0,0	59,8	89,56	0,23	12,99
	1,0	67,6	93,21	-1,68	13,69
	2,0	71,0	94,15	-1,77	12,41
	3,0	73,2	94,76	-2,15	11,64
	4,0	74,3	94,94	-2,40	11,11
	5,0	75,8	95,23	-2,42	10,35
PCTM	0,0	70,1	93,17	-0,38	11,20
	1,0	77,9	95,61	-1,54	9,05
	2,0	80,0	96,02	-1,50	8,12
	3,0	81,3	96, 16	-1,43	7,35
	4,0	82,7	96,39	-1,49	6,70
	5,0	83,9	96,57	-1,53	6,09

Compte tenu que le problème des pâtes mécaniques est le jaunissement de celle-ci avec le temps, nous avons donc porté une plus grande attention à la coordonnée b^* qui représente ce changement de couleur (Figure 5.2). Quand la charge au peroxyde augmente de 1,0 à 5,0 %, nous avons observé des diminutions de la coordonnée b^* de 12,99 à 10,35 et de 11,20 à 6,09 respectivement chez la pâte PTM et PCTM. La valeur b^* initiale de la pâte PCTM est moins élevée que celle de la pâte PTM pourtant, sa diminution est

plus grande (5,11 comparé à 2,64). Ce changement correspond à son niveau de blancheur initial et nous indique qu'il y a moins de groupements chromophores dans la pâte PCTM qui absorbent la lumière bleue. Nous avons également observé une hausse de la coordonnée b^* pour la pâte PTM à 1,0 % de peroxyde (13,69 comparé à 12,99). Cette hausse, nous indique un jaunissement de la pâte qui est causé par une alcalinité trop élevée de notre système.

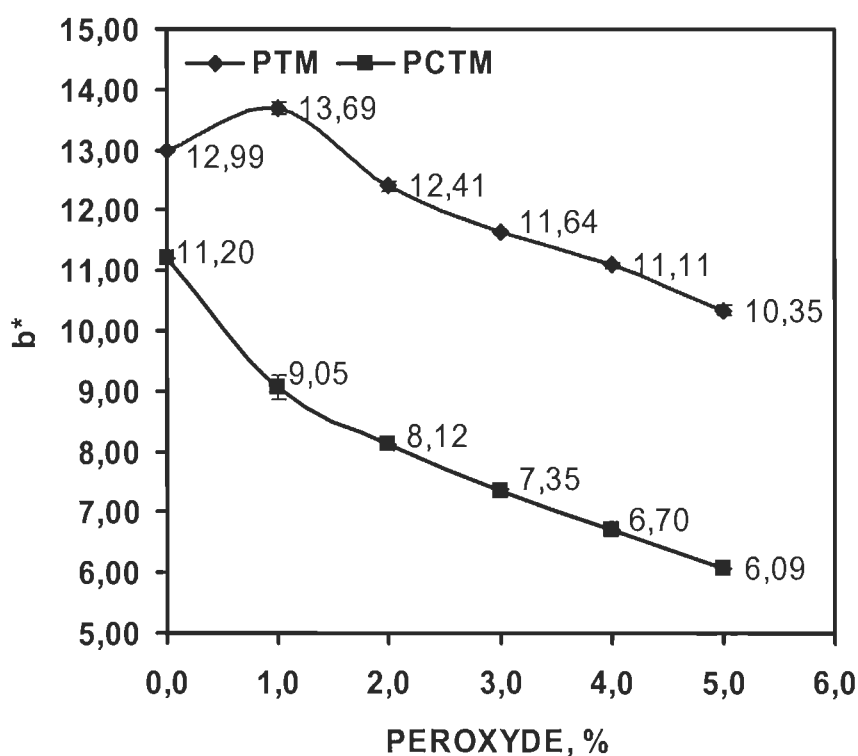


Figure 5.2 Coordonnée de couleur b^* en fonction de la concentration du peroxyde

5.1.2 Paramètres environnementaux

Les réactions pendant le blanchiment sont très complexes et il est difficile d'identifier tous les produits éliminés de la pâte, dissous ou en suspension dans l'effluent. Par contre, ces produits-là, la plupart organiques, sont souvent défavorables à l'environnement aquatique, donc il est nécessaire de traiter

l'effluent avant de le purger. Pour ce faire, il faut connaître les caractéristiques de l'effluent.

5.1.2.1 Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO₅)

La DBO₅ est un paramètre très important pour le traitement secondaire des eaux usées, les gouvernements ont aussi établi des normes strictes par rapport à la quantité permise de DBO₅ dans l'effluent à déverser à l'environnement aqueux. Les résultats de DBO₅ des effluents sont présentés dans le Tableau 5.2.

La «DBO₅ dissoute» est la DBO₅ de l'effluent spécifique filtré. La «DBO₅ totale» de l'effluent II est en effet, la DBO₅ dissoute parce qu'une filtration sur papier filtre Whatman 934AH est effectuée pendant le lavage de Wong, cette valeur est considérée comme la DBO₅ totale de l'effluent de lavage de Wong dans le calcul de la DBO₅ totale (effluent I+II). Cette définition s'applique aussi dans la mesure de DCO, solides et COT.

En comparant les valeurs, nous pouvons conclure que dans les effluents I, les DBO₅ dissoutes sont à peu près les mêmes valeurs que les DBO₅ totales si nous tenons compte des erreurs expérimentales. Elles sont de 20-32 kg/adt pour la PTM et de 23-39 kg/adt pour la PCTM.

Les DBO₅ dans l'effluent II sont presque négligeables et représentent une faible proportion dans la charge totale de DBO₅ ($\approx 4,5$ kg/adt, <15 % pour la PTM et $\approx 2,0$ kg/adt, <8 % pour la PCTM).

En général, l'augmentation de concentration en peroxyde a généré plus de matières organiques dans les effluents et entraîné une plus grande DBO₅. À 5,0 % de peroxyde, la charge de DBO₅ atteignait 36,7 kg/adt dans le cas de la pâte PTM et 41,0 kg/adt pour la PCTM. Cependant, les DBO₅ totales dans les

deux effluents à 1,0 % de peroxyde étaient supérieures aux celles à 2,0 % de peroxyde.

Tableau 5.2 DBO₅ des effluents en fonction de la concentration du peroxyde

	Peroxyde %	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
		DBO ₅ dissoute <i>kg/adt</i>	DBO ₅ totale <i>kg/adt</i>	DBO ₅ totale <i>kg/adt</i>	DBO ₅ totale <i>kg/adt</i>
PTM	0,0	/	/	8,4	/
	1,0	26,0	28,6	4,8	33,4
	2,0	19,6	20,8	4,4	25,2
	3,0	21,9	22,7	4,4	27,1
	4,0	23,5	24,4	4,4	28,8
	5,0	32,4	31,9	4,8	36,7
PCTM	0,0	/	/	4,9	/
	1,0	26,6	26,6	2,2	28,7
	2,0	22,9	22,8	2,1	24,8
	3,0	28,5	27,7	2,0	29,7
	4,0	34,7	32,9	2,1	35,0
	5,0	38,9	38,9	2,1	41,0

Ce phénomène est observé sur les deux pâtes (Figure 5.3). À une même concentration de peroxyde, la DBO₅ totale de la pâte PCTM était de même ordre

que celle de PTM, ou un peu plus élevée aux hautes concentrations. Pourtant, il y a moins de charge de DBO₅ dans l'effluent II de la pâte PCTM.

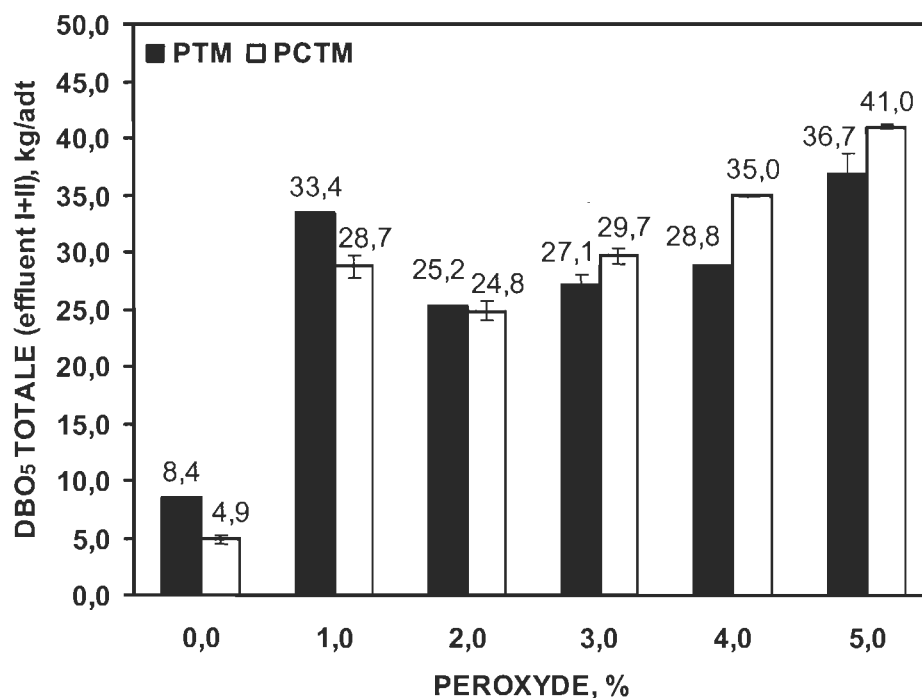


Figure 5.3 DBO₅ totale dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde

Les charges de DBO₅ des blanchiments à 1,0 % de peroxyde étaient plus élevées que celles des blanchiments à 2,0 % de peroxyde. La même observation a aussi été constatée pour la DCO, les solides totaux et les MES dont les valeurs vous seront présentées prochainement. Tous les résultats nous indiquent que les blanchiments à 1,0 % de peroxyde ont généré plus de rejets que ceux à 2,0 % de peroxyde.

La concentration de l'agent chimique n'a pas été le seul facteur qui a influencé le rejet de polluants dans l'effluent au cours du blanchiment. Une étude plus approfondie de ce phénomène a été effectuée, les résultats sont présentés dans la section 5.3.4.

5.1.2.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la DCO peut servir comme indicateur de la valeur de la DBO_5 . Pour des effluents non traités du domaine des pâtes mécaniques, un rapport DCO/DBO_5 est en général entre 2-3 dépendamment du procédé et du type de pâte. La connaissance de ce rapport est utile pour estimer rapidement la valeur de DBO_5 d'un effluent dans une usine où le procédé et la composition de bois ou de pâte sont stables.

Au niveau de DCO, les effluents I filtrés sont similaires aux effluents I originaux puisque les résultats de DCO sont de même ordre, soit entre 40-70 kg/adt (Tableau 5.3). Par rapport à la DCO totale (effluent I+II), la contribution de l'effluent II est petite. La charge de DCO augmente avec l'ajout de peroxyde. Entre 1-5 % de peroxyde, la DCO totale est 55-82 kg/adt pour la PTM et 54-86 kg/adt pour la PCTM.

À une même concentration de peroxyde, les quantités comparables de DCO totale sont obtenues pour les deux pâtes bien que les DCO ne soient pas tout à fait pareilles dans chacun des deux effluents. Les charges de DCO plus élevées ont été aussi observées à 1,0 % de peroxyde (Figure 5.4).

5.1.2.3 Solides dissous totaux (SDT) et solides totaux (ST)

Le Tableau 5.4 montre bien que les SDT de l'effluent I sont semblables aux ST, c'est-à-dire très peu de matières en suspension sont enlevées par la filtration. Les concentrations des solides dans les effluents II sont faibles, le total des solides dans les deux effluents sont entre 63-153 kg/adt pour la PTM et 57-100 kg/adt pour la PCTM.

En général, l'utilisation d'une plus grande quantité de peroxyde a entraîné une masse plus grande de solides dans les effluents (Figure 5.5). Mais plusieurs valeurs aberrantes ont été constatées, par exemple les moindres solides à

2,0 % de peroxyde et le faible contenu en solides dans les effluents du blanchiment de la pâte PTM à 5,0 % de peroxyde. Le blanchiment de la pâte PTM a généré plus de solides que la pâte PCTM surtout à 1,0, 2,0 et 3,0 % de peroxyde.

Tableau 5.3 DCO des effluents en fonction de la concentration du peroxyde

	Peroxyde %	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
		DCO dissoute <i>kg/adt</i>	DCO totale <i>kg/adt</i>	DCO totale <i>kg/adt</i>	DCO totale <i>kg/adt</i>
PTM	0,0	/	/	13,9	/
	1,0	51,4	51,4	10,4	61,8
	2,0	43,5	44,1	10,6	54,7
	3,0	51,7	54,1	11,2	65,3
	4,0	61,0	63,2	11,3	74,6
	5,0	68,9	69,8	11,8	81,5
PCTM	0,0	/	/	13,6	/
	1,0	47,9	48,5	6,8	55,3
	2,0	47,4	47,7	6,1	53,8
	3,0	58,2	59,7	6,0	65,8
	4,0	69,1	69,8	6,6	76,4
	5,0	79,0	79,6	6,4	86,0

Par rapport aux solides totaux (effluent I+II), les contributions des solides dans les effluents II sont mineures (moins de 6 %). La concentration des matières

dissoutes dans l'effluent II de la pâte PCTM est si faible que la tolérance de cette mesure a dépassé la valeur réelle et le chiffre négatif est rapporté à 2 % de peroxyde.

Ces observations correspondent à ce que nous avons constaté dans les mesures des DBO₅ et DCO.

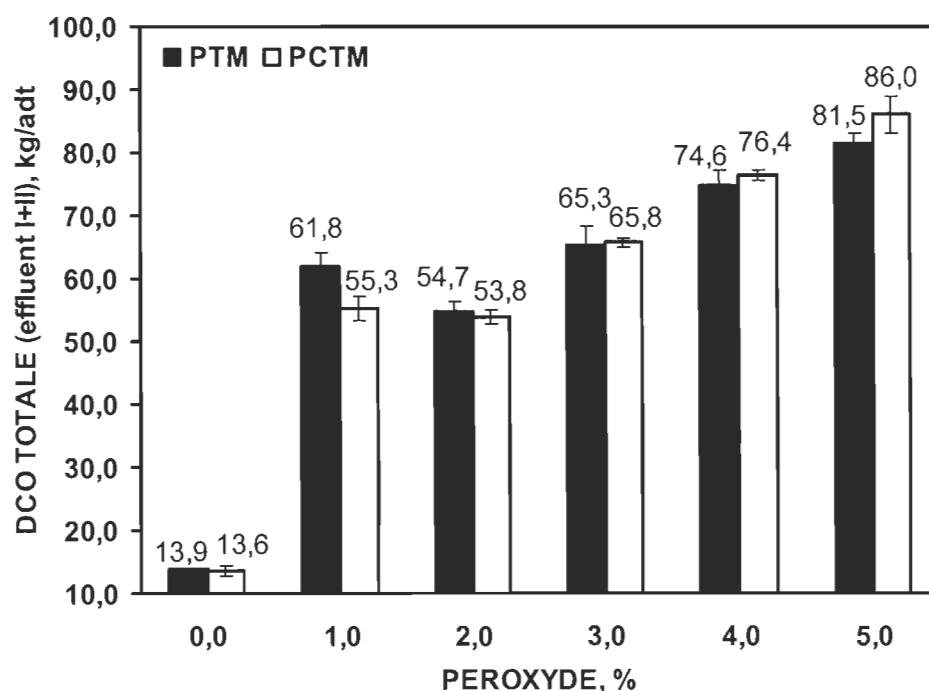


Figure 5.4 DCO totale dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde

5.1.2.4 Matières en suspension (MES)

Les valeurs de MES présentées à la Figure 5.6 confirment les faibles concentrations de matières en suspension dans les effluents I. Les MES en dessous de 2 kg/adt (la plupart du cas, en dessous de 1 kg/adt) sont négligeables par rapport aux SDT ou aux ST.

Dans cette situation, la précision du test est un problème et les écart-types sont considérables. Les faibles quantités de matières en suspension dans les

effluents I expliquent pourquoi les effluents I filtrés ont les caractéristiques environnementales similaires aux effluents I originaux.

Tableau 5.4 Solides dissous et totaux des effluents en fonction de la concentration du peroxyde

	Peroxyde	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
	%	SDT <i>kg/adt</i>	ST <i>kg/adt</i>	ST <i>kg/adt</i>	Solides totaux <i>kg/adt</i>
PTM	0,0	/	/	12,1	/
	1,0	108,3	111,4	6,5	117,9
	2,0	59,1	58,9	3,8	62,7
	3,0	111,3	118,1	7,1	125,2
	4,0	141,1	144,5	8,4	153,0
	5,0	106,9	105,2	3,7	108,9
PCTM	0,0	/	/	4,9	/
	1,0	79,3	76,9	0,9	77,8
	2,0	58,1	57,9	-0,4	57,4
	3,0	69,4	72,8	0,3	73,1
	4,0	81,3	82,7	1,2	83,9
	5,0	97,8	97,7	2,1	99,8

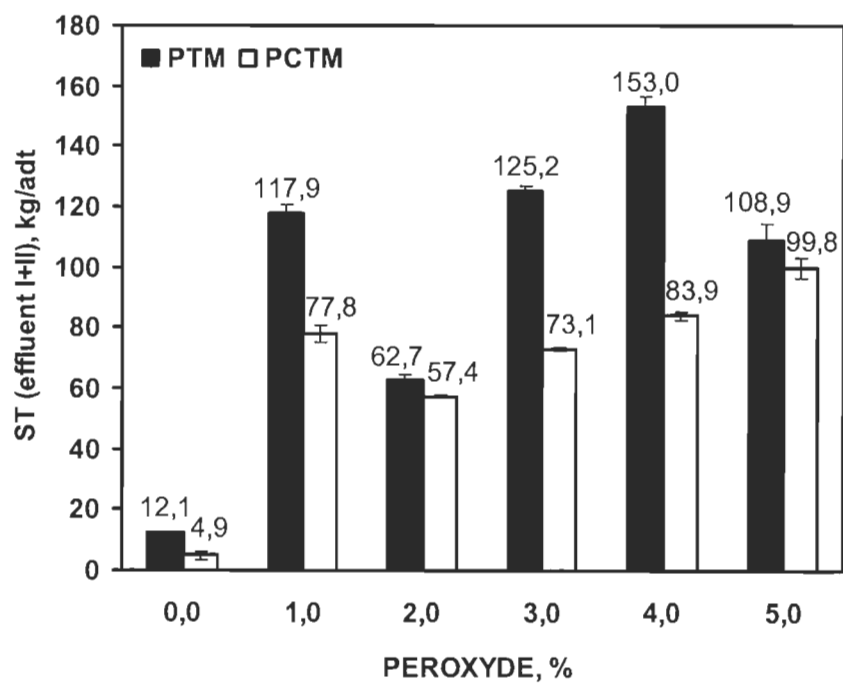


Figure 5.5 Solides totaux dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde

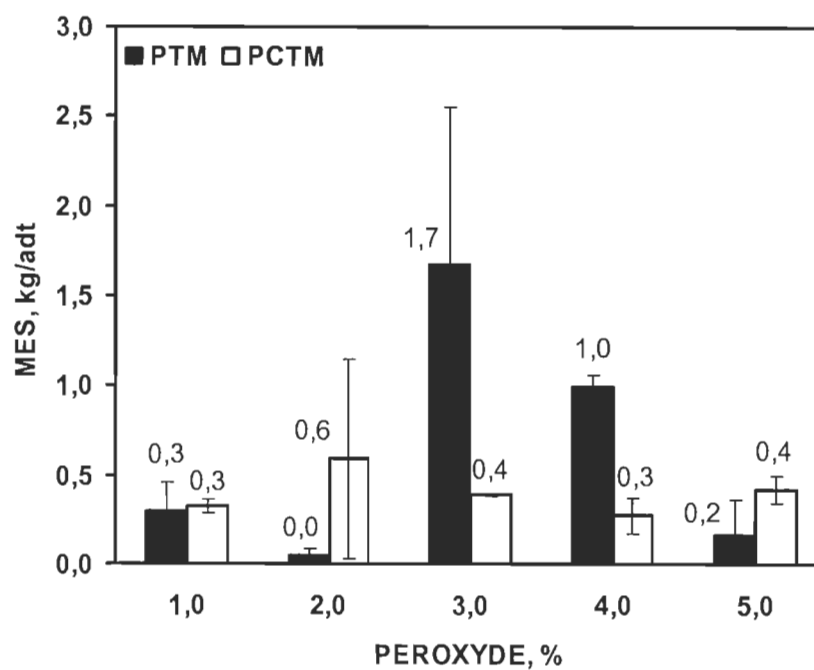


Figure 5.6 MES des effluents I en fonction de la concentration du peroxyde

5.1.2.5 Carbone organique total (COT)

Les quantités des matières organiques indiquées par les valeurs de COT (Tableau 5.5) ont justifié les observations dans les mesures de DBO₅, DCO, solides et MES. Il y avait très peu de matières en suspension et les effluents I filtrés sont très similaires aux effluents I originaux. Il y a très peu de matières organiques dans les effluents de lavage de pâte (les effluents II).

Les COT provenant du blanchiment (le total dans les effluents I+II) sont 18-29 kg/adt dépendamment de la concentration de peroxyde appliquée. À une même concentration de peroxyde, les valeurs presque identiques de COT sont obtenues pour les deux pâtes. Cependant, les valeurs similaires de COT sont obtenues dans les blanchiments à 1,0 % et à 2,0 % de peroxyde (Figure 5.7).

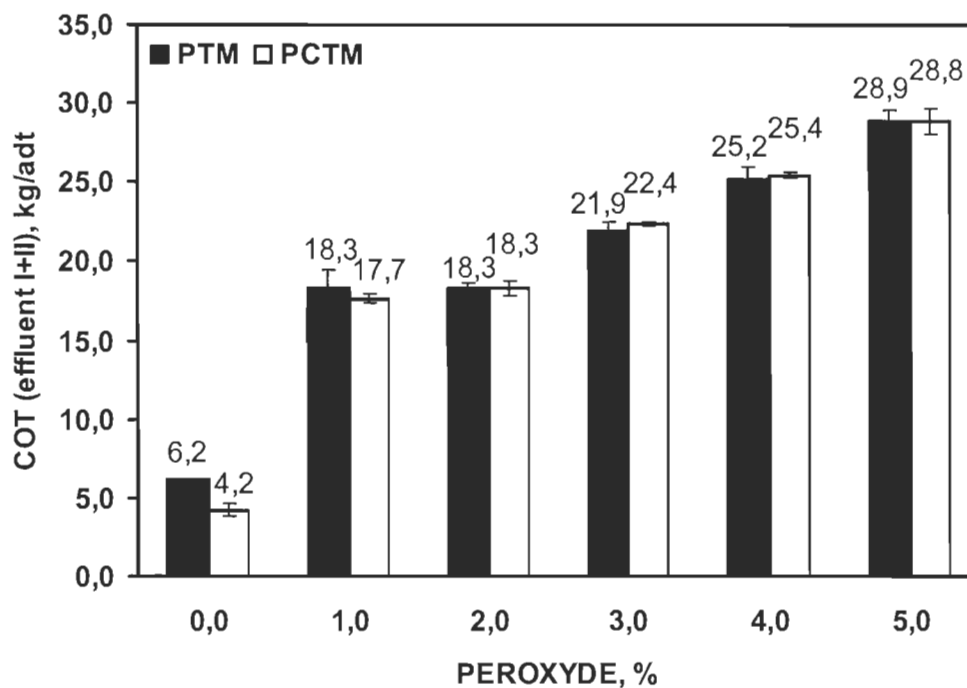


Figure 5.7 COT dans les effluents I+II en fonction de la concentration du peroxyde

Tableau 5.5 COT des effluents en fonction de la concentration du peroxyde

	Peroxyde %	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
		COT dissous kg/adt	COT kg/adt	COT kg/adt	COT kg/adt
PTM	0,0	/	/	6,2	/
	1,0	14,6	15,0	3,3	18,3
	2,0	15,1	15,1	3,2	18,3
	3,0	18,3	18,6	3,4	21,9
	4,0	21,7	21,8	3,4	25,2
	5,0	24,9	25,2	3,6	28,9
PCTM	0,0	/	/	4,2	/
	1,0	16,0	15,8	1,8	17,7
	2,0	16,5	16,6	1,7	18,3
	3,0	20,3	21,0	1,4	22,4
	4,0	23,7	24,1	1,3	25,4
	5,0	26,9	27,4	1,4	28,8

5.1.2.6 Couleur apparente

La couleur des eaux usées n'est pas un paramètre surveillé quotidiennement par l'industrie, aucun règlement gouvernemental concernant la couleur de l'effluent à purger n'existe. La couleur de l'effluent résulte de l'absorption de la

lumière par les substances colorantes contenues dans l'effluent, l'intensité de couleur est donc un indice de la quantité de ces substances. La mesure de couleur est effectuée par l'absorption de la lumière de longueur 465 nm; cette mesure est sensible aux présences de matières en suspension et dépendante du pH de l'échantillon.

Dans ce projet, le concept de couleur apparente est utilisé, ce qui signifie qu'aucune filtration n'est faite sur l'effluent. Dans certains travaux, l'échantillon est filtré avant la mesure, la couleur obtenue de cette façon est appelée «couleur réelle».

Le Tableau 5.6 nous présente les valeurs de couleur apparente des effluents I et II en fonction de la concentration de peroxyde. Selon la méthode standard, les pHs des échantillons sont ajustés à $7,6 \pm 0,1$ avant la prise de mesure, et les valeurs obtenues en unité de couleur sont ensuite converties en kg platine équivalent /tonne de pâte séchée à l'air (adt).

Dans le cas de la pâte PTM, les couleurs apparentes des effluents I étaient 16-22 kg platine/adt et les valeurs de même ordre sont obtenues sur l'effluent II (12-20 kg platine/adt), les couleurs des deux parties font un total de 30-41 kg platine/adt. Pour la pâte PCTM, les couleurs apparentes des effluents I étaient un peu plus foncées, soit 22-30 kg platine/adt; cependant, les couleurs de ses effluents II étaient beaucoup plus faibles (3-7 kg platine/adt).

Il est possible que la pâte PTM contienne plus de substances colorantes après le blanchiment que la pâte PCTM. La couleur de l'effluent changeait avec la concentration du peroxyde, mais les données ne nous permettent pas de conclure s'il y a une relation directe entre les deux. Il sera mieux d'interpréter les résultats de couleur avec prudence compte tenu de la sensibilité et fiabilité de cette mesure.

Tableau 5.6 Couleur apparente des effluents en fonction de la concentration du peroxyde

	Peroxyde %	Couleur apparente, <i>kg platine /adt</i>		Couleur apparente (effluent I + II) <i>kg platine /adt</i>
		effluent I	effluent II	
PTM	0,0	/	17,0	/
	1,0	15,9	19,1	35,0
	2,0	17,3	19,6	36,9
	3,0	17,7	20,5	38,2
	4,0	21,9	19,3	41,2
	5,0	18,4	12,1	30,4
PCTM	0,0	/	18,7	/
	1,0	28,9	7,3	36,2
	2,0	29,8	5,9	35,7
	3,0	26,8	3,2	30,0
	4,0	21,6	3,0	24,6
	5,0	26,5	3,0	29,6

5.2 BLANCHIMENT AU PERCARBONATE

Les essais de blanchiment au percarbonate sont effectués dans les conditions équivalentes à ceux au peroxyde. Les blanchiments au percarbonate avaient un rendement supérieur à cause du métabisulfite (section 5.3.5), soit entre 97-101 % (annexe I). Après les blanchiments, nous avons effectué les mêmes analyses optiques et environnementales respectivement sur les pâtes et sur les effluents.

5.2.1 Propriétés optiques

5.2.1.1 Blancheur

Tel qu'illustré à la Figure 5.8, une plus grande concentration de percarbonate améliore le niveau de blancheur de la pâte. De 0 à 15,4 % de percarbonate, la blancheur monte graduellement de 59,8 à 75,2 %ISO pour la PTM et de 69,7 à 85,6 %ISO pour la PCTM, c'est-à-dire 15,4 et 15,9 points de gains respectifs à 15,4 % de percarbonate. Le percarbonate est aussi efficace sur la pâte PCTM que sur la pâte PTM.

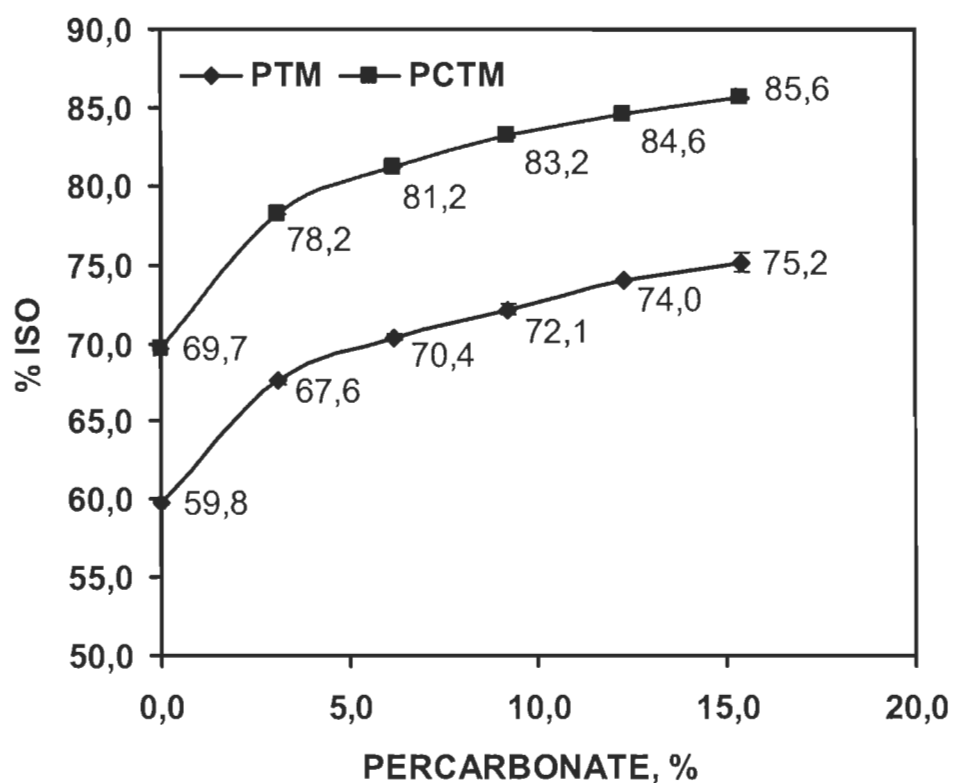


Figure 5.8 Blancheur des pâtes en fonction de la concentration du percarbonate

5.2.1.2 Coordonnées de couleur

Dans le Tableau 5.7, les résultats des coordonnées de couleur des pâtes issues des blanchiments au percarbonate sont présentés. Comme dans les blanchiments au peroxyde, l'utilisation de l'agent chimique augmente la luminosité (L^*), la teinte verte (a^*) et atténue la couleur jaune (b^*). La diminution de valeur b^* est plus rapide chez la pâte PCTM (Figure 5.9). Le jaunissement de la pâte, exprimé par la hausse de la valeur b^* (0,46), a été aussi constaté dans les blanchiments de la pâte PTM à 3,1 % de percarbonate.

Tableau 5.7 Coordonnées de couleur en fonction de la concentration du percarbonate

	Percarbonate, %	Blancheur, %ISO	L^*	a^*	b^*
PTM	0,0	59,8	89,56	0,23	12,99
	3,1	67,6	93,05	-1,57	13,45
	6,2	70,4	94,17	-2,20	13,02
	9,2	72,1	94,58	-2,52	12,31
	12,3	74,0	95,06	-2,52	11,52
	15,4	75,2	95,12	-2,60	10,79
PCTM	0,0	69,7	92,97	-0,28	11,27
	3,1	78,2	95,70	-1,50	9,00
	6,2	81,2	96,32	-1,69	7,73
	9,2	83,2	96,61	-1,78	6,69
	12,3	84,6	96,76	-1,75	5,94
	15,4	85,6	96,82	-1,66	5,26

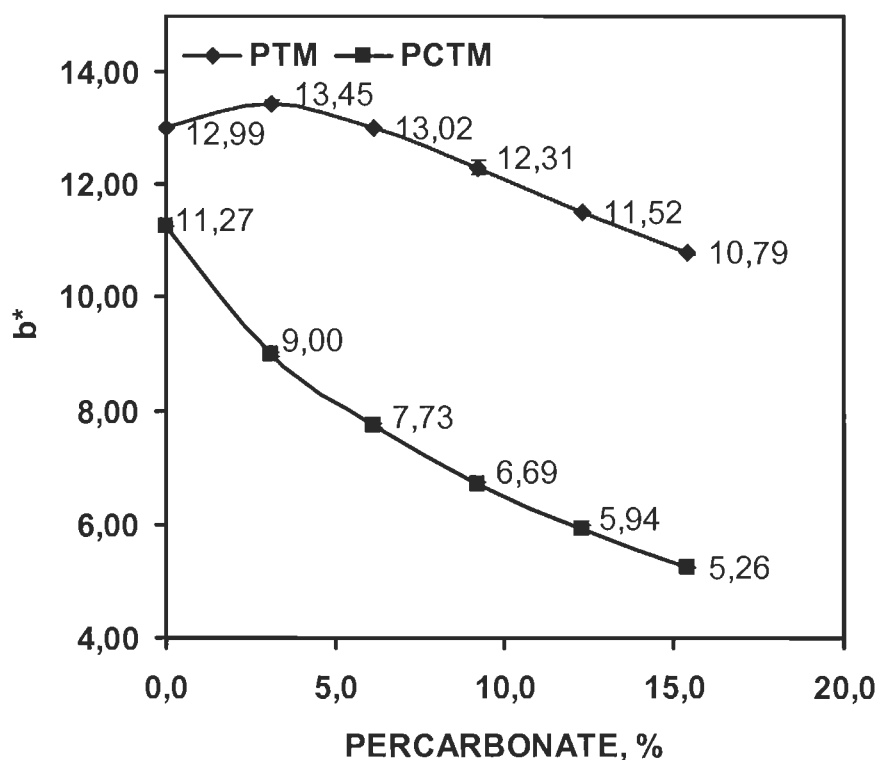


Figure 5.9 Coordonnée de couleur b^* en fonction de la concentration du percarbonate

5.2.2 Paramètres environnementaux

5.2.2.1 Demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO_5)

Dans le Tableau 5.8, on peut remarquer que les DBO_5 dissoute et totale des effluents I sont similaires et que l'apport de l'effluent II à la totalité des DBO_5 (effluent I+II) est mineur. Les blanchiments aux différentes concentrations du percarbonate ont généré, dans les deux effluents, des matières organiques en termes de DBO_5 entre 33-155 kg/adf pour la PTM et 39-133 kg/adf pour la PCTM; dans ces charges-là, seulement une très petite proportion est contribué par les effluents II. Des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que la charge de DBO_5 augmente rapidement avec la concentration de percarbonate

utilisée. Les grands écart-types ont été constatés dans les blanchiments à 15,4 % de percarbonate.

Tableau 5.8 DBO₅ des effluents en fonction de la concentration du percarbonate

	Percarbonate %	Effluent I		Effluent II	Effluent I+II
		DBO ₅ dissoute <i>kg/adt</i>	DBO ₅ totale <i>kg/adt</i>	DBO ₅ totale <i>kg/adt</i>	DBO ₅ totale <i>kg/adt</i>
PTM	0,0	/	/	8,4	/
	3,1	28,1	29,6	3,5	33,2
	6,2	46,7	46,2	3,9	50,1
	9,2	75,5	69,7	5,1	74,8
	12,3	146,4	148,1	6,5	154,6
	15,4	116,8 ± 44,5	116,7 ± 51,8	6,0	122,7 ± 52,5
PCTM	0,0	/	/	4,9	/
	3,1	37,1	35,9	3,2	39,1
	6,2	80,6	83,9	2,5	86,4
	9,2	70,9	71,8	3,9	75,7
	12,3	89,9	84,1	3,1	87,1
	15,4	141,2 ± 10,4	129,3 ± 15,7	3,8	133,1 ± 15,6

5.2.2.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

En ce qui concerne le paramètre DCO, les charges totales (effluent I+II) sont rapportées entre 69-274 et 79-267 kg/adt respectivement pour la PTM et la PCTM (Tableau 5.9). Ces charges provenaient principalement des effluents I.

Les charges de DCO dans les effluents augmentent à une vitesse remarquable avec l'ajout de percarbonate. À certaines charges du percarbonate, les écart-types de mesure sont importants.

Tableau 5.9 DCO des effluents en fonction de la concentration du percarbonate

	Percarbonate %	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
		DCO dissoute <i>kg/adt</i>	DCO totale <i>kg/adt</i>	DCO totale <i>kg/adt</i>	DCO totale <i>kg/adt</i>
PTM	0,0	/	/	13,9	/
	3,1	55,3	56,5	12,1	68,6
	6,2	85,7	86,5	11,9	98,5
	9,2	129,4	134,4	12,1	146,5
	12,3	252,0	256,9	16,9	273,8
	15,4	241,9 ± 32,2	249,5 ± 35,7	12,3	261,7 ± 36,8
PCTM	0,0	/	/	13,6	/
	3,1	67,0	70,0	9,3	79,3
	6,2	142,8	145,3	9,8	155,1
	9,2	139,3 ± 15,4	141,6 ± 18,6	8,9	150,5 ± 18,4
	12,3	177,4	178,9	11,1	190,1
	15,4	249,9 ± 26,3	255,0 ± 24,5	12,1	267,2 ± 24,4

5.2.2.3 Solides dissous totaux (SDT) et solides totaux (ST)

Les valeurs des solides dissous et totaux dans les effluents sont présentées dans le Tableau 5.10. Comme les DBO₅ et DCO, le contenu en solides augmente avec la concentration du percarbonate d'une manière incroyable.

Tableau 5.10 Solides dissous et totaux des effluents en fonction de la concentration du percarbonate

	Percarbonate %	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
		SDT kg/adt	ST kg/adt	ST kg/adt	Solides totaux kg/adt
PTM	0,0	/	/	12,1	/
	3,1	155,7	156,5	11,5	168,0
	6,2	296,6	297,3	17,7	314,9
	9,2	540,8	540,7	26,1	566,8
	12,3	1058,6	1057,1	53,8	1110,8
	15,4	1064,0 ± 106,2	1068,6 ± 104,6	41,7	1110,3 ± 108,0
PCTM	0,0	/	/	4,9	/
	3,1	199,1	200,7	10,0	210,6
	6,2	535,7	535,2	16,7	552,0
	9,2	487,2 ± 57,2	491,0 ± 60,0	13,7	504,7 ± 62,3
	12,3	654,3	657,7	17,3	675,0
	15,4	982,4 ± 81,8	984,4 ± 79,6	29,3	1013,7 ± 78,0

Nous pouvons remarquer avec les résultats obtenus que dans les blanchiments à 12,3 et 15,4 % de percarbonate pour la PTM et à 15,4 % pour la PCTM, les solides totaux atteignent plus de 1000 kg/adt, c'est-à-dire qu'il y a plus de matières dans les effluents du blanchiment que la pâte elle-même. Avec ce résultat, nous supposons donc que la neutralisation de la pâte avec le métabisulfite accroît nos solides totaux, nous évaluerons donc cette hypothèse au cours des prochaines sections. Malgré qu'une hausse en concentration de solides a été constatée dans les effluents du lavage de Wong, la contribution des effluents II au niveau de ST reste encore relativement négligeable.

5.2.2.4 Matières en suspension (MES)

La quantité des MES augmente lentement avec l'ajout du percarbonate, mais sa concentration est toujours très faible (moins de 3 kg/adt) bien que la concentration en solides dans les effluents s'accroît énormément (Figure 5.10).

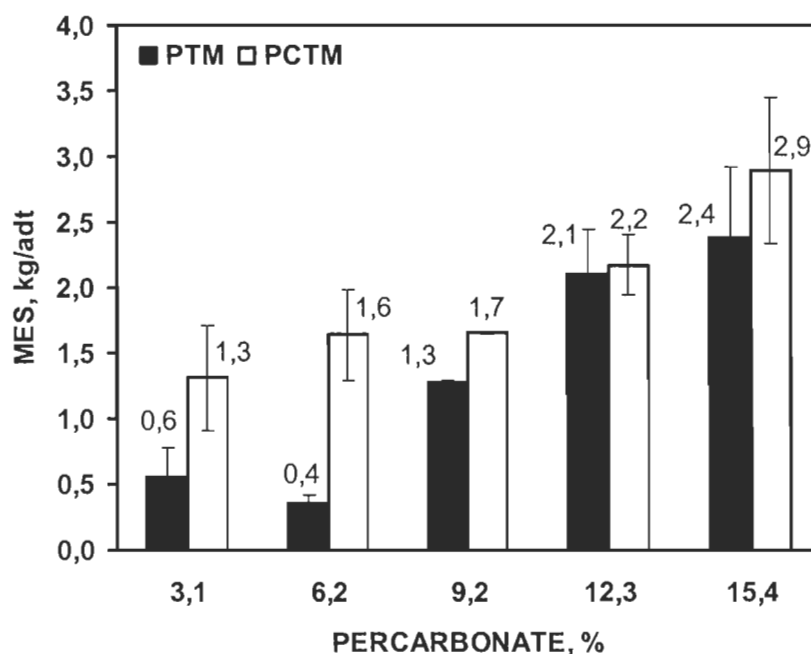


Figure 5.10 MES des effluents I en fonction de la concentration du percarbonate

5.2.2.5 Carbone organique total (COT)

Les résultats obtenus de COT dissous de l'effluent I sont très similaires à ceux du COT total. La quantité totale de COT dans les effluents I et II se situe entre 18-29 kg/adt pour la PTM et 18-32 kg/adt pour la PCTM (Tableau 5.11). Les quantités de COT dans les effluents II sont faibles (moins de 4 kg/adt). L'augmentation de la concentration du percarbonate a entraîné plus de carbones organiques dans les effluents mais plus faible par rapport à ce que nous avons constaté pour les mesures de DBO₅, DCO et solides.

Tableau 5.11 COT des effluents en fonction de la concentration du percarbonate

	Percarbonate %	Effluent I		Effluent II	Effluent I + II
		COT dissous kg/adt	COT kg/adt	COT kg/adt	COT kg/adt
PTM	0,0	/	/	6,2	/
	3,1	14,7	14,7	3,8	18,4
	6,2	19,6	19,4	3,7	23,1
	9,2	23,3	22,7	3,7	26,4
	12,3	25,7	25,5	3,5	29,1
	15,4	26,1	25,7	3,4	29,1
PCTM	0,0	/	/	4,2	/
	3,1	15,3	15,6	2,6	18,2
	6,2	22,2	21,6	2,5	24,1
	9,2	21,6	23,8	2,9	26,7
	12,3	24,3	26,1	2,9	29,0
	15,4	26,1	28,2	3,7	31,9

5.2.2.6 Couleur apparente

Pour la pâte PTM, les couleurs apparentes des effluents I et II sont du même ordre, soit entre 11-21 kg platine/adt, ce qui donne une couleur apparente un total entre 20-40 platine/adt. Les effluents I de la PCTM nous montrent une couleur apparente plus foncée, mais les couleurs apparente de ses effluents II étaient beaucoup plus faibles (Tableau 5.12).

Tableau 5.12 Couleur apparente des effluents en fonction de la concentration du percarbonate

	Percarbonate %	Couleur apparente, <i>kg platine/adt</i>		Couleur apparente (effluent I + II) <i>kg platine/adt</i>
		effluent I	effluent II	
PTM	0,0	/	17,0	/
	3,1	19,1	20,8	39,9
	6,2	15,7	17,7	33,5
	9,2	11,0	16,3	27,2
	12,3	9,3	10,3	19,6
	15,4	11,9	11,1	23,0
PCTM	0,0	/	18,7	/
	3,1	32,2	4,3	36,5
	6,2	23,6	4,7	28,3
	9,2	28,6	1,5	30,1
	12,3	22,4	2,0	24,4
	15,4	18,7	2,4	21,1

5.3 COMPARAISON DU PERCARBONATE AU PEROXYDE

Comme un des objectifs principaux de ce projet, nous comparons dans cette section le percarbonate au peroxyde dans le cadre de blanchiment des pâtes mécaniques afin d'évaluer le potentiel de l'utiliser dans le blanchiment de pâtes à haut rendement. Des figures appropriées seront utilisés et la concentration de percarbonate y sera exprimée en pourcentage équivalent en peroxyde selon le ratio de 32,5% afin de faciliter la comparaison.

5.3.1 Blanchiment

Pour une pâte donnée, le blanchiment au percarbonate se comporte de la même façon que le peroxyde: une plus grande concentration utilisée entraîne un plus grand gain de blancheur (Figure 5.11). Les blanchiments au percarbonate ont atteint, dans le cas de la pâte PTM, les mêmes niveaux de blancheur que les blanchiments au peroxyde bien que son effet d'atténuation de la teinte jaune est moins efficace. Par contre, le percarbonate est légèrement plus efficace pour la pâte PCTM tant au niveau de blancheur que de la coordonnée de couleur b^* surtout à haute concentration (Figure 5.12).

Les hausses de la coordonnée b^* ont été observées dans les blanchiments de la pâte PTM à 1,0 % de peroxyde et à 3,1 % de percarbonate, l'augmentation de la coordonnée b^* correspond au jaunissement de la pâte. Le jaunissement n'a pas été constaté sur la pâte PCTM puisque le blanchiment au peroxyde de la pâte PCTM exige une alcalinité du milieu moins élevée. Kappel a mentionné une plage de RTA adéquat de 0,39-0,69 pour les pâtes PTM et de 0,80-1,20 pour les pâtes PCTM [42].

Le percarbonate a une cinétique de blanchiment différente que celle du peroxyde, ce qui a été confirmé dans les travaux de Mélanie Garceau [43]. Dans ces travaux, le dosage des acides carboxyliques a montré que le blanchiment au percarbonate produit moins d'acides carboxyliques bien qu'il a atteint le même niveau de blancheur que le peroxyde. Le résiduel en peroxyde a été constaté beaucoup plus faible dans le cas de percarbonate ce qui correspond à nos résultats.

En effet, selon les travaux de E. C. Xu, la quantité du peroxyde qui réagit avec les groupements chromophores pour produire des acides carboxyliques n'est pas représentatif de la quantité totale du peroxyde consommé pendant le blanchiment [44].

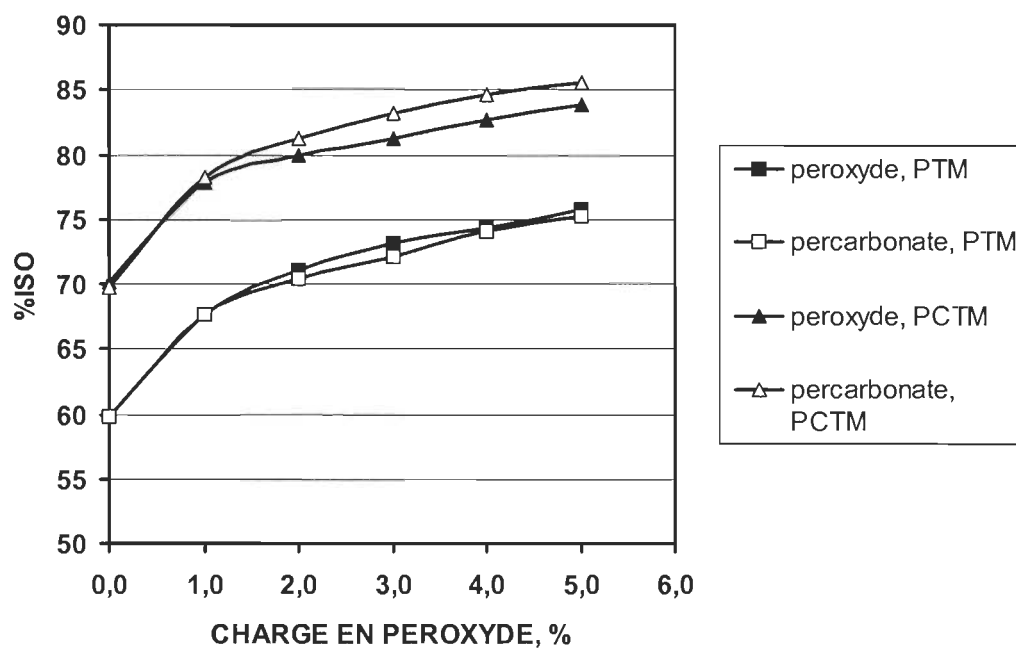


Figure 5.11 l'efficacité de blanchiment: peroxyde vs percarbonate

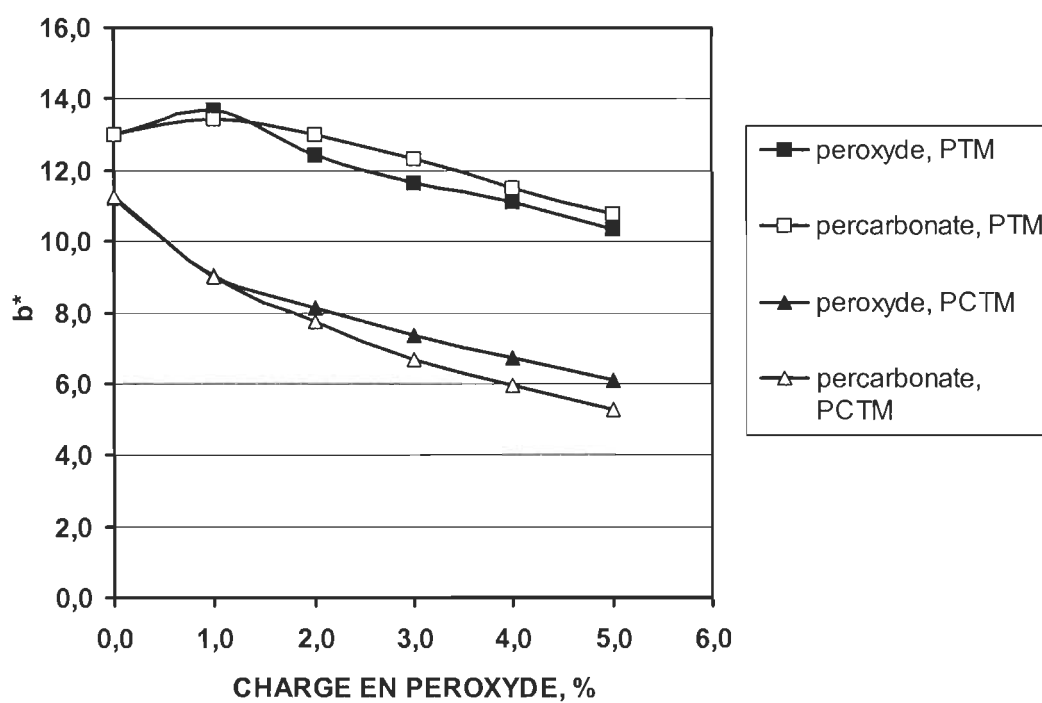


Figure 5.12 Diminution de b*: peroxyde vs percarbonate

Cependant, dans le cas du blanchiment au peroxyde, les blanchiments à 1,0 % de peroxyde ont provoqué plus de rejets environnementaux aux effluents. Ce résultat n'a pas été observé dans les blanchiments au percarbonate. Deuxièmement, nous pouvons constater que les valeurs de DBO_5 , DCO et solides dans les effluents de blanchiment au percarbonate sont considérablement plus élevées que celles au peroxyde tandis que les valeurs de COT sont seulement supérieures de 0-30 %.

Puisque la valeur de COT est un indicateur direct et fiable de la quantité des matières organiques, la non-conformité existant entre les paramètres environnementaux nécessite une vérification additionnelle que nous présentons dans les sections ultérieures.

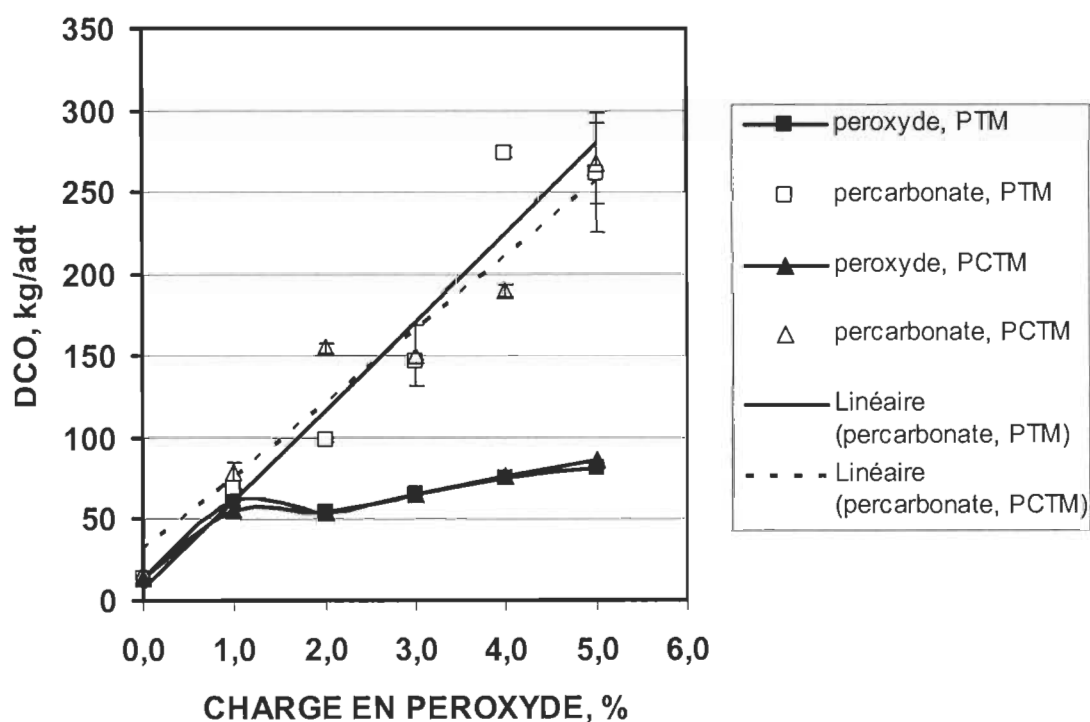


Figure 5.14 DCO totale (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate

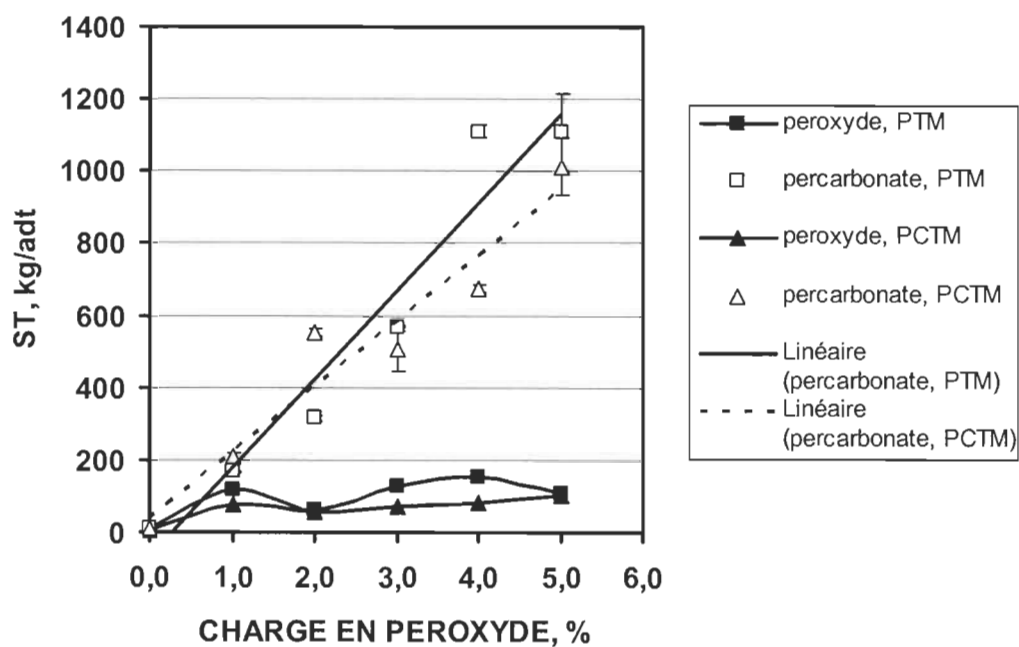


Figure 5.15 ST totaux (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate

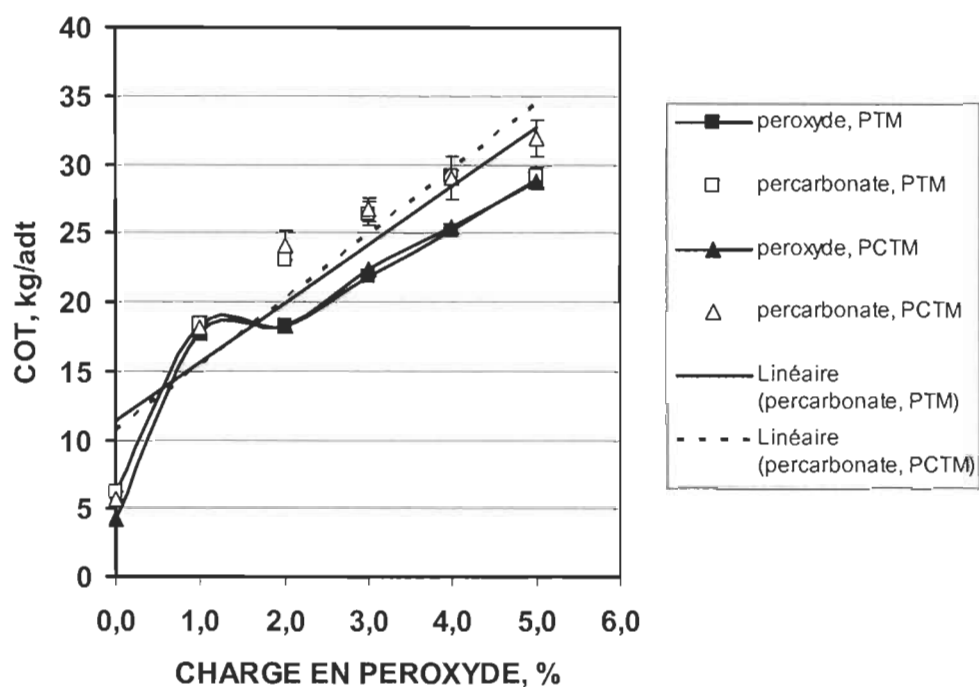


Figure 5.16 COT total (effluent I+II): peroxyde vs percarbonate

5.3.3 Rapport DCO/DBO₅ et COT/DBO₅

En production industrielle, il est important de corriger en continu le système de traitement des eaux usées. À cause des inconvénients dans la mesure de DBO₅, beaucoup de papetières ont essayé de la remplacer par la mesure de DCO à cause de la corrélation assez constante entre DCO et DBO₅. Récemment, plusieurs chercheurs ont aussi proposé la mesure de COT comme une alternative pour ce faire [45].

Dans notre projet, nous avons évalué les rapports de DCO/DBO₅ et COT/DBO₅ des effluents; les charges totales (effluent I+II) sont utilisées dans le cadre du calcul de ces rapports. Dans la Figure 5.17, nous pouvons remarquer que les rapports DCO/DBO₅ sont tous similaires et se situe autour de 2,1 quelque soit la provenance des effluents. Par contre, les rapports COT/DBO₅ (Figure 5.18) sont plutôt dépendants de la concentration de l'agent chimique. La composition chimique des matières organiques dans les effluents change avec d'agent de blanchiment.

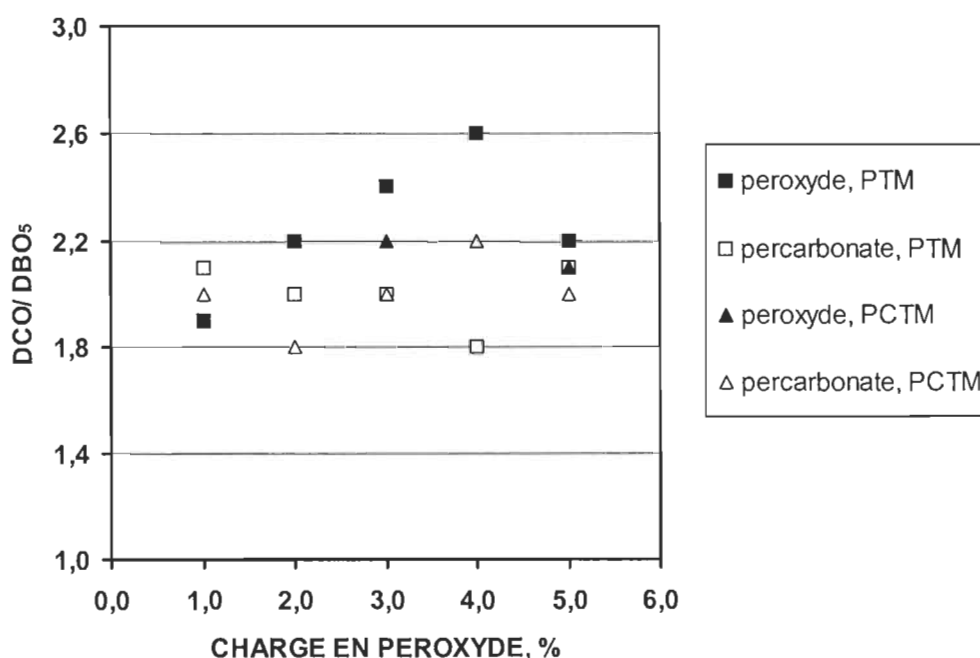


Figure 5.17 Rapport DCO/ DBO₅ des effluents

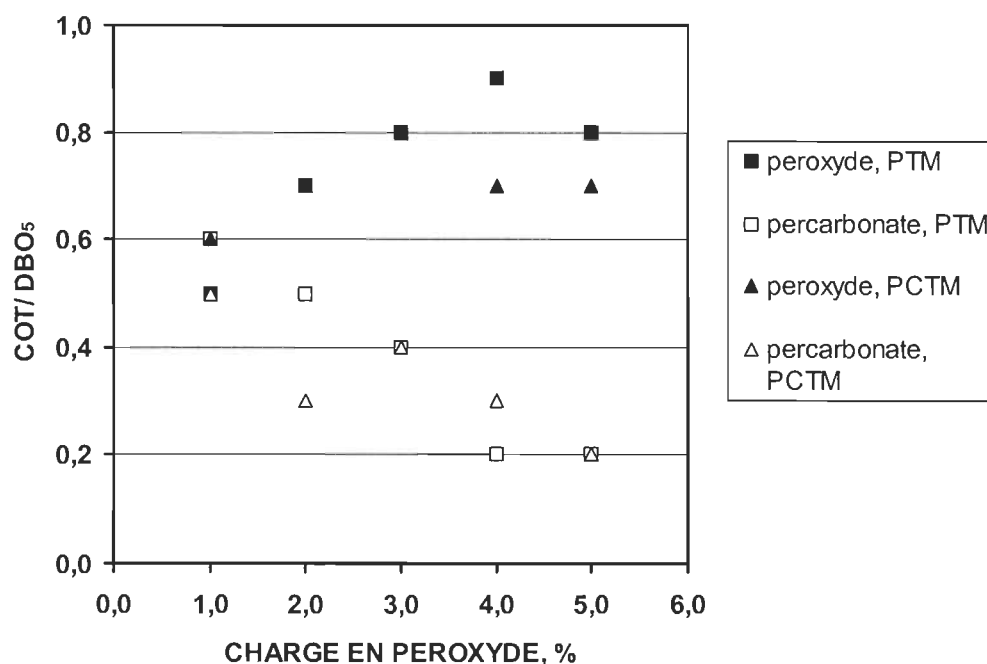


Figure 5.18 Rapport COT/ DBO₅ des effluents

5.3.4 L'effet de l'alcali au blanchiment

En analysant les résultats que nous avons obtenus, l'interrogation que nous nous posons est pourquoi les blanchiments à 1,0 % de peroxyde ont-ils généré plus de rejets que ceux à 2,0 % de peroxyde bien que les gains de blancheur plus grands ont été obtenus à 2,0 % de peroxyde? Le niveau d'alcalinité utilisé pour l'application de 1% de peroxyde sur la pâte est sans doute la cause de ce résultat. Aucun auteur n'a cependant fait état de résultats similaires.

Dans le blanchiment au peroxyde, l'alcali et le pH sont deux facteurs de première importance. Une alcalinité suffisante est nécessaire et cruciale pour maintenir la formation de l'anion perhydroxyle (OOH^-) et à dissoudre des matières de dégradation. Mais une alcalinité trop élevée peut augmenter les réactions non souhaitables avec les polysaccharides et entraîner le noircissement de la pâte même la perte des propriétés physiques (section

2.1.2). Par exemple, C. Dence et J. Kappel ont conclu que les niveaux de DBO_5 et DCO varient en fonction de l'alcali utilisé [46, 47].

Dans ce projet, les RTA employés ont été choisis pour atteindre un gain de blancheur optimal selon les résultats de travaux antérieurs. Ils sont 2,00 et 1,00 respectivement pour les blanchiments à 1,0 et 2,0 % de peroxyde. C'est-à-dire nous avons ajouté la même quantité d'alcali (2 %) dans le blanchiment à 2,0 % qu'à 1,0 % de peroxyde bien que la quantité en peroxyde a été doublée (Figure 5.19).

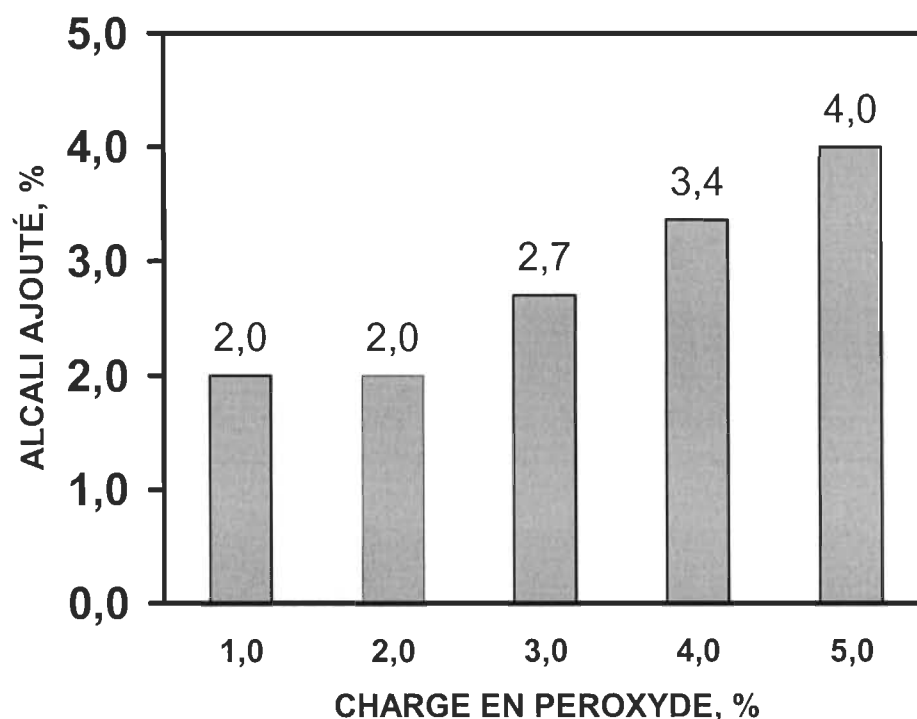


Figure 5.19 Alcali ajouté en fonction de la concentration du peroxyde

Étant donné que la production de l'anion perhydroxyle (OOH^-), l'agent actif du blanchiment au peroxyde, nécessite et consomme une certaine quantité d'alcali, nous supposons que la concentration en alcali soit trop élevée durant le blanchiment à 1,0 % de peroxyde par rapport à 2,0 % de peroxyde. L'alcali excédant durant le blanchiment a réagit avec les polysaccharides et entraîné le

jaunissement de la pâte. C'est pourquoi nous avons observé les hausses de la coordonnées b^* sur les pâtes PTM blanchies à 1,0 % de peroxyde et à 3,1 % de percarbonate. Les réactions entre l'alcali et les polysaccharides provoquent plus de matières organiques dans les effluents, donc plus de rejet. Pour la pâte PCTM, le blanchiment au peroxyde nécessite habituellement une alcalinité du milieu plus élevée, nous n'avons pas constaté de jaunissement de la pâte.

Les quantités de la solution du métabisulfite ajoutées lors des neutralisations ont confirmé que l'alcalinité à 1,0 % de peroxyde était plus élevée qu'à 2,0 % de peroxyde (voir l'annexe II).

L'effet de l'alcali sur les charges environnementales a été démontré par un essai de comparaison. La Figure 5.20 montre les résultats des propriétés optiques et des analyses environnementales de deux blanchiments de la pâte PTM. Nos travaux ont porté sur deux RTA, un RTA à 1,00 et l'autre à 1,20. Les résultats montrent très clairement que l'ajout supplémentaire de 20 % d'alcali n'a pas pu influencer la blancheur finale atteinte, mais il a été suffisant pour augmenter la coordonnée de couleur b^* et changer les caractéristiques des effluents. Il a provoqué en supplément environ 18 kg/adt de solides, 4,5 kg/adt de DCO et 2 kg/adt de COT dans l'effluent. L'augmentation de la charge de polluants est significative. Il faut noter que les résultats environnementaux dans la Figure 5.20 ne représentent que ceux dans l'effluent I (effluent de blanchiment).

Les résultats présentés à la Figure 5.20 démontre qu'une alcalinité trop élevée lors du blanchiment risque de jaunir la pâte et de provoquer plus de polluants dans l'effluent. Il est donc important d'utiliser un ratio d'alcali adéquat, en conséquence d'avoir une alcalinité optimale durant le blanchiment pour éviter le jaunissement de la pâte et l'augmentation de la charge de polluants.

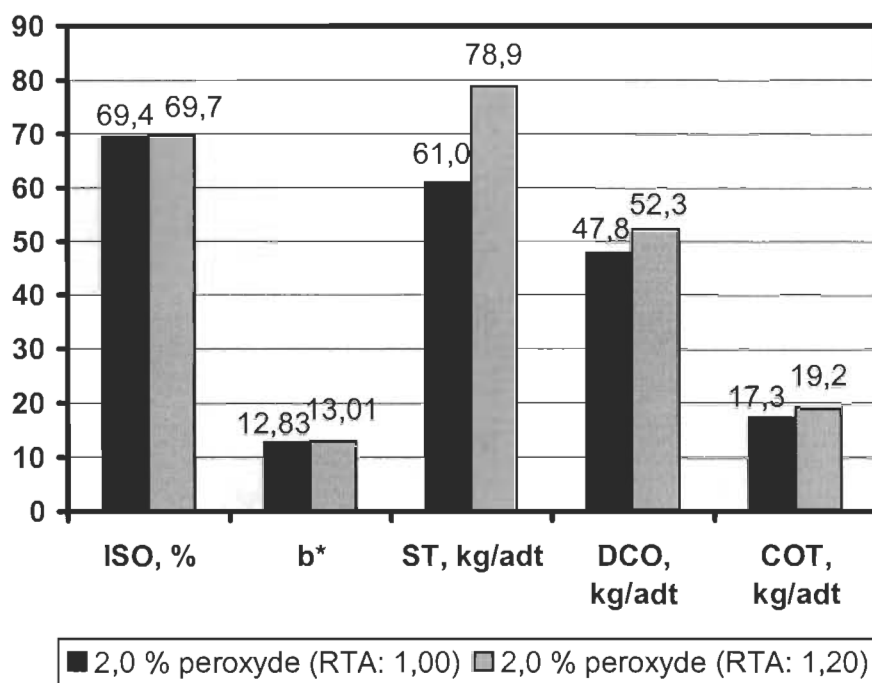


Figure 5.20 L'effet de l'alcali au blanchiment au peroxyde

5.3.5 L'effet du métabisulfite

Avec les résultats obtenus, la neutralisation avec le métabisulfite nous apporte des interrogations supplémentaires sur les résultats environnementaux des effluents du blanchiment au percarbonate. Le rendement au-dessus de 100 %, les solides totaux à plus de 1000 kg/adt et les résultats de DBO₅ et DCO beaucoup plus élevées sont constatés bien que l'efficacité de blanchiment du percarbonate semble comparable au peroxyde. Dans la réalisation des blanchiments au percarbonate, nous avons aussi remarqué que les quantités très grandes de solution de métabisulfite (Na₂S₂O₅) ont été nécessaires lors des neutralisations des pâtes. En plus, les solides résultant de l'évaporation de l'effluent émettaient une odeur de soufre. Cela nous amène à émettre l'hypothèse suivante: à savoir que la plupart des solides dans les effluents proviendraient des solides reprécipités du métabisulfite?

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué deux blanchiments de la pâte PTM blanchie à 6,2 % de percarbonate dont l'un n'a pas eu la neutralisation au métabisulfite. Nous pouvons constater à la Figure 5.21 que la neutralisation n'a pas eu d'impact majeur sur la blancheur ni la coordonnée b^* , cependant elle a influencé considérablement les résultats de solides totaux et de DCO, la quantité de COT a aussi été influencée légèrement.

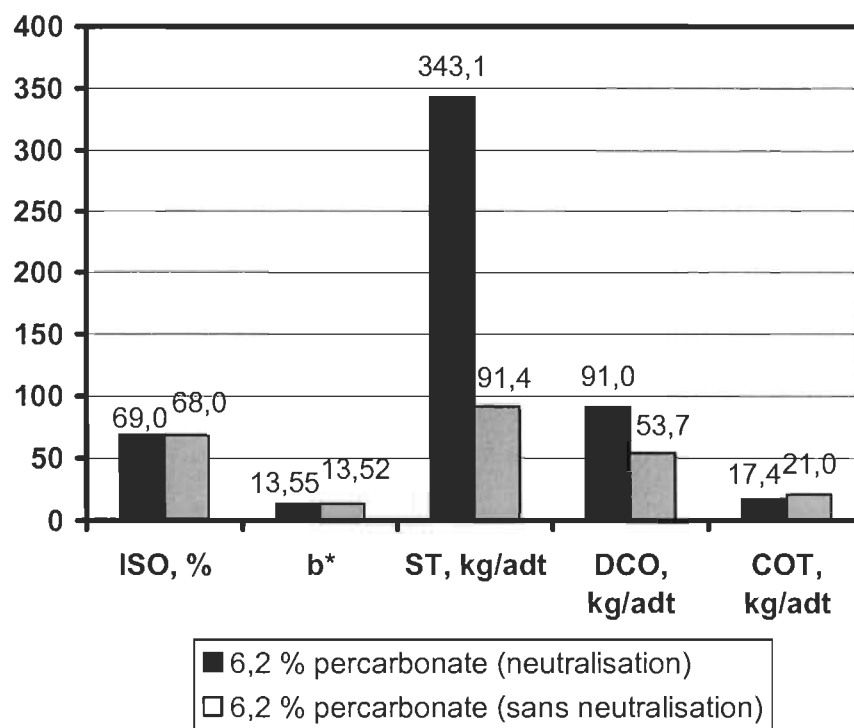


Figure 5.21 L'effet du métabisulfite au blanchiment au percarbonate

Le percarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) est un peroxyhydrate de carbonate de sodium, il libère le peroxyde et le carbonate de sodium quand il est dissout dans l'eau. Le carbonate de sodium est un agent tampon, il maintient donc le milieu alcalin. À cause de cet effet tampon du carbonate de sodium, une quantité excessive de métabisulfite est nécessaire pour la neutralisation afin de baisser le pH à 5,5. Le métabisulfite ajouté est dissout dans la solution fibreuse et se retrouve dans l'effluent. En tant que matière dissoute inorganique dans l'effluent, le métabisulfite précipite par évaporation et ainsi partie des solides obtenus lors de la mesure des SDT et ST.

Dans le cas du blanchiment au peroxyde, l'ajout de la solution du métabisulfite (200 g/L) se situe entre 5-10 mL pour un essai de 45 g de pâte sèche. Cependant, l'utilisation de cette solution était entre 40-350 mL dans le cas du blanchiment au percarbonate dépendamment de la concentration du percarbonate (annexe II). Une masse du métabisulfite au dessous de 2 g ($10/1000 \times 200 = 2$) est négligeable par rapport au volume de l'effluent I (environ 4500 mL), l'erreur qu'il peut introduire dans la mesure des solides totaux est donc très mineure. Mais une masse de 70 g ($350/1000 \times 200 = 70$) de métabisulfite est beaucoup plus significative et sa contribution aux solides obtenus après l'évaporation est très majeure. C'est pourquoi dans certains blanchiments au percarbonate, plus de 1000 kg/adt de solides ont été contactés; la plupart de ces solides viennent donc du métabisulfite. Certaine quantité du métabisulfite a aussi été retenu dans la pâte blanchie après la neutralisation et la filtration de la solution fibreuse, ce qui a fait hausser le rendement du blanchiment jusqu'au dessus de 100 % dans certains blanchiments (annexe I).

Le métabisulfite est un réducteur, il peut donc interagir dans la mesure de DCO. Cependant, le métabisulfite n'est pas un produit organique, son interférence à la détermination du COT est mineur. Bien que nous n'ayons pas vérifié la mesure de DBO_5 , son influence sur cette mesure est également possible.

Dans les blanchiments au percarbonate, l'ajout du métabisulfite de grande quantité a augmenté considérablement les matières inorganiques dissoutes dans les effluents. Dans cette situation, la plupart des caractéristiques des effluents ne représentent plus la quantité des matières organiques générées lors du blanchiment. Il est difficile d'évaluer précisément l'impact du métabisulfite sur l'ordre de chacun des paramètres environnementaux parce qu'il n'est pas linéaire à la quantité du métabisulfite ajouté. Par exemple, nous ne pouvons pas simplement déduire la masse du métabisulfite de la masse des solides totaux (ST) pour obtenir la masse des matières organiques. L'impact aléatoire du métabisulfite est aussi la cause des grands écart-types constatés dans les données environnementales.

Cet effet du métabisulfite, ne nous permet pas de constater la variation observée avec le peroxyde pour les charges de 1 et 2% pour le percarbonate.

CHAPITRE 6 - CONCLUSIONS

Le blanchiment est un procédé important pour promouvoir l'utilisation des pâtes mécaniques dans la formation du papier. L'efficacité, le coût et l'impact sur l'environnement des produits chimiques demeurent les questions principales dans le choix d'un agent de blanchiment. Un agent de blanchiment efficace qui génère moins de polluants peut permettre à la papetière de rester plus compétitive sur le marché.

Le peroxyde d'hydrogène est l'agent oxydant le plus utilisé présentement dans le blanchiment des pâtes à haut rendement. Le percarbonate est un générateur de peroxyde et représente une possibilité pour le blanchiment des pâtes mécaniques. Les objectifs de ce projet sont de caractériser l'effluent de blanchiment au peroxyde et au percarbonate, d'analyser l'effet de la concentration des agents sur l'impact environnemental ainsi que d'examiner leur efficacité de blanchiment. Le second objectif du projet est d'évaluer la viabilité du percarbonate comme agent de blanchiment pour les pâtes mécaniques tant au niveau de l'efficacité que de l'environnement.

Une pâte PTM de bois résineux et une pâte PCTM de bois de feuillus furent employées dans ce projet. Le projet se subdivisait en deux parties: le blanchiment et l'analyse environnementale. Dans la première partie, les essais de blanchiment à concentration de 1-5 % de peroxyde ou de 3,1-15,4 % de percarbonate ont été effectués. Ensuite, les pâtes blanchies furent testées pour leurs propriétés optiques (blancheur et coordonnées de couleur). Une quantité des pâtes blanchies ont subi un procédé de lavage de pâte, le lavage de Wong, qui simulait l'étape de dilution de la pâte à la machine à papier, ce qui nous a permis d'estimer la quantité de polluants dans l'eau blanche. Dans la deuxième partie, plusieurs analyses environnementales (DBO_5 , DCO, MES, SDT, ST, COT et couleur apparente) furent réalisées sur l'effluent de blanchiment ainsi que sur l'effluent de lavage de Wong. Un bilan des quantités totales de polluants

généérés par le blanchiment est disponible. Il faut noter que les effluents évalués sont les effluents bruts et que leurs paramètres environnementaux sont plus élevés que ceux dans les effluents déversés aux rivières pour une usine réelle. Normalement, il y a un traitement des eaux usées avant le déversement. On trouvera ci-dessous les principales conclusions obtenues à partir de ces essais.

6.1 BLANCHIMENT

Une concentration des agents de blanchiment plus grande permet d'améliorer davantage la blancheur, mais l'efficacité des agents a tendance à plafonner à haute concentration. Dans le cas de peroxyde, 16 et 13,8 points de gain de blancheur ISO furent obtenus à 5,0 % de peroxyde respectivement pour la PTM et pour la PCTM. Dans le cas de percarbonate, les gains furent de 15,4 points ISO pour la PTM et de 15,9 points ISO pour la PCTM à 15,4 % de percarbonate (équivalent à 5,0 % de peroxyde).

L'augmentation de la concentration des agents a provoqué l'atténuation de la teinte jaune des pâtes. La diminution de la coordonnée de couleur b^* était plus rapide sur la pâte PCTM que sur la pâte PTM. À 1,0 % de peroxyde et à 3,1 % de percarbonate, les pâtes PTM ont subi un jaunissement causé par l'alcalinité du milieu trop élevée. La luminosité et l'absorption de la couleur rouge des pâtes ont été aussi renforcées par l'ajout des agents chimiques.

L'efficacité de blanchiment du percarbonate est donc comparable à celle du peroxyde et légèrement supérieure pour la pâte PCTM.

6.2 ENVIRONNEMENT

En ce qui a trait à la qualité des effluents, une plus grande concentration de peroxyde a généré, en général, plus de polluants. Dans le cadre de nos études, les valeurs totales dans les deux effluents (l'effluent de blanchiment et l'effluent de lavage de Wong) de DBO_5 , DCO, ST et COT sont respectivement entre 25-37, 55-82, 63-153 et 18-29 kg/adt pour la PTM et entre 25-41, 54-86, 57-100 et

18-29 kg/adt pour la PCTM. La charge de polluants dans l'effluent de lavage de pâte ne représente qu'une très petite proportion dans les rejets totaux. Les MES des effluents de blanchiment sont très faibles (< 2 kg/adt) et négligeables par rapport aux SDT ou aux ST. Les effluents de blanchiment filtrés ont sensiblement les mêmes caractéristiques que les effluents originaux. Le type de pâte influence peu la charge de polluants bien que les gains de blancheur et les blancheurs finales en soient dépendantes.

Les couleurs des effluents de blanchiment sont faibles. Dans le cas de la pâte PTM, les couleurs apparentes des effluents de lavage de Wong sont du même ordre que celles des effluents de blanchiment, soit entre 12 et 20 kg platine équivalent/adt. Cependant, les effluents de blanchiment de la pâte PCTM sont beaucoup plus foncés que ses effluents de lavage.

L'alcalinité trop élevée dans les blanchiments à 1,0 % de peroxyde a jaunit la pâte et provoqué plus de réactions entre l'alcali et les structures autres que les groupements chromophores. Cela a augmenté le rejet de polluants dans les effluents, les paramètres environnementaux supérieurs ou équivalents aux ceux à 2,0 % de peroxyde ont été observés. Mais cette augmentation des charges environnementales aux blanchiments à 3,1 % de percarbonate a été cachée par l'effet du métabisulfite. Un ratio total d'alcali adéquat est nécessaire pour éviter le jaunissement de pâte et le rejet de polluants supplémentaires causés par l'alcali.

Dans le cas du blanchiment au percarbonate, la même tendance générale a été constatée, mais les valeurs de DBO_5 , DCO et solides totaux étaient considérablement plus élevées par rapport au peroxyde. Le blanchiment au percarbonate nécessite une grande quantité de métabisulfite pour la neutralisation pour contrer l'effet tampon du carbonate de sodium. La présence du métabisulfite en grande quantité a influencé la mesure des caractéristiques des effluents, surtout la DBO_5 , la DCO et les solides totaux tandis que cette influence est moins prononcée sur la mesure de COT.

Malgré que les paramètres environnementaux soient influencés par le métabisulfite et que la plupart de ceux ne représentent pas exactement la quantité des matières organiques générées lors du blanchiment, les valeurs de COT nous indiquent que le blanchiment au percarbonate génère plus de rejets dans les effluents que le peroxyde.

Les rapports DCO/DBO₅ des effluents sont proches les uns des autres quelque soit le type de pâte ou l'agent de blanchiment utilisé. Ces rapports, dans le cadre de notre projet, sont autour de 2,1. Les rapports COT/DBO₅ sont plutôt divergents.

En bref, le percarbonate est une alternative intéressante au blanchiment au peroxyde d'hydrogène pour les pâtes mécaniques grâce à son efficacité. Bien que la mesure des propriétés physiques de pâte ne soit pas l'objet de ce mémoire, le percarbonate a été prouvé, dans plusieurs ouvrages scientifiques, comparable au peroxyde au niveau de conserver les propriétés physiques des fibres. Pourtant, le rejet plus élevé de polluants dans les effluents ainsi que son coût de fabrication actuellement dispendieux demeurent les obstacles majeurs à son utilisation dans l'industrie papetière.

ANNEXE I

Rendements des blanchiments

Charge de l'agent		PTM	PCTM
Peroxyde	1,0 %	98,3 ± 0,4 %	97,4 ± 1,0 %
	2,0 %	97,5 ± 0,6 %	97,7 ± 0,4 %
	3,0 %	97,3 ± 0,1 %	96,7 ± 0,2 %
	4,0 %	97,5 ± 0,1 %	97,1 ± 0,0 %
	5,0 %	96,4 ± 0,4 %	95,5 ± 0,2 %
Percarbonate	3,1 %	98,5 ± 0,9 %	98,7 ± 0,3 %
	6,2 %	98,4 ± 1,1 %	99,0 ± 0,3 %
	9,2 %	98,6 ± 0,2 %	97,2 ± 0,2 %
	12,3 %	101,7 ± 0,6 %	97,4 ± 0,5 %
	15,4 %	100,3 ± 0,1 %	97,3 ± 1,0 %

ANNEXE II

Quantités approximatives (mL) de la solution du métabisulfite (200 g/L) ajoutées aux neutralisations des pâtes

Charge de l'agent		PTM	PCTM
Peroxyde	1,0 %	22,2	10,4
	2,0 %	3,1	1,9
	3,0 %	15,8	2,7
	4,0 %	21,8	3,3
	5,0 %	7,2	4,1
Percarbonate	3,1 %	35,1	48,9
	6,2 %	76,6	147
	9,2 %	153	119
	12,3 %	322	140
	15,4 %	333	278

BIBLIOGRAPHIE

1. Kappel, J., «Mechanical Pulps: From Wood to Bleached Pulp», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 11-12 (1999).
2. Association des Industries Forestières du Québec, «statistiques», <http://www.aifq.qc.ca/francais/stats/pates01.html> (avril, 2003).
3. Garceau, M., «Percarbonate de sodium dans le blanchiment des pâtes mécaniques», M. Sc. Pâtes et Papiers, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (2001).
4. Garceau, M., Leduc, C. et al., «Percarbonate dans le domaine du blanchiment – une option», Les Papetières du Québec, p.13-16 (2001).
5. Dinsmore, N., «Anaerobic treatment allows viable handling of bleached CTMP effluent», Pulp Paper 61 (10): 139-140 (1987).
6. Lavallée, H.-C., «Les pâtes mécaniques et la pollution: un progrès?», Conférence technologique estivale 1988 (1988).
7. Stenberg, L. E., Norberg, G., «Effluents from the Manufacture of Thermomechanical Pulps», Paperi ja Puu 59 (10): 652-658 (1977).
8. Urbantas, R. G., MacEwen, H.D., «Characterization of Effluents from CMP, CTMP and TMP of Black Spruce», 71^e Congrès ACPP, Montréal, Canada, pp. A213-A219 (1984).
9. Lapointe, J., «Identification des sources de polluants lors des étapes de fabrication des pâtes chimico-thermomécaniques de pin gris», M. Sc. Pâtes et Papiers, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (1994).

-
10. Wong, A., Breck, D., Costantino, J., «TMP effluents are affected by refining conditions», *Pulp Paper Can.* 81 (3): T72-T76 (1980).
 11. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 202 (1989).
 12. Sundholm, J., «Mechanical Pulping», Book 5, Chapter 11 – Bleaching, Publishing Finnish Paper Engineer's Association and Tappi, pp. 313-318 (1999).
 13. Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp bleaching: Principles and Practice», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 164 (1996).
 14. Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp bleaching: Principles and Practice», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 165 (1996).
 15. Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp bleaching: Principles and Practice», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 166 (1996).
 16. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 210 (1989).
 17. Sengh, R. P., «The bleaching of pulps», Monograph 43, Tappi, New York, pp. 211 (1979).
 18. Colodette, J. L., Rothenberg, S., Dence, C. W., «Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanicals pulps. (1): Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems», *J. Pulp Pap. Sci.* 14 (6): J126-132 (1988).

-
19. Gellerstedt, G., Agnemo, R., «The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide – Part III: The oxidation of conjugated carbonyl structures», *Acta Chimica Scandinavica* B-34/4: 275 (1980).
 20. Bailey, C. W., Dence, C. W., «Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-groundwood lignin and spruce groundwood», *Tappi J.* 52 (3): 491 (1969)
 21. Gellerstedt, G., Agnemo, R., «The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide – Part III: The oxidation of conjugated carbonyl structures», *Acta Chimica Scandinavica* B-34/4: 669 (1980).
 22. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 212 (1989).
 23. Muzart, J., «Sodium Perborate and Sodium Percarbonate in Organic Synthesis», *Synthesis* 11 (11): 1325-1326 (1995).
 24. Toninelli, G., «Sodium percarbonate as bleaching agent in detergent powder», *Tenside Detergents* 15 (5): 252-258 (1978).
 25. Marton, R., Czerkies, A., Granzow, S. G., «Percarbonate chemimechanical pulping of some hardwoods», *Tappi J.* 69 (8): 98-101 (1986).
 26. Leduc, C., Roussel, M., Daneault, C., Robert, S., «Bleaching of a mechanical pulp with sodium percarbonate and amineborane – bleaching response and brightness stability», 86th Annual Meeting PAPTAC, Montréal, pp. C119-C124 (2000).

-
27. Presley, J. R., «Mechanical Pulp Bleaching (Brightening) With Hydrogen Peroxide», Tappi Pulping Conference, Montréal, Canada (1998).
 28. Colodette, J. L., Rothenberg, S., Dence, C.W., «Factors Affecting Hydrogen Peroxyde Stability in the Brightening of Mechanical and Chemical Pulps – Part III: Hydrogen Peroxide Stability in the presence of Magnesium and Combinations of stabilizers», J. Pulp Pap. Sci. 15 (2): J45-J50 (1989).
 29. Blaschette, A. V., Saad, J. M., «Peroxo compounds. (5). Action of water glass when added to peroxide bleaching solutions», Holzforschung 23 (5): 163-166 (1969).
 30. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 218-219 (1989).
 31. Kuczynski, K. et al., «DTPMPA: Polyamino Polyphosphonic Acid and its Use in Paper Processes – Part 1: The Chemistry of Pulp Bleaching with DTPMPA and its Impact on Fines Retention», Tappi J. 71 (6): 171-174 (1988).
 32. Kuczynski, K. et al., «DTPMPA: Polyamino Polyphosphonic Acid and its Use in Paper Processes – Part 2: Paper Production From Silicate-free Pulp Bleached with DTPMPA as a Stabilizer», Tappi J. 71 (8): 142-146 (1988).
 33. Kappel, J., «Mechanical Pulps: From Wood to Bleached Pulp», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 277-280 (1999).
 34. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 214-215 (1989).

-
35. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 7 : Blanchiment des pâtes à haut rendement, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 216 (1989).
36. Soteland, N., «Modern bleaching of high yield pulps», 1993 International Mechanical Pulping Conference Proceedings, PTF, Oslo, p. 373 (1993).
37. Ali, T., McArthur, D., Stott, D., Fairbank, M., Whiting, P., «Role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulps. (1) Effects of alkalinity, pH, pretreatment with chelating agent and consistency», J. Pulp Pap. Sci. 12 (6): J166-172 (1986).
38. Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp bleaching: Principles and Practice», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 473 (1996).
39. Stenius, P., «Forest Products Chemistry», Book 3, Chapter 1 – Structure and chemical composition of wood, Publishing Finnish Paper Engineer's Association and Tappi, pp. 29-54 (1999).
40. Pichon, M., De Choudens, C. et al., «Anerobic treatment of CTMP Waster water», Eucepa Symposium, Proceedings, Helsinki, pp. 131-139 (1986).
41. Garceau, J. J., et al., «Pâtes mécaniques et chimicomécaniques», Chapitre 9 : Les pâtes mécaniques et la pollution : un progrès ?, 1^{ère} éd., ATPPC, Montréal, Canada, pp. 271 (1989).
42. Wong, A. et al., «A method for the evaluation of effluent quality of various mechanical processes», 67^{ième} congrès annuel ACP, Montréal, Canada (1981).

-
43. Kappel, J., «Mechanical Pulps: From Wood to Bleached Pulp», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 272 (1999).
44. Leduc, C., Garceau, M., Daneault, C., Robert, S., «Bleaching of a mechanical pulp with sodium percarbonate and amineborane – bleaching response and brightness stability», J. Pulp Pap. Sci. 28 (5): 171-175 (2002).
45. Xu, E. C., «H₂O₂ bleaching of mechanical pulps – part IV: H₂O₂ consumption», J. Pulp Pap. Sci. 28 (11): 379-383 (2002).
46. Turgeon, M., Montminy, B. et al., «La corrélation entre DBO₅ et carbone organique total dans les eaux usées de papetières», Les Papetières du Québec: 16-21 (décembre 2002).
47. Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp bleaching: Principles and Practice», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 488 (1996).
48. Kappel, J., «Mechanical Pulps: From Wood to Bleached Pulp», 1^{ère} éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A., pp. 296 (1999).